

مروری بر عملکرد انواع فرایندهای غشایی به منظور جداسازی دی اکسید کربن از جریان های گازی

فرناز آسا^۱، نسا رفیعا^۲، علی اکبر بابالو^{۳*}، داود کاه فروشان^۴

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

۲- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

۳- استاد مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

۴- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده مهندسی محیط زیست، آب و توسعه پایدار، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران

دریافت: ۹۲/۹/۲۰ پذیرش: ۹۲/۱۲/۱۸

چکیده

اخیراً افزایش بی‌رویه مصرف انرژی و انتشار آلاینده‌های حاصل از احتراق سوخت‌های فسیلی تبدیل به مشکلات زیست‌محیطی در جهان شده است. طبق آمارهای موجود، حدود سه چهارم افزایش دی‌اکسید کربن به دلیل سوزاندن سوخت‌های فسیلی است؛ لذا جلوگیری از افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای، به ویژه گاز دی‌اکسید کربن، به دغدغه‌ای مهم در صنایع مبدل شده است. در سال‌های اخیر، فرایندهای غشایی برای جایگزینی روش‌های متداول جداسازی دی‌اکسید کربن از جریان‌های گازی، پتانسیل بالایی نشان داده‌اند. استفاده از انرژی پایین، اندازه کوچک، نبود جریان‌های اتلافی، سادگی عملیات، سازگاری با محیط زیست و هزینه پایین محققان را به سمت استفاده از این فناوری سوق داده است. در این تحقیق، به بررسی انواع غشاهای متداول در جداسازی دی‌اکسید کربن از جریان‌های گازی پرداخته شده و در نهایت عملکرد غشاها با استفاده از نمودار ارزیابی مقایسه می‌شوند. طی این بررسی غشاهای سیلیکایی عملکرد مناسب‌تری نسبت به دیگر غشاهای متداول از خود نشان داده‌اند.

کلمات کلیدی: جداسازی، فرایندهای غشایی، غشای سیلیکایی، دی‌اکسید کربن، جریان‌های گازی

مقدمه

صنایع انتشاردهنده دی‌اکسید کربن، نیروگاه‌های برق با سوخت فسیلی بیشترین میزان انتشار (حدود ۴۰-۳۳ درصد کل انتشار) را دارند، بنابراین، جداسازی دی‌اکسید کربن از گازهای دودکش و تعیین یک فرایند با کارایی جداسازی مناسب و اتلاف انرژی محدود ضروری است. همچنین، گازهای اسیدی مانند سولفید هیدروژن، دی‌اکسید کربن، مونوکسید کربن و گازهای مشابه

مطالعات انجام گرفته در سال‌های اخیر نشان داده است افزایش مقادیر گازهای گلخانه‌ای در اتمسفر علت اصلی گرم شدن زمین است. در بین گازهای گلخانه‌ای، دی‌اکسید کربن به لحاظ مقداری، اثر زیادی بر اتمسفر دارد که حدود ۶۰ درصد اثر گرمایشی زمین است. همچنین در بین تمام

* a.babaluo@sut.ac.ir

به دما و فشار در یک حلال جذب می‌شود. این فرایند، برای جذب فیزیکی اجزای گاز اسیدی، از حلال‌های آلی استفاده می‌کند. فشار جزئی بالای دی‌اکسیدکربن و دمای پایین، انحلال دی‌اکسیدکربن در جاذب‌ها را بهبود می‌بخشد. پس از جذب، حلال‌ها با گرمایش یا کاهش فشار احیا می‌شوند. جذب فیزیکی به صورت تجاری برای حذف گازهای اسیدی (دی‌اکسیدکربن و سولفید هیدروژن) از گاز طبیعی یا خارج کردن دی‌اکسیدکربن از گاز سنتز در تولید هیدروژن، آمونیاک و متانول مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. فرایند جذب سطحی، وابسته به خصوصیات ترمودینامیکی جزئی از فاز گاز است که به درون ماده جامد می‌پیوندد. این پیوند می‌تواند فیزیکی^۵ یا شیمیایی^۶ باشد. جذب سطحی، جدایش انتخابگر دی‌اکسیدکربن از جریان گازی به یک جاذب (زئولیت یا زغال چوب) است و جاذب با کاهش فشار، افزایش دما یا عبور دادن یک جریان الکتریکی احیا می‌شود [۲]. تقطیر دمای پایین، جداسازی مخلوط‌های گازی با چگالش و تقطیر در دماهای پایین است. این روش یک فرایند تجاری است که عموماً برای تبدیل به مایع و خالص کردن دی‌اکسیدکربن تا خلوص نسبتاً بالا (بالای ۹۰ درصد) در حجم جریان‌های بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴].

وجود معیبهایی چون بزرگ بودن تجهیزات مورد استفاده، ماهیت خوردگی و تنزلی آمین‌ها (به دلیل وجود اکسیدهای سولفور موجود در گازهای سوختی)، نیاز به مقادیر بالای انرژی در مرحله احیا، بزرگ بودن تجهیزات مورد استفاده در فرایندهای جذب [۲]، نیاز به انرژی بالا برای احیای جاذب در فرایند جذب سطحی [۱]، همچنین حداقل بودن آب جریان خوراک برای جلوگیری از تشکیل یخ و افت راندمان، پرهزینه بودن جداسازی آب از گاز سوختی و استفاده از آلیاژهای خاص و گران‌قیمت در ساخت تجهیزات فرایند تقطیر دما پایین [۳] محققان را به سوی روش‌های نوین جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گازی سوق داده است. در این بررسی جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گازی با کمک فرایندهای غشایی مورد بحث و مقایسه قرار خواهد گرفت.

