

مروری بر انواع غشاهای نانوکامپوزیت، روش‌های ساخت و کاربرد آنها در جداسازی گازها

مجید پاکیزه*، مینو سلطانی

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پایمانگار: Pakizeh@um.ac.ir

چکیده

مصرف انرژی کمتر، انجام عملیات جداسازی در شرایط آسان، دستیابی ساده به فازهای جداشده، مسائل زیست محیطی کمتر و دیگر مزایا باعث شده است که استفاده از غشاهای فرایندهای جداسازی روز به روز بیشتر مورد توجه واقع شود. پیشرفت‌ها در زمینه غشاهای فرایندهای جداسازی غشائی ادامه دارد و از ایده‌های جدید در این زمینه، ساخت و تعیین مشخصات ایستایی و دینامیکی غشاهای نانوکامپوزیت است. غشاهای نانوکامپوزیت به دلیل خواص منحصر به فرد ساختارشان، نتایج مطلوب‌تری در مقایسه با سایر غشاهای نشان داده‌اند. غشاهای نانوکامپوزیت در یک تقسیم‌بندی کلی به دو دسته غشاهای نانوکامپوزیت بر پایه آلی و غشاهای نانوکامپوزیت بر پایه معدنی تقسیم می‌شوند، غشاهای نانوکامپوزیت آلی همان غشاهای پلیمری می‌باشند که به آنها موادی در مقیاس نانو به منظور بهبود میزان تراوایی و پایداری گرمایی اضافه می‌شود. این غشاهای قابلیت صنعتی شدن بالایی دارند. غشاهای نانوکامپوزیت معدنی در واقع برای برطرف کردن عیوب ساختاری و سطحی غشاهای معدنی به کار برده می‌شوند که از جمله آنها می‌توان غشاهای الیاف دو لایه (کربن- زئولیت) و غشاهای (آلومین- زئولیت) را نام برد. مهم‌ترین ویژگی غشاهای معدنی، پایداری گرمایی و مکانیکی بالای آنهاست. در این مقاله ابتدا مروری جامع بر انواع غشاهای نانوکامپوزیت و روش‌های ساخت آنها در عملیات جداسازی گازها صورت می‌گیرد و در ادامه، مسیر آینده و چشم‌انداز آنها بررسی می‌شود.

کلمات کلیدی: غشاهای نانوکامپوزیت، جداسازی گازها، روش‌های ساخت

۱- مقدمه

بالا رقابت می‌کند، زیرا غشاهای در مقایسه با سایر وسایل جداسازی از نظر عملیاتی تطبیق‌پذیرتر و ساده‌تر می‌باشند. از مزایای فرایندهای نوین غشایی می‌توان به ابعاد کوچک غشاهای، انعطاف‌پذیری فرایند، درصد بالای خلوص محصولات فرایند و همچنین مصرف پایین انرژی اشاره کرد [۱،۳،۴].

یک غشای در واقع مانع بین دو فاز با قابلیت تراوایی برای یک یا چند جزء از فاز می‌باشد. در عمل چگونگی اثرگذاری حضور غشای بر

جداسازی گازها یک واحد عملیاتی مهم در صنایع شیمیایی به ویژه صنایع گاز، پتروشیمی و پالایش است. روش‌های متداول جداسازی گازها شامل تقطیر، فرایندهای برودتی، جذب و جداسازی غشایی می‌باشد که انتخاب هر یک از این روش‌ها با توجه به اقتصاد فرایند صورت می‌گیرد [۱،۲]. جداسازی گازها توسط غشای بر مبنای تراوایی گازها انجام می‌گردد و در بسیاری از کاربردها با سه فرایند

کرد، این غشاهای خواص منحصر به فردی از قبیل استحکام مکانیکی، مقاومت شیمیایی و گرمایی، طول عمر و شار عبوری بالا برخوردارند و می‌توان فرایندهای نفوذ و واکنش شیمیایی را به طور همزمان بر روی این غشاهای انجام داد [۶، ۷]. همچنین انواع غشاهای ژئولیتی با اندازه بزرگ حفرات (Y-type, X, β)، اندازه متوسط حفرات (ZSM-5, FER) و اندازه کوچک حفرات (A-type, SAPO-34) در جداسازی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند. غشاهای غربال مولکولی کربن گونه دیگری هستند که توسط کربنیزه کردن غشاهای پلیمری مناسب، تحت شرایط کنترل شده تولید می‌شوند و انتخابگری خوبی دارند، خواص مناسب آنها در جداسازی مخلوط گازها مانند گاز طبیعی، هیدروکربن‌ها و هوا گزارش شده است [۳، ۲].

در غشاهای آلی استفاده از پلیمر به عنوان ماده تشکیل‌دهنده غشاء به دلیل فرایندپذیری بهتر و امکان بهینه‌سازی خواص غشاء برای کاربردهای گوناگون، بسیار رایج است، لذا کاربرد این غشاهای در جداسازی گازها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. پلیمرهای استفاده شده در این زمینه انواع مختلفی دارند که گونه مطلوب باید انتخاب‌گری و نفوذپذیری بالایی داشته باشد، از جمله آنها می‌توان پلی‌استیلن‌ها، پلی‌سولفون‌ها، پلیمرهای سیلیکون پایه، سیلوکسان‌ها و پلی‌ایمیدها را نام برد [۸، ۵، ۱].

امروزه موادی در مقیاس نانو به غشاهای آلی یا غیرآلی به منظور بهبود انتخابگری، تراوایی، استحکام و مقاومت غشاء افزوده می‌شوند که در آنها غشاء آلی یا غیرآلی به عنوان فاز پایه در نظر گرفته شده و مواد آلی یا معدنی از جمله اکسید تیتانیوم، اکسید سیلیسیم و ژئولیت در مقیاس نانو به عنوان فاز تقویت‌کننده به درون غشاء تزریق می‌شوند که به آن، غشاء نانوکامپوزیت گفته می‌شود.

۲- روش ساخت غشاء نانوکامپوزیت

برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیت روش‌های مختلفی وجود دارد که با توجه به نوع غشاء از این روش‌ها استفاده می‌شود.

۲-۱ اختلاط در فاز محلول^۵

اختلاط در فاز محلول روشی ساده برای ساخت غشاهای

دینامیک حرکت اجزای مختلف در دو فاز، کارایی غشاء را تعیین می‌کند. در مقایسه کارایی دو غشاء معمولاً به دو عامل شار (تراوایی) و انتخابگری توجه می‌شود. از لحاظ نظری، شار عبوری بالا و عملکرد انتخابی کامل، بهترین گزینه است ولی روش‌های ابداع شده برای تصحیح عملکرد غشاهای تاکنون، بهبود یکی از این عوامل، کارایی پارامتر دیگر را کاهش خواهد داد، بنابراین در عمل باید با توجه به هدف و ملزومات موجود در هر نوع جداسازی، مصالحه‌ای بین این دو عامل برقرار شود [۴، ۱].

انتخاب ماده غشاء یکی از مراحل حساس تهیه این محصول است، ماده پایه غشاء، در تعیین شار تراوایی، کیفیت جداسازی، شرایط عملیاتی و طول عمر غشاء که از جمله مهم‌ترین عوامل عملکردی یک غشاء می‌باشند، نقش مؤثرتری ایفا می‌کنند. طراحی واحدهای غشایی با بالاترین نسبت سطح به حجم هدف نهایی بهینه‌سازی چیدمان غشاهای است. به طور کلی چهار نوع چیدمان صفحه و قاب، حلزونی، پوسته و لوله و الیاف تو خالی برای غشاهای شناخته شده است. از لحاظ نظری، مناسب‌ترین چیدمان، غشاهایی با ساختار الیاف تو خالی می‌باشند، اگرچه گاهی اوقات شکل و ساختار غشاء باید با توجه به نوع عملیات جداسازی، دینامیک حرکت فازها، مقاومت فیزیکی-مکانیکی غشاء و هزینه نگهداری طراحی شود [۵].

از لحاظ منشأ شکل‌گیری، غشاء به دو گروه عمده زیست‌شناختی^۱ و مصنوعی^۲ تقسیم می‌گردد. بررسی غشاهای زیست‌شناختی در حیطه این گردآوری قرار نمی‌گیرد اما غشاهای مصنوعی، خود به دو گروه عمده آلی (پلیمری^۳) و غیرآلی (معدنی^۴) طبقه‌بندی می‌شوند [۵، ۱].

