

تهیه و مشخصه‌یابی غشای مرکب پلی دی متیل سیلوکسان PDMS بر پایه چارچوب فلز-آلی UiO-66 به منظور استفاده در فرآیند گوگردزدایی از بنزین به‌روش تراوش تبخیری

حمید حیدری پبدنی^۱، زهرا مرادی^۲ و سید عباس موسوی^{۱*}

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۱۴

چکیده

در این پژوهش، از روش غشایی تراوش تبخیری برای گوگردزدایی از بنزین استفاده شده است. از تیوفن به‌عنوان معرف گوگرد و از نرمال هپتان به‌عنوان معرف ترکیبات هیدروکربنی در بنزین استفاده شد. غشاهای کامپوزیتی زمینه مرکب با لایه فعال پلی دی متیل سیلوکسان حاوی نانوذرات چارچوب فلز-آلی UiO-66 بر پایه غشای متخلخل پلی ونیلیدن فلوراید ساخته شد. از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف فروسرخ تبدیل فوریه، و پراش پرتوی ایکس برای مشخصه‌یابی نانوذرات و غشاهای سنتز شده استفاده شد. اثر افزودن نانوذرات بر روی عملکرد غشاها در فرآیند تراوش تبخیری بررسی گردید. عملکرد بهینه برای غشاها حالتی است که درصد وزنی UiO-66 نسبت به پلی دی متیل سیلوکسان ۸٪ باشد که در این حالت شار $10.73 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ و فاکتور تغلیظ $3/96$ می‌باشد که در مقایسه با حالت غشای پلی دی متیل سیلوکسان خام، شار 90% و فاکتور تغلیظ 27% افزایش یافته است.

کلمات کلیدی: گوگردزدایی تراوش تبخیری، غشای زمینه مرکب، چارچوب فلز-آلی، غشای پلی دی متیل سیلوکسان، نانوذره UiO-66

مقدمه

ساختن ترکیبات گوگرددار موجود در بنزین و گازوئیل منبع اصلی اکسیدهای گوگرد (SO_x) در جو است، که منجر به مشکلات زیست‌محیطی جدی مانند باران‌های اسیدی در اکثر نقاط کره زمین می‌شود [۱].

ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام از مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده محیط‌زیست در جهان می‌باشند.

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2020.4126.2872)
musavi@sharif.ir

تحقیقات گزارش شده، از غشاهای زمینه مرکب^۲ استفاده شده است که نسبت به غشاهای پلیمری ساده بازده جداسازی بالاتری دارند. غشای زمینه مرکب غشای ترکیبی است که از اضافه کردن مواد پرکننده با اندازه‌هایی در حد میکرو و یا نانو (فاز پراکنده) درون زمینه پلیمری (فاز پیوسته) ساخته می‌شود [۹]. پرکننده‌های معدنی (AgY [۱۰]، [۱۱] CuY، [۵] Ag₂O، [۱۲] Ni²⁺Y، [۱۳] TiO₂)، آلی (نانو صفحات گرافنی [۱۴] GNS، نانولوله‌های کربنی [۱۵] CNT) یا هیبریدهای آلی-معدنی (چارچوب‌های فلز-آلی [۱۶] CuBTC، [۱۷] ZIF-8، [۱۸] MIL-101، [۱۹] UiO-66-NH₂) از جمله ذرات پرکننده‌ای هستند که تاکنون برای بهبود غشا در فرآیند گوگردزدایی غشایی استفاده شده‌اند.

در صورتی که بین پلیمر و پرکننده معدنی سازگاری مناسبی وجود نداشته باشد، در سطح مشترک پلیمر-پرکننده فضاهای خالی ایجاد می‌شود. این حجم‌های خالی غیرگزینش‌پذیر بوده و بنابراین حضور آنها باعث کاهش گزینش‌پذیری غشاء می‌شود. لذا، ساخت موفقیت‌آمیز غشاهای زمینه مرکب وابسته به عوامل زیادی از جمله انتخاب دقیق زمینه پلیمری، پرکننده معدنی و همچنین، کاهش عیوب سطحی در مرز بین دو فاز است [۱۶]. چارچوب‌های فلز-آلی^۳ یکی از جدیدترین مواد متخلخل هستند که به دلیل سازگاری شیمیایی بیشتری که با ترکیبات آلی دارند، نسبت به مواد جامد متخلخل کلاسیک اهمیت زیادی دارند. چارچوب‌های فلز-آلی از متصل شدن مراکز فلزی توسط لیگندهای آلی به یکدیگر تشکیل شده‌اند. وجود این لیگاند آلی باعث می‌شود که برهمکنش بین پلیمر و این ترکیبات افزایش یافته و در نتیجه فضاهای خالی غیرگزینش‌پذیر کمی در سطح مشترک پلیمر-پرکننده ایجاد شود [۲۰].

به همین منظور جهت کاهش انتشار این گازهای آلوده در محیط زیست، قوانین زیست محیطی نسبت به کیفیت سوخت‌های حمل و نقل در سراسر جهان وضع شده است. به‌عنوان مثال اتحادیه اروپا از سال ۲۰۰۹ حد مجاز گوگرد در بنزین را ۱۰ ppm اعلام کرده است [۲]. بر همین اساس، روش‌های متفاوتی برای گوگردزدایی از سوخت‌ها از جمله گوگردزدایی هیدروژنی، اکسایشی، جذبی، و گوگردزدایی غشایی استفاده شده است، اما به دلیل اهمیت موضوع، تحقیقات برای رسیدن به روشی مفیدتر و سودمندتر همچنان ادامه دارد [۳]. متداولترین فرآیند صنعتی به‌کار گرفته شده برای حذف گوگرد، فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی است [۴]. اما این فرآیند در دما و فشار زیاد گاز هیدروژن انجام می‌گردد. همچنین این فرآیند به دلیل اشباع کردن اولفین‌ها و آروماتیک‌ها باعث کاهش شدید عدد اکتان بنزین می‌شود. بنابراین توسعه روش‌های جدید برای گوگردزدایی از بنزین یکی از موضوعات مهم تحقیقاتی در صنایع سوخت و پالایشگاهی است [۵]. از زمانی که شرکت گریس داویسون فرآیند غشایی S-Brane را گزارش کرد [۶]، به دلیل مزایای خاص مانند سازگاری با محیط‌زیست، عملیات ساده، افزایش مقیاس آسان و کاهش بسیار کم عدد اکتان، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷]. تحقیقات زیادی بر روی کاربرد فناوری تراوش تبخیری در گوگردزدایی از بنزین انجام گرفته است [۸]. تاکنون غشاهای مختلفی برای گوگردزدایی از بنزین استفاده شده است. جنس ماده غشاهای استفاده شده برای گوگردزدایی از بنزین عمدتاً از جنس پلیمرهای آب‌گریز از جمله پلی دی متیل سیلوکسان^۱، پلی اورتان، پلی ایمید، و پلی استایرین-کو-بوتادین می‌باشد. مهم‌ترین عیب ذاتی این پلیمرها تورم زیاد آنها به‌خصوص در غلظت‌های بالای گوگرد است که با گذشت زمان باعث کاهش بازده جداسازی و در نهایت، تخریب سریع غشا می‌شود [۸]. به‌منظور بهبود خواص غشاها در بسیاری از

1. PolyDiMethyl Siloxane (PDMS)
2. Mix-Matrix Membrane (MMMs)
3. Metal-Organic Framework (MOF)

فلوراید PVDF بدیل اینکده سطح آبریزتری نسبت به دیگر غشاهای ترافیلتراسیون مانند پلی سولفون و پلی اکریلونیترل دارد، لذا چسبندگی و سازگاری بهتری با لایه فوق آبریز PDMS دارد، و محکم‌تر بهم می‌چسبند [۱۸]. در مرحله بعد، غشاها مشخصه‌یابی شده و همچنین، در یک سیستم تراوش تبخیری تحت آزمایش قرار داده می‌شوند و عملکرد تراوش تبخیری آن اندازه‌گیری شد.