خورنده‌اند و باعث خوردگی لوله‌های خطوط انتقال صنایع شیمیایی از قبیل پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی و صنایع گاز می‌شوند. بنابراین برای کنترل خوردگی، حذف این گازها نیز تا غلظت‌های بسیار پایین ضروری است. راهکارهای موجود برای کاهش انتشار دی‌اکسیدکربن به اتمسفر عبارت‌اند از: (۱) استفاده مؤثر از انرژی (۲) کاهش میزان کربن با استفاده از سوخت‌های غیرفسیلی و انرژی‌های تجدیدپذیر (۳) پیشرفت فرایندهای جداسازی و تجزیه دی‌اکسیدکربن. با توجه به این که کاهش انتشار دی‌اکسیدکربن تبدیل به یک مسئله جهانی مهم شده است، اجرای همه راه‌کارهای پیشنهادی ضروری است [۱]. انتخاب فرایند برای یک جداسازی معین نیز بستگی به فاکتورهای زیادی دارد. فشار جزئی دی‌اکسیدکربن در جریان گازی، مقدار دی‌اکسیدکربن لازم برای بازیافت، احیای حلال، حساسیت به ناخالصی‌ها مانند گازهای اسیدی، خلوص دی‌اکسیدکربن محصول، هزینه‌های اصلی و عملیاتی فرایند، هزینه‌های لازم برای غلبه بر رسوب و خوردگی از پارامترهای مهم در انتخاب روش جداسازی‌اند. از روش‌های متداول جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گازی، می‌توان به فرایندهای جذب شیمیایی^۱ [۱، ۲]، جذب فیزیکی^۲ [۱]، جذب سطحی^۳ [۲]، تقطیر دمای پایین^۴ [۳، ۴] و فرایندهای غشایی اشاره کرد.

فرایندی که پیش از مطرح شدن فرایندهای غشایی برای جداسازی گازهای اسیدی و سولفید هیدروژن از گاز طبیعی مورد استفاده قرار می‌گرفت، جذب با حلال آمین بود که بخش عمده‌ای از فرایندهای پالایش گاز طبیعی را به خود اختصاص داده بود. در جذب شیمیایی برای فشارهای جزئی متوسط تا پایین دی‌اکسیدکربن به کار می‌رود. دی‌اکسیدکربن با حلال‌های شیمیایی واکنش می‌دهد، به شکل یک ترکیب میانی با پیوندهای ضعیف درمی‌آید که این پیوندها در ادامه با استفاده از گرما شکسته می‌شوند و با احیای حلال اصلی، جریان دی‌اکسیدکربن خالص تولید می‌شود [۲]. در فرایند جذب فیزیکی، طبق قانون هنری، دی‌اکسیدکربن وابسته

1. Chemical absorption
2. Physical adsorption
3. PSA/TSA

4. Cryogenic
5. Physisorption
6. Chemisorption

فرایند غشایی

حرکت مولکول‌ها از بین زنجیره‌های پلیمری بسیار محدود است و نفوذپذیری گازها با افزایش اندازه مولکول‌ها کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، جداسازی براساس اختلاف اندازه ذرات است. ولی در پلیمرهای لاستیکی زنجیره‌های پلیمری انعطاف‌پذیرند؛ در نتیجه، تأثیر اندازه مولکول‌ها در ضریب نفوذ گازها کمتر است. بنابراین اگر در غشاهای لاستیکی قطر مولکول‌های گازی افزایش یابد، نفوذپذیری نیز افزایش خواهد یافت. به این ترتیب، نفوذپذیری غشاهای لاستیکی برای مولکول‌هایی با قابلیت چگالش بیش‌تر مانند پروپان نسبت به مولکول‌هایی که چگالش کمتری دارند از قبیل نیتروژن، هیدروژن و متان بیش‌تر است [۷].

از معایب غشاهای آلی این است که دمای بالای گازهای سوختی به سرعت غشاها را تخریب می‌کند، بنابراین گازها نیاز به سرمایه‌گذاری تا دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد را برای جداسازی گازها دارند. همچنین غشاها بایستی مقاومت شیمیایی در برابر مواد شیمیایی ناملازم موجود در گازهای دودکش را داشته باشند و یا این مواد شیمیایی قبل از جداسازی غشایی خارج شوند [۵]. از دیگر مشکلات غشاهای پلیمری می‌توان به متورم شدن، نرم شدن و نبود استحکام در برابر فشارهای بالا اشاره کرد [۸].

از جمله اولین غشاهای آلی جداسازی گازی، غشاهای ساخته شده از جنس سلولز استات است که برای فرایند اسمز معکوس^۶ ساخته شده بودند و برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان در گاز طبیعی نیز به کار گرفته شدند [۱۶]. غشاهای پلیمری مختلفی شامل پلی‌استیلان، پلی‌آنیلین، پلی‌آریلن‌اترها، پلی‌آریلات‌ها، پلی‌کربنات‌ها و پلی‌فنیلن‌اترها، پلی‌اترایمیدها، پلی‌اتیلن‌اکسید، پلی‌ایمیدها، پلی‌پیرولن‌ها و پلی‌سولفون‌ها از سوی محققان مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱].

۲- غشاهای غیر آلی

توسعه و تکامل غشاهای معدنی متخلخل به قبل از سال ۱۹۴۵ برمی‌گردد، یعنی بسیار پیش‌تر از زمانی که غشاهای آلی

یکی از روش‌های نوین برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گازی، استفاده از غشاهای انتخابگر است که می‌توانند دی‌اکسیدکربن را از گازهای حاصل از احتراق، گاز طبیعی و هیدروژن جداسازی کنند. از غشاها به‌طور گسترده در صنایع جداسازی مختلف صنعتی طی دو دهه اخیر استفاده شده است. کاربردهای صنعتی اکثر با غشاهای پلیمری انجام شده است، ولی تحقیقات در جهت توسعه و کاربرد غشاهای غیر آلی به دلیل استفاده در گرایش‌های کاربردی نوین از قبیل پیل‌های سوختی، رآکتورهای غشایی و دیگر جداسازی‌های دما بالا رشد زیادی داشته است.

اغلب فرایندهای غشایی جداسازی گازی، احتیاج به یک لایه انتخابگر خیلی نازک دارند تا از لحاظ اقتصادی شار قابل قبولی را ایجاد کنند. معمولاً ضخامت غشاها کمتر از ۰/۵ میکرومتر و یا حتی کمتر از ۰/۱ میکرومتر است. غشاها تقریباً نفوذپذیرند و قابلیت جداسازی اجزای مختلف را با مکانیسم‌های متفاوت (نفوذ نادسن^۱، غربال مولکولی^۲، جداسازی انحلال-نفوذ^۳، نفوذ سطحی^۴ و چگالش موبینگی^۵) دارند [۵].