غشاهای غیرآلی یا معدنی عمدتاً از موادی نظیر شیشه، سرامیک، اکسیدهای فلزی پایدار، کربن تفکافت شده، ژئولیت‌ها و غربال مولکولی کربن تهیه می‌شوند، پایداری گرمایی و شیمیایی خوبی دارند اما گران‌قیمت هستند و فرایند تهیه آنها اغلب پیچیده و مستلزم اعمال کنترل‌های دقیق است. غشاهای فلزی عمده‌ترین غشاهای غیرآلی می‌باشند که مهم‌ترین آنها بر پایه پالادیم است [۵]. گونه دیگر غشاهای معدنی، غشاهای سرامیکی هستند که از آنها می‌توان به آلومین، سیلیس، سیلیکون کارباید و زیرکونیا اشاره

1. Biological
2. Synthetic
3. Polymeric
4. Inorganic

5. Solution Blending

پراکنده می‌شوند [۸،۹].

به طور کلی می‌توان این فرایند را به مسیر اصلی سوسپانسیون کلوییدی و ژل پلیمری تقسیم‌بندی کرد. در هر دو مورد، وقتی که واکنش‌های بسپارش و چگالش یا تراکم به‌طور همزمان اتفاق می‌افتند، یک پیش‌ماده آبکافت می‌شود. پارامتر اصلی برای کنترل سرعت آبکافت، رعایت سرعت بسپارش تراکمی است. پیش‌ماده یا یک نمک معدنی یا یک ترکیب آلی فلزی است. مکانیسم واکنش‌های شیمیایی مراحل اولیه توسط لیویج^۸ تشریح شده است [۱۳]. در مسیر کلوییدی با استفاده از پیش‌ماده‌ای با سرعت آبکافت بالا و همچنین با واکنش دادن آن با آب اضافی می‌توان به سرعت آبکافت بالاتری دست یافت، در این حالت، رسوبی از هیدروکسید ژلاتینی یا ذرات اکسیدی آبهوشیده تشکیل می‌شود که در مرحله بعد از سوسپانسیون کلوییدی لخته‌زدایی می‌گردد. محدوده اندازه ذرات ابتدایی بسته به نوع سیستم و شرایط فرایند در حدود ۵-۱۳nm است. این ذرات، پیوندهای توده‌ای نه چندان قوی تشکیل می‌دهند که در این صورت گستره اندازه ذرات به ۵-۱۰۰۰ nm می‌رسد. اندازه توده‌ها را می‌توان با استفاده از روش‌هایی مانند قرار دادن سوسپانسیون تحت فرایند ماوراء صوت و دست‌کاری کردن بار الکتریکی ذرات کاهش داد. با افزایش غلظت سوسپانسیون و با دست‌کاری کردن پتانسیل سطح ذرات محلول، سوسپانسیون کلوییدی به ساختار ژله‌ای تبدیل می‌شود که شامل زنجیره‌ای به هم پیوسته از ذرات یا توده‌ها می‌باشد. همان‌گونه که توسط پارتل^۹ و یولداس^{۱۰} مورد بحث قرار گرفته است [۱۴]، چگالی لایه در زمان ژله‌ای شدن (به عبارت دیگر حجم ژل) از یک حالت نسبتاً باز به یک حالت متراکم، بسته به نوع بار الکتریکی ذرات، تغییر می‌کند. بدین معنی که pH و طبیعت الکترولیت، اثر مهمی در حجم و نقطه ژله‌ای شدن دارند، به خاطر اینکه نیروی دفع متقابل را که برای حصول یک سوسپانسیون کلوییدی پایدار نیاز است، تعیین می‌کنند. آنیون انتخاب شده برای الکترولیت نباید با یون فلزی غشاء تشکیل شده کمپلکسی ایجاد کند. در نمونه‌ای که ذره اولیه بار مخالفی با الکترولیت دارد، حجم ژله‌ای شدن با افزایش غلظت الکترولیت به حداقل می‌رسد که این

نانوکامپوزیت پلیمری است به این ترتیب که ابتدا پلیمر در یک حلال حل می‌شود تا به شکل محلول در آید سپس نانوذرات به محلول اضافه شده و با تکان دادن، در آن پراکنده می‌شوند. در نهایت غشاء نانوکامپوزیت با جداسازی حلال به دست می‌آید.

به عنوان مثال وارا^۱، ساخت یک غشاء نانوکامپوزیت سلولوزی Al_2O_3 به این روش را گزارش داده است. در مطالعه دیگری توسط کونگ^۲ و همکارانش غشاء نانوکامپوزیت (PI^3/TiO_2) به این روش تهیه شده است. این روش برای تمام مواد معدنی مناسب است و غلظت پلیمر و اجزای غیرآلی در آن به راحتی قابل کنترل می‌باشند [۸-۱۱].

۲-۲ بسپارش درجا^۴

روش دیگری که در ساخت غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری استفاده می‌شود بسپارش درجا نام دارد. در این روش، نانوذرات با مونومرهای آلی به خوبی مخلوط می‌شوند و سپس مونومرها به صورت پلیمر در می‌آیند. اغلب چند گروه کاربردی مانند هیدروکسیل و کربوکسیل در سطح ذره‌های غیرآلی موجود می‌باشند و می‌توانند رادیکال‌های اولیه، کاتیون یا آنیون همراه با انرژی تابشی زیاد یا پدیده‌های دیگر تولید کنند که منجر به پلیمر شدن مونومرها در سطح می‌شود. در این روش، نانوذرات غیرآلی همراه با توابع کاربردی می‌توانند از طریق پیوند با زنجیره پلیمر ارتباط داشته باشند. برای نمونه نانز^۵ ساخت غشاء نانوکامپوزیت (PEI^6/SiO_2) را با استفاده از این روش گزارش داده است [۸و۹].

۳-۲ روش (سل - ژل)^۷

گسترده‌ترین تکنولوژی ساخت غشاء نانوکامپوزیت که برای غشاء آلی و همچنین معدنی، استفاده می‌شود، (سل - ژل) است. مزیت این روش، شرایط ایده‌آل واکنش است ضمناً دمای اتاق، فشار و غلظت اجزای آلی و غیرآلی در محلول به راحتی قابل کنترل است. همچنین نانوذرات آلی یا غیرآلی در این غشاء به صورت همگن

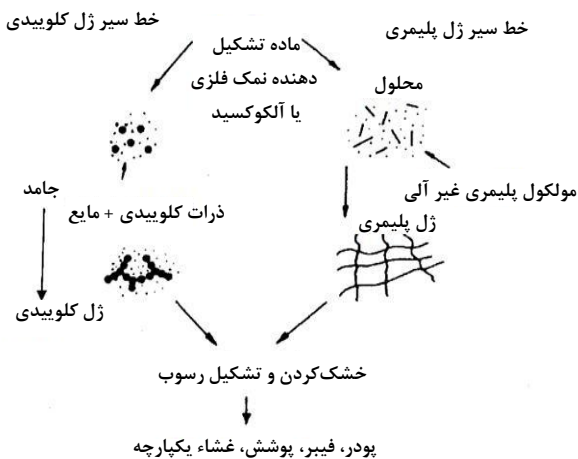
1. Wara
2. Kong
3. Polyimide
4. In Situ Polymerization
5. Nunes
6. Poly (Ether Imide)
7. Sol-Gel

8. Livage
9. Partlow
10. Yoldas

این روش گزارش داده‌اند. همچنین مرتضی صادقی غشاء نانوکامپوزیت (EVA-silica) ودانگ سیک بای^۲ غشاء (Pd/SiO₂) را به این روش تهیه کرده‌اند [۷،۹].

۲-۴ روش انسداد منفذ^۳

یکی دیگر از روش‌های ساخت غشاء نانوکامپوزیت معدنی است که ذرات در مقیاس نانو به داخل حفرات غشاء تزریق می‌شوند. در طی این عملیات، وقفه‌ای چند ساعته برای قرار گرفتن کامل ذرات در داخل حفرات ایجاد می‌شود. به عنوان مثال آقای لی^۴ و همکارانش غشاء نانوکامپوزیت (MFI/آلومین) را به این طریق سنتز کرده‌اند، به این ترتیب که در طی ۸۹ ساعت سنتز، بعد از ۸ ساعت سنتز اولیه، یک وقفه ۹ ساعته جهت جاسازی کامل ذرات زئولیت در داخل حفرات آلومین در نظر گرفته شده است. همچنین آقای الشبانی^۵ همین غشاء را صرفاً برای جداسازی دی‌اکسید کربن به این روش ساخته است [۱۵ و ۱۶].



شکل ۱- مسیر تشکیل زل‌های پلیمری و کلوییدی [۱۲]

۳- غشاء نانوکامپوزیت آلی (پلیمری)

در طی دو دهه اخیر بهبود آشکاری در به‌کارگیری غشاءهای پلیمری برای جداسازی گازها دیده شده است. این غشاءها از لحاظ اقتصادی از غشاءهای دیگر بهتر می‌باشند. با وجود پیشرفت‌های موجود، هنوز هم مسئله موازنه بین دو عامل تراوایی و انتخابگری

حالت را می‌توان برای محلول‌های آلومینیم بیان کرد. به نظر می‌رسد زل‌هایی با حجم حداقل برای به دست آوردن غشاءها و ساختارهای یکپارچه مناسب‌ترند.