روش کار

مواد و تجهیزات

تمامی مواد شیمیایی مورد نیاز برای سنتز چارچوب‌های فلز-آلی شامل دی‌متیل فرمامید، ترفتالیک اسید، کلروفرم، و زیرکونیوم کلرید از شرکت‌های مرک^۱ و سیگما-آلدریج^۲ خریداری شده و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مجددی مورد استفاده قرار گرفتند. برای ساخت غشای زیرلایه متخلخل از پلی استر بافته نشده به‌عنوان لایه نگهدارنده، حلال دی‌متیل فرمامید صنعتی (۹۸٪)، پلیمر پلی و نیلیدن فلوراید ساخت شرکت باسف^۳، و پلی و نیل پیرولیدون به‌عنوان عامل حفره‌زا ساخت شرکت مرک استفاده شده است. برای ساخت لایه فعال از الاستومر پلی دی‌متیل سیلوکسان با نام تجاری سیلگارد-۱۸۴^۴ ساخت شرکت داوکرینگ^۵ استفاده شده است. سیلگارد-۱۸۴ دارای دو جزء سیگارد-A- به‌عنوان الیگومر و سیلگارد-B- به‌عنوان عامل شبکه‌ای کننده می‌باشد که به نسبت ۱:۱۰ با هم مخلوط می‌شوند.

سنتز نانوذرات UiO-66

UiO-66 طبق دستورکار بیان شده توسط ابید و همکاران با کمی تغییرات جزئی سنتز شده است [۲۶].

تاکنون چارچوب‌های فلز-آلی زیادی از جمله CuBTC [۱۶]، MIL-101 [۱۸]، ZIF-8 [۲۱]، MOF-5 [۲۲]، UiO-66 [۲۳]، و UiO-66-NH₂ [۲۴] برای ساخت غشاها در فرآیندهای مختلف غشایی تراوش تبخیری، نانوفیلتراسیون، و جداسازی گاز استفاده شده است. نتایج پژوهش‌ها نشان داده است که در غشاهای کامپوزیتی حاوی چارچوب‌های فلز-آلی سازگاری خوبی بین پلیمر و پرکننده برقرار است و در اغلب موارد تراوش‌پذیری و گزینش‌پذیری در این غشاها به‌صورت هم‌زمان افزایش می‌یابد [۱۶]. از بین چارچوب‌های فلز-آلی، UiO-66 یک انتخاب مناسب برای ساخت غشاهای مرکب است. دلیل آن را می‌توان کوچک بودن اندازه حفرات این ترکیب نسبت به دیگر ذرات دانست، چرا که هر چقدر اندازه ذرات پرکننده کوچک‌تر باشد، امکان تشکیل حفرات غیرگزینشی در سطح مشترک پلیمر-پرکننده کم می‌شود. علاوه بر این، UiO-66 سطح ویژه بسیار بالایی دارد، که منجر به افزایش مسیر عبور اجزاء و در نتیجه، افزایش شار غشا می‌شود [۲۵].

فیچاو و همکاران غشای لوله‌ای سرامیکی از جنس نانوذرات UiO-66-NH₂ را که به‌صورت یک لایه جاذب گزینش‌پذیر بر روی زیرلایه زیرکونیوم اکسید (ZrO₂) تشکیل شده است سنتز کردند، و سپس عملکرد این غشا را در فرآیند گوگردزایی غشایی بررسی کردند. با توجه به نتایج بسیار خوب در پژوهش فیچاو، در این پژوهش نیز نانوذرات UiO-66 با سطح ویژه بسیار بالا سنتز شده و به‌عنوان پرکننده استفاده گردید، با این تفاوت که به‌جای غشای سرامیکی لوله‌ای، در این‌جا از غشای تخت پلیمری PDMS استفاده شده است [۱۸]. ابتدا نانوذرات UiO-66 سنتز شده و مشخصه‌یابی می‌گردد. سپس این ذرات به‌عنوان پرکننده در ماتریس پلیمر دی‌متیل سیلوکسان اضافه شده و بعد یک لایه نازک از آن بر روی یک غشای ترافیلتراسیون پلی و نیلیدن فلوراید تشکیل داده می‌شود. پلی و نیلیدن

1. Merck
2. SigmaAldrich
3. BASF
4. Sylgard-184
5. Dow Corning

گیرد، ظرف محلول در یک مکان ثابت به مدت ۱۲ h قرار داده می‌شود تا کاملاً حباب‌زدایی شود. سپس محلول پلیمری توسط فیلم کش با ضخامت $200 \mu\text{m}$ روی پلی استر بافته نشده‌ای که روی شیشه‌ای صاف و یکنواخت چسبانده شده، کشیده شد. فیلم کشیده شده بلافاصله در حمام انعقاد غوطه‌ور می‌شود. از آب خالص به‌عنوان ضد حلال استفاده شد. دمای حمام آب دمای محیط است. برای خروج کامل حلال، فیلم تشکیل شده در ظرفی پر از آب به مدت ۲۴ h با دمای محیط قرار داده شد. غشاهای نهایی در یک ظرف آب نگهداری شدند و به منظور جلوگیری از تشکیل جلبک روی سطح غشاها، هر روز آب ظرف تعویض شد.

ساخت غشای ماتریسی آمیخته

ابتدا مقدار مشخصی نانوذره (براساس درصد وزنی‌های مختلف نسبت به وزن PDMS) به ظرف حاوی ۵ g هپتان اضافه شده و به مدت ۲۴ h روی همزن مغناطیسی قرار داده می‌شود تا پس از اینکه ذرات به صورت کامل درون حلال هپتان پخش شدند، پلیمر به محلول حاوی نانوذرات اضافه شود. سپس ۵ g پلیمر پلی دی متیل سیلوکسان و ۰/۵ g عامل شبکه‌کننده به حلال هپتان اضافه شد. برای کامل پخش شدن نانو ذرات درون محلول پلیمری، محلول‌ها به مدت ۲۴ h روی همزن مغناطیسی قرار داده می‌شود و هر ۶ h ۱ بار در حمام التراسونیک تحت امواج فراصوت به مدت ۱۵ min قرار می‌گیرند تا نانوذرات بخوبی در محلول پلیمری پخش شوند. حال که محلول پلیمری همگن حاصل شد، به مدت ۱ h در آن خلأ در دمای محیط قرار داده شده تا حباب‌های آن خارج شود. زیرلایه پلی ونیلیدن فلوراید نیز به مدت یک هفته در یک مکان عاری از رطوبت و گرد و غبار قرار داده می‌شود تا رطوبت آن خارج گردد و سپس به مدت یک شبانه روز در آن در دمای 40°C گذاشته می‌شود تا کاملاً خشک شود.