غشاها مزایای ارزشمند متعددی مانند احتیاج نداشتن به انرژی برای احیا، اندازه‌های کوچک و نبود جریان‌های اتلافی در مقابل فرایندهای جذب و جذب سطحی دارند و با کمک مراحل چندگانه توسط غشاها می‌توان به خلوص بالایی از جداسازی دست یافت [۱]. در ادامه، به بررسی انواع غشاهای متداول در زمینه جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گازی پرداخته می‌شود.

۱- غشاهای آلی (پلیمری)

در حالت کلی، عبور مولکول‌های گازی از طریق غشای پلیمری با مکانیسم انحلال-نفوذ صورت می‌گیرد. دیگر مکانیسم‌های موجود در این حالت، مکانیسم‌های غربال مولکولی و نفوذ نادسن است [۶]. غشاهای پلیمری بسته به دمای عملیاتی و دمای انتقال شیشه‌ای به صورت لاستیکی (غشای سیلیکونی) یا شیشه‌ای (غشای پلی‌سولفونی) هستند. در پلیمرهای شیشه‌ای،

1. Knudsen diffusion
2. Molecular sieving
3. Solution-diffusion

4. Surface diffusion
5. Capillary condensation
6. Reverse osmosis

نیز گزارش شده است [۱۱]. اگرچه غشاهای غیرآلی به نسبت غشاهای پلیمری گران‌ترند، دارای مزایای درخور توجهی مانند مقاومت حرارتی، شیمیایی، سایشی و پایداری ساختار حفرات هستند. یکی از روش‌های مناسب اصلاح کارایی غشا اصلاح سطح است. این اصلاح می‌تواند کارایی را با تغییر اندازه میانگین حفرات و افزایش واکنش بین سطح غشا و مولکول‌های عبوری بهبود بخشد.

۲-۱- غشاهای کربنی

غشاهای غربال مولکولی کربنی، به دلیل خواص جداسازی و مقاومت حرارتی و شیمیایی مناسب، یکی از کاندیداهای مطلوب در جداسازی گازی هستند [۵]. این غشاها در ساختار کربنی خود دارای مجاری باریکی هستند که قطر آن‌ها نزدیک به قطر ذرات جذب‌شونده است. لذا این مجاری فقط به ذراتی که به اندازه قطر دهانه مجراها باشند اجازه عبور می‌دهند، بنابراین، مولکول‌های بزرگ‌تر از عبور بازمی‌مانند. در این مکانیسم، ذرات کوچک‌تر عبوردهی و انتخاب‌پذیری خیلی بالایی دارند. جامدات کربنی غربال مولکولی دارای منافذ باریکی هستند که قطر آن‌ها نزدیک قطر ذرات موجود در مخلوط گازی است. در این مجاری باریک، انرژی برهم‌کنش بین کربن و مولکول‌های گاز شامل برهم‌کنش دفعی و پخش‌اند. هنگامی که مجاری نسبت به مولکول‌های نفوذکننده خیلی باریک‌تر باشند، نیروهای دافعه غالب هستند و مولکول‌ها برای عبور از مجاری نیاز به انرژی فعال‌سازی دارند [۹].

غشاهای کربنی برای جداسازی گازی با پیرولیز مواد اولیه پلیمری مانند پلی‌وینیلیدن کلرید، پلی‌فرمال‌الکل، سلولز تری‌استات، پلی‌آکریلونیتریل و فنول فرمالدئید در دماهای بالا و اتمسفر ساکن تولید می‌شوند [۱۱]. دمای این تغییرات شیمیایی، بسته به مواد اولیه، در محدوده ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۱۰]. پیرولیز ترکیبات پلیمری، مواد کربنی با توزیع اندازه حفرات زیر ابعاد مولکولی (کوچک‌تر از یک نانومتر) ایجاد می‌کند. غشاهای کربنی خواص انتقال گازی بهبودیافته‌ای برای گازهای سبک (گازهایی با سایز مولکولی

سنتزی امروزی شناخته شده باشند. با این حال، مطالب زیادی درباره رشد و توسعه این غشاها منتشر نشده است؛ زیرا اولین غشاهای غیرآلی متخلخل برای جداسازی ایزوتوپ‌های اورانیوم مورد استفاده قرار گرفتند و کاربردهای نظامی یا هسته‌ای دارند. کاربرد غیرهسته‌ای غشاهای غیرآلی در اوایل دهه ۸۰ میلادی شروع شد. امروزه غشاهای غیرآلی در کاربردهای غیرنظامی مانند تولید نوشیدنی‌ها، خالص‌سازی آب، جداسازی محصولات لبنی و کاربردهای جداسازی گازی بسیار مهم و کاربردی شده‌اند. در حال حاضر، تعداد متعددی از شرکت‌های اروپایی، امریکایی و ژاپنی در زمینه ساخت غشاهای غیرآلی با هم رقابت می‌کنند. امروزه تمایل به رشد و تکامل غشاهای غیرآلی متخلخل برای جداسازی دی‌اکسید کربن به دلیل انتخاب‌پذیری بالاتر و مقاومت شیمیایی بیشتر نسبت به غشاهای پلیمری، بیشتر بوده و در بین آن‌ها نیز غشاهای کربنی، ژئولیتی و سیلیکایی بیش‌تر مورد توجه واقع شده‌اند [۹].