بنابراین برای جلوگیری از تشکیل لخته باید pH، نوع بار مخالف و غلظت به گونه‌ای انتخاب شوند که ذره به اندازه کافی از نقطه بار صفر خود یا همان نقطه ایزوالکتریک خود دور باشد. با ایجاد شرایطی بسیار نزدیک به نقطه ایزوالکتریک فیلمی با چگالی ضعیف تشکیل می‌شود. در این روش، توده‌های منظمی از ذرات اولیه حاصل می‌شوند که با فراروش بیشتر می‌توان غشاءهایی یکپارچه با توزیع اندازه حفره باریک ایجاد کرد. سرعت بسپارش و آبکافت ترکیبات (آلی - فلزی) عموماً بهتر از نمک‌های فلزی کنترل می‌شوند. واکنش شیمیایی، مستلزم دو مرحله است، در مرحله اول آبکافت جزئی ترکیب آلی فلزی (همانند اکسید فلزی قلیایی) گروه‌های OH فعالی را به وجود می‌آورد که به اتم‌های فلزی چسبیده‌اند. در مرحله دوم آنها با یکدیگر و سایر واکنشگرها وارد واکنش می‌شوند و تشکیل یک محلول پلیمری می‌دهند که در این صورت با بسپارش بیشتر، محلول گرانبویی از مولکول‌های پلیمری (آلی - معدنی) تشکیل می‌شود.

در مسیر زل پلیمری سرعت هیدرولیز را می‌توان با اضافه کردن متوالی مقادیر اندکی از آب و با انتخاب پیش‌ماده‌ای که سرعت هیدرولیز نسبتاً پایینی دارد، پایین نگه داشت. مرحله نهایی این فرایند، شبکه زل بسیار به هم پیوسته‌ای است که با ساختار حاصله از مسیر کلوییدی متفاوت است. تشکیل شبکه در داخل مایع رخ می‌دهد. زل حتی در داخل مایع تشکیل و منقبض خواهد شد. ضروری نیست که این مایع را برای به دست آوردن زلی همانند مسیر کلوییدی جدا کنیم. این بدان معنی است که غلظت مواد جامد در زل‌های پلیمری معمولاً از غلظت مواد جامد در زل‌های ذرات کمتر است.

سیستم‌های سیلیس به خوبی قابل کنترل هستند و همچنین مسیرهای زل پلیمری و کلوییدی را می‌توان در این سیستم به خوبی درک کرد، اما در سیستم‌های اکسید آلومینیم (آلومین) فقط مسیر کلوییدی را می‌توان به خوبی درک کرد. شکل (۱) مسیر تشکیل زل‌های پلیمری و کلوییدی را نشان می‌دهد. به عنوان مثال اسکات باترزی^۱ و همکارانش تهیه غشاء (کبالت-سیلیس) را توسط

1. Scott Battersby

2. Dong-Sik Bae
3. Pore-Plugging
4. Y. Li
5. Alshebani

جای بحث دارد، یعنی بهبود یکی از این عوامل، کاهش دیگری را به همراه دارد [۱، ۵، ۸].

در بین نانوکامپوزیت‌ها، بیشترین توجه، معطوف به نانوکامپوزیت‌های پلیمری است که این، به دلیل خواص بی‌نظیر مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی آن است. در جدول (۱) به انواع غشاهای نانوکامپوزیت اشاره شده است [۳، ۸]. پلی‌ایمید یکی از مواد مورد استفاده در غشاء برای جداسازی گازهاست که دارای انتخابگری بالایی است. تحقیقات زیادی بر روی بهبود انتخابگری و تراوایی متمرکز شده و غشاء الیاف توخالی^۱ پلی‌ایمید برای جداسازی گازها در صنعت، جایگاه ویژه‌ای دارد. اگرچه بر اساس تحقیقات رابیسون^۲ افزایش تراوایی، کاهش انتخابگری را به دنبال دارد اما در غشاء نانوکامپوزیت (PI/TiO₂) با اضافه کردن درصدی خاص از اکسید تیتانیوم به این غشاء می‌توان هر دو عامل را در سطح قابل قبولی نگه داشت [۵، ۱۱، ۱۲].

برای مثال، آقای کونگ و همکارانش با مطالعه بر روی غشاء نانوکامپوزیت (PI/TiO₂) به نتایجی در مورد خواص جداسازی گازها دست یافتند.

به دلیل شکننده بودن غشاء هنگام اندازه‌گیری تراوایی گازها، فقط می‌توان تا ۲۵ درصد وزنی از اکسید تیتانیوم استفاده کرد. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود به جز در ۵ درصد وزنی از اکسید تیتانیوم، تراوایی، افزایش و انتخابگری کاهش یافته است. اما در حالت کلی، انتخابگری در مقایسه با غشاء خالص، مقدار کمتری دارد. زمانی که مقدار اکسید تیتانیوم بیشتر از ۲۰ درصد وزنی باشد تراوایی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته و انتخابگری در سطح قابل قبولی نگه داشته می‌شود که می‌توان گفت این نتیجه به دلیل برقراری تداخلی قوی بین دو فاز پایه و تقویت‌کننده می‌باشد [۱۱].

آزمایش‌های مشابهی بر روی سه غشاء پلیمری^۳ PCIPA و^۴ PTMSP و^۵ PTMSDPA که به آن کف سیلیس اضافه شده توسط توشیکی کونو^۶ انجام گرفته است. آشکار است که اضافه کردن کف سیلیس به هر سه غشاء، تراوایی را افزایش می‌دهد، اما با بررسی بیشتر به این نتیجه رسیدند که هرچه تراوایی خود غشاء کوچک‌تر باشد، دامنه

1. Hollow Fiber
2. Robeson
3. Poly(1-Chloro-2-Phenylacetylene)
4. Poly[1-(Trimethylsilyl)-1-Propyne]
5. Poly[1-Phenyl-2-(4-Trimethylsilyl) Phenylacetylene]
6. Toshiki Kono

تغییرات آن با افزایش کف سیلیس بیشتر است. به عنوان مثال غشاء PCIPA، کمترین ضریب تراوایی را بین سه غشاء نامبرده دارد و با افزودن کف سیلیس به آن، دامنه تراوایی غشاء بزرگ‌تر می‌شود. در سه غشاء با افزایش مقدار کف سیلیس، انتخابگری کاهش می‌یابد و شیب کاهش این عامل، در غشاء PCIPA تندتر است و این را می‌توان با تحقیقات رابیسون که مربوط به سبک سنگین کردن بین تراوایی و انتخابگری است توجیه کرد [۳۳].

از انواع دیگر غشاهای نانوکامپوزیت آلی، می‌توان به غشای هیبریدی (سیلیس-EVA) اشاره کرد. تراوایی گازهای متان، اکسیژن، نیتروژن و دی‌اکسیدکربن از میان این غشاهای در دمای اتاق و در سه فشار ۴، ۶ و ۸ بار، مورد مطالعه قرار گرفته است.

تراوایی گازها از میان غشاء EVA به ترتیب زیر می‌باشد:

دی‌اکسیدکربن < اکسیژن < متان < نیتروژن

در حالی که در غشاء (سیلیس-EVA) میزان تراوایی گازها به ترتیب زیر تغییر می‌کند:

دی‌اکسیدکربن < متان < اکسیژن < نیتروژن

به طور کلی مولکول‌های کوچک‌تر، سریع‌تر از غشاء عبور می‌کنند بنابراین تراوایی بالاتری دارند. اما در مقایسه بین دو مولکول نیتروژن و متان علی‌رغم اندازه کوچک‌تر نیتروژن، متان، به دلیل قابلیت انقباض بالاتر، تراوایی بیشتری دارد. همچنین افزایش تراوایی گازها از میان غشاء هیبریدی (سیلیس-EVA) در مقایسه با غشاء EVA را می‌توان به این صورت توجیه کرد که ذرات سیلیس در ماتریس EVA با گروه C=O در EVA پیوندی برقرار می‌کنند که باعث کاهش چگالی زنجیره پلیمر می‌شود و این امر باعث به وجود آمدن ساختاری بازتر در غشاء و مسیری آزاد برای حرکت مولکول‌های گاز می‌گردد. تراوایی بالای گازهای قابل انقباض متان و دی‌اکسیدکربن در مقایسه با گازهای غیر قابل انقباض اکسیژن و نیتروژن، حاکی از انحلال این گازها در غشاء است. تراوایی نیتروژن و اکسیژن در فشارهای مختلف در EVA و (سیلیس-EVA) تقریباً ثابت می‌ماند، در حالی که تراوایی متان و دی‌اکسیدکربن به طور آشکاری با تغییر فشار افزایش یافته است که این به دلیل انحلال بیشتر مولکول‌های متان و دی‌اکسیدکربن در فشار بالا می‌باشد.

