

ارزیابی ساختارهای متفاوت غشای انتقال تسهیل یافته پلی‌وینیل‌پیرولیدین در حضور نمک‌های نقره و بررسی اثرات آن در فرآیند جداسازی اتیلن از اتان

مجید اسماعیلی^{۱*} و سیما عطار نصرتی^۲

۱- پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۲۳

چکیده

در این تحقیق، دو نمک نقره با نام‌های نیترات نقره (AgNO_3) و تترافلوروبورات نقره (AgBF_4) با درصدهای وزنی مشابه در ساختار لایه فعال غشای کامپوزیت PES/PVP بارگذاری شدند و اثرات متفاوتی که در ساختار و عملکرد این غشا در جداسازی اتیلن از اتان به وجود آوردند مورد بررسی قرار گرفتند. تشکیل کمپلکس‌های متفاوت بین بخش‌های کاتیونی نمک‌های نقره با گروه‌های کربونیل در ساختار لایه فعال غشا توسط آزمون طیف‌سنجی تحلیل گردید. یک گروه کربونیل با انرژی پیوندهای مختلف می‌تواند کمپلکس‌های مختلفی با مولکول‌های غیر اشیاع‌گازی مانند اتیلن برقرار سازد. لذا، کیفیت جداسازی گاز اتیلن از اتان تحت تاثیر انرژی پیوند کربونیل قرار دارد. در این بررسی، ساختار لایه فعال و همچنین پایه غشاهای تولیدی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تصویربرداری شدند. از آزمون تراوش‌پذیری گازهای خالص و مخلوط نیز برای تایید نتایج آزمون طیف‌سنجی و ارزیابی کیفیت جداسازی غشای تولیدی استفاده گردید. نتایج آزمون طیف‌سنجی نشان دادند کاتیون‌های نمک تترافلوروبورات نقره کمپلکس قوی‌تری در ساختار پلی‌وینیل‌پیرولیدین (پلیمر سازنده لایه فعال) ایجاد می‌کنند و در غلظت‌های مشابه با نمک دیگر، تعداد بیشتری از سایت‌های فعال ساختار پلیمر را درگیر کمپلکس کرده و به نوعی توزیع مناسب‌تری در ساختار لایه فعال غشا پیدا می‌کنند. آزمون تراوش‌پذیری نشان داد نمک تترافلوروبورات نقره اثر قوی‌تری در جذب مولکول‌های اتیلن نسبت به اتان دارد و انتخاب‌گری بالاتری نیز نسبت به نمک نیترات نقره ایجاد می‌کند. بالاترین تراوش‌پذیری و انتخاب‌گری اتیلن هنگام استفاده از نمک تترافلوروبورات نقره در بیشترین غلظت مولی (۵۰٪) و در بالاترین فشار کاری اتفاق افتاد که به ترتیب برابر با ۹/۵ و ۴۳ بود که در حالت گاز مخلوط به‌دست آمده است. این پارامترها در حالت گاز خالص اعدادی بیشتر به ترتیب ۱۵ و ۶۴ را به‌خود اختصاص دادند.

کلمات کلیدی: نقره، غشای کامپوزیت، لایه فعال، پلی‌وینیل‌پیرولیدین، انتقال تسهیل یافته

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی esmaeilim@ripi.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2018.3315.2523)

مقدمه

خوب سیستم‌های غشایی مانند انعطاف پذیری در طراحی، کم حجم بودن سیستم، عدم نیاز به سرمایه‌گذاری زیاد و بازدهی بالای آنها در مبحث جداسازی گاز سبب شده است که طی دو دهه گذشته توجه خیلی زیادی به کاربردهای صنعتی این سیستم‌ها شود [۷-۹]. استفاده از فرآیندهای غشایی در جداسازی الفین‌ها از پارافین‌ها علاوه بر صرفه اقتصادی بسیار بالا، کارایی فرآیند را نیز در تولید محصول خالص‌تر بالاتر می‌برد [۱۰]. امروزه به‌کارگیری غشاها در صنعت جداسازی رشدی آرام ولی پیوسته دارد. با این وجود در هر موردی که با استفاده از غشاها امکان رسیدن به یک انتخاب‌گری زیاد وجود داشته باشد، پتانسیل بسیار زیادی برای استفاده از این سیستم‌ها وجود دارد [۱۱].

به‌کارگیری تکنولوژی غشایی به دلیل سادگی و صرفه انرژی، فاکتوری مناسب در زمینه جداسازی الفین‌ها از پارافین‌ها است. اما اینکه از کدام نوع غشا و فرآیند غشایی برای این منظور استفاده شود نیاز به بررسی دارد. شرایط و ضوابط متفاوتی برای انتخاب غشاها در یک کاربرد خاص وجود دارد. با این وجود، عمر و دوام غشا، مقاومت مکانیکی در شرایط عملیاتی، میزان خلوص تولید محصول یا میزان انتخاب‌پذیری واقعی غشا جزء مواردی هستند که در همه موارد باید با قیمت تمام شده قیاس شوند و بر آن اساس، غشایی مناسب برای یک کاربرد خاص انتخاب گردد. از میان خواص نامبرده شده، میزان خلوص و تولید محصول مهم‌ترین آنها هستند. هرچه انتخاب‌پذیری غشا بالاتر باشد، بازدهی فرآیند جداسازی بالاتر خواهد بود و به اختلاف فشار یا نیروی محرکه کمتری برای جداسازی احتیاج است.

1. Acrolein

۲. منظور از انتخاب‌پذیری جزء A نسبت به جزء B در غشا، نسبت کسر مولی این اجزا در جریان عبوری به جریان خوراک است که با فرمول زیر نشان داده می‌شود. این فرمول برای هنگامی استفاده می‌شود که ترکیبی از گازها، خوراک فرآیند غشایی می‌شود. در کنار این واژه، واژه انتخاب‌پذیری ایده آل نیز وجود دارد و عبارت است از نسبت تراوش‌پذیری جزء A نسبت به جزء B هنگامی که هر کدام از این گازها به تنهایی خوراک فرآیند غشایی باشد.

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

اتیلن و پروپیلن مهم‌ترین الفین‌های تولیدی و مورد استفاده در مجتمع‌های پتروشیمی هستند. سالانه ۴۰ میلیارد پوند اتیلن (معادل ۱۸/۱۶ میلیون تن) و ۳۲ میلیارد پوند پروپیلن (معادل ۱۴/۵۲ میلیون تن) در آمریکا و ۱۱۰ میلیون تن اتیلن در جهان تولید می‌شود که از آنها در تولید پلی اتیلن، پلی پروپیلن، استایرن، اتیل بنزن، اتیلن دی کلرید، آکریلونیتریل و ایزوپروپانول، اتیلن اکساید، پروپیلن اکساید، اکریلیک اسید، اکرویلین، شوینده‌ها، حلال‌ها، رنگ‌ها، لاستیک مصنوعی و مواد ضدیخ استفاده می‌شود [۱-۳]. براساس آمارهای منتشر شده از سوی مرکز مطالعات زنجیره ارزش ایران، ظرفیت تولید اتیلن ایران در حدود ۷ میلیون تن در سال بوده است و قرار است تا سال ۲۰۲۱ این عدد به ۱۱/۳ میلیون تن افزایش یابد. در مورد پروپیلن عدد تولید به مراتب کمتر بوده و تنها ۱/۱ میلیون تن در سال است [۴]. یکی از مراحل مهم در ساخت این الفین‌ها و بالابردن کیفیت و خلوص آنها، جداسازی الفین از پارافین متناظر خود (اتیلن از اتان و پروپیلن از پروپان) و یا از سایر مواد اولیه واکنش نداده در جریان گازی است. اگر بتوان به طریقی این جداسازی را انجام داد می‌توان درصد زیادی از مواد اولیه واکنش نداده را از جریان محصول بازیابی کرده و مجدداً مورد استفاده قرار داد. فرآیندهای تقطیر اعم از انواع استخراجی و تبریدی و همچنین فرآیندهای جذبی جزو فرآیندهای متداول در جداسازی این مولکول‌های گازی با سایز مشابه هستند. وجود مشکلات فرآیندی، انتخاب‌پذیری نسبتاً کم، نیاز به سرمایه ثابت زیاد و حجیم بودن از جمله مشکلات فرآیندهای مانند تقطیر و جذبی است که سبب شده است تا نیاز به تحقیق و بررسی در مورد فرآیندهایی با هزینه انرژی و دستگاهی کمتر و تا حد امکان عاری از مشکلات ذکر شده، مانند فرآیندهای غشایی، کاملاً محسوس باشد [۵ و ۶]. همچنین وجود مزایای

در مورد غشاهای مایع- ساکن و غشاهای حامل ثابت اشباع از حلال، سرعت بیشتری دارا است [۱۸ و ۲۰]. بررسی و مطالعه روی مکانیسم تشکیل کمپلکس در ساختار غشاهای الکترولیت پلیمر جامد نشان می‌دهد که در اولین مرحله از ساخت این غشاها و با حل شدن نمک فلزات خاصی مانند نقره در محلول پلیمری، به دلیل وجود فعل و انفعالات همسانی و یکپارچگی^۴ بین لیگاندهای پلیمری و نمک فلزی، محلول پلیمری و نمک فلزی در هم کاملاً حل می‌گردند و آنیون و کاتیون نمک از هم جدا و در محلول پخش می‌گردند. شدت فعل و انفعالات و غلظت نمک فلزی در شبکه پلیمری، تعیین کننده میزان انحلال و در نتیجه غلظت اجزای یونی در الکترولیت پلیمری است. از این محلول، در ساخت غشای انتقال تسهیل یافته استفاده می‌گردد [۲۱ و ۲۲].