حدود $2/27 \text{ mmol}$ ($0/53 \text{ g}$) زیرکونیم کلرید به‌همراه $2/27 \text{ mmol}$ ($0/38 \text{ g}$) ترفتالیک اسید درون ۳۰ mL دی متیل فرمامید حل کرده و به مدت ۱ h همزده شد تا یک محلول کاملاً شفاف حاصل شود. محلول شفاف ایجاد شده درون اتوکلاو ریخته شد و در دمای 120°C به مدت ۲۴ h در حالت سکون گرما داده شد. پس از گذشت این مدت، رسوب تشکیل شده به وسیله سانتریفوژ جمع‌آوری شد و برای خارج کردن ترکیبات واکنش نداده از میان حفرات، چندین بار با حلال دی متیل فرمامید و سپس کلروفرم تحت تابش امواج فراصوت^۱ به مدت ۱۰ min شسته شد. سپس رسوب حاصل درون محلول کلروفرم پخش شد و به مدت ۵ روز همزده شد. در این مدت، رسوب حاصل شده روزانه دو بار با ۱۵ mL کلروفرم تحت امواج فراصوت به مدت ۱۰ min شسته شد. در نهایت نیز رسوب حاصل شده در دمای 100°C به مدت ۲۴ h در آن خلأ خشک شد. نمونه فعال شده همواره درون خشکانه (دسیکاتور) نگهداری شد تا از جذب رطوبت درون حفرات آن خودداری گردد.

ساخت غشای زیرلایه پلی ونیلیدن فلوراید

برای ساخت غشای زیرلایه از محلول پلیمری wt% ۱۵ پلی ونیلیدن فلوراید به‌همراه پلیمر پلی ونیل پیرولیدون به‌عنوان عامل حفره‌زا با wt% ۱، و حلال دی متیل فرمامید استفاده شد. برای ساخت محلول ابتدا پلی ونیلیدن فلوراید به مدت ۲ h تحت دمای 60°C در آن گذاشته شد تا رطوبت آن کاملاً خارج گردد. سپس ۸/۷۵ g پلی ونیلیدن فلوراید خشک شده به ۵۰ g حلال دی متیل فرمامید تحت همزن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm اضافه شد و در نهایت، پلی ونیل پیرولیدون به میزان wt% ۰/۶ به آن اضافه گردید. سپس، درب ظرف محلول با یک چسب پارافیلیم محکم بسته نگه داشته شد تا رطوبت به داخل ظرف نفوذ نکند. محلول به مدت ۱۲ h روی همزن قرار داده می‌شود تا پلیمرها کاملاً در حلال حل شوند. قبل از اینکه فرآیند ساخت غشا صورت

1. Ultrasonic

ایکس^۳ برای مشاهده ساختار کریستالی نانوذرات با استفاده از پراش‌سنج اشعه X در ۴۰ kV، ۴۰ mA، سرعت اسکن ۰/۰۲۶ s/°، و دامنه ۲ θ در بازه ۳-۵۰° استفاده شد. برای به‌دست آوردن سطح ویژه، حجم حفره و توزیع اندازه حفرات نانوذرات سنتز شده، از آنالیز BET با جذب و دفع گاز نیتروژن استفاده شد.

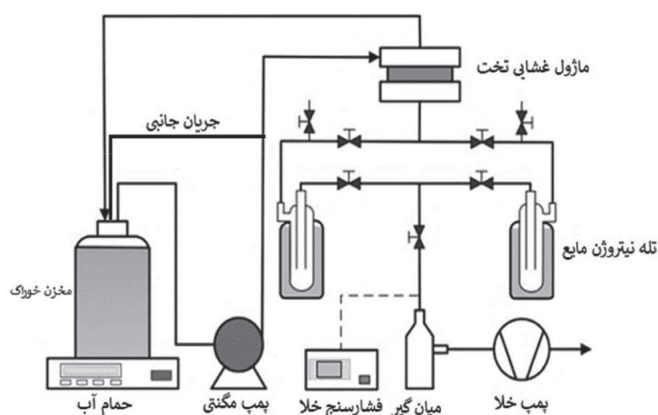
بررسی عملکرد جداسازی غشاها

برای انجام آزمایش‌های تراوش تبخیری سامانه آزمایشگاهی مطابق شکل ۱ تهیه گردید. جریان برگشتی (فاز ماندگار) به مخزن خوراک برگشت داده می‌شود و اجزاء تراوش کرده از غشا در تله‌های سرد نیتروژن مایع، میعان می‌شود. در سمت جریان پایین دست با یک پمپ خلأ فشار روی ۰/۱ mbar تنظیم شده است. برای انجام آزمایش‌ها از خوراک شامل هپتان و تیوفن با غلظت ۲۰۰۰ ppm استفاده شده است. برای تنظیم دمای خوراک از یک هیتر برقی استفاده شده است. جریان از ظرف خوراک وارد پمپ مغناطیسی شده و با دبی ۱ LPM از روی غشا عبور می‌کند. نمونه‌گیری از خوراک و جریان تراوش یافته بعد از ۳ h از شروع فرآیند که شرایط به تعادل رسید انجام شده است. عملکرد فرآیند جداسازی غشایی با دو مشخصه شار عبوری و میزان گزینش‌پذیری تعیین می‌شود.

سپس محلول با استفاده از یک فیلم‌کش با ضخامت ۳۰ μm بر روی زیرلایه پلی ونیلیدن فلوراید کاملاً خشک که به یک شیشه صاف و تمیز چسبانده شده است، کشیده می‌شود. غشاها به مدت ۱۲ h در دمای محیط قرار داده می‌شوند تا حلال آنها خارج شود. سپس غشاها به مدت ۸ h در آن خلأ در دمای ۱۰۰°C قرار داده می‌شوند تا فرآیند خارج شدن حلال باقی‌مانده و پخت شدن پلیمر کامل شود. پس از آن غشاها تا زمانی که آزمایش عملکرد آنها گرفته شود، در یک محیط عاری از رطوبت و غبار نگهداری می‌شوند. مقدار وزنی نانوذرات در محلول‌ها با درصد وزنی %wt ۰/۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱/۰، ۱/۲ و ۱/۴ نسبت به وزن پلی دی متیل سیلوکسان می‌باشد. برای راحتی کار، غشاها به صورت PDMS/UiO-66-(X) نشان داده می‌شوند که X درصد وزنی (%wt) نانوذره است.

مشخصه‌یابی نانوذرات و غشاهای سنتز شده

مورفولوژی نانوذرات و غشاهای سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ بررسی شد. به منظور تأیید ساختار شیمیایی نانوذرات و غشاهای سنتز شده از طیف مادون قرمز تبدیل فوریه^۲ با اعداد موج ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ و وضوح ۴ cm⁻¹ استفاده گردید. تجزیه و تحلیل آنالیز پراش اشعه



شکل ۱ مجموعه تراوش تبخیری ساخته شده در آزمایشگاه

1. SEM (TESCAN, MIRA3)
2. FTIR-100 (Perkin-Elmer)
3. XRD (X-pert Philips, PW 3040/60)

فلز کئوردینه شده‌اند در عدد موج‌های پایین‌تری ظاهر می‌شوند. پیک ظاهرشده در 1500 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} نشان‌دهنده طیف کششی نامتقارن گروه COO^- هستند. همچنین پیک ضعیف ایجادشده در 1400 cm^{-1} نشان‌دهنده طیف کششی متقارن گروه COO^- است [۲۸]. پیک‌های ضعیف ایجادشده در $2850-3050 \text{ cm}^{-1}$ می‌توانند ناشی از ارتعاشات پیوندهای C-H آلیفاتیک و یا آروماتیک موجود در حلال و یا واکنش دهنده‌هایی باشند که در داخل حفرات قرار گرفته‌اند و در مرحله فعال‌سازی از میان حفرات خارج نشده‌اند. پیک پهن ایجادشده در $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$ به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربوکسیل آزاد و همچنین، مولکول‌های آب جذب‌شده بر سطح نانوذرات است. طیف ایجادشده برای UiO-66 سنتز شده در این پژوهش دقیقاً مشابه طیف‌های موجود در مقالات گزارش شده قبلی است [۲۹]. طیف پراش پرتو ایکس مربوط به UiO-66 در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل قابل تشخیص است، در طیف XRD سه پیک شاخص در $2\theta = 7/4^\circ$ ، $8/6^\circ$ و $25/7^\circ$ ظاهر می‌شوند که با طیف‌های گزارش داده شده در مقالات قبلی کاملاً هم‌خوانی دارد [۲۸]. این مشاهده بیان می‌کند که چارچوب مد نظر به‌صورت کامل سنتز شده است و هیچ‌گونه ناخالصی در ساختار آن وجود ندارد.