جدول ۱- داده‌های موجود در انواع غشاء نانو کامپوزیت پلیمری [۸]

مراجع	تراوایی (CO ₂)	تراوایی (CH ₄)	تراوایی (H ₂)	تراوایی (O ₂)	تراوایی (N ₂)	انتخابگری (CO ₂ /N ₂)	انتخابگری (CO ₂ /CH ₄)	انتخابگری (CO ₂ /H ₂)	انتخابگری (C ₄ H ₁₀ /CH ₄)	انتخابگری (O ₂ /N ₂)	انتخابگری (H ₂ /N ₂)	انتخابگری (H ₂ /CH ₄)	ناو فیلتر	ماتریس پلیمر
[۱۷]	۲/۸	۰/۲	-	-	۰/۱۳	۲۲	۱۴	-	-	-	-	-	سیلیس	PI
[۱۸]	۴۱	۲/۱۶	۱/۰۳	-	۷/۷۴	۵۳	-	۴	-	-	۱/۳۳	-	سیلیس	PI
[۱۹]	۸۰	۰/۰۸	-	-	۵	۱۶	۳۷	-	-	-	-	-	سیلیس	PI
[۲۰]	۱۹	۱/۳	-	-	۰/۴۶	۴۱	۲۳۸	-	-	-	-	-	سیلیس	PI
[۱۱]	۱۵	۳۴/۹	۱۵/۰۴	۰/۷۶	۰/۰۸	-	-	-	-	۹/۵	۱۸۸	-	اکسید تیتانیم	PI
[۲۲]	۴۲/۹	۲۷/۳	-	۲/۶۱	۰/۳	۵۰	-	-	-	۸/۷	-	-	سیلیس	PI
[۲۳]	۵۲۳	-	۶۶/۳	-	-	-	۳۳	۰/۶۵	-	-	-	۵۱	اکسید تیتانیم	PAI
[۲۴]	۴۲۶	-	-	-	۲۴/۹	۲۱	۱۵	-	-	-	-	-	سیلیس	BPPO _{lin}
[۲۵]	۱۵۵	-	-	-	۱۵	۲۹	۱۶	-	-	-	-	-	سیلیس	BPPO _{lp}
[۲۶]	۲۷۷	-	-	-	۵/۳۴	۲۹	-	-	-	-	-	-	ناو توپ کرنی	BPPO _{lp}
[۲۷]	۶۷	-	-	۱۱/۳	۳/۵۲	۷۹	-	-	-	۳/۲	-	-	سیلیس	PEBAX
[۲۸]	۹۴/۲	-	۷/۳۶	-	-	-	-	۹/۱	-	-	-	-	سیلیس	PEG
[۲۹]	۱۲۵	-	-	-	۲/۴۶	۳۸/۳	-	-	-	-	-	-	سیلیس	PEG
[۳۰]	-	-	-	-	۱/۴	۸۹	-	-	-	-	-	-	سیلیس	PPEPG
[۳۱]	-	-	-	۲/۴	۰/۵۶	-	-	-	-	۴/۳	-	-	فلورن	PS
[۳۲]	-	-	-	۲/۶	۰/۱۷	-	-	-	-	۱۴/۹	-	-	سیلیس	PAN
[۳۳]	-	۴۲۳۴	-	-	-	-	-	-	۲۴	-	-	-	سیلیس	PTMSP
[۳۴]	-	۱۱۵۷	-	-	-	-	-	-	۲۲/۳	-	-	-	سیلیس	PMP

با افزایش فشار، انتخابگری گازها در دو غشاء افزایش می‌یابد، انتخابگری (CO_2/CH_4) و (CO_2/N_2) با اضافه کردن ذرات سیلیس افزایش می‌یابد و حال آنکه انتخابگری (O_2/N_2) تغییرات منظمی ندارد. [۹]

ماهاجان^۱ و همکارانش کارایی غشاهای MMMs مرکب حاوی زئولیت 4A در پلیمرهایی مانند PI، PEI، PVAC را گزارش کردند. با توجه به نتایج انتخابگری (O_2/N_2) در مقایسه با غشاء پلیمری حدود دو برابر شده است. [۳]

۴- غشاء نانوکامپوزیت معدنی

در کاربردهای عملی جداسازی گاز، یک غشاء پایدار باید در برابر محیط جداسازی، مانند دما و فشارهای عملیاتی بالا و جریان‌های خوراک گاز که با بخارات آلی واکنش پذیر و غیره آلوده شده است، مقاوم باشد. به‌طور معمول برای مواد پلیمری دشوار است که در این شرایط سخت به خوبی شرایط مناسب، عمل کنند. بنابراین غشاهای معدنی می‌توانند یک جایگزین بالقوه باشند و به خاطر خواص جداسازی برترشان در مقایسه با غشاهای پلیمری، به سرعت مورد توجه قرار گرفتند [۲،۷]. پروژه مانهاتان^۲ در دهه ۱۹۴۰ در غنی‌سازی اورانیم توسط جداسازی ایزوتوپ‌های آن، این غشاهای مورد استفاده قرار گرفتند که این اولین فرایند جداسازی با غشاهای معدنی در مقیاس بزرگ بوده است. در آینده‌ای نزدیک سهم غشاهای معدنی در صنعت افزایش خواهد یافت [۱۵]. در میان مواد غشاء معدنی، زئولیت و غربال مولکولی کربن به خاطر توانایشان در قرار گیری در ناحیه مطلوب منحنی رایبسون در مقایسه با غشاهای پلیمری، در مرکز توجه تحقیقات قرار گرفته اند. ضمناً آنها دارای سختی مکانیکی بالا، پایداری گرمایی خوب و مقاومت شیمیایی قوی هستند، بنابراین می‌توانند حتی در محیط‌های دشوار جداسازی، خوب عمل کنند [۲]. ترکیبی میان اثر غربال مولکولی کربن و مواد زئولیت باعث توسعه قابل توجهی در غشاهای الیاف توخالی دولایه، در کارکرد تغلیظ اکسیژن و جداسازی گاز طبیعی از طریق مکانیسم غربال مولکولی می‌شود. طبیعت متخلخل غربال‌های مولکولی کربن توجیه کننده تراوایی بالای گاز است. ریخت‌شناسی غربال مولکولی آن‌ها جداسازی دقیق نفوذ کننده‌های گازی را فراهم می‌کند که این

باعث به‌دست آمدن غشاهایی با انتخابگری بالا می‌شود. چانگ^۳ و همکاران موفق به تولید غشاهای الیاف توخالی دولایه با مواد کامپوزیت (زئولیت- پلیمر) شدند [۲]. در این مطالعه، از فرایند سنتز مواد غربال مولکولی کربن به منظور اصلاح عیوب بین کریستالی در غشاء زئولیتی استفاده شد. در این روش، فرایند آماده‌سازی مواد کامپوزیت (پلیمر- زئولیت) به‌طور قابل توجهی ساده شده است. بنابراین، غشاهای الیاف توخالی دولایه نانوکامپوزیت (کربن- زئولیت) که به‌وسیله تفکافت تولید شده‌اند، می‌توانند دارای خواص ترکیبی زئولیت و غربال مولکولی کربن باشند. بنابراین از تفکافت یک ماده پلیمری با نام تجاری P84 به عنوان لایه متخلخل داخلی و از مواد کامپوزیت (پلی- اتر سولفون- زئولیت) بتا^۴ به‌عنوان لایه خارجی برای ساخت الیاف‌های توخالی دولایه نانوکامپوزیت (کربن- زئولیت) استفاده شد.

عملکرد الیاف توخالی دولایه در جداسازی گاز، قبل و بعد از تفکافت در دمای $550^{\circ}C$ و $800^{\circ}C$ ، در جدول (۹) خلاصه شده است.