در این تحقیق، نوعی غشای کامپوزیت بر پایه پلی اترسولفون و با لایه فعال پلی‌وینیل پیرولیدین ساخته شده است تا در فرآیند جداسازی اتیلن از اتان مورد بررسی قرار گیرد. از دو نمک نقره با نام‌های نیترات نقره و تترافلوربورات نقره با توان تشکیل کمپلکس‌های متفاوت با ساختار پلیمر استفاده گردیده تا اثر این نوع برهم کنش پلیمر- کاتیون در فرآیند جداسازی اتیلن از اتان مشخص و با یکدیگر مقایسه گردد. همچنین ساختار نسبتاً متفاوت این دو نوع غشا نیز بررسی گردیده و اثر نحوه توزیع نمک‌ها بر کیفیت جداسازی گازهای خالص و مخلوط نشان داده شده است. برخی محققین، غشاهای انتقال تسهیل یافته مختلفی از PVP و نمک‌های نقره ساخته و ساختار و کارایی آنها را ارزیابی کرده‌اند.

از طرفی، هرچه شار جریان عبوری بیشتر باشد، به سطح مفید کمتری احتیاج خواهد بود و بنابراین، هزینه سیستم غشایی کمتر می‌شود [۱۲ و ۱۳].

از میان انواع غشاهای پلیمری شناخته شده تاکنون، غشاهای پلیمری از نوع انتقال تسهیل یافته کیفیت بالاتری برای جداسازی الفین- پارافین از خود نشان داده‌اند. در این نوع از غشاهای پلیمری، از یک عامل حامل در ساختار غشا استفاده می‌گردد [۱۲، ۱۴ و ۱۵]. عامل حامل به‌طور خاص با یکی از اجزای موجود در جریان خوراک تشکیل کمپلکس برگشت پذیر می‌دهد. در حقیقت، این نوع غشاها به سبب استفاده از عامل حامل و برقراری کمپلکس π بین جداشونده و حامل، در واقع همان غشاهای انتقال یونی هستند. لذا غشاهای انتقال تسهیل یافته در کنار مکانیسم انحلال- نفوذ، با کمک یک مکانیسم واکنش برگشت پذیر، خواص تراوش پذیری و انتخاب‌گری این نوع از غشاها را افزایش می‌دهند [۱۶ و ۱۷]. بدین معنی که جزء حل شده در غشا هم می‌تواند به سبب اختلاف غلظت خود در غشا حرکت کند و هم می‌تواند با عامل حامل واکنش دهد و به سبب اختلاف غلظت عامل حامل در دو سوی غشا، به سمت دیگر غشا حرکت کند [۱۸ و ۱۹]. عامل حامل هم می‌تواند در ساختار غشا ثابت و بدون تحرک باشد و هم حرکت داشته باشد. بر این اساس، کلیه غشاهای پلیمری انتقال تسهیل یافته به سه دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

- غشاهای مایع ساکن^۲
- غشاهای حامل ثابت اشباع از حلال^۳
- غشاهای الکترولیت پلیمر جامد

در مورد اول عامل حامل در بدنه پلیمر دارای حرکت بوده ولی در دو مورد بعدی عامل حامل دارای مکان ثابتی است. امروزه غشاهای الکترولیت پلیمر جامد بهترین و کامل‌ترین نوع این غشاها در جداسازی الفین‌ها از پارافین‌ها به حساب می‌آیند که روند تکامل و گسترش آنها به دلیل وجود مشکلات زیاد

1. π -complexation

2. Immobilized Liquid Membranes or Supported Liquid Membranes

3. Solvent Swollen Fixed Site Carrier Membranes

4. Coordination Interaction

روش کار

مواد لازم، روش ساخت غشای پایه و کامپوزیت

از پلی اتر سولفون با جرم مولکولی ۵۸۰۰۰ دالتون ساخت شرکت BASF و با نام تجاری Ultrason E6020 به عنوان پلیمر اصلی در تولید غشای تترافلوراسیون یا غشای پایه استفاده شد. برای ساخت لایه فعال غشا از پلی وینیل پیرولیدین ساخت شرکت Fluka Chemical با جرم مولکولی ۵۵۰۰۰ دالتون استفاده گردید که براحتی در آب و بسیاری از الکلها قابل حل است. از پلیمر رابری پلی دی متیل سیلوکسان با نام تجاری Silgard 184 ساخت شرکت Dow Corning برای پوشش دهی سطح لایه فعال غشا و از بین برن شیارها و ترک های احتمالی استفاده گردید. حلال دی متیل استامید^۱ برای تولید محلول پلیمری از پلی اتر سولفون ساخت شرکت Merck و آب مقطر برای تولید محلول از پلی وینیل پیرولیدین و نمک های نقره استفاده گردیدند. همچنین هگزان نرمال ساخت شرکت Merck نیز به عنوان حلال پلی دی متیل سیلوکسان برای پوشش دهی سطح PVP حاوی نمک های نقره استفاده گردید. نمک نیترات نقره با جرم مولکولی ۱۶۹/۸۷ دالتون با خلوص حداقل ۹۹/۸٪ ساخت شرکت Merck و نمک تترافلوربورات نقره ساخت شرکت Sigma Aldrich با جرم مولکولی ۱۹۴/۶۷ دالتون با خلوص حداقل ۹۸٪ به عنوان نمک های نقره ایجاد کننده عوامل حامل در ساختار غشا استفاده شدند. برای تولید غشاهای پایه، محلول پلی اتر سولفون در دی متیل استامید با غلظت وزنی ۲۰٪ تهیه گردید. پس از حباب گیری، قالب گیری محلول روی شیشه با استفاده از فیلم کش مخصوص انجام (ضخامت ۱۳۰ μm) و فیلم خام تهیه شده برای شروع فرآیند تغییر فاز به درون حمام انعقاد متشکل از آب یون زدایی شده در دمای ۲۵°C منتقل گردید و برای مدت زمان ۱۰ min در آن باقی ماند.

کیم و همکارانش از همین دو نمک با نسبت مولی برابر و به میزان ۵۰٪ مولی (نسبت به واحد تکرار شونده پلیمر لایه فعال) برای ساخت غشاهای انتقال تسهیل یافته و به منظور جداسازی پروپیلن از پروپان در دمای محیط و بالاترین فشار کاری ۲۷۶ kPa استفاده کردند. در این مورد، نمک نیترات کارایی خاصی نشان نداد ولی نمک دیگر باعث ایجاد تراوش پذیری پروپیلن به مقدار ۱۰ GPU و انتخاب گری ۴۵ برای پروپیلن نسبت به پروپان شد [۲۳]. همین شخص و همکارانش در دو تحقیق دیگر از نمک تترافلوربورات نقره و تری فولور متان سولفونات نقره ($AgCF_3SO_3$) به ترتیب برای بررسی اثر دمای فرآیند و همچنین ساختار تغییر یافته پلی وینیلیدن فلوراید در جداسازی پروپیلن از پروپان استفاده کردند. غلظت نمک ها در این بررسی مشابه تحقیق قبلی بوده که نشان داد نمک تترافلوربورات نسبت نمک دیگر عملکرد بسیار قوی تری در جداسازی پروپیلن از پروپان دارد که توانسته است انتخاب گری در محدوده ۵۰ در فشار ۴۱۴ kPa را برای پروپیلن ایجاد کند [۲۴ و ۲۵]. کاربری نمک $AgCF_3SO_3$ در جداسازی پروپیلن از پروپان در تحقیقات دیگری نیز به تنهایی مورد بررسی قرار گرفته است که در بهترین آنها و در فشار ۲۷۶ kPa و دمای محیط، انتخاب گری پروپیلن نسبت به پروپان برابر ۱۵ به دست آمده است [۲۶-۲۸]. بررسی مقالات مورد اشاره نشان می دهد عملکرد رقابتی آنیون های مختلف فلزی در مقالات با یکدیگر و به منظور جداسازی اتیلن از اتان مقایسه نشده است. در این ملاحظات که آنالیز تغییرات مورفولوژیکی و ساختاری غشاهای کامپوزیت پلی وینیل پیرولیدین است، اثرات ویژه غلظت های مختلف دو نوع نمک واسطه را روی قدرت گروه کربونیل و در نتیجه روی تمایل غشای انتقال تسهیل یافته برای جذب مولکول های اتیلن از جریان های گازی نشان داده شده است. اطلاعات حاصله از طریق آزمایشات نورسنجی، و میکروسکوپ روبشی و آنالیز تراوش پذیری به دست آمده است.