شار عبوری بیان‌کننده سرعت نفوذ اجزای عبورکننده از غشا می‌باشد و به‌صورت مقدار جرم جریان عبور کرده از غشا (Q) بر سطح مؤثر غشا (A_m) در مدت زمان t تعریف می‌شود [۲۷].

$$J = Q / A_m t$$

گزینش‌پذیری میزان جداسازی به‌دست آمده از فرآیند را نشان می‌دهد که با فاکتور تغلیظ (β) اندازه‌گیری می‌گردد. فاکتور تغلیظ برای جزئی که هدف، جداسازی آن است، به‌صورت نسبت درصد وزنی آن جزء در محصول (w_p) به درصد وزنی آن در خوراک (w_f) تعریف می‌شود [۲۷]:

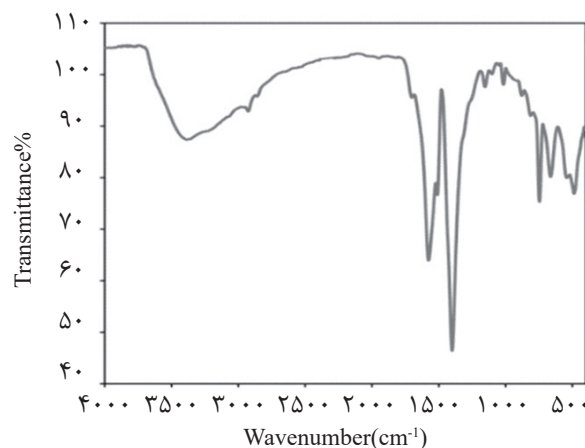
$$\beta = \frac{w_p}{w_f}$$

برای تعیین غلظت تیوفن در خوراک و در محصول جمع‌آوری شده در جریان پایین دست، از دستگاه کروماتوگرافی طیف سنج جرمی^۱ استفاده شده است.

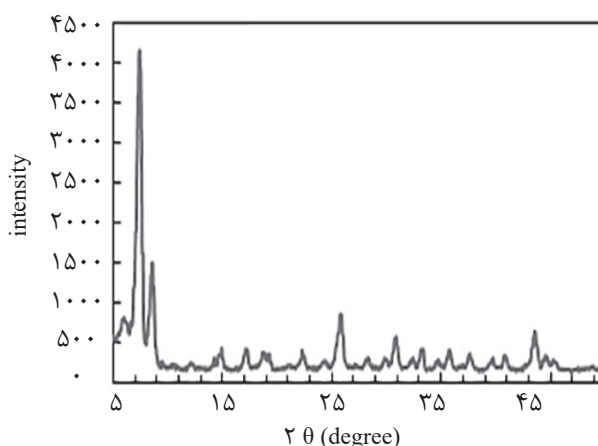
نتایج و بحث

مشخصه‌یابی نانوذرات UiO-66 سنتز شده

در شکل ۲ طیف مادون‌قرمز UiO-66 نشان داده شده است. پیک‌های ظاهرشده در ناحیه $1400-1700 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده گروه‌های COO^- هستند. از آنجا که برخی از این گروه‌ها انتهایی می‌باشند و به فلز کئوردینه نشده‌اند در عدد موج‌های بالاتری دیده می‌شوند و آنهایی که در داخل MOF هستند و با



شکل ۲ طیف فرسرخ مربوط به UiO-66 سنتز شده



شکل ۳ طیف پراش پرتو ایکس مربوط به UiO-66 سنتز شده

شده است. در شکل ۶ تصاویر SEM از سطح مقطع غشاها نشان داده شده است.

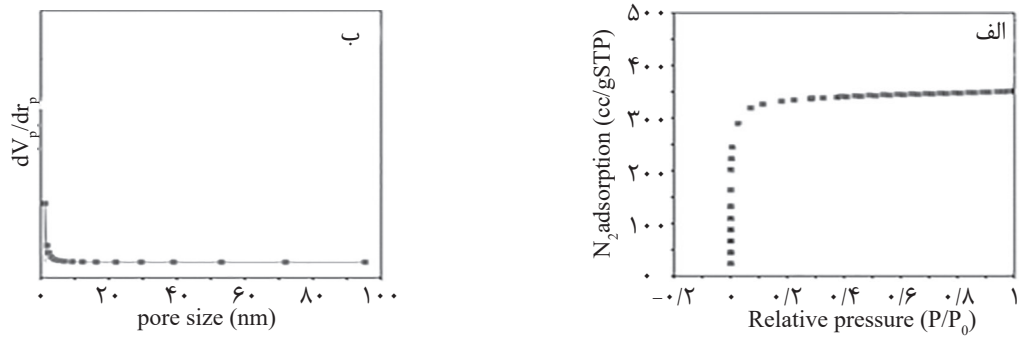
همان‌طور که در تصاویر مشخص است لایه پلی دی متیل سیلوکسان به صورت کاملاً صاف و بدون نقص با ضخامت ۲۰ میکرون بر روی زیرلایه تشکیل شده است. با افزایش غلظت نانوذرات در غشا مطابق تصویر (الف) پدیده تجمع و کلوخه‌ای شدن نانوذرات اتفاق می‌افتد. اما در حالتی که درصد نانوذرات ۸ wt است مطابق تصویر (ب) پخش شدن مناسب نانوذرات در لایه بالایی مشخص است. در شکل ۷ طیف مادون قرمز برای غشاهای PDMS/(8%)^۰ PDMS و UiO-66 (12%)

PDMS/UiO-66 نشان داده شده است. براساس آنچه در مراجع ذکر شده است [۳۱]، پیک‌های ظاهر شده در ۷۸۶، ۸۶۲، ۱۰۰۷، ۱۱۸۶، و 2960 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی در Si-C، Si-O، Si-O-Si و C-H می‌باشند. همچنین، پیک‌های ظاهر شده در 1255 cm^{-1} و 1408 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات گروه متیل متقارن CH₃- متصل به Si و ارتعاشات گروه متیل نامتقارن CH₃- متصل به Si می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است، طیف فروسرخ مربوط به غشای پلی دی متیل سیلوکسان خام با طیف مربوط به غشاهای زمینه مرکب PDMS/UiO-66 یکی است و پیک مشخصه جدیدی در نمودارها مشاهده نمی‌شود.