نتایج گاز تراوایی برای پیش‌ماده الیاف توخالی دولایه قبل از تفکافت، مکانیسم نفوذ ناسن را با تراوایی بالا برای اکسیژن در حدود $1060 GPU$ و انتخابگری ضعیفی برای (نیتروژن/اکسیژن) را در حدود $0/96$ نشان می‌دهد. این ممکن است به خاطر ناهنجاری‌های زیاد روی سطح غشاء باشد که در اثر ناهمخوانی بین ماتریس پلی‌اتر سولفون و ذرات زئولیت و لایه لایه شدن قابل توجه بین لایه خارجی و درونی ایجاد می‌شود. بعد از تفکافت در دمای $550^{\circ}C$ ، الیاف توخالی دولایه نانوکامپوزیت (کربن- زئولیت)، عملکرد بهبودافته‌ای را در جداسازی (نیتروژن/اکسیژن) و (متان/دی‌اکسیدکربن) از خود نشان می‌دهند که نزدیک به عملکرد الیاف توخالی پلیمری است. این موضوع می‌تواند دو دلیل داشته باشد، اولین دلیل این است که هم ناهنجاری‌های روی سطح غشاء و همچنین، لایه‌های بین لایه داخلی و خارجی از بین می‌روند و دومین دلیل، این که یک ساختار بی‌شکل کربن بعد از تفکافت در دمای $550^{\circ}C$ ایجاد می‌شود. دو نوع حفره‌های میکرو و کوچکتر از آن ممکن است در غشاهای غربال مولکولی کربن که در دمای پایین $550^{\circ}C$ آماده شده اند ایجاد شود.

3. Chung
4. Polyethersulfone (PES)-Zeolite Beta

1. Mahajan
2. Manhattan

نانوکامپوزیت (کربن- زئولیت) تازه توسعه یافته، حتی در جداسازی مخلوط گازی هم عملکرد بالای خود را حفظ می‌کنند.

مقایسه بین عملکرد جداسازی (متان/دی‌اکسیدکربن) در غشاءهای الیاف توخالی غربال مولکولی کربن در جدول (۳) خلاصه شده است. می‌توان مشاهده کرد که غشاء الیاف تو خالی دو لایه نانوکامپوزیت (کربن-زئولیت) تولید شده در این مطالعه نتایج جداسازی مشابهی را با غشاءهای سایر مطالعات با توجه به دماهای تفکافت مختلف و فشارها و دماهای متفاوت آزمایش‌ها، از خود نشان می‌دهد. به خوبی می‌دانیم که تاکنون اکثر غشاءهای غربال مولکولی کربن از پیش‌ماده پلی‌ایمید تولید شده‌اند زیرا این پیش‌ماده دارای پایداری گرمایی عالی است. بنابراین، موفقیت در این مطالعه نه تنها محدوده‌ی کاندیداهای پیش‌ماده پلیمری را گسترش می‌دهد و استفاده از پلیمرهای ارزان ولی کاربردی را در غشاءهای غربال مولکولی کربن، ممکن می‌سازد، بلکه فرصتی مناسب را برای ترکیب خواص غربال مولکولی کربن‌ها و زئولیت‌ها در یک غشاء فراهم می‌کند و از این رو عملکرد جداسازی گاز را بهبود می‌بخشد.

علاوه بر این، این حقیقت که هیچ انتخابگری ذاتی گاز در پیش‌ماده الیاف توخالی دو لایه (پلی‌اتر سولفون- زئولیت بتا) نشان داده شده در جدول (۳) وجود ندارد، نشان می‌دهد که پیش‌ماده الیاف توخالی بدون ناهنجاری برای ساخت غشاءهای غربال مولکولی کربن خوب، ضروری نمی‌باشد و این به خاطر حضور زئولیت است. بنابراین، دیگر به فرایند پیچیده آماده‌سازی پیش‌ماده‌های الیاف بدون ناهنجاری نیازی نیست. این مزایای ذکر شده نشان می‌دهند که پیش‌ماده الیاف توخالی دولایه کامپوزیت (پلیمر- زئولیت) که در این مطالعه ارائه شد، می‌تواند بر پیش‌ماده الیاف توخالی پلیمر خالص تک لایه در برخی از کاربردها ترجیح داده شود [۲].

زمانی که دمای تفکافت تا 800°C افزایش می‌یابد، تراوایی گاز برای غشاءهای الیاف تو خالی دو لایه نانوکامپوزیت (کربن- زئولیت) به طور قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با غشاءهایی که در دمای 550°C تفکافت شده‌اند کاهش می‌یابد و در همین حین، انتخابگری (نیترژن/اکسیژن) و (متان/دی‌اکسیدکربن) به ترتیب به $11/3$ و 152 افزایش می‌یابد. در مقایسه با انتخابگری (نیترژن/اکسیژن)، درجه انتخابگری (متان/دی‌اکسیدکربن) با گام بالاتری افزایش می‌یابد که این می‌تواند در اثر تفاوت بیشتر بین اندازه مولکولی متان و دی‌اکسیدکربن باشد. بهبود قابل ملاحظه در انتخابگری گاز بعد از تفکافت در دمای 800°C می‌تواند ناشی از ترکیب اثرات غربال مولکولی کربن و مواد زئولیتی باشد. تفکافت در دمای بالا باعث تغییر شکل مواد بی‌شکل کربنی به ساختار شبه گرافیتی با نانو حفره‌های منقبض شده می‌شود. این نشان می‌دهد که مکانیزم اصلی درگیر با انتقال گاز در ناحیه کربن در غشاءهای نانوکامپوزیت (کربن- زئولیت) به مکانیسم غربال مولکولی تغییر یافته است.

به طور معمول، بین عملکرد جداسازی برای گاز خالص و مخلوط، تفاوت‌هایی وجود دارد. دلایل احتمالی عبارتند از رقابت بین نفوذکننده‌ها در جذب سطحی و نرم شدن در اثر دی‌اکسیدکربن یا گازهای هیدروکربنی، قطبش غلظتی و رفتار غیر ایده آل گاز. بنابراین اندازه‌گیری مخلوط گاز برای به دست آوردن عملکرد حقیقی غشاء در کاربردهای صنعتی توصیه می‌شود. در این مطالعه، مخلوطی به نسبت حجمی $50/50$ از (متان/دی‌اکسیدکربن) برای جداسازی انتخاب شده است. با دقت در داده های جدول (۲) دیده می‌شود که فاکتورهای جداسازی در شرایط گازهای خالص و مخلوط در دمای 800°C و در فشار جزئی یکسان، تقریباً به هم نزدیک‌اند. این نشان می‌دهد که این غشاءهای الیاف توخالی دولایه

جدول ۲- عملکرد الیاف‌های توخالی دو لایه در جداسازی گاز قبل و بعد از تفکافت در دماهای 550°C و 800°C [۲]

تراوایی (GPU)				انتخابگری		عملکرد الیاف
O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	(O ₂ /N ₂)	(CO ₂ /CH ₄)	
60/1/0	0.86/11	-	-	96/0	-	الیاف توخالی دو لایه‌ی پلی‌اتر سولفون- زئولیت بتا
1/33	47/6	32/5	8/126	12/5	8/23	الیاف توخالی دو لایه کربن- زئولیت بتا تفکافت شده در 550°C
486/0	0.429/0	0.110/0	67/1	3/11	152	الیاف توخالی دو لایه کربن- زئولیت بتا تفکافت شده در 800°C
مخلوط گاز 50/50٪ مولی (CH ₄ /CO ₂)		0.0955/0	34/1	-	140	الیاف توخالی دو لایه کربن- زئولیت بتا تفکافت شده در 800°C

$$\text{GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} = 7/50.05 \times 10^{-12} \text{ m s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

به این شکل، از همتای فیلم مانند آن متفاوت است. خصوصیات ذکر شده در بالا، در نهایت در هزینه‌ها تاثیر می‌گذارند و نانوکامپوزیت‌های (سرامیک/MFI) را به گزینه‌ی ایده‌آلی برای جداسازی دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌کنند. MFI نفوذپذیری انتخابی برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از خود نشان داده است [۴۲-۴۰]. مزیت استفاده از این سیستم‌ها فقط ناشی از ساختار و طبیعت نانوکامپوزیتی آنها نیست (که باعث جداسازی انتخابی در دماهای بالا می‌شود) بلکه ناشی از نسبت‌های سطح به جرم بالای آنها در مقایسه با غشاهای مرسوم لوله‌ای MFI نیز می‌باشد [۶].