1. DMAc or Dimethylacetamide

استفاده از روش میکروسکوب روبشی^۲ ارزیابی شد. دستگاه TESCAN مدل VEGAII در ولتاژ ۱۰ kV و با بزرگ‌نمایی ۲/۲ و ۵/۵ kx برای این منظور استفاده گردید.

آزمون تراوش پذیری

برای ارزیابی تغییرات انتخاب‌گری و تراوش‌پذیری غشاهای حاوی نمک‌های متفاوت و ارزیابی تاثیر تغییرات ساختاری بر عملکرد، آزمون تست گازهای خالص و مخلوط ۵۰/۵۰ اتیلن- اتان انجام گردید. اندازه‌گیری جریان گازهای عبوری در دستگاه جداسازی غشایی (سطح مفید برابر ۲۰ cm²) [۲۹] انجام شد. تراوایی گازهای خالص و مخلوط با استفاده از دبی سنج حبابی و ترکیب درصد گازهای خروجی با استفاده از دستگاه GC مدل ساخت شرکت Agilent انجام شد. ستون جداسازی دستگاه از نوع پرشده و مدل HYSEP-D است. دمای تزریق و تشخیص‌دهنده روی عدد ۱۲۰ °C و دمای محفظه ستون روی عدد ۸۰ °C تنظیم گردید. گازهای خالص و مخلوط (نسبت مولی برابر اتیلن نسبت به اتان) نیز از شرکت رهام گاز ایران تامین گردیدند. انتخاب‌گری ایده آل و ترکیبی گاز اتان نسبت به اتیلن نیز از روی نسبت تراوش‌پذیری گازها در حالت خالص و همچنین نسبت ترکیب درصد آنها در جریان خوراک و عبوری مطابق روابط رایج محاسبه گردیده است [۳۰].

نتایج و بحث

ارزیابی قوت و ضعف کمپلکس‌ها در ساختار غشا

حل شدن بعضی از نمک‌های واسطه در محلول پلیمری، سبب ایجاد کمپلکس در میان زنجیره‌های پلیمری بین کاتیون‌های فلزی آزاد شده و بعضی گروه‌های الکترون‌دهنده در ساختار پلیمر میزبان مانند سولفور، اکسیژن یا نیتروژن می‌گردد.

در خلال این مدت فرآیند تغییر فاز تقریباً کامل گردیده است و غشای تولیدی با آب شیر شستشو داده شده و برای اطمینان از خروجی تمامی حلال به مدت یک شبانه روز نیز درون حمامی متشکل از آب مقطر قرار داده شد. سپس غشای خیس، قطره‌گیری شده و به مدت ۵ hr در آون با دمای ۴۰ °C کاملاً خشک گردید. برای تولید غشای کامپوزیت، محلول پلیمری از پلی‌وینیل‌پیرولیدین (۱۵٪ وزنی)، هر کدام از نمک‌های نقره و آب مقطر ساخته شد (۱:۱ و ۱:۴ و ۱:۸ و ۱:۱۰). نسبت‌های مولی متفاوتی برای مونومر و نمک نقره با وزن کشی دقیق تعیین و سپس با یکدیگر ترکیب و به آرامی به آن آب مقطر اضافه گردید. پس از تولید محلول لایه فعال همگن، غشای پایه روی سطح شیشه با استفاده از چسب نواری چسبانده شد و لایه نازکی از محلول پلی‌وینیل‌پیرولیدین با استفاده از فیلم کش (به ضخامت فیلم ۱۰ μm) روی آن ایجاد گردید. غشای کامپوزیت خام برای مدت زمان ۲ روز درون آون به دور از تابش هرگونه نور و در دمای ۴۰ °C خشک گردید. پس از پایان فرآیند خشک کردن، مجدداً با استفاده از محلول پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در هگزان نرمال با غلظت وزنی و نسبتاً رقیق ۴٪ پوشش‌دهی گردید (به ضخامت فیلم ۵ μm) و در آون به دور از نور در دمای ۴۰ °C و به مدت ۴ hr خشک گردید. لازم به ذکر است که نسبت وزنی جزء اصلی به بخش سخت کننده در محلول پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ۱۰ به ۱ است. در این مرحله غشا آماده تست و بهره‌برداری است.

آزمون‌های ساختار شناسی غشا

برای بررسی انرژی پیوند کربونیل در ساختار پلیمر لایه فعال، از روش طیف‌سنجی مادون قرمز مجهز به سیستم بازتاب کلی کاهش یافته^۱ استفاده گردید. طیف‌سنجی توسط دستگاه ساخت شرکت Bruker مدل Alpha و در محدوده عدد موجی بین ۵۰۰ الی ۴۰۰۰ cm⁻¹ انجام گردید. همچنین سطح و مقطع عرضی غشاهای کامپوزیت تولیدی نیز با

1. Attenuated Total Reflection (ATR)

2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

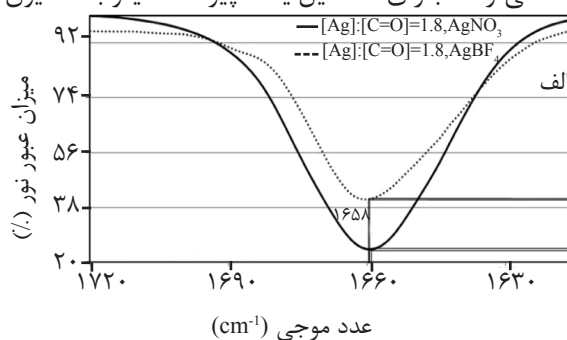
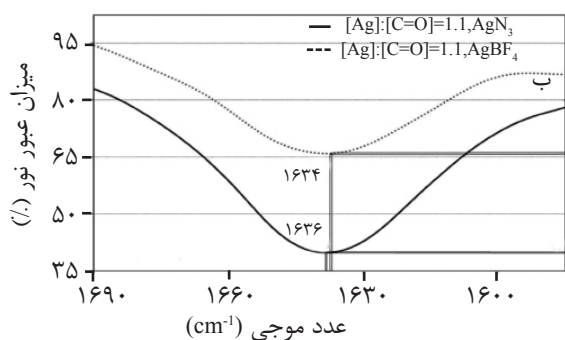
در این مقاله، دو نوع نمک از نمک‌های فلزات واسطه، $AgNO_3$ و $AgBF_4$ با بخش‌های کاتیونی مشابه برای تهیه غشاهای کامپوزیت انتقال تسهیل یافته از پلی وینیل پیرولیدن و بر پایه پلی اتر سولفون استفاده شدند. تشکیل کمپلکس بین گروه‌های کربونیل موجود در زنجیره‌های پلیمری و کاتیون‌های Ag^+ ، قدرت پیوند کربونیل را کاهش می‌دهد که با اسپکتروسکوپی FTIR-ATR قابل تشخیص است.

PVP در ساختار خود دارای گروه کربونیل است. با افزودن نمک‌های فلزات واسطه خصوصاً نمک‌هایی که در گروه IB جدول تناوبی قرار دارند به محلول پلی وینیل پیرولیدن، شدت و قوت پیوند کربونیل دچار تغییرات می‌شود. کاتیون‌های آزاد شده در اثر یونیزه شدن نمک می‌توانند با گروه‌های الکترون‌دهنده موجود در ساختار پلی وینیل پیرولیدن تشکیل کمپلکس دهند. تشکیل کمپلکس نتیجه یک پیوند داتیو بین گروه الکترون‌دهنده و الکترون گیرنده است. چون تشکیل کمپلکس توسط به اشتراک‌گذاری الکترون‌های اتم الکترون‌دهنده صورت پذیرفته است، بنابراین ترکیب اتم الکترون‌دهنده- کاتیون حامل تشنه الکترون است و می‌تواند در جذب مولکول‌هایی که دارای جفت الکترون پیوندی هستند مانند الفین‌ها کمک کرده و فرآیند انتقال آنها در غشا را تسهیل نماید [۳۱].