غشاهای غیرآلی براساس ساختارشان به دو دسته متخلخل و غیر متخلخل تقسیم‌بندی می‌شوند. در غشاهای متخلخل غیرآلی، یک لایه متخلخل فوقانی روی نگهدارنده سرامیکی یا فلزی متخلخل کشیده می‌شود که نگهدارنده بایستی تأمین‌کننده استحکام مکانیکی با کمترین مقاومت در برابر انتقال جرم باشد. غشاهای آلومینایی، کربنی، شیشه‌ای، سیلیکون کاربیدی، تیتانیومی، ژئولیتی و زیرکونیایی عمدتاً به عنوان غشاهای غیرآلی متخلخل با نگهدارنده‌های مختلف مثل آلفا آلومینا، گاما آلومینا، زیرکونیا، ژئولیت یا فولاد ضد زنگ متخلخل هستند. جنس و ساختار لایه رویی غشاهای کامپوزیتی در تعیین عملکرد غشا در فرایندهای مختلف جداسازی گازها بسیار حائز اهمیت است. چهار مکانیسم انتقال اصلی شامل نفوذ نادرین، نفوذ سطحی، چگالش موئینگی و غربال مولکولی وجود دارند که جداسازی گازها در غشاهای غیرآلی متخلخل براساس آن‌ها انجام می‌شود [۱۰].

غشاهای غیرآلی می‌توانند در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد عمل کنند، البته در مورد غشاهای سرامیکی پایداری تا دماهای بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد

گسترده‌ای در آورده است [۱۳].

جداسازی در غشاهای زئولیتی با مکانیسم‌های غربال مولکولی و نفوذ سطحی اتفاق می‌افتد. غشاهای زئولیتی معمولاً با سنتز هیدروترمال در جا روی نگهدارنده‌های لوله‌ای یا دیسکی از جنس فولاد ضد زنگ، آلفا آلومینا یا گاما آلومینا برای مطالعات عبوردهی گازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. غشاهای زئولیتی مختلفی مانند ZSM-۵، Y-Type، سیلیکات، A-Type، P-Type، مدرنیت^۲ و سیلیکو آلومینا فسفات روی نگهدارنده‌های متخلخل سنتز شده‌اند [۱۴].

۳-۲- غشاهای سیلیکایی

به عنوان نمونه‌ای دیگر از به کارگیری غشاهای غیرآلی می‌توان به غشاهای ساخته شده سیلیکایی اشاره کرد. غشاهای متخلخل سیلیکایی به عنوان غشاهایی شناخته شده‌اند که مکانیسم غربال مولکولی را از خود نشان می‌دهند، [۹]. سیلیکا ماده‌ای با مقاومت ذاتی بالا، اصلاح ساختاری آسان و حفراتی کوچک‌تر از یک نانومتر برای ساخت غشاهای انتخابگر دی‌اکسیدکربن به کار می‌رود. برخلاف آلومینا که گرایش به تغییر فاز در دماهای نسبتاً پایین دارد یا کربن که در محیط‌های اکسیدی تغییرات درخور توجهی در اندازه حفرات از خود نشان می‌دهد، سیلیکا مقاومت حرارتی، شیمیایی و ساختاری مناسبی در محیط‌های اکسیده و کاهنده دارد. همچنین، غشاهای سیلیکایی میکرومتخلخل پتانسیل بالایی برای جداسازی در دماهای بالا و محیط‌های به شدت شیمیایی دارند. همچنین، غشاهای سیلیکایی شاره‌های بالایی برای مولکول‌های گازی کوچک، مانند هلیوم، هیدروژن و... از خود نشان می‌دهند [۱۵]. روش‌های سل-ژل^۳ و رسوبدهی شیمیایی بخار^۴، تکنیک‌هایی برای آماده‌سازی غشاهای سیلیکایی‌اند. ساخت غشای سیلیکایی به روش سل-ژل، به دلیل سادگی، قابلیت کنترل حفرات و همگنی لایه، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، تولید غشاهایی با نگهدارنده‌های بدون نقص با روش سل-ژل یک مسئله مهم است. این نقص‌ها می‌توانند حین

کوچک‌تر از ۴/۵-۴/۰ آنگستروم) دارند. غربال مولکولی مکانیسم حاکم اکثر غشاهای کربنی است. انتخاب پلیمر اولیه، روش آماده‌سازی غشا و فرایند کربناسیون، کارایی غشاهای غربال مولکولی کربنی را تعیین می‌کند. مقاومت مکانیکی با قرار دادن غشای کربنی نازک روی مواد نگهدارنده متخلخل مانند آلفا آلومینا افزایش می‌یابد. با این‌که غشاهای غربال مولکولی کربنی نشان داده‌اند کارایی بالایی در جداسازی دی‌اکسیدکربن دارند، ولی معایبی که مانع از تجاری شدن آن‌ها می‌شود شکنندگی و هزینه بالای آن‌هاست [۱۲].

تحقیقات نشان داده است که عملکرد یک غشای نامتقارن بستگی به لایه فعال نازک آن دارد و لذا تفاوت عمده غشای نامتقارن کربنی با غشاهای نامتقارن پلیمری هم در همین لایه فعال و چگال است. در مقایسه با غشاهای پلیمری، غشاهای کربنی را می‌توان جامدات سرسختی در نظر گرفت که اجزای عبور کننده در غشا حل نمی‌شوند، بلکه فقط می‌توانند از بین حفره‌ها و معابر غشا عبور کنند. در حالی که مکانیسم عبور از بین غشاهای پلیمری چیزی متفاوت با این حالت و در اکثر غشاهای پلیمری طبق مکانیسم انحلال-نفوذ است.

۲-۲- غشاهای زئولیتی

زئولیت‌ها آلومینا سیلیکات‌های کریستالی میکرومتخلخل با ساختار حفره‌ای منظم و قطر کانال در محدوده مولکولی ۱/۰ تا ۰/۳ نانومتر هستند. زئولیت‌ها در حکم کاتالیست یا جاذب به شکل کریستال‌های میکرونی یا زیرمیکرونی قرار گرفته شده در گرانول‌های با اندازه میلی‌متری‌اند [۱۱]. زئولیت‌ها با سایز حفرات کوچک، متوسط و بزرگ برای آماده کردن غشاهایی برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان مورد استفاده‌اند، چون هم دی‌اکسیدکربن (۰/۳۳ نانومتر قطر سنیتیکی) هم متان (۰/۳۸ نانومتر قطر سنیتیکی) مولکول‌هایی خیلی کوچک‌تر از حفرات زئولیت‌های بزرگ حفره و متوسط حفره هستند. حضور حفرات با اندازه مولکولی، زئولیت‌ها را به عنوان موادی با انتخاب‌پذیری مؤثر برای کاربردهای جداسازی در محدوده

1. In-situ
2. Modernite

3. Sol-gel
4. Chemical vapor deposition

مواد و آماده‌سازی غشاهای پایهٔ مختلط برای جداسازی دی‌اکسیدکربن آورده‌اند [۲۰].