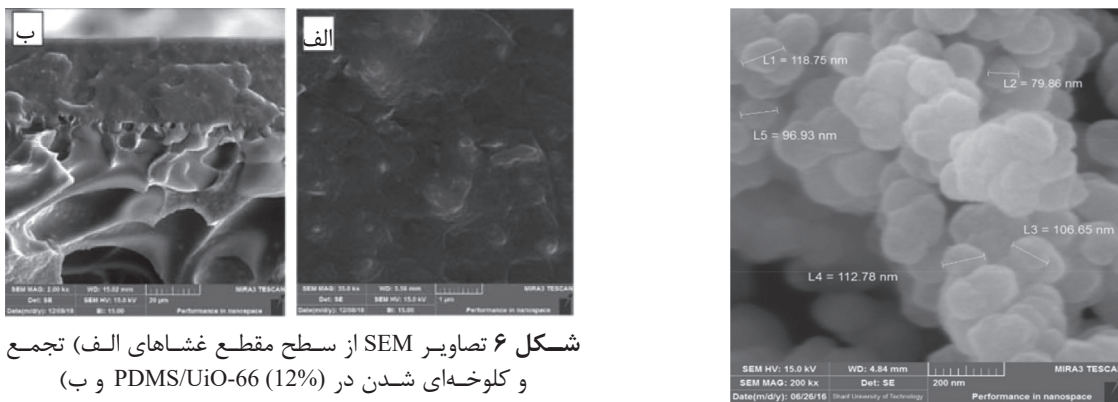
سطح ویژه، حجم کلی حفرات و توزیع اندازه حفرات موجود در UiO-66 توسط نمودارهای جذب/واجذب نیتروژن در دمای ۷۰ K با استفاده از آنالیز دستگاهی BET تعیین گردید. با توجه به نمودار توزیع اندازه حفرات این ترکیبات در شکل ۴ مشخص می‌شود که تمامی نانوذرات بررسی شده دارای ساختار ریز (میکرو) و میان (مزو) متخلخل هستند. سطح ویژه UiO-66 سنتز شده در حدود $1276\text{ m}^2/\text{g}$ ، قطر حفرات 1.7 nm و حجم حفرات $0.54\text{ cm}^3/\text{g}$ محاسبه شد. با توجه به داده‌های به دست آمده مشخص شد سطح ویژه UiO-66 سنتز شده نسبت به مقادیر گزارش شده در مقالات قبلی بیشتر است [۳۰]. این مشاهده می‌تواند ناشی از فعال شدن بهتر این ساختار به دلیل استفاده از کلروفورم و همچنین، اندازه ذرات کوچک‌تر آن در این پژوهش نسبت به گزارشات قبلی باشد. به منظور بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات سنتز شده، از تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز استفاده شد، که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به این تصاویر مشخص می‌شود که نانوذرات به شکل چند وجهی و در ابعاد حدود 120 nm – 80 nm هستند.

مشخصه‌یابی غشاها

برای ریخت‌شناسی غشاهای زمینه مرکب ساخته شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی استفاده

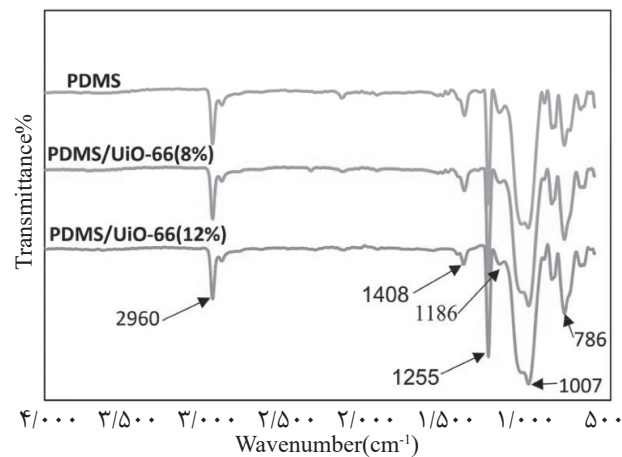


شکل ۴ الف) نمودار جذب/واجذب نیتروژن و ب) توزیع اندازه حفرات



شکل ۶ تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای الف) تجمع و کلوخه‌ای شدن در PDMS/Uio-66 (12%) و ب) PDMS/Uio-66 (8%)

شکل ۵ تصویر SEM مربوط به Uio-66 سنتز شده

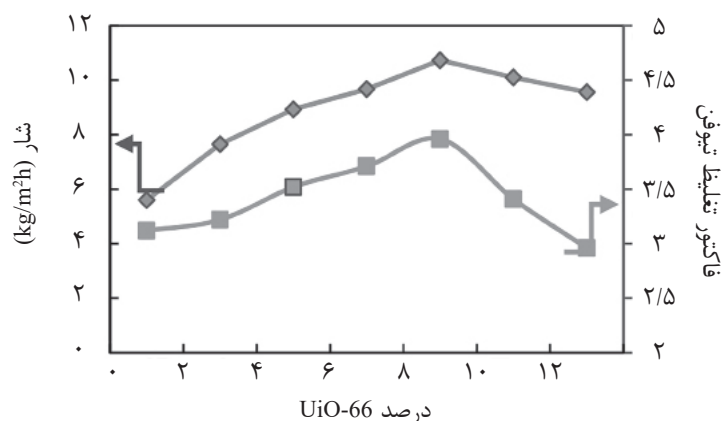


شکل ۷ طیف فرورسرخ FT-IR غشای PDMS و غشاهای زمینه مرکب PDMS/Uio-66

پس از ساخت غشاهای مختلف، عملکرد جداسازی آنها در فرآیند گوگردزدايي غشایی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۸ تأثیر درصد وزنی نانوذرات بر عملکرد جداسازی غشاها را نشان می‌دهد.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات Uio-66 فقط به صورت کاملاً فیزیکی در پلیمر پخش شده‌اند و هیچ پیوند شیمیایی بین پلیمر و نانوذرات برقرار نیست.