اگر پیوند کربونیل را در ساختار پلی وینیل پیرولیدن مد نظر قرار دهیم اتم اکسیژن که الکترون‌گاتیوی زیادی دارد دارای دو جفت الکترون غیر پیوندی است که می‌تواند برای تشکیل یک پیوند داتیو با کاتیون

به اشتراک گذارد. در صورت نزدیک شدن کاتیون‌های نقره به این گروه و تشکیل کمپلکس، اتم اکسیژن الکترون‌های پیوند دوگانه بین اکسیژن و کربن در گروه کربونیل را به سمت خود می‌کشد و این مساله باعث ضعیف‌تر شدن پیوند می‌گردد. ضعیف‌تر شدن پیوند نیز باعث می‌گردد تا حداکثر جذب این پیوند در عدد موجی یا فرکانس کمتر اتفاق افتد. یاد آور می‌گردد که در مبحث طیف سنجی، میزان جذب و عبور نور دو پارامتر مقابل هم هستند که با یکدیگر رابطه لگاریتمی دارند و هرچه میزان جذب نور بیشتر شود، میزان عبور آن کمتر می‌گردد و برعکس. نتایج طیف‌سنجی برای چهار نوع غشا حاوی نمک‌های نقره در دو غلظت مولی اندک ۱۱٪ ($[Ag]:[C=O]=1:8$) و زیاد ۵۰٪ ($[Ag]:[C=O]=1:1$) در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.

طیف‌های ظاهر شده در این شکل مربوط به پیوند کربونیل ($C=O$) هستند که برای PVP خالص طبق دیاگرام ارائه شده توسط شرکت سازنده در عدد موجی 1675 cm^{-1} آشکار می‌گردد. با تغییر یافتن و افزوده شدن غلظت مولی نمک‌ها از ۱۱٪ به ۵۰٪ دو تغییر عمده در گراف‌های مربوط به هر نمک مشاهده می‌گردد. اول اینکه حداقل میزان عبور یا حداکثر میزان جذب برای هر نمک با افزوده شدن غلظت در عدد موجی پایین‌تری ظاهر گردیده است. این تغییر در خصوص پیوندهای کربونیل کمپلکس داده با تترافلوروبورات نقره از 1658 cm^{-1} به 1634 cm^{-1} و در مورد دیگر از عدد تقریبی 1658 cm^{-1} به 1636 cm^{-1} رخ داده است.

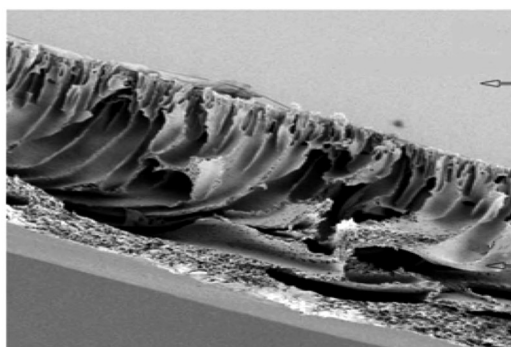


شکل ۱ نتایج طیف‌سنجی تمرکز یافته بر پیوند کربونیل در ساختار پلی وینیل پیرولیدن حاوی دو غلظت متفاوت از نمک‌های $AgNO_3$ و $AgBF_4$ (الف) غلظت کمتر و (ب) پایین غلظت بیشتر از نمک‌ها)

شناسایی ساختار سطحی و مقطع عرضی غشاهای کامپوزیت

برای بررسی نوع ساختار لایه نگهدارنده غشا، ضخامت تقریبی آن و همچنین اطمینان از شکل‌گیری لایه فعال و تفاوت ایجاد شده در سطح غشا پس از افزودن لایه پوشاننده پلی دی متیل سیلوکسان، تصویربرداری SEM از سطح و مقطع غشاهای کامپوزیت انجام گردید که بخشی از نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. در تصویر الف، لایه نگهدارنده از جنس پلی اترسولفون با ضخامت تقریبی $60 \mu\text{m}$ (که با استفاده از میکرومتر نیز تایید گردیده است) با ساختاری کانال مانند و اندکی اسفنجی (با ضخامت تقریبی $10 \mu\text{m}$) در بخش زیرین کاملاً مشخص می‌باشد. عموماً ساختار کانال مانند و اصطلاحاً اشکی شکل برای غشاهای ساخته شده از پلی اترسولفون با غلظت‌های بین ۱۶ الی ۲۰٪ بارها در کارهای مختلف تحقیقاتی حوزه غشا توسط محققین مشاهده گردیده است. این ساختار نتیجه شده از فرآیند انعقاد فازی و جابه‌جایی حلال و ضدحلال در حمام انعقاد و حین فرآیند ساخت غشا است [۳۲]. بخش اسفنجی در خصوص پلی اترسولفون معمولاً در غلظت‌های زیر ۲۰٪ تشکیل نمی‌گردد و شکل‌گیری آن به دلیل کندشدن خروج حلال از ساختار محلول پلیمری از بخش‌های زیرین لایه پلیمری قالب‌گیری شده به درون حمام ضدحلال (در غلظت‌های نسبتاً زیاد محلول لایه نگهدارنده) است. به‌طور کلی، مقاومت لایه نگهدارنده در برابر انتقال مولکول‌های گاز زیاد نیست و نقش تامین مقاومت مکانیکی کل ساختار غشا را عهده‌دار است [۳۳]. ضخامت لایه فعال تشکیل شده همراه با لایه پوشاننده پلی دی متیل سیلوکسان تقریباً $1 \mu\text{m}$ است که برای یک غشای جداسازی گاز ضخامت قابل قبولی است. برای بررسی کیفیت سطح غشا، با بزرگ‌نمایی تقریباً ۱۲ برابر از سطح عکس‌برداری گردید که در شکل‌های ۲-ب و ۲-پ نشان داده شده‌اند.

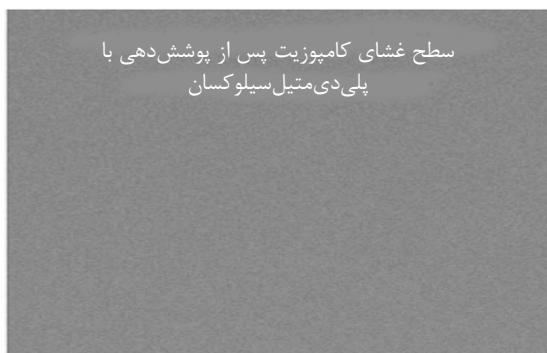
کاهش عدد موجی برای رسیدن به حداکثر میزان جذب نشان از تضعیف پیوند کربونیل دارد. چراکه با افزایش تعداد کاتیون‌ها در ساختار پلیمر، تعداد بیشتری از گروه‌های کربونیل درگیر واکنش شده و همچنین احتمال به اشتراک گذاشته شدن هر دو زوج الکترونی اکسیژن بالاتر می‌رود. لذا پیوند کربونیل تضعیف خواهد شد. از سوی دیگر هر چه تعداد گروه‌های کربونیل آزاد کاهش پیدا می‌کند سطح زیر پیک کاهش پیدا کرده که نشان می‌دهد تعداد بیشتری از کاتیون‌ها و گروه‌های کربونیل با یکدیگر کمپلکس ایجاد کرده‌اند. با این حال، افزایش غلظت عامل حامل تا زمانی می‌تواند مفید باشد که فعل و انفعالات همسانی بین کاتیون حامل و عامل الکترون‌دهنده از حد مجاز تجاوز نکرده و باعث از هم پاشیدگی ساختار غشا نگردد. نکته جالب توجه دیگر هنگام مقایسه پیک‌های جذب در غلظت‌های مساوی از هر نمک آشکار می‌گردد. در هر دو غلظت، سطح زیر پیک مربوط به نمک تترافلوربورات نقره کمتر از سطح زیر پیک نمک دیگر است. این یعنی کاتیون‌های آزاد شده از نمک تترافلوربورات نقره بهتر در ساختار پلیمر توزیع شده‌اند و در نتیجه کمپلکس‌های بیشتری را ایجاد کرده‌اند. از سوی دیگر حداکثر جذب گروه کربونیل کمپلکس داده با تترافلوربورات نقره به‌خصوص هنگامی که غلظت زیادی از نمک استفاده می‌گردد به سمت اعداد موجی کمتر شیفت پیدا کرده است. این دو موضوع مویید این مطلب است که کاتیون‌های آزاد شده از نمک تترافلوربورات نقره با تعداد بیشتر و به‌صورت قوی‌تری با گروه‌های کربونیل واکنش داده‌اند. بدین معنی که هم می‌توانند بهتر توزیع شده باشند و هم پیوند مستحکم‌تری در ساختار پلیمر ایجاد کرده‌اند. نوع توزیع و قوت پیوند دو اصل بسیار مهم در اثر بخشی حضور این کاتیون‌ها در فرآیند جداسازی است که نتایج آن در بخش آزمون تراوش‌پذیری بیشتر مورد بررسی قرار می‌گیرد.