نمونه‌ی دیگری از غشاهای معدنی الیاف توخالی آلومین است که از به عنوان نگهدارنده، و برای پرکردن حفرات، ترکیبی از زئولیت^۱ به کار برده می‌شود. الیاف نانوکامپوزیت (سرامیک/MFI) در مقایسه با غشاهای فیلم مانند زئولیتی مرسوم، چند مزیت عمده دارند. در ساختار نانوکامپوزیت، فاز تقویت‌کننده از یک فیلم بر بالای نگهدارنده متخلخل تشکیل نشده، بلکه در درون حفره‌های نگهدارنده جاسازی شده است. این امر نه تنها اجازه نمی‌دهد که عیوب غشاء از اندازه حفره‌های نگهدارنده تجاوز کند، بلکه منجر به مقاومت مکانیکی بهتر و همچنین مقاومت بالاتر به ضربه‌های گرمایی می‌شود. علاوه بر این، رفتار غشاء نانوکامپوزیت تولید شده

جدول ۳- مقایسه‌ای میان عملکرد جداسازی (CO₂/CH₄) در غشاهای الیاف توخالی غربال مولکولی کربن

انتخابگری (CO ₂ /CH ₄)	نفوذ (GPU) CO ₂	فشار آزمایش (psi)	دمای آزمایش (°C)	دمای تفکافت (°C)	مشخصات	نام پژوهشگر و نوع داده‌ها
۲۴	۱۲۷	۵/۷۳	۳۵	۵۵۰	(الیاف توخالی دو لایه پلی‌اتر سولفون- زئولیت بتا)	چانگ (داده‌های گاز خالص) [۲]
۱۵۲	۶۷/۱	۵/۷۳	۳۵	۸۰۰		
۶۹	۱۳	۵۰	۲۴	۵۵۰	الیاف توخالی بی‌نقص Matrimid	وی یو ^۲ (داده‌های مخلوط ۹۰٪ CO ₂ / ۱۰٪ CH ₄) [۳۷]
۶۰۰	۵/۰	۵۰	۲۴	۸۰۰		
۶۹	۳۱	۲۰۰	۲۴	۵۵۰	(الیاف توخالی بی‌نقص (6FDA-BPDA/DA)	
۶۱	۴۲	۲۰۰	۳۵	۵۵۰		
۵۲	۵۷	۲۰۰	۵۰	۵۰		
۵۰	۵۰۰	۳۱	۲۵	۷۰۰	الیاف توخالی فراصاف کردن P84	بارسما ^۳ (داده‌های گاز خالص) [۳۸]
۱۸۱	۴	۲۳	۲۵	۷۵۰	اصلاح پلی‌ایمید با ژل در ۲ °C و pH = ۹/۴	اوگاوا و ناکانو ^۴ (داده‌های گاز خالص) [۳۹]
۴۲	۹۵	۲۳	۲۵	۷۵۰	اصلاح پلی‌ایمید با ژل در ۴۰ °C و pH = ۶/۵	

1. MFI
2. Vu
3. Barsema
4. Ogawa and Nakano

به منظور غلبه بر این مشکل، فیلم نازکی از پالادیم را بر روی نگهدارنده‌های متخلخل از جنس سرامیکی، شیشه‌ای و فولاد ضد زنگ می‌سازند. نگهدارنده‌های سرامیکی دارای استحکام و پایداری شیمیایی خوبی هستند. همچنین، نگهدارنده‌های شیشه‌ای و سرامیکی ارزان می‌باشند اما شکننده بودن آن‌ها عاملی است تا که باعث می‌گردد کم‌تر از این مواد استفاده شود.

بنابراین فولاد ضدزنگ متخلخل به دلیل استحکام مکانیکی خوب، مقاومت بیشتر در برابر کراکینگ، سادگی ساختار مدول و انجام عملیات در فشار بالا، آن را به گزینه‌ای مناسب برای نگهدارنده تبدیل می‌کند. اگرچه حفرات بزرگ و سختی سطح فولاد ضدزنگ، باعث معیوب شدن فیلم نازک پالادیم می‌شود اما با استفاده از یک جزء واسطه این مشکل قابل حل است. این جزء مانعی برای جلوگیری از نفوذ و حرکت اجزای زیرین به لایه پالادیم است. از موادی نظیر اکسید آهن، اکسید زیرکونیم، اکسید تیتانیوم، آلومین، سیلیس کلوییدی و زئولیت‌ها می‌توان به عنوان جزء واسطه استفاده کرد [۴۳،۴۴].

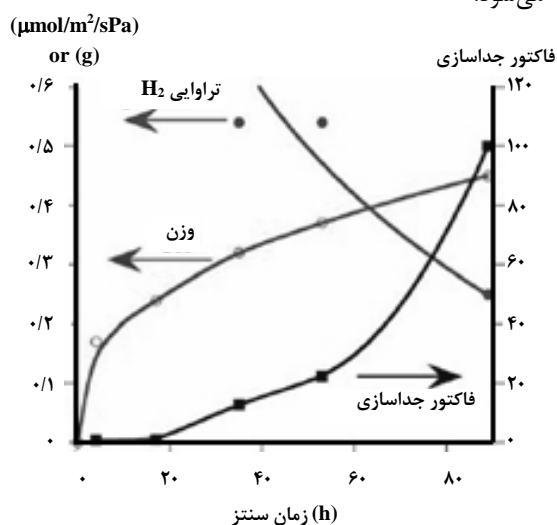
برای مثال، آقای اس یو^۱ و همکارانش غشاء نازک پالادیم بر پایه فولاد ضدزنگ متخلخل را که به آن، جهت بهبود اندازه حفرات و کاهش سختی سطح، اکسید سیلیسیم اضافه شده است گزارش داده‌اند [۴۵].

بوسکو^۲ و همکارانش غشاء پالادیم را که دارای نگهدارنده متخلخل فولاد ضد زنگ می‌باشد و زئولیت NaA را به عنوان جزء واسطه که طی سنتز هیدروترمال درجا به داخل حفرات فولاد وارد می‌کنند، بررسی کردند. لازم به ذکر است که برای اندازه‌گیری نفوذ گاز و رفتار گرمایی از مدول پوسته و لوله استفاده شد. جدول (۴) شار نفوذی هیدروژن و انتخابگری (هیدروژن/نیتروژن) را برای غشاءهای پالادیم نازک نشان می‌دهد [۴۲].

اصلاح نگهدارنده فولاد ضد زنگ با زئولیت NaA تراوایی مشابه را که در مقالات گزارش شده، نشان می‌دهد اما ضخامت آن به طور آشکار، کمتر است. غشاء (Pd/(NaAZ80-vac)/PSS) بهترین کارایی را در تراوایی هیدروژن و انتخابگری (نیتروژن/هیدروژن) در دمای ۴۵۰ °C و فشار ۵۰ کیلوپاسکال از خود نشان می‌دهد. یکی دیگر از غشاءهای معدنی غشاء هیبریدی (کبالت-سیلیس) است که توسط فرایند (سل-ژل) تهیه شده و از مدول لوله‌ای برای آن استفاده شده است.

نمونه دیگر غشاءهای (MFI/آلومین) که به صورت لوله‌ای یا الیاف توخالی ساخته می‌شوند مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیقات نیز فاز فعال، همان زئولیت است که در داخل شبکه نگهدارنده سرامیکی آلومین جاسازی می‌شود [۱۵].

شکل (۲) نیز کارایی غشاء را در طول مدت سنتز با تغییرات وزن MFI نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در طول مدت سنتز، وزن MFI، افزایش و در مقابل، تراوایی هیدروژن، کاهش می‌یابد و همچنین، فاکتور جداسازی (نرمال بوتان/هیدروژن) از ۱ تا ۱۰۰ افزایش می‌یابد. افزایش مدت سنتز از ۸۹ به ۲۰۰ ساعت تاثیر زیادی در افزایش فاکتور جداسازی، وزن MFI و کاهش تراوایی هیدروژن ندارد. لازم به ذکر است که بعد از ۸ ساعت سنتز، یک وقفه ۹ ساعته برای نفوذ و جاسازی کامل ذرات زئولیت به داخل حفرات لازم است که این نفوذ در نهایت موجب رشد کریستال‌های زئولیت در ماتریس نگهدارنده بدون تشکیل فیلمی از زئولیت بر روی لایه می‌شود.



شکل ۲- تراوایی نیتروژن و فاکتور جداسازی (بوتان/هیدروژن) [۱۵]

برای لایه نگهدارنده آلومین به ضخامت ۰/۱ و ۰/۲ میکرومتر، درصد وزنی MFI حدود ۳-۲/۷٪ است. در لایه ۵ نانومتری نیز درصد وزنی در همان محدوده ولی با پراکندگی بیشتر قرار دارد. اما فاکتور جداسازی (بوتان/هیدروژن) به شدت کاهش می‌یابد.

غشاء فلزی پالادیم به دلیل انتخابگری کامل برای هیدروژن بسیار مورد توجه است. اما استفاده از آن به دلیل نفوذ کم و قیمت زیاد که ناشی از حداقل ضخامت ۵۰ میکرومتری آن می‌باشد محدود است.