غربال‌های مولکولی دارای خواص انتقال گازی بالایی هستند، ولی مشکلات خاصی در فرایندپذیری آن‌ها وجود دارد. اتصال غربال‌های مولکولی در یک غشای پلیمری، فرایندپذیری پلیمر و انتخابگری غشا را ممکن می‌سازد [۲۱]. تحقیقات زیادی روی جفت‌های پلیمر-ژئولیت شامل پلی دی متیل سیلوکسان-سیلیکات، پلی ایمید-کربن، پلی ایمید-سیلیکا، نفیون-اکسید زیر کونیوم، HSSZ-۱۳-پلی اتر ایمید و آکریلو نیتریل بوتادین-استیرن-کربن فعال روی غشاهای پایهٔ مختلط انجام شده است. عبوردهی گاز از طریق یک غشای ژئولیتی پر شده با پلیمر به خواص ذاتی ژئولیت و پلیمر بستگی دارد [۲۲]. گرچه در این نحوهٔ ساخت، نقص‌های ایجادشده به دلیل تماس ضعیف در سطح مشترک غربال مولکولی/پلیمر وجود دارد [۲۳]. ساخت موفق این غشاها بسته به انتخاب پایهٔ پلیمری و ژئولیت غیرآلی و محدود کردن نقص‌های سطح مشترک است [۲۴].

۲-۲- غشاهای هیبریدی

غشاهای هیبریدی مفهوم مشابه غشاهای پایهٔ مختلط هستند که یک مادهٔ نگهدارندهٔ غیرآلی متخلخل با روش‌های شیمیایی اصلاح سطح می‌شود. بهتر است غشاهای هیبریدی به صورت غشاهای غیرآلی اصلاح سطح شده گفته شوند تا با غشاهای پایهٔ مختلط اشتباه نشوند. غشاهای هیبریدی یا به روش اصلاح ساختار حفرات غشاهای غیرآلی با پلیمرها (غشاهای کامپوزیتی-سرامیکی اصلاح شده به وسیله اسیدهای آلکیلفسفونیک) یا به وسیلهٔ پخش کردن مواد غیرآلی در پلیمرها (غشاهای پایهٔ مختلط، غشاهای هیبریدی سیلیکا-پلی ایمید) ایجاد می‌شوند. این غشاها برخی از خصوصیات مشترک غشاهای سرامیکی و پلیمری را دارند؛ به طوری که مقاومت مکانیکی، شیمیایی و حرارتی این غشاها بالاست و از انعطاف‌پذیری قابل قبولی در فرایندهای شکل‌دهی برخوردارند. همچنین غشاهای هیبریدی نفوذپذیری بیشتری نسبت به غشاهای پلی‌ایمیدی

ساخت غشا (مراحل غوطه‌وری، خشک کردن یا تکلیس) یا طی استفاده از غشا (آب‌بندی یا سیکل‌های حرارتی غشایی) ایجاد شده و انتخابگری غشایی را کاهش دهند. همچنین روش‌هایی برای ساخت، اصلاح حفرات غشایی، کنترل و همگنی حفرات بررسی شده است [۱۶]. برینکر^۱ و همکاران [۱۷] و رامن^۲ و برینکر [۱۸] برای اصلاح غشاهای سیلیکایی ساخته شده از تترا اتیل ارتو سیلیکات^۳ از متیل تری اتوکسی سیلان^۴ استفاده کرده و نتایج خوبی از عبوردهی‌های بالای دی‌اکسیدکربن و انتخابگری‌های بالای دی‌اکسیدکربن به متان گزارش کرده‌اند. در کار تحقیقاتی انجام گرفته دیگر توسط سای^۵ و همکاران، لایه رویی سیلیکایی با ساختارهای نانومتری روی نگهدارنده متخلخل از جنس آلفا آلومینا که سطح آن با لایه‌های میانی از جنس گاما آلومینا آماده شده است، به روش غوطه‌ورسازی پوشش داده شده و نتایج مطلوبی در جداسازی دی‌اکسیدکربن از مخلوط گازی دی‌اکسیدکربن به متان به دست آمد [۱۵].

۳- غشاهای آلی/غیرآلی

در حالت کلی، استفاده از دو ماده با شار و انتخابگری متفاوت امکان طراحی بهتری برای یک غشای جداساز دی‌اکسیدکربن فراهم می‌کند. افزودن مواد غیرآلی به پایه پلیمری، علاوه بر به دست آوردن خواص فیزیکی، حرارتی و مکانیکی مطلوب، روشی برای تثبیت تغییرات انتخاب‌پذیری ایده‌آل^۶ غشای پلیمری با تغییرات دمایی است [۱۹].

۳-۱- غشاهای پایهٔ مختلط^۷

غشاهای پایهٔ مختلط در جهت افزایش و بهبود خواص غشاهای پلیمری‌اند. میکرو ساختارها شامل مواد غیرآلی به شکل ذرات میکرو یا نانو (فاز گسسته) جا داده شده در پایهٔ پلیمری (فاز پیوسته) هستند. این غشاها خواص بسیار جالبی دارند، ولی هزینه، مشکل بودن تولید در مقیاس تجاری و شکننده بودن آن‌ها به عنوان چالش‌هایی در این زمینه باقی مانده است. کروس^۸ و همکاران برخی معیارها را برای انتخاب

1. Brinker

2. Raman

3. Tetraethyl orthosilicate

4. Methyltriethoxysilane

5. Tsai

6. Permselectivity

7. Mixed-matrix

8. Koros

بایستی خصوصیاتمانند عبوردهی بالای دی‌اکسیدکربن، انتخابگری بالای دی‌اکسیدکربن نسبت به متان، نیتروژن و دیگر گازها، مقاومت حرارتی و شیمیایی، مقاومت تغییرات پلاستیکی (ذوب و تغییر ساختارها)، مقاومت و طول عمر، هزینه‌های مناسب و توانایی تولید ارزان را در مدول‌های مختلف غشایی داشته باشد [۶]. شکل‌های (۱ و ۲) عملکرد چندین غشای مختلف را برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از مخلوط‌های گازی ارائه می‌دهد.