لایه فعال از جنس پلی‌وینیل پیرولیدین
حاوی نمک نیترات نقره و پوشش
داده شده با پلی‌دی‌متیل سیلوکسان

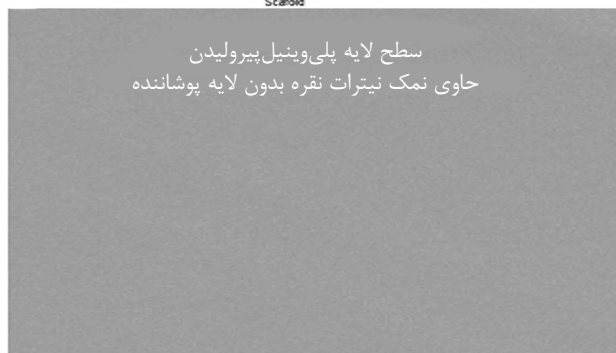
لایه ساپورت با غلظت ۲۰ درصد وزنی
پلی‌اتر سولفون دارای ساختار متخلخل
و کانال مانند

SEM HV: 5.00 kV WD: 14.5040 mm VEGA\\ TESCAN
SEM MAG: 1.73 kx Det: BSE
Date(m/d/y): 06/12/17 guest الف Performance in nanospace Scafold



سطح غشای کامپوزیت پس از پوشش‌دهی با
پلی‌دی‌متیل سیلوکسان

SEM HV: 5.00 kV WD: 14.2580 mm VEGA\\ TESCAN
SEM MAG: 20.19 kx Det: BSE
Date(m/d/y): 06/12/17 guest ج Performance in nanospace Scafold



سطح لایه پلی‌وینیل پیرولیدین
حاوی نمک نیترات نقره بدون لایه پوشاننده

SEM HV: 5.00 kV WD: 14.8530 mm VEGA\\ TESCAN
SEM MAG: 20.00 kx Det: BSE
Date(m/d/y): 06/12/17 guest ب Performance in nanospace Scafold

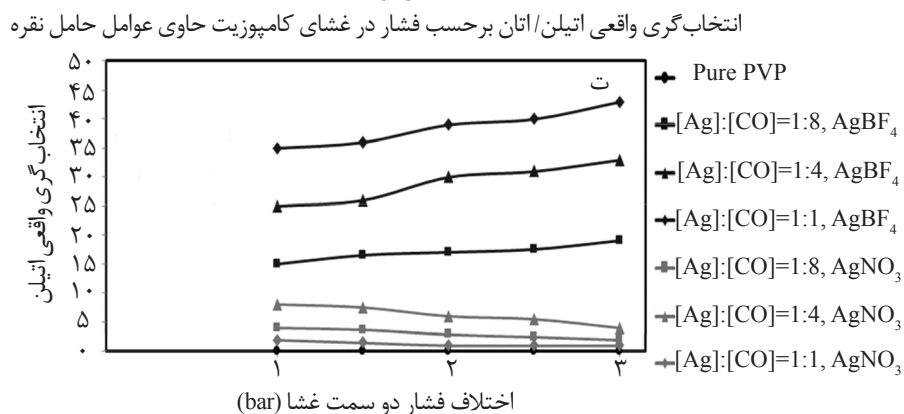
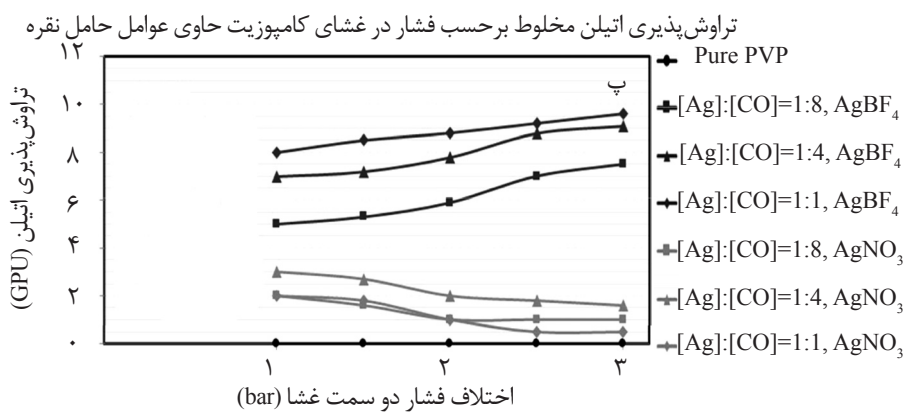
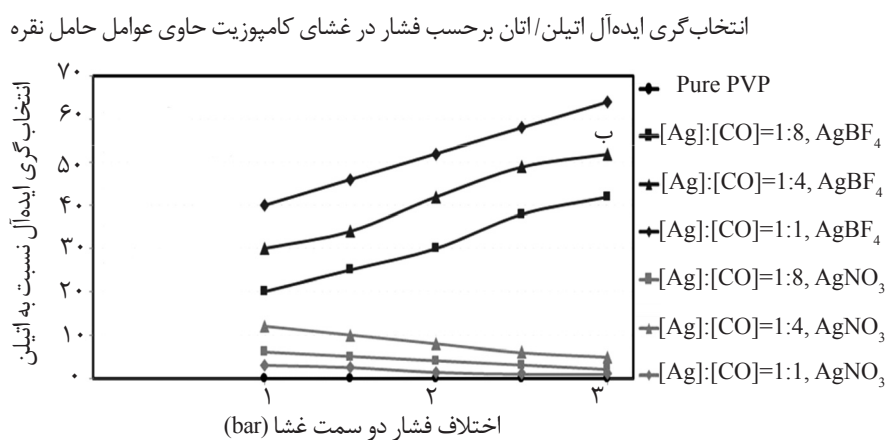
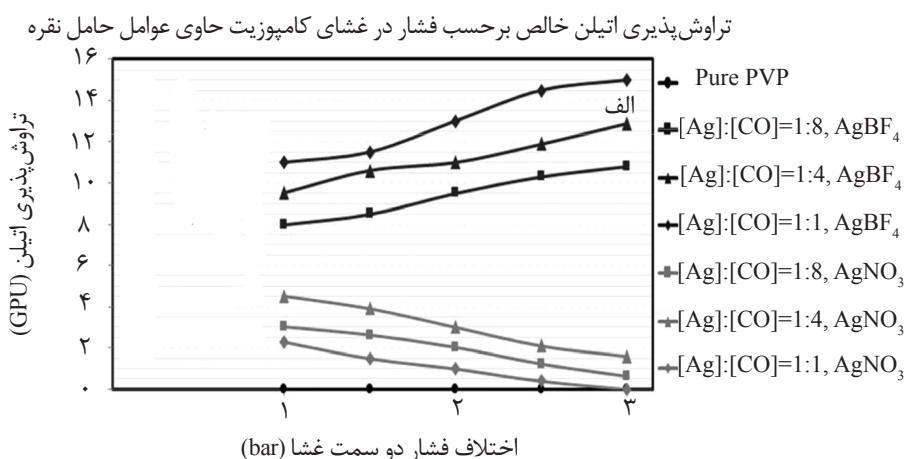
شکل ۲ تصویر مقطع عرضی غشای کامپوزیت (الف) حاوی نمک نیترات نقره با غلظت مولی ۱۱٪ به همراه تصاویر سطح غشا در دو حالت (ب) بدون پوشش‌دهی با پلی‌دی‌متیل سیلوکسان و (پ) پس از پوشش‌دهی با پلی‌دی‌متیل سیلوکسان

محلول پلیمری یونیزه می‌گردد [۳۳]. لذا توزیع مناسب‌تری از کایتون و آنیون این نمک در بین زنجیره‌های پلیمری اتفاق خواهد افتاد. این توزیع مناسب‌تر باعث تضعیف بیشتر پیوند کربونیل گردیده که نتایج آن در بخش طیف‌سنجی مشاهده گردید. از سوی دیگر، کایتون نقره حاصل از این نمک می‌تواند به‌طور آزادانه‌تری در ساختار غشا تحرک داشته باشد و لذا بهتر می‌تواند با مولکول‌های الفینی تشکیل کمپلکس دهد. برای بررسی این موضوع، نتایج آزمون تراوش‌پذیری در شکل ۳ نشان داده شده است که هم برای مخلوط دو جزئی و هم برای گازهای خالص اتیلن و اتان به‌طور مجزا انجام گردید. غشاها همگی با لایه پوشاننده پلی‌دی‌متیل سیلوکسان تست شدند. لازم به ذکر است که غشای ساخته شده از پلی‌وینیل پیرولیدین خالص و بدون حضور نمک، در فشارهای نسبتاً پایین این تحقیق، هیچ‌گونه شار تراوش‌پذیری برای اتیلن و اتان نشان نداد.