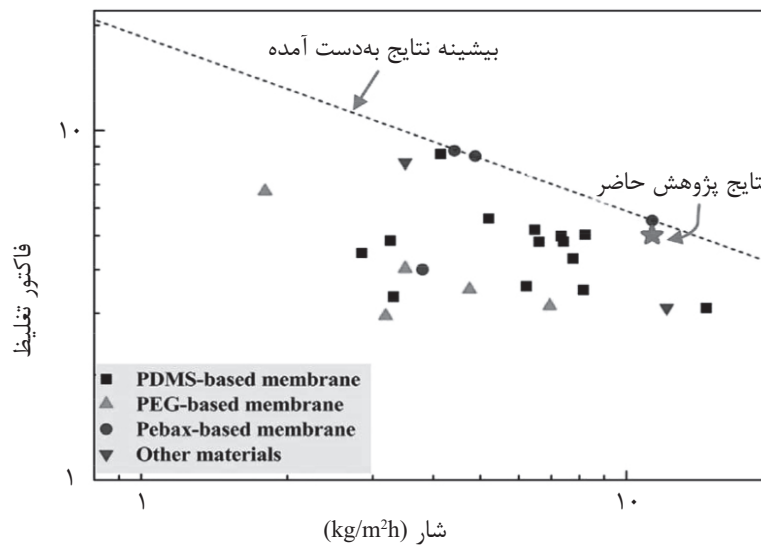
نتایج بررسی عملکرد جداسازی غشاها



شکل ۸ بررسی اثر مقدار نانوذرات UiO-66 در غشا بر عملکرد جداسازی آن

ترکیبات UiO-66 به‌طور کامل اشباع می‌باشد، لذا خاصیت جذب این ذرات نسبت به تیوفن از دیگر چارچوب‌های فلز-آلی که در فرآیند گوگردزدایی استفاده شده‌اند نسبتاً پایین‌تر است. با این وجود به‌دلیل اینکه جذب ترجیحی و دفع سریع تیوفن هر دو در فرآیند تراوش تبخیری مهم هستند، لذا گزینش‌پذیری غشا افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت نانوذرات از ۰.۸٪ به ۱۲٪ مشاهده می‌شود که شار و فاکتور تغلیظ هر دو کاهش می‌یابد. کاهش گزینش‌پذیری و شار به‌دلیل تجمع و کلوخه‌ای شدن نانوذرات در درصدهای بالاتر از ۰.۸٪ می‌باشد که در تصاویر SEM نیز این پدیده مشهود است. تجمع و کلوخه‌ای شدن نانوذرات منجر به تشکیل حفرات غیرگزینشی در غشا، مخصوصاً در سطح مشترک پلیمر و نانوذرات می‌گردد و در نتیجه فاکتور تغلیظ کاهش می‌یابد. همچنین به‌دلیل کلوخه‌ای شدن، سطح موثر خارجی و به‌دنبال آن میزان حجم فضای خالی در غشا کاهش می‌یابد که در نتیجه آن شار کلی کم می‌شود. بنابراین، شرایط بهینه عملکرد جداسازی غشا حالتی است که درصد وزنی نانوذرات ۰.۸ wt.% باشد. در این حالت شار $10.73 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$ و فاکتور تغلیظ $3/96$ می‌باشد که در مقایسه با حالت غشای پلی دی متیل سیلوکسان خام شار ۹۰٪ و فاکتور تغلیظ ۲۷٪ افزایش یافته است.

همان‌طور که در نمودار مشخص است، هنگامی که درصد وزنی نانوذرات در غشا کمتر از ۸ wt.% باشد، افزایش غلظت نانوذرات باعث افزایش قابل توجه شار و همچنین، افزایش نسبتاً کمی در فاکتور تغلیظ می‌شود. می‌توان این روند را این‌گونه توضیح داد که به‌دلیل برهم‌کنش آبگریز و غیرقطبی بین پلی دی متیل سیلوکسان و نانوذرات UiO-66، سازگاری نسبتاً خوبی بین پلیمر و نانوذرات وجود دارد که باعث می‌شود ذرات به‌صورت همگن در شبکه پلیمر پخش شوند و حفرات بزرگ و غیرگزینشی در سطح مشترک ذرات و پلیمر تشکیل نشود. ساختار متخلخل نانوذرات UiO-66 منجر به افزایش کسر حجم فضای خالی در غشا می‌شود که در نتیجه نفوذ و تراوش مولکول‌های تراوش‌کننده در غشا افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است حفرات ذرات UiO-66 در این پژوهش غیرغربالی هستند، چرا که قطر سینتیکی تیوفن و هپتان به ترتیب 0.53 nm و 0.63 nm است [۱۸]، درحالی‌که قطر حفرات نانوذرات سنتز شده $1/7 \text{ nm}$ می‌باشد. بنابراین، حفرات UiO-66 مانند یک مسیر آزاد برای انتقال هر دو جزء هستند و مکانیزم غربال ملکولی در آنها انجام نمی‌شود. افزایش گزینش‌پذیری غشا به‌دلیل خاصیت جذب ترجیحی ذرات UiO-66 نسبت به مولکول‌های تیوفن است. اما باید به این نکته اشاره شود که چون فلز مرکزی زیرکونیم در



شکل ۹ مقایسه نتایج پژوهش حاضر با نتایج پژوهش‌های دیگران [۱۹]

حفرات بسیار کوچک در سطح مشترک پلیمر-پرکننده باعث افزایش شار غشا شد. علی‌رغم انتظار برای کاهش جداسازی غشا به دلیل افزایش شار، اما به دلیل میل نسبی فلز مرکزی در UiO-66 به تیوفن، میزان جذب تیوفن در ذرات پرکننده زیاد شده و در نتیجه تیوفن را راحت‌تر و بیشتر انتقال می‌دهند، لذا فاکتور جداسازی نه تنها کاهش نداشته، بلکه مقداری نیز افزایش می‌یابد. بنابراین با اضافه کردن ذرات UiO-66 در ساختار غشا، شار و فاکتور تغلیظ هر دو افزایش یافته است. شرایط بهینه عملکرد جداسازی غشا حالتی است که درصد وزنی نانوذرات ۸ wt.% باشد. در این حالت شار $10/73 \text{ kg/m}^2\text{h}$ و فاکتور تغلیظ $3/96$ می‌باشد که در مقایسه با حالت غشای پلی دی متیل سیلوکسان خام شار ۹۰٪ و فاکتور تغلیظ ۲۷٪ افزایش یافته است. این پژوهش درک اولیه‌ای در مورد سهم ساختار شیمیایی و ساختار توپولوژیکی پرکننده‌های متخلخل در عملکرد جداسازی غشاها را ارائه می‌دهد.

همان‌طور که در نمودار مشخص است، به دلیل تخلخل بالای نانوذرات استفاده شده در این پژوهش، شار غشا نسبت به نتایج پژوهش‌های قبلی بیش‌تر است، و از طرفی به دلیل خاصیت جذب ترجیحی نانوذرات UiO-66 نسبت به تیوفن، فاکتور تغلیظ نیز نزدیک به نتایج پژوهش‌های قبلی است و به‌طور کلی نتیجه پژوهش حاضر به خط بیشینه نزدیک است.

نتیجه‌گیری

نانوذرات UiO-66 با سطح ویژه بسیار بالا و اندازه کوچک سنتز شده و در ماتریس پلیمر پلی دی متیل سیلوکسان آمیخته شده و غشاها مرکب PDMS/UiO-66 ساخته شد. سپس غشاها در فرآیند گوگردزایی به‌روش تراوش تبخیری مورد ارزیابی قرار گرفتند. به دلیل وجود لیگاند آلی و سایز بسیار کوچک ذرات، سازگاری مناسبی بین پلیمر و ذرات پرکننده وجود دارد، در نتیجه حفرات غیرگزینشی در سطح مشترک پلیمر-پرکننده کاهش یافته است. تخلخل موجود در نانوذرات و همچنین، وجود