مطالعات انجام گرفته طی سال‌های اخیر نشان می‌دهد غشاهای کامپوزیتی، که لایه رویی آن‌ها از جنس سیلیکا ساخته می‌شوند، از کارایی بالاتری در جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گازی برخوردار هستند. در حالت کلی غشای سیلیکایی نانو ساختار، در مقایسه با دیگر غشاهای شار عبوری بالایی دارد؛ به دلیل لایه نازک غشایی (در حدود ۳۰ نانومتر) و انتخاب‌پذیری بالا (به علت جنس لایه رویی) در جداسازی گازی. با توجه به منحنی ارزیابی شکل‌های (۱ و ۲)، به طور کلی مشاهده می‌شود که غشاهای سیلیکایی در مقایسه با دیگر غشاهای، برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن و متان، در محدوده عملکرد قابل قبولی قرار دارند. با مقایسه غشاهای سیلیکایی در شکل (۱) نیز می‌توان به این نتیجه رسید که مقادیر گزارش شده برای عبوردهی غشاهای سیلیکایی ساخته شده به روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار، در مقایسه با روش سل-ژل، بسیار پایین‌تر است. در نتیجه، به دلیل عبوردهی‌های پایین و پرهزینه بودن تجهیزات روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار، روش سل-ژل برای ساخت غشاهای سیلیکایی ارجحیت خواهد داشت. در شکل (۲) نیز غشاهای ساخته شده به روش سل-ژل نتایج بسیار خوبی به نسبت دیگر غشاهای از خود نشان داده‌اند که مؤید نتایج حاصل از شکل (۱) است.

نتیجه‌گیری

طی سال‌های اخیر، تمایل محققان به استفاده از فرایندهای غشایی، جهت جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گازی،

از خود نشان می‌دهند. از جمله غشاهای هیبریدی مطالعه شده می‌توان به غشاهای شامل پلی‌اتر-سیلیکا، تری کلروسیلان گاما آلومینا، ارگانو سیلان-ویکوریگلس^۱، تترا پروپیل آمونیوم-سیلیکا، تیتانیا-تری متوکسی سیلان، گاما آلومینا-تری متوکسی سیلان، هگزاگونال مزو متخلخل سیلیکا-آمینو پروپیل هیدروکسی سیلان اشاره کرد [۲۴].

غشاهای تسهیل‌یافته مایع

در بعضی موارد که لایه‌هایی از مایع روی نگهدارنده‌های متخلخل قرار می‌گیرند غشاهای انحلال-نفوذی را تشکیل می‌دهند که می‌توانند برای جداسازی گازها از جمله دی‌اکسیدکربن مورد استفاده باشند. ذراتی از مایع که توسط نیروهای موئینگی در بین حفره‌ها قرار گرفته‌اند، به‌طور طبیعی لایه‌های بدون شیار تشکیل می‌دهند. به دلیل این نیروهای موئینگی، محدودیت شدیدی در اختلاف فشار مجاز مورد استفاده در دو طرف غشا به وجود می‌آید. تحقیقات کمی در زمینه جداسازی گازی با غشای مایع انجام شده است [۲۵].

همان‌طور که اشاره شد، در غشای مایع، به کمک یک لایه مایع، مانعی جهت تسهیل یا ممانعت از عبور یک یا چند جزء از اجزای مخلوط فراهم می‌شود. با توجه به خصوصیت اکثر غشاهای جامد که در آن انتخابگری و نفوذپذیری غشا در جهت مخالف عمل می‌کند، استفاده از روش غشای مایع می‌تواند ایده مناسبی برای عملکرد هم جهت این دو پارامتر فراهم آورد [۲۶].

بررسی عملکرد غشاهای متداول

دو معیار مهم که عملکرد غشاهای را نشان می‌دهد عبوردهی و انتخابگری غشاست که به ترتیب مشخص‌کننده نرخ گاز عبوری از غشا و برتری غشا برای عبور دادن گازی در مقایسه با گاز دیگر است. برای اکثر غشاهای، ارزیابی^۲ بین انتخابگری و عبوردهی وجود دارد. عبوردهی‌های بالای غشایی منجر به پایین بودن انتخابگری می‌شود (و بالعکس). برای این که غشایی در فرایند جداسازی دی‌اکسیدکربن مفید واقع شود،

1. Vycor glass

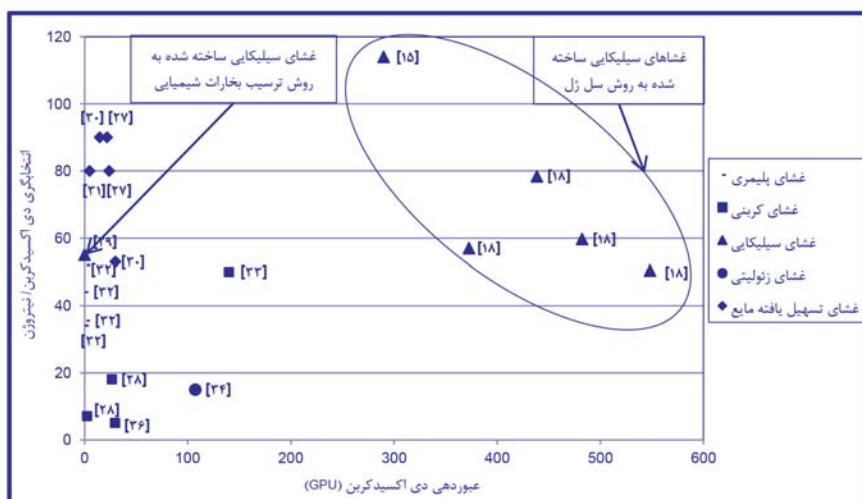
2. Trade-off

تمامی غشاهای متداول، به واسطه نمودار ارزیابی، غشاهای سیلیکایی ساخته شده به روش سل-ژل بهترین عملکرد را در زمینه جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گاز نشان می‌دهند؛ بنابراین، امید است در آینده به صورت گسترده در صنایع جداسازی مختلف مورد استفاده قرار گیرند.