لایه پلی‌وینیل پیرولیدین حاوی نمک بدون لایه پوشاننده به لحاظ یکنواختی مورفولوژی سطحی یک درجه پایین‌تر از لایه سطحی ایجاد شده پس از پوشش‌دهی با پلیمر رابری و انعطاف‌پذیر پلی‌دی‌متیل سیلوکسان است. همین موضوع امکان وجود شیار یا ترک‌های احتمالی در سطح غشای جداسازی گاز را به حداقل می‌رساند. البته تصویربرداری SEM نمی‌تواند از عدم وجود حفرات احتمالی در کل ساختار اطمینان حاصل کند و تنها روش، تست جداسازی گازی است ولی اگر چند نقطه متفاوت غشا با این روش بررسی گردد می‌تواند نشان دهد کیفیت سطح غشا ارتقا پیدا کرده است که در این تحقیق نیز این اتفاق روی داده است.

آزمون جداسازی گاز

نمک تترا فلوروبورات نقره به‌دلیل انرژی شبکه‌ای کمتر نسبت به نمک نیترات نقره راحت‌تر در



شکل ۳ الف) تراوش پذیری اتیلن خالص، ب) اتیلن همراه با اتان (ت) به همراه انتخاب‌گری ایده آل اتیلن (پ) و انتخاب‌گری واقعی در مخلوط دو جزئی

این بدان دلیل است که ساختار کاملاً متراکم لایه فعال که یک لایه با پلیمر رابری پلی دی‌متیل‌سیلوکسان پوشش‌دهی شده است اجازه نفوذ و تراوش مولکول‌های گازی نسبتاً بزرگی مانند اتیلن و اتان را نمی‌دهد. عامل حامل نیز در ساختار غشا وجود ندارد که بتواند در فرآیند جذب و انتقال مولکول‌های الفینی کمک کند. لذا این غشا نمی‌تواند هیچ‌گونه کارایی در فرآیند جداسازی الفین/پارافین داشته باشد. مقایسه انتخاب‌گری اتیلن نسبت به اتان (ایده آل و واقعی) در اشکال ۳-الف و ۳-ب و تراوش‌پذیری اتیلن در اشکال ۳-ب و ۳-ت (در شرایط مشابه فشار یا غلظت) نشان می‌دهد هنگام حضور نمک نیترات نقره، اعداد انتخاب‌گری و تراوش‌پذیری کمتر از حالت حضور نمک تترافلوروبورات نقره هستند. این بدان معنی است که غشاهای تولیدی با نمک نیترات نقره عملکرد ضعیف‌تری را در فرآیند جداسازی نسبت به غشاهای ساخته‌شده از نمک تترافلوروبورات نقره نشان داده‌اند. بررسی میزان انتخاب‌گری یا تراوش‌پذیری در شرایط مشابه غلظت نمک نشان می‌دهد افزایش فشار در تمامی غلظت‌ها در غشاهای حاوی نمک نیترات نقره سبب کاهش تراوش‌پذیری و انتخاب‌گری ایده‌آل و واقعی (همراه مخلوط) اتیلن نسبت به اتان گردیده است. علت کاهش تراوش‌پذیری اتیلن در این غشاها با افزایش فشار این است که نمک نیترات نقره توزیع مناسبی در ساختار غشا ندارد و تمایل کاتیون و آنیون این نمک به یکدیگر در ساختار غشا اجازه برقراری کمپلکس موثر با مولکول‌های اتیلن را نمی‌دهد. لذا افزایش فشار، فرآیند نفوذ مولکول‌های گازی که یک فرآیند غیر قابل انکار در تمامی غشاهای پلیمری است را تقویت کرده و تراوش‌پذیری اتان زیاد می‌گردد و در نتیجه انتخاب‌گری اتیلن نسبت به اتان کاهش نشان می‌دهد. از سوی دیگر، ساختار متراکم این نوع غشا اجازه نمی‌دهد نسبت افزایش شار جریان عبوری با نسبت افزایش فشار برابر یا

بیشتر از آن باشد و لذا شاهد کاهش تراوش‌پذیری (شارش نرمال شده با فشار) هستیم. این موضوع چه در حالت مخلوط و چه در حالت خالص مشاهده می‌گردد. در مورد غشای ساخته شده از نمک تترافلوروبورات نقره موضوع متفاوت است. توزیع مناسب و فعالیت آزادانه‌تر کاتیون آزاد شده از این نمک سبب می‌گردد تا فرآیند انتقال تسهیل یافته در بیشترین میزان اثر خود نمود داشته باشد. هنگامی که اختلاف فشار دو سمت غشا از عدد ۱ به ۳ سبب افزایش داده می‌شود، تراوش‌پذیری اتیلن خالص از ۸ به ۱۱ GPU در مورد نمک با غلظت کمتر و از ۱۱ به ۱۵ GPU هنگام استفاده از بیشترین غلظت نمک افزایش پیدا کرده است. چون حضور کاتیون‌های نمک تترافلوروبورات نقره نقش مفید و موثر بسیار بیشتری نسبت به نمک دیگر دارد لذا افزایش فشار فرآیند، توان مکانیسم انتقال تسهیل یافته را بیشتر از فرآیند نفوذ تقویت می‌کند و شاهد افزایش انتخاب‌گری اتیلن نسبت به اتان با افزایش فشار فرآیند جداسازی هستیم. انتخاب‌گری ایده‌آل اتیلن در کمترین غلظت از عدد ۲۰ به ۴۴ و در غلظت ماکسیمم از ۴۰ به ۶۴ با افزایش فشار، افزوده شده است.

عملکرد حضور نمک و مقایسه تاثیر آنها با یکدیگر هنگام ثابت بودن فشار فرآیندی و تغییر غلظت به نوع دیگری می‌تواند در تشریح ساختارهای متفاوت این دو نوع غشا کمک کند. نتایج نشان می‌دهند که افزایش غلظت مولی نمک تترافلوروبورات نقره از ۱۱٪ به ۵۰٪ (در هر فشاری در محدوده مورد بررسی) در افزایش انتخاب‌گری و تراوش‌پذیری اتیلن روندی مثبت نشان داده است که نشان از حضور توزیع شده کاتیون‌ها و عدم توزیع تجمعی آنها و حفظ کارایی خود در بالاترین غلظت مولی یعنی ۵۰٪ دارد. در حالی که در مورد نمک نیترات نقره، بالارفتن غلظت از ۲۰ به ۵۰٪ مولی روال متفاوتی نسبت به غلظت‌های کمتر رخ داده است که صرفاً می‌تواند به دلیل توزیع تجمعی نمک و کاهش کارایی فرآیند

به انرژی تشعشعی کمتری داشتند. ضعیف شدن پیوندهای کربونیل ساختار PVP هنگام به کارگیری نمک $AgBF_4$ شدت بیشتری نسبت به نمک دیگر و در غلظت‌های مشابه نشان دادند که این موضوع با توجه به انرژی شبکه‌ای کمتر نمک $AgBF_4$ و تحرک آزادانه‌تر کاتیون این نمک در ساختار پلیمر توجیه گردید. لایه فعال پلی وینیل پیرولیدین با استفاده از یک لایه نازک پلی دی‌متیل سیلوکسان پوشش‌دهی شد که اثر آن در ایجاد یک لایه سطحی صاف و یکنواخت‌تر با احتمال وجود شیار یا ترک‌های احتمالی در تصاویر میکروسکوپی به‌خوبی مشخص گردید.

آزمون تراوش‌پذیری نیز برای بررسی اثرات تغییرات ساختاری متفاوت به‌وجود آمده در اثر توزیع یون‌های حامل در ساختار پلیمر انجام شد. نتایج نشان دادند غشای پلیمری بدون نمک واسطه نمی‌تواند برای کاربری جداسازی اتیلن از اتان انتخاب مناسبی باشد. همچنین اثر بهبود انتخاب‌گری اتیلن نسبت به اتان و افزایش تراوش‌پذیری اتیلن با افزایش غلظت نمک در خصوص تترافلوروبورات نقره در تمامی غلظت‌ها رخ داد ولی این موضوع در مورد نمک نیترات نقره در غلظت مولی ۵۰٪ روال معکوسی نسبت به غلظت‌های کمتر داشت که دلیل آن توزیع تجمعی این نمک در ساختار پلیمر در این غلظت و کاهش کارایی فرآیند انتقال تسهیل یافته ارزیابی گردید. روال تغییرات انتخاب‌گری و تراوش‌پذیری در حالت استفاده از گاز مخلوط همانند گازهای خالص بود با این تفاوت که مقادیر و شیب تغییرات صعودی یا نزولی نسبت به حالت خالص کندتر بود. دلیل این موضوع نیز کاهش فشار جزئی اتیلن هنگام استفاده از گاز خالص و به دنبال آن افزایش قابلیت رقابتی اتان در فرآیند نفوذپذیری شناسایی شد. بالاترین تراوش‌پذیری و انتخاب‌گری اتیلن مربوط به حالت خالص برای نمک $AgBF_4$ و در ماکسیمم فشار فرآیندی رخ داد که به ترتیب ۱۵ GPU و ۶۴ اندازه‌گیری گردید.