مراجع

- [1]. Xu R, Zou L, Lin P, Zhang Q, Zhong J (2016) Pervaporative desulfurization of model gasoline using PDMS/BTESE-derived organosilica hybrid membranes, *Fuel Processing Technology*, 154: 188–196.
- [2]. Soleimani M, Bassi A, Margaritis A (2007) Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels, *Biotechnology Advances*, 25, 6: 570–596.
- [3]. Stanislaus A, Marafi A, Rana M S (2010) Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, *Catalysis Today*, 153, 1–2: 1–68.
- [4]. Cao R, Zhang X, Wu H, Wang J, Liu X, Jiang Z (2011) Enhanced pervaporative desulfurization by polydimethylsiloxane membranes embedded with silver/silica core-shell microspheres, *Journal of hazardous materials*, 187, 1–3: 324–332.
- [5]. Qi R, Wang Y, Chen J, Li J, Zhu S (2007) Pervaporative desulfurization of model gasoline with Ag₂O-filled PDMS membranes, *SPE Separation and Purification Technology*, 57, 1: 170–175.
- [6]. White L S (2006) Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining processes, *Journal of Membrane Science*, 286, 1–2: 26–35.
- [7]. Yang D, Yang S, Jiang Z, Yu S, Zhang, J, Pan F, Yang J (2015) Polydimethyl siloxane-graphene nanosheets hybrid membranes with enhanced pervaporative desulfurization performance, *Journal of Membrane Science*, 487: 152–161.
- [8]. Mortaheb H R, Ghaemmaghami F, Mokhtarani B (2012) A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation, *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 3: 409–432.
- [9]. Chung T S, Jiang L Y, Li Y, Kulprathipanja S (2007) Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 32, 4: 483–507.
- [10]. Qi R, Wang Y, Chen J, Li J, Zhu S (2007) Removing thiophenes from n-octane using PDMS-AgY zeolite mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 295, 1–2: 114–120.
- [11]. Lin L, Zhang Y, Li H (2010) Pervaporation and sorption behavior of zeolite-filled polyethylene glycol hybrid membranes for the removal of thiophene species, *Journal of Colloid and Interface Science*, 350, 1: 355–360.
- [12]. Li B, Xu D, Jiang Z, Zhang X, Liu W, Dong X (2008) Pervaporation performance of PDMS-Ni²⁺ Y zeolite hybrid membranes in the desulfurization of gasoline, *Journal of Membrane Science*, 322, 2: 293–301.
- [13]. Hou Y, Liu M, Huang Y, Zhao L, Wang J, Cheng Q, Niu Q (2017) Gasoline desulfurization by a TiO₂-filled ethyl cellulose pervaporation membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 134: 6.
- [14]. Yang D, Yang S, Jiang Z, Yu S, Zhang J, Pan F, Yang J (2015) Polydimethyl siloxane-graphene nanosheets hybrid membranes with enhanced pervaporative desulfurization performance, *Journal of Membrane Science*, 487: 152–161.
- [15]. Islam D (2017) Poly (Dimethylsiloxane)(PDMS)/Carbon Nanotube (CNT) Nanocomposite Membranes: Preparation and Characterizations, Lamar University-Beaumont.
- [16]. Yu S, Jiang Z, Ding H, Pan F, Wang B, Yang J, Cao X (2015) Elevated pervaporation performance of polysiloxane membrane using channels and active sites of metal organic framework CuBTC, *Journal of Membrane Science*, 481, 73–81.
- [17]. Han X, Hu T, Wang Y, Chen H, Wang Y, Yao R, Li X (2019) A water-based mixing process for fabricating ZIF-8/PEG mixed matrix membranes with efficient desulfurization performance, *Separation and Purification Technology*, 214: 61–66.
- [18]. Yu S, Pan F, Yang S, Ding H, Jiang Z, Wang B, Cao X (2015) Enhanced pervaporation performance of MIL-101 (Cr) filled polysiloxane hybrid membranes in desulfurization of model gasoline, *Chemical Engineering Science*, 135: 479–488.
- [19]. Wu F, Cao Y, Liu H, Zhang X (2018) High-performance UiO-66-NH₂ tubular membranes by zirconia-induced synthesis for desulfurization of model gasoline via pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 556: 54–65.
- [20]. Mahdavi H, Ahmadian-Alam L, Molavi H (2015) Grafting of sulfonated monomer onto an amino-silane functionalized 2-aminoterephthalate metal-organic framework via surface-initiated redox polymerization: proton-conducting solid electrolytes, *Polymer International*, 64, 11: 1578–1584.
- [21]. Sarango L, Paseta L, Navarro M, Zornoza B, Coronas J (2018) Controlled deposition of MOFs by dip-coating in thin film nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59: 8–16.
- [22]. Ozen H A, Ozturk B (2019) Gas separation characteristic of mixed matrix membrane prepared by MOF-5 including different metals, *Separation and Purification Technology*, 211: 514–521.
- [23]. Molavi H, Shojaei A (2019) Mixed-matrix composite membranes based on UiO-66-derived MOFs for CO₂ separation, *ACS applied materials and interfaces*, 11, 9: 9448–9461.
- [24]. Zhao D L, Yeung W S, Zhao Q, Chung T S (2020) Thin-film nanocomposite membranes incorporated with

- UiO-66-NH₂ nanoparticles for brackish water and seawater desalination, *Journal of Membrane Science*, 118039.
- [25]. DeCoste J B, Peterson G W, Schindler B J, Killops K L, Browe M A, Mahle J J (2013) The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal-organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 38: 11922–11932.
- [26]. Abid H R, Pham G H, Ang H M, Tade M O, Wang S (2012) Adsorption of CH₄ and CO₂ on Zr-metal organic frameworks, *Journal of Colloid and Interface Science*, 366, 1: 120–124.
- [27]. Liu H X, Wang N, Zhao C, Ji S, Li J R (2018) Membrane materials in the pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures—A review, *Journal of Chemical Engineering*, 26, 1: 1–16.
- [28]. Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, Lillerud K P (2008) A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 42, 13850–13851: 2008.
- [29]. Hasan Z, Khan N A, Jhung S H (2016) Adsorptive removal of diclofenac sodium from water with Zr-based metal-organic frameworks, *Chemical Engineering Journal*, 284: 1406–1413.
- [30]. Yang Q, Zhao Q, Ren S, Chen Z, Zheng H (2017) Assembly of Zr-MOF crystals onto magnetic beads as a highly adsorbent for recycling nitrophenol, *Chemical Engineering Journal* 323, 74–83.
- [31]. Efimenko K, Wallace W E, Genzer J (2002) Surface modification of Sylgard-184 poly (dimethyl siloxane) networks by ultraviolet and ultraviolet/ozone treatment, *Journal of colloid and interface science* 254, 2: 306–315.



Preparation and Characterization of Mixed-matrix Composite PDMS Membrane Based on UiO-66 Metal-organic Framework for the Desulfurization of Gasoline by Pervaporation Method

Hamid Heydari¹, Zahra Moradi² and Seyyed Abbas Mousavi^{1*}

¹Department of Chemical and Petroleum Engineering, Sharif University of technology, Tehran, Iran

²Department of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

musavi@sharif.ir

DOI: 10.22078/pr.2020.4126.2872

Received: April/01/2020

Accepted: September/04/2020

Introduction

Sulfur compounds in fuel are known as one of the most important sources of environmental pollutants in the world [1]. The most common industrial process used to remove sulfur compounds is the Hydrodesulfurization (HDS) process. However, this process needs to be done at high temperatures as well as at high pressures of hydrogen gas. This process also drastically reduces the gasoline octane number due to saturation of olefins and aromatics. Therefore, the development of new methods for the desulfurization of gasoline is one of the major research topics in the refinery and fuel industries. Since the Grace Davidson Company reported the S-Brane membrane process in 2002, there has been a great deal of research into the application of pervaporative desulfurization because of its benefits [2].

In this study, first, UiO-66 nanoparticles are synthesized and characterized. These particles then added as fillers to the polydimethylsiloxane polymer matrix, and then a thin layer is formed on a polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane. Next, the membranes are characterized and tested in a pervaporative setup.

Materials and Methods

Thiophene (TP, 99.5%) and n-heptane (98%) were

purchased from Merck to formulate a model gasoline as the representative components. All the reagents were of analytical grade and used without further purification.