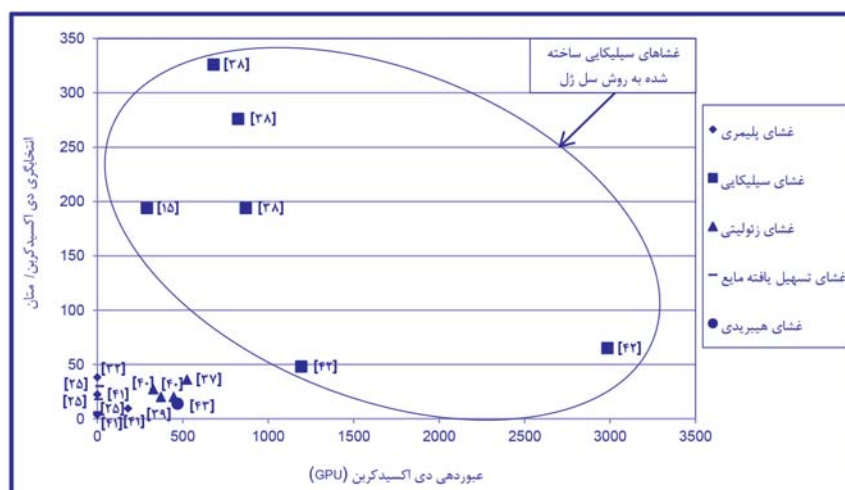
تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌کنند.

افزایش چشمگیری داشته است. در تحقیق حاضر، غشاهای متداول مانند غشاهای پلیمری، کربنی، ژئولیتی، سیلیکایی، پایه مختلط، هیبریدی و تسهیل یافته مایع در زمینه جداسازی داکسیدکربن از جریان‌های گازی مورد بررسی قرار گرفتند. طبق بررسی‌های انجام شده در بین غشاهای پلیمری، غشاهای پلی ایمیدی؛ در بین غشاهای کربنی، غشاهای PBI/Torlon؛ در بین غشاهای ژئولیتی، غشاهای ZSM-۵ و SAPO-۳۴؛ در بین غشاهای هیبریدی، غشاهای سیلیکا-پلی ایمید و در بین غشاهای تسهیل یافته مایع، غشاهای PDMAMA عملکرد مناسبی از خود نشان داده‌اند. در حالت کلی، با مقایسه بین



شکل ۱: نمودار ارزیابی غشاهای مختلف در جداسازی مخلوط گازی دی‌اکسیدکربن و نیتروژن



شکل ۲: نمودار ارزیابی غشاهای مختلف در جداسازی مخلوط گازی دی‌اکسیدکربن و متان

منابع

1. Olajire, A. A., CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review, *Energy*, Vol.35, No.6, 2010, pp. 2610-2628.
2. Stewart, C. and Hessami, M. A., A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach, *Energy Conversion and Management*, Vol. 46, No.3, 2005, pp. 403-420.
3. Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., and Drioli, E., Membrane technologies for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, Vol. 359, No.1–2, 2010, pp. 115-125.
4. Hart, A. and Gnanendran, N., Cryogenic CO₂ capture in natural gas, *Energy Procedia*, Vol.1, No.1, 2009, pp. 697-706.
5. Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E., and Wright, I., Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, *Journal of Environmental Sciences*, Vol.20, No.1, 2008, pp. 14-27.
6. Powell, C. E. and Qiao, G. G., Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, *Journal of Membrane Science*, Vol.279, No.1-2, 2006, pp. 1-49.
7. Baker, R. W., Wala, K. A., Jacobs, M. L., and Gottschlich, D. E., Recover Feed Stock and Product from Reactor Vent Streams, *Chemical Engineering Progress*, Vol.96, No.12, 2000, pp. 51-57.
8. Baker, R. W., *Membrane technology and applications*, Second Ed., New York: John Wiley Publication, 2004.
9. Ismail, A. F. and David, L. I. B., A review on the latest development of carbon membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, Vol.193, No.1, 2001, pp. 1-18.
10. Knowles, G. P., Graham, J. V., Delaney, S. W., and Chaffee, A. L., Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents, *Fuel Processing Technology*, Vol.86, No.14–15, 2005, pp. 1435-1448.
11. Basile, A. and Gallucci, F., *Membranes for membrane reactors*, First Ed.: John Wiley Publication, 2011.
12. Saufi, S. M. and Ismail, A. F., Fabrication of carbon membranes for gas separation—a review, *Carbon*, Vol.42, No.2, 2004, pp. 241-259.
13. Riahi, K., Rubin, E. S., and Schratzenholzer, L., Prospects for carbon capture and sequestration technologies assuming their technological learning, *Energy*, Vol.29, No.9–10, 2004, pp. 1309-1318.
14. Sebastián, V., Kumakiri, I., Bredesen, R., and Menéndez, M., Zeolite membrane for CO₂ removal: Operating at high pressure, *Journal of Membrane Science*, Vol.292, No.1–2, 2007, pp. 92-97.
15. Tsai, C.-Y., Tam, S.-Y., Lu, Y., and Brinker, C. J., Dual-layer asymmetric microporous silica membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol.169, No.2, 2000, pp. 255-268.
16. Roh, H. S., Chang, J. S., Park, S. E., Synthesis of mesoporous silica in acidic condition by solvent evaporation method, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol.16, No.3, 1999, pp. 331-337.
17. Brinker, C. J., Sehgal, R., Hietala, S. L., Deshpande, R., Smith, D. M., Loy, D., and Ashley, C. S., Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials, *Journal of Membrane Science*, Vol.94, No.1, 1994, pp. 85-102.
18. Xomeritakis, G., Naik, S., Braunbarth, C. M., Cornelius, C. J., Pardey, R., and Brinker, C. J., Organic-templated silica membranes: I. Gas and vapor transport properties, *Journal of Membrane Science*, Vol.215, No.1–2, 2003, pp. 225-233.
19. Hu, Q., Marand, E., Dhingra, S., Fritsch, D., Wen, J., and Wilkes, G., Poly(amide-imide)/TiO₂ nano-composite gas separation membranes: Fabrication and characterization, *Journal of Membrane Science*,