1. Su
2. Bosko

جدول ۴- شار نفوذی هیدروژن و انتخابگری (نیتروژن/هیدروژن) برای غشاء پالادیم نازک

انتخابگری (H ₂ /N ₂)	تراوایی	شار نفوذی (H ₂)	PΔ (kPa)	دما (°C)	پالادیم (μm)	مانع نفوذ	نگهدارنده	غشاء
۶۰۸	۱/۱×۱۰ ^{-۳}	۰/۰۷۹۰	۵۰	۴۵۰	۱۹	NaAZ	L (۰/۲) ۳۱۶	(Pd/(NaAZ80-vac)/PSS)
∞ ^۲	۲/۷×۱۰ ^{-۴}	۰/۰۸۳۵	۱۰۱	۴۵۰	۲۲	Fe ₂ O ₃	L (۰/۲) ۳۱۶	روتنبرگر ^۱ [۴۶]
۴۵۰	۱/۹×۱۰ ^{-۳}	۰/۱۳۳	۵۰	۵۰۰	۶	SiO ₂	L (۰/۲) ۳۱۶	اس یو [۴۵]
۳۲۰	۵/۲×۱۰ ^{-۴}	۰/۰۷۳۴	۱۱۰	۴۰۰	۲۳	ZrO ₂	L (۰/۵) ۳۱۰	هانگ ^۲ [۴۷]

۱- عدد داخل پرانتز مبین ضخامت نگهدارنده به میکرومتر است

۲- زمانی که اختلاف فشار کمتر از ۱۳۰ کیلوپاسکال باشد دارای اعتبار است

به منظور بهبود کارایی غشاء و پایداری شیمیایی و گرمایی آن صورت می‌گیرد. در غشاهای نانوکامپوزیت پایه پلیمری، اضافه کردن نانوذرات معمولاً افزایش ضریب تراوایی را در قبال کاهش انتخابگری به همراه دارد که این به دلیل برقراری تداخلی قوی بین این دو فاز می‌باشد، به عنوان مثال در غشاهای (PCIPA/FS)، (PTMSDPA/FS)، (PTMSP/FS) و (PI/TiO₂) این امر مشاهده می‌گردد. در MMMs، از جمله، پلیمرهای PVAc و PEI حاوی زئولیت به عنوان فاز تقویت‌کننده افزایش انتخابگری در قبال کاهش تراوایی گاز اکسیژن مشاهده می‌شود. در مواردی نادر اضافه کردن نانوذرات به غشاء پایه پلیمری منجر به افزایش هر دو عامل تراوایی و انتخابگری می‌شود که این در غشاء نانوکامپوزیت (EVA-سیلیکا) مشاهده شده است. در ادامه با مقایسه کارایی سه غشاء (PCIPA/FS)، (PTMSDPA/FS) و (PTMSP/FS) مشاهده گردید که هرچه ضریب تراوایی خود غشاء پلیمری کوچکتر باشد، اضافه کردن نانوذرات به غشاء، ضریب تراوایی را به میزان بیشتری افزایش می‌دهد.

در بررسی غشاهای نانوکامپوزیت معدنی، با توجه به تخلخل غشاء، اندازه ذرات در مقایسه با اندازه حفرات غشاء، عامل مهمی در تعیین کارایی آن است. اضافه کردن نانوذرات به غشاء به صورت یک فیلم نازک بر روی غشاء و یا جاسازی آنها در حفرات غشاء باعث از بین رفتن ناهنجاری‌های روی سطح غشاء، کاهش سختی آن و ایجاد اثرات متقابل بین دو فاز پایه و تقویت‌کننده می‌شود. در غشاء الیاف توخالی دو لایه (کربن-زئولیت) با قرار دادن فیلم نازکی از زئولیت بر روی کربن تفکافت شده افزایش انتخابگری و کاهش تراوایی گاز مشاهده می‌شود. در غشاء الیاف توخالی (آلومین/MFI) که در آن

آزمون کارایی غشاء بر روی گازهای منفرد هیدروژن، هلیوم، مونواکسیدکربن، دی اکسیدکربن و نیتروژن، مخلوط دو گاز (H₂/CO₂) و مخلوط سه گاز (H₂/CO/CO₂) انجام شده است. در بررسی گازهای منفرد با افزایش دما تراوایی غشاء برای گازهای کوچکتر (هلیوم، هیدروژن) افزایش و برای گازهای بزرگتر (مونواکسیدکربن، دی اکسیدکربن، و نیتروژن) کاهش می‌یابد و در میان این گازها هلیوم بیشترین میزان تراوایی را دارد. همچنین انتخابگری (He/N₂) و (H₂/CO₂) با افزایش دما به ترتیب از ۲۰۰ تا ۴۸۰۰ و از ۷ تا ۱۰۰۰ تغییر کرده است. و نیز، مخلوط کردن گازها بر روی کارایی غشاء تاثیر می‌گذارد به طوری که با افزایش غلظت هیدروژن ورودی در خوراک، شار نفوذی این گاز، افزایش، اما انتخابگری آن کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که موازنه‌ای بین این دو عامل در غشاء وجود دارد. شار نفوذی غشاء با مخلوط کردن گازها به ترتیب زیر کاهش می‌یابد.

گاز منفرد < مخلوط دو گاز < مخلوط سه گاز

برای گاز منفرد، میزان تراوایی و انتخابگری، به ترتیب، سه و نه برابر مخلوط گازها می‌باشد. یعنی جداسازی مخلوط گازها توسط غشاء پیچیده‌تر است و هر چه تعداد گازها بیشتر شود تراوایی غشاء کمتر می‌شود [۱۵].

۵- نتیجه‌گیری و چشم‌انداز

همان‌طور که اشاره شد، اضافه کردن موادی در مقیاس نانو به غشاء

1. Rothenberger
2. Huang

- Miachon, J. A. Dalmon, "Nanocomposite MFI-ceramic hollow fibers: Prospects for CO₂ separation", *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 197-205, (2008).
- [7] D. S. Bae, E. J. Kim, K. S. Han, "Synthesis and characterization of Pd/SiO₂ composite membrane by a reverse micelle and sol-gel process", *J. Ceramic Processing Research* 6, 138-140, (2005).
- [8] H. Cong, M. Rodosz, B. F. Towler, Y. Shen, "Membrane for gas separation", *Sep. and Purif. Tech.* 55, 281-291, (2007).
- [9] M. Sadeghi, G. Khanbabaee, A. H. Saeedi Dehghani, M. Sadeghi, M. A. Aavand, M. Akhbarzade, S. Khatti, "Gas permeation properties of ethylene vinyl acetate-silica nanocomposite membranes", *J. Membr. Sci.* 322, 423-428, (2008).
- [10] L. Mascia, Z. Zhang, S. J. Shaw, "Carbon fiber composite based on polyimide/silica creamers: aspects of structure-properties relationship", *Composite A* 27, 1211-1221, 1996.
- [11] Y. Kong, H. Du, J. Yang, D. Shi, Y. Wang, Y. Zhang, W. Xin, "Study on polyimide/TiO₂ nanocomposite membranes for gas separation", *Desalination* 146, 49-55, (2002).
- [۱۲] سید سیاوش مدائنی، احمد رحیم‌پور، "فرایندهای غشایی صنعتی"، چاپ اول، دانشگاه رازی کرمانشاه، انتشارات دانشگاه رازی، صفحات ۹۸-۲۷، سال (۱۳۸۵).
- [13] J. Livage, "The gel route to transition metal oxide", *J. Solid State Chem.* 64, 322-330, (1986).
- [14] D. E. Partlow, B. E. Yoldas, "Colloidal versus polymer gel and monolithic transformation in glass forming system", *J. Non-crystalline Solids* 46, 153-161, (1981).
- [15] S. Battersby, T. Tasaki, S. Smart, B. Ladewig, S. Liu, M. C. Duke, V. Rudolph, J. C. D. Costa, "Performance of cobalt silica membranes in gas mixture separation", *J. Membr. Sci.* 329, 91-98, (2009).
- [16] Y. Li, M. Pera-Titus, G. Xiong, W. Yang, E. Landrison, S. Miachon, J. A. Dalmon, "Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis", *J. Membr. Sci.* 325, 973-981, (2008).
- [17] C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, M. Escoubes, "Sol-gel polyimide-silica composite membrane", *Gas Transport Properties, J. Membr. Sci.* 130, 63-74, (1997).
- [18] M. Smahhi, J. C. Schrotter, C. Lesimple, I. Prevost, C. Guizard, "Gas separation properties of hybrid imide-siloxane copolymers with various silica content", *J. Membr. Sci.* 161, 157-170, (1999).
- [19] C. Hibshman, C. J. Cornelius, E. Marand, "The gas separation effects of annealing polyimide-silica hybrid membranes", *J. Membr. Sci.* 211, 25-40, (2003).
- [20] T. Suzuki, Y. Yamada, "Physical and gas transport properties of novel hyperbranched polyimide-silica hybrid membranes", *Polym. Bull.* 53, 139-146, (2005).
- زئولیت در حفرات غشاء جاسازی شده است با افزایش مدت سنتز (یا افزایش درصد وزنی MFI)، تراوایی هیدروژن کاهش و فاکتور جداسازی (هیدروژن/ بوتان) افزایش می‌یابد.
- در غشاء کامپوزیت (Pd/PSS) با اضافه کردن زئولیت به درون نگهدارنده متخلخل به عنوان مانع نفوذی، کاهش ضخامت پالادیم مشاهده می‌شود که این امر در بهبود کارایی غشاء موثر است.
- در غشاء هیبریدی (کبالت-سیلیس) مشاهده شد که مخلوط کردن گازها کاهش تراوایی گاز را به دنبال دارد.
- با توجه به نیاز روز افزون و درخواست‌های صنعتی در فرایندهای جداسازی گازها توسط غشاء، غشاءهای نانوکامپوزیت از جایگاه ویژه‌ای در کاربردهای مختلف صنعتی برخوردارند و با این روند پیشرفت، انتظار می‌رود که در آینده نیز بیشتر مورد توجه محققین قرار گیرند و کاربردهای متنوعی را در صنعت به خود اختصاص دهند.