انتقال تسهیل یافته در غلظت بالاتر باشد. به‌عنوان نمونه در کم‌ترین فشار فرآیند جداسازی، تراوش‌پذیری اتیلن در غلظت مولی ۵۰٪ به دوسوم مقدار تراوش‌پذیری آن در غلظت مولی ۱۱٪ کاهش پیدا کرده است که نشان از ضعیف شدن نقش کاتیون‌ها در انتقال اتیلن دارد. استفاده از گاز مخلوط به‌عنوان خوراک فرآیندی با غلظت برابر اتیلن نسبت به اتان سبب کاهش تراوش‌پذیری و انتخاب‌گری اتیلن شده است. دلیل آن کمتر شدن فشار جزئی اتیلن برای تراوش‌پذیری و به همان نسبت کاهش فلاکس عبور آن از غشا است. به‌عنوان مثال در غلظت مولی ۲۰٪ نمک تترافلوروبورات نقره ($[Ag]:[C=O]=1:4$) و در فشار مینیمم، تراوش‌پذیری اتیلن از ۹/۵ به ۷ GPU کاهش پیدا کرده است. انتخاب‌گری از ۳۰ به ۲۵ کاهش پیدا کرده است. شیب افزایش تراوش‌پذیری و انتخاب‌گری در مورد غشاهای حاوی نمک تترافلوروبورات نقره با افزایش فشار در حالت استفاده از گاز مخلوط کمتر از حالت گاز خالص است. دلیل این موضوع تقویت جنبه رقابتی گاز اتیلن نسبت به گاز اتان در تراوش‌پذیری است که با کاهش فشار جزئی اتیلن رخ می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این کار، دو نوع نمک فلز واسطه، نیترات نقره $AgNO_3$ و تترافلوروبورات نقره ($AgBF_4$)، با غلظت‌های مولی مختلف از ۱۱ الی ۵۰٪ برای تهیه غشاهای کامپوزیت انتقال تسهیل یافته PVP بر پایه PES استفاده شدند. آزمایشات طیف‌سنجی و میکروسکوپ روبشی برای تشخیص و مقایسه تغییرات ساختاری حاصل از افزایش غلظت نمک به کار گرفته شدند. بر پایه نتایج آزمایشات طیف‌سنجی، وابستگی اکسیژن و کربن در گروه‌های کربونیل زنجیره‌های پلیمری PVP در اثر فعل و انفعالات همسانی بین اکسیژن و ذرات کاتیون ضعیف می‌شود. زیرا، گروه‌های کربونیل کمپلکس داده با کاتیون‌ها، برای داشتن حداکثر جذب تشعشعات مادون قرمز نسبت به قبل، احتیاج

- [1]. Chang J. W., Marrero T. R. and Yasuda H. K., "Continuous process for propylene/propane separation by use of silver nitrate carrier and zirconia porous membrane," *Journal of Membrane Science*, Vol. 205, pp. 91-102, 2002.
- [2]. Ghosh T. K., Lin H. D. and Hines A. L., "Hybrid adsorption-distillation process for separating propane and propylene," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 32, pp. 2390-2399, 1993.
- [3]. Bai S., Sridhar S. and Khan A. A., "Metal-ion mediated separation of propylene from propane using PPO membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 147, pp. 131-139, 1998.
- [۴]. مرکز مطالعه زنجیره ارزش در صنعت نفت و گاز، "وضعیت ایران در زنجیره اتیلن"، <https://vcstudy.ir>، ۱۳۹۶/۰۳/۳۱.
- [5]. Pinnau I. and Toy L. G., "Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation," *Journal of Membrane Science*, Vol. 184, pp. 39-48, 2001.
- [6]. Jarvelin H. and Fair J. R., "Adsorptive separation of propylene-propane mixtures," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 32, pp. 2201-2207, 1993.
- [7]. Staudt-Bickel C. and Koros W. J., "Improvement of CO_2/CH_4 separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking," *Journal of Membrane Science*, Vol. 155, pp. 145-154, 1999.
- [8]. Zhang Z., Ouriadov A. V., Willson C. and Balcom B. J., "Membrane gas diffusion measurements with MRI," *Journal of Magnetic Resonance*, Vol. 176, pp. 215-222, 2005.
- [9]. Wang S., Liu Y., Zhang M., Shi D., Li Y., Peng D., He G., Wu H., Chen J. and Jiang Z., "Comparison of facilitated transport behavior and separation properties of membranes with imidazole groups and zinc ions as CO_2 carriers," *Journal of Membrane Science*, Vol. 505, pp. 44-52, 2016.
- [10]. Bai S., Sridhar S. and Khan A. A., "Recovery of propylene from refinery off-gas using metal incorporated ethylcellulose membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 174 pp. 67-79, 2000.
- [11]. Husain S. and Koros W. J., "Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation," *Journal of Membrane Science*, Vol. 288, pp. 195-207, 2007.
- [12]. Koros W. J. and Mahajan R., "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?," *Journal of Membrane Science*, Vol. 175, pp. 181-196, 2000.
- [13]. Kim J. H., Ha S. Y. and Lee Y. M., "Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer," *Journal of Membrane Science*, Vol. 190, pp. 179-193, 2001.
- [14]. Teramoto M., Takeuchi N., Maki T. and Matsuyama H., "Ethylene/ethane separation by facilitated transport membrane accompanied by permeation of aqueous silver nitrate solution," *Separation and Purification Technology*, Vol. 28, pp. 117-124, 2002.
- [15]. Zhilyaeva N., Mironova E., Ermilova M., Orekhova N., Dyakova M., Shevlyakova N., Tverskoi V. and Yaroslavtsev A., "Facilitated transport of ethylene through the polyethylene-graft-sulfonated polystyrene membranes. the role of humidity," *Separation and Purification Technology*, Vol. 195, pp. 170-173, 2018.
- [16] Staudt-Bickel C. and Koros W. J., "Olefin/paraffin gas separations with 6FDA-based polyimide membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 170, pp. 205-214, 2000.

- [17]. Jung J. P., Park C. H., Lee J. H., Park J. T., Kim J.-H. and Kim J. H., "Facilitated olefin transport through membranes consisting of partially polarized silver nanoparticles and PEMA-g-PPG graft copolymer," *Journal of Membrane Science*, Vol. 548, pp 149-156, 2018.
- [18]. Hess S., Staudt-Bickel C. and Lichtenthaler R. N., "Propene/propane separation with copolyimide membranes containing silver ions," *Journal of Membrane Science*, Vol. 275, pp. 52-60. 2006.
- [19]. Teramoto M., Shimizu S., Matsuyama H. and Matsumiya N., "Ethylene/ethane separation and concentration by hollow fiber facilitated transport membrane module with permeation of silver nitrate solution," *Separation and Purification Technology*, Vol. 44, pp. 19-29, 2005.
- [20]. Majid E., Madaeni S. S. and Jalal B., "Morphological dependency of polymer electrolyte membranes on transient salt type: effects of anion species," *Polymer International*, Vol. 60, pp. 362-370, 2011.
- [21]. Majid E., Madaeni S. S. and Jalal B., "The dependence of morphology of solid polymer electrolyte membranes on transient salt type: effect of cation type," *Polymer International*, Vol. 59, pp. 1006-1013, 2010.
- [22]. Fallanza M., Ortiz A., Gorri D. and Ortiz I., "Polymer-ionic liquid composite membranes for propane/propylene separation by facilitated transport," *Journal of Membrane Science*, Vol. 444, pp. 164-172, 2013.
- [23]. Kim J. H., Kim C. K., Won J. and Kang Y. S., "Role of anions for the reduction behavior of silver ions in polymer/silver salt complex membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 250, pp. 207-214, 2005.
- [24]. Kim J. H., Min B. R., Won J. and Kang Y. S., "Anomalous temperature dependence of facilitated propylene transport in silver polymer electrolyte membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 227, pp. 197-206, 2003.
- [25]. Kim J. H., Min B. R., Won J., Joo S. H., Kim H. S. and Kang Y. S., "Role of polymer matrix in polymer/silver complexes for structure, interactions, and facilitated olefin transport," *Macromolecules*, Vol. 36, pp. 6183-6188, 2003.
- [26]. Kim J. H., Min B. R., Won J. and Kang Y. S., "Complexation mechanism of olefin with silver ions dissolved in a polymer matrix and its effect on facilitated olefin transport," *Chemistry – A European Journal*, Vol. 8, pp. 650-654, 2002.
- [27]. Kim J. H., Min B. R., Kim C. K., Won J. and Kang Y. S., "New insights into the coordination mode of silver ions dissolved in poly(2-ethyl-2-oxazoline) and its relation to facilitated olefin transport," *Macromolecules*, Vol. 35, pp. 5250-5255, 2002.
- [28]. Kim J. H., Min B. R., Kim C. K., Won J. and Kang Y. S., "Ionic interaction behavior and facilitated olefin transport in poly(n-vinyl pyrrolidone):Silver triflate electrolytes; Effect of molecular weight," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 40, pp. 1813-1820, 2002.
- [29]. Esmaili M. and Khanbabaee Gh., "Pure & mixed gas permeation properties of PEBA membranes for natural gas sweetening," 2nd International Conference on Chemistry, Chemical Engineering and, Chemical Process, Turkey, pp. 3-5, 2014.
- [30]. Abdollahi S., Mortaheb H. R., Ghadimi A. and Esmaili M., "Improvement in separation performance of Matrimid®5218 with encapsulated [Emim][Tf2N] in a heterogeneous structure: CO₂/CH₄ separation," *Journal of Membrane Science*, Vol. 557, pp. 38-48, 2018.