- Vol.135, No.1, 1997, pp. 65-79.
20. Zimmerman, C. M., Singh, A., and Koros, W. J., Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, Vol.137, No.1-2, 1997, pp. 145-154.
 21. Nomura, M., Yamaguchi, T., and Nakao, S. I., Silicalite membranes modified by counterdiffusion CVD technique, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.36, 1997, pp. 4217-4223.
 22. Tantekin-Ersolmaz, Ş. B., Atalay-Oral, Ç., Tatlier, M., Erdem-Şenatalar, A., Schoeman, B., and Sterte, J., Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol.175, No.2, 2000, pp. 285-288.
 23. Vu, D. Q., Koros, W. J., and Miller, S. J., Effect of condensable impurity in CO₂/CH₂ gas feeds on performance of mixed matrix membranes using carbon molecular sieves, *Journal of Membrane Science*, Vol.221, No.1-2, 2003, pp. 233-239.
 24. Anson, M., Marchese, J., Garis, E., Ochoa, N., and Pagliero, C., ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Membrane Science*, Vol.243, No.1-2, 2004, pp. 19-28.
 25. Iarikov, D. D., Hacarlioglu, P., and Oyama, S. T., Supported room temperature ionic liquid membranes for CO₂/CH₄ separation, *Chemical Engineering Journal*, Vol.166, No.1, 2011, pp. 401-406.
 26. Oyama, S. T. and Stagg, S. M., *Inorganic, Polymeric and Composite Membranes*, Membrane science and technology series: Elsevier, 2011.
 27. Cai, Y., Wang, Z., Yi, C., Bai, Y., Wang, J., and Wang, S., Gas transport property of polyallylamine-poly(vinyl alcohol)/polysulfone composite membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol.310, No.1-2, 2008, pp. 184-196.
 28. Centeno, T. A. and Fuertes, A. B., Carbon molecular sieve gas separation membranes based on poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride), *Carbon*, Vol.38, No.7, 2000, pp. 1067-1073.
 29. Cuffe, L., Don MacElroy, J. M., Tacke, M., Kozachok, M., and Mooney, D. A., The development of nanoporous membranes for separation of carbon dioxide at high temperatures, *Journal of Membrane Science*, Vol.272, No.1-2, 2006, pp. 6-10.
 30. Du, R., Feng, X., and Chakma, A., Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone composite membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, Vol.279, No.1-2, 2006, pp. 76-85.
 31. Matsuyama, H., Teramoto, M., and Sakakura, H., Selective permeation of CO₂ through poly 2-(N,N-dimethyl)aminoethyl methacrylate membrane prepared by plasma-graft polymerization technique, *Journal of Membrane Science*, Vol.114, No.2, 1996, pp. 193-200.
 32. Saimani, S., Dal-Cin, M. M., Kumar, A., and Kingston, D. M., Separation performance of asymmetric membranes based on PEGDa/PEI semi-interpenetrating polymer network in pure and binary gas mixtures of CO₂, N₂ and CH₄, *Journal of Membrane Science*, Vol.362, No.1-2, 2010, pp. 353-359.
 33. Sakamoto, Y., Nagata, K., Yogo, K., and Yamada, K., Preparation and CO₂ separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.101, No.1-2, 2007, pp. 303-311.
 34. Shin, D. W., Hyun, S. H., Cho, C. H., and Han, M. H., Synthesis and CO₂/N₂ gas permeation characteristics of ZSM-5 zeolite membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol.85, No.3, 2005, pp. 313-323.
 35. Xomeritakis, G., Tsai, C. Y., Jiang, Y. B., and Brinker, C. J., Tubular ceramic-supported sol-gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration, *Journal of Membrane Science*, Vol.341, No.1-2, 2009, pp. 30-36.
 36. Yamaguchi, T., Niitsuma, T., Nair, B. N., and Nakagawa, K., Lithium silicate based membranes for

- high temperature CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, Vol.294, No.1–2, 2007, pp. 16-21.
37. Chew, T. L., Ahmad, A. L., and Bhatia, S., Ba-SAPO-34 membrane synthesized from microwave heating and its performance for CO₂/CH₄ gas separation, *Chemical Engineering Journal*, Vol.171, No.3, 2011, pp. 1053-1059.
 38. De Vos, R. M. and Verweij, H., Improved performance of silica membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, Vol.143, No.1–2, 1998, pp. 37-51.
 39. Kusakabe, K., Takahiro Kuroda, T., Murata, A., and Morooka, S., Formation of a Y-Type Zeolite Membrane on a Porous α -Alumina Tube for Gas Separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.36, No.3, 1997, pp. 649-655.
 40. Li, S., Alvarado, G., Noble, R. D., and Falconer, J. L., Effects of impurities on CO₂/CH₄ separations through SAPO-34 membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol.251, No.1–2, 2005, pp. 59-66.
 41. Scholes, C. A., Kentish, S. E., and Stevens, G. W., Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications, *Recent Patents on Chemical Engineering*, Vol.1, 2008, pp. 52-66.
 42. Uhlhorn, R. J. R., Keizer, K., and Burggraaf, A. J., Gas transport and separation with ceramic membranes. Part II. Synthesis and separation properties of microporous membranes, *Journal of Membrane Science*, Vol.66, No.2–3, 1992, pp. 271-287.
 43. Zhong, S.-H., Li, C.-F., and Xiao, X.-F., Preparation and characterization of polyimide–silica hybrid membranes on kieselguhr–mullite supports, *Journal of Membrane Science*, Vol.199, No.1–2, 2002, pp. 53-58.