Preparation of Mix-Matrix Membrane

UiO-66 was synthesized by solvothermal method according to the reported procedure in literature with slight modification. Flat sheet PVDF membranes were prepared using 14 wt.% of PVDF, 1 wt.% of PVP as pore-forming agent, and DMF as solvent via phase inversion method. A 50 wt.% PDMS solution was firstly prepared by blending vinyl-terminated PDMS base and hydrosilyl-type curing agent as cross-linker in heptane solvent stirring for 1 h at room temperature of 25 °C. Different amounts of MOF nanoparticles were dispersed in heptane under ultrasound, followed by stirring vigorously for 12 h to achieve a homogenous mixture, and then they were transferred into the prepared PDMS solution under vigorous stirring for 12 h. After degassing under vacuum, the solution was cast onto the pre-dried PVDF supporting membrane, which prepared in previous step. The composite membranes were first dried overnight at room temperature to evaporate the solvent, then they were put in an oven at 100 °C for 6 h to complete crosslinking and evaporate residual solvent.

Pervaporation Experiment

The pervaporative desulfurization of as-prepared MMMs were conducted with a self-made pervaporation apparatus as shown in Figure 1.

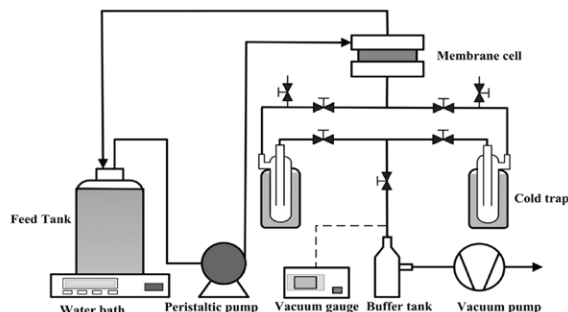


Fig. 1 Schematic diagram of pervaporative desulfurization apparatus.

Results and Discussion

Characterization of MOFs and Membrane

The XRD pattern was measured to characterize the crystal structures of UiO-66. Figure 2 shows the XRD of UiO-66 that similar to that in literature.

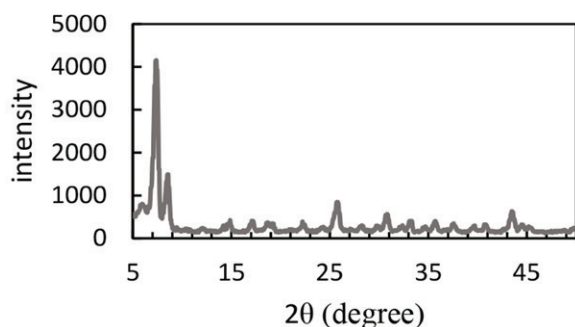


Fig. 2 XRD of UiO-66.

The BET surface area 1276 m²/g, average pore diameter 1.7 nm, and total pore volumes 0.54 cm³/g of as-synthesized particle were calculated from BET analysis.

The chemical compositions of the hybrid membranes and particles was investigated by FT-IR, as shown in Figure 3.

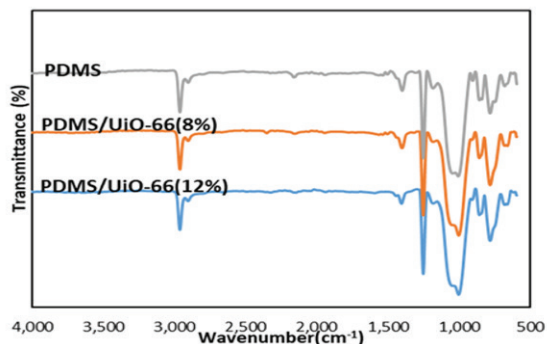


Fig. 3 FTIR of Mix-Matrix membranes.

The cross-section morphology of the PDMS-UiO-66(8%) membrane was observed by SEM, as shown in Figure 4.

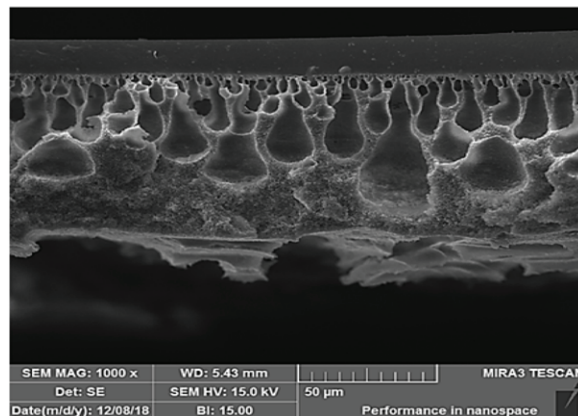


Fig. 4 SEM image of PDMS/UiO-66(8%) membrane.

Pervaporation Performance

The effect of the content of UiO-66 on pervaporation performance of the as-prepared membranes was presented in Figure 5. When the content of UiO-66 was less than 8%, the permeation flux and selectivity increased notably with the increase in the content of UiO-66. In this case, as the compatibility between PDMS and UiO-66 was good due to hydrophobic and non-polar interaction, the particles dispersed homogeneously in PDMS matrix without notable non-selective voids at the interface between PDMS and UiO-66.

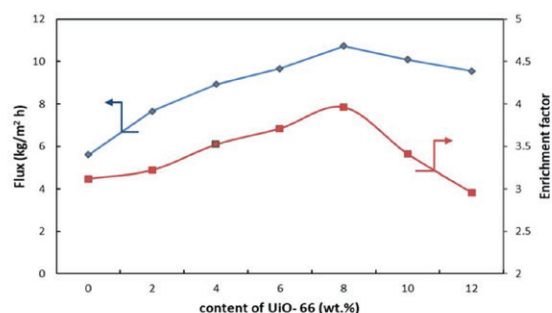


Fig. 5 Pervaporation desulfurization Performance.

Conclusions

UiO-66 nanoparticles were synthesized with extremely high surface area and small size. The synthesized nanoparticles were incorporated into the polydimethylsiloxane polymer matrix, and then PDMS/UiO-66 composite membranes were synthesized. Afterward, the as-synthetic membranes were evaluated by pervaporation desulfurization process. Due to the organic ligand and the very small particle size, there is good compatibility between the polymer and the filler particles, resulting in reduced non-selective cavities at the polymer-filler interface. The porosity of the nanoparticles as well as the presence

of very small cavities at the polymer-filler interface increased the membrane flux. Although expected to reduce membrane separation performance due to increased flux, due to the relative affinity of central metal in UiO-66 to thiophene, the rate of thiophene adsorption in the filler particles increased and thus made thiophene easier to transfer. Thus by adding UiO-66 particles to the membrane structure, both the flux and the enrichment factor are increased. The optimum conditions for membrane separation performance are when the weight percent of nanoparticles is 8%. In this case, the flux was 10.73 (kg/m² h) and the enrichment factor was 3.96, which increased by 90% and the concentration of crude factor by 27% compared to the crude polydimethylsiloxane membrane. This study provides a preliminary understanding on the contributions of the chemical structure and topological structure of porous fillers to membrane separation performance.

Nomenclatures

FTIR: Fourier transform infrared spectrum
HDS: Hydrodesulfurization
SEM: Scanning electron microscopy
XRD: X-ray diffraction

References

1. Xu R, Zou L, Lin P, Zhang Q, Zhong J (2016) Pervaporative desulfurization of model gasoline using PDMS/BTESE-derived organosilica hybrid membranes, *Fuel Processing Technology*, 154, 188–196.
2. White LS (2006) Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining processes, *Journal of Membrane Science*, 286, 1–2, 26–35.