مراجع

- [۱] الهام جنت‌دوست، علی‌اکبر بابالو، معصومه تخفشان‌اردستانی، "ارزیابی کارایی غشاءهای سرامیکی، پلیمری و هیبریدی در جداسازی هیدروکربن‌های گازی"، دانشگاه سهند تبریز، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی، مجله مهندسی شیمی، شماره ۳۲، صفحات ۱۵-۱۰، سال (۱۳۸۶).
- [2] Y. Li, T. S. Chung, "Exploratory development of dual-layer carbon-zeolite nanocomposite hollow fiber membranes with high performance for oxygen enrichment and natural gas separation", *Microporous and Mesoporous Materials* 113, 315-324, (2008).
- [3] T. S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic filler for gas separation", *Prog. Polym. Sci.* 32, 483-507, (2008).
- [۴] سید سیاوش مدائنی، مجید اسماعیلی، "جداسازی گازها توسط فرایندهای غشایی"، چاپ اول، دانشگاه رازی، انتشارات دانشگاه رازی، صفحات ۱۲۴-۷۸، سال (۱۳۸۵).
- [۵] وحید حدادی اصل، "مبانی مهندسی پلیمریزاسیون: تکنولوژی پلیمرها"، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، چاپ سوم، صفحات ۱۲۰-۱۰۰، سال (۱۳۸۵).
- [6] A. Alshebani, M. Pera-titus, E. Landrison, T. Schiestel, S.

- [21] H. B. Park, J. K. Kim, S. Y. Nam, Y. M. Lee, "Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid membranes: preparation, characterization and gas separation properties", *J. Membr. Sci.* 220, 59-73, (2003).
- [22] Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen, G. Wilkes, "poly(amide-imide)/TiO₂ nanocomposite gas separation membranes: fabrication and characterization", *J. Membr. Sci.* 135, 65-79, (1997).
- [23] X. Hu, H. Cong, Y. Shen, M. Radosz, "Nanocomposite membranes for CO₂ separation: silica/brominated PPO [poly(phenylene oxide)]", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Accepted for publication.
- [24] H. Cong, X. Hu, M. Radosz, Y. Shen, "Brominated poly(2,6-diphenyle-1,4-phenyle oxide) and its SiO₂ nanocomposite membranes for gas eparation", *Ind. Eng. Chem. Res.* Accepted for publication.
- [25] H. Cong, J. Zhang, M. Radosz, Y. Shen, "Carbon nanotube composite membranes of brominated poly (2,6-diphenyle-1,4-phenyle oxide) for gas separation", *J. Membr. Sci.*, Accepted for publication.
- [26] J. H. Kim, Y. M. Lee, "Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes", *J. Membr. Sci.* 193, 209-225, (2001).
- [27] N. P. Patel, A. C. Miller, R. J. Spontak, "Highly CO₂-permeable and selevtive polymer nanocomposite membranes", *Adv. Mater.* 15, 729-733, (2003).
- [28] H. Kim, C. Lim, S. I. Hong, "Gas properties of organic-inorganic hybrid membranes prepared from hydroxyl-terminated polyether and 3-isocyanatopropyltriethoxysilane", *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 36, 213-221, (2005).
- [29] M. L. Sforca, I. V. P. Yoshia, S. P. Nunes, "Organic-inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silan", *J. Membr. Sci.* 159, 197-207, (1999).
- [30] A. Huguchi, T. Agatsuma, S. Uemiya, T. Kojima, K. Mizoguchi, I. Pinnau, K. Nagai, B. D. Freeman, "Preparation and gas separation of immobilized fullerene membranes", *J. Appl. Polym. Sci.* 7, 529-537, (2000).
- [31] M. Iwata, T. Adachi, M. Tomidokoro, M. Ohta, T. Kobayashi, "Hybrid sol-gel membaranes of polyacrylonitrile-tetraethoxysilane composite for gas permselectivity", *J. Appl. Polym. Sci.* 88, 1752-1759, (2003).
- [32] D. Gomes, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, "Membranes for gas separation based on poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposite", *J. Membr. Sci.* 246, 13-25, (2005).
- [33] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, A. J. Hill, "Sorption, Transport and structural evidence for enhanced free volume in poly (4-methyl-2-pentyne)/fumed silica nanocomposite membranes", *Chem Mater.* 15, 109-123, (2003).
- [34] T. Kono, Y. Hu, T. Masuda, K. Tanaka, R. D. Priestley, B. D. Freeman, "Effect of fumed silica nanoparticle on the gas permeation properties of substituted polyacetylene membranes", *Polym. Bull.* 58, 995-1003, (2007).
- [35] R. Mahajan, W. J. Koros., "Factors controlling succrsful formation of mixed-matrix gas separation materials", *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2692-6, (2000).
- [36] R. Mahajan, W. J. Koros. "Mixed matrix membrane materials with glassy polymers", Part 2. *Polym. Eng. Sci.* 42, 1420-31, (2002).
- [37] D. Q. Vu, W. J. Koros, S. J. Miller, "High Pressure CO₂/CH₄ Separation Using Carbon Molecular Sieve Hollow Fiber Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(3), pp 367-378, (2002).
- [38] N. F. A. van der Vegt, "A molecular dynamics simulation study of solvation thermodynamical quantities of gases in polymeric solvents", *J. Membr. Sci.* 205, 125, (2000).
- [39] M. Ogawa, Y. Nakano, "Separation of CO₂/CH₄ mixture through carbonized membrane prepared by gel modification", *J. Membr. Sci.* 173, 123, (2000).
- [40] S. Miachon, I. Kumakiri, P. Ciavarella, L. van Dyk, K. Fiaty, Y. Schuurman, J. A. Dalmon, "Enhancing the antifouling property of poletersulfone ultrafiltration membranes through surface adsorption crosslinking of poly(vinyl alcohol)", *J. Membr. Sci.* 298, 71, (2007).
- [41] P. Ciaverella, H. Mouddeb, S. Miachon, K. Fiaty, J. A. Dalmon, "Experimental study and numerical simulation of hydrogen/isobutene permeation and separation using MFI-zeolite membrane reactor", *Catal. Today* 56, 253, (2000).
- [42] V. Sebastián, I. Kumakiri, R. Bredsen, M. Menéndez, "Zeolite membrane for CO₂ removal operation at high pressure", *J. Membr. Sci.* 292, 92, (2007).
- [43] M. L. Bosko, F. Ojeda, E. D Lombardo, L. M. Coornaglia, "NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes", *J. Membr. Sci.* 331 (1-2), pp. 57-65, (2009).
- [44] A. Li, J. R. Grace, C. J. Lim, "Preparation of thin Pd-based composite membrane on planar metallic substrate", *J. Membr. Sci.* 298, 175-181, (2007).
- [45] C. Su, Y. Matsumura, K. Kuraoka, T. Jin, T. Yazawa, "Thin palladium film supported on SiO₂-modified porous stainless steel for high-hydrogen-flux membrane", *Ind. Eng. Chem Res.* 44, 3053, (2005).
- [46] F. Guazzone, E. E Engwall, Y. H. Ma, "Effects of surface activity, defects and mass transfer on hydrogen permeance and n-value in composite palladium-porous stainless steel membranes", *Catal. Today* 118, 24, (2006).
- [47] K. S. Rothenberger, A. V. Cugini, B. H. Howard, R. P Killmeyer, M. V. Ciocco, B. D. Morreale, R. M. Enick, F. Bustamante, I. P. Mardilovich, Y. H. Ma, "High pressure hydrogen permeance of porous stainless steel coated with a thin palladium film via electroless plating", *J. Membr. Sci.* 244, 55, (2004).