[31]. Esmaeili M., Madaeni S. S., Barzin J. and Yousefimehr N., "Effect of silver ions coordination on morphology and performance of PES/PVP composite membrane in facilitated transport of ethylene," Separation and Purification Technology, Vol. 81, pp. 371-383, 2011.

[32]. Madaeni S. S., Esmaeili M., Attar Nosrati S. and Barzin J., "Preparation and characterization of PES and PA composite membranes for air separation at low pressures," International Polymer Processing, Vol. 28, pp. 281-290, 2013.

[33]. Madaeni S. S., Esmaeili M. and Barzin J., "Preparation and Optimisation of Polyethersulfone-Based Composite Membranes for Air Separation at Low Pressures," Polymers & Polymer Composites, Vol. 15, pp. 579-589, 2007.



Evaluation of Various Structures for PVP Facilitated Transport Membranes Containing Silver Salts and Its Effect on Ethylene-Ethane Separation Process

Majid Esmaeili¹ and Sima Attar Nosrati²

1. Chemical, Polymeric and Petrochemical Technology Development Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI),

Tehran, Iran

2. Young Researchers and Elite Club, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

esmaeilim@ripi.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.3315.2523

Received: May/20/2018

Accepted: November/14/2018

Introduction

In recent years, the membrane technology for C_2H_4/C_2H_6 or C_3H_6/C_3H_8 separation has received considerable attention due to its advantages such as simplicity and in spite of its operational problem such as lack of high selectivity and durability of separation potency [1-4]. In the best type of these membranes, which is known as solid state facilitated transport membranes, silver cations stabilize among polymer network after formation of dative bonds with electron donor groups of polymer chains such as carbonyl oxygen. By now, different silver salts such as $AgBF_4$, $AgNO_3$, and $AgCF_3SO_3$ with different separation potency have been applied as carrier provider for olefin separation [4]. Stabilized silver (I) or other

metal ions react with olefin molecules through π -bonding mechanism [5]. Moreover, unsaturated compounds, such as ethylene or propylene molecules, have capability of donating a pair of electrons and forming a coordinative bond with the metal ions such as Ag^+ or Ag^{+2} .

Therefore, transient complexes are created among silver ions and olefin molecules, which cause to separation of unsaturated hydrocarbons from feed gas. In this research, two types of these salts, $AgBF_4$ and $AgNO_3$ have been selected and incorporated separately into the PVP active layer of PES/PVP composite membranes for evaluation of various structural and performance changes between these membranes.

Experimental Procedure

Materials and membrane fabrication

The PES (Molecular weight=58000 Da), PVP (Molecular weight=360000 Da), poly dimethyl siloxane (PDMS or Silgard), dimethyl acetamide (DMAc), N-hexane, silver nitrate (AgNO_3 , CAS No.: 7761-88-8), and Silver tetrafluoroborate (AgBF_4) were purchased from BASF (Germany), Fluka (Netherlands), Dow Corning Corporation (USA), Merck chemical and Sigma-Aldrich companies respectively. In addition, C_2H_4 and C_2H_6 as feed gases were obtained from Air Product Company. PES was dried further in a vacuum oven at 40°C for 24 hours before being used. Other materials were utilized as they were received.

The PES support membranes (20 wt.%) were synthesized in accordance with phase inversion method described at our previous study [7]. Also, PVP active layer (15 wt.%) containing various molar ratio between Silver and carbonyl groups ($[\text{Ag}]:[\text{CO}]=0.1:8$, $1:4$, and $1:1$) were created according to our previous work [4].

The prepared membrane was analyzed through characterization methods such as SEM, FTIR-ATR and gas permeation tests.

Results and Discussion

Carbonyl groups strength

Formation of dative bond between carbonyl groups and silver cations (released from silver salts in the polymer solution) feeble the carbonyl bond ($\text{C}=\text{O}$) strength. Therefore, the maximum infra-red beam absorbance will be occurred at lower wavenumber or lower frequencies. This issue is illustrated in Fig. 1 where the wave number for minimum transmittance (maximum absorbance) of carbonyl groups attached to silver cations released from AgBF_4 is lower than the other case (AgNO_3). On the other hand, AgBF_4 salt has distributed more homogenously among the polymer matrix and causes to adjoin more and effectively with carbonyl sites. In this way, lower free surface will be appeared under carbonyl bonds at FTIR-ATR spectra as indicated in Fig. 1.

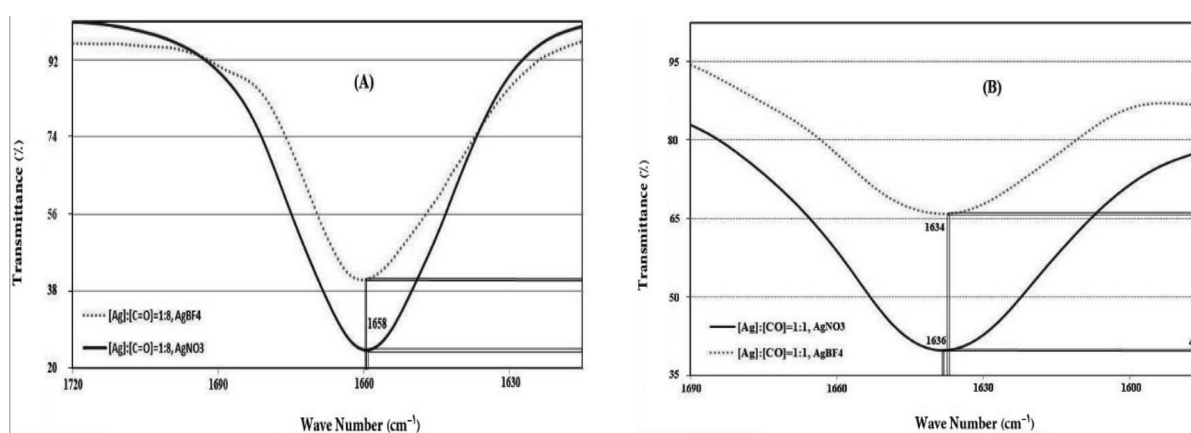


Figure 1: FTIR-ATR analysis from the PVP active layer focused on carbonyl bond at different salts concentrations (a) ($[\text{Ag}]:[\text{CO}]=1:8$) (b) ($[\text{Ag}]:[\text{CO}]=1:1$).

Surface and cross section structure

Fig. 2 exhibits the cross section and surface view of the PES/PVP composite membranes. A support layer of around 65 μm (PES) with spongy bottom section and tear-like structure above it is detectable in Fig 2 (a) which can assure users for mechanical strength of the composite membranes. Coating the surface of PES/PVP composite membranes, containing silver salts, diminishes the surface roughness of the membranes therefore,

more smoother surface will be distinguished by SEM apparatus that is visible in Fig. 2 (b and c).

Gas permeation tests

The results of gas permeation experiments are very important in any studies related to the membrane issues that can approve or reject all of the characterization tests. In this study, ideal and real gas tests have been conducted through our pre-defined set-up [6] which related results are showed in Fig. 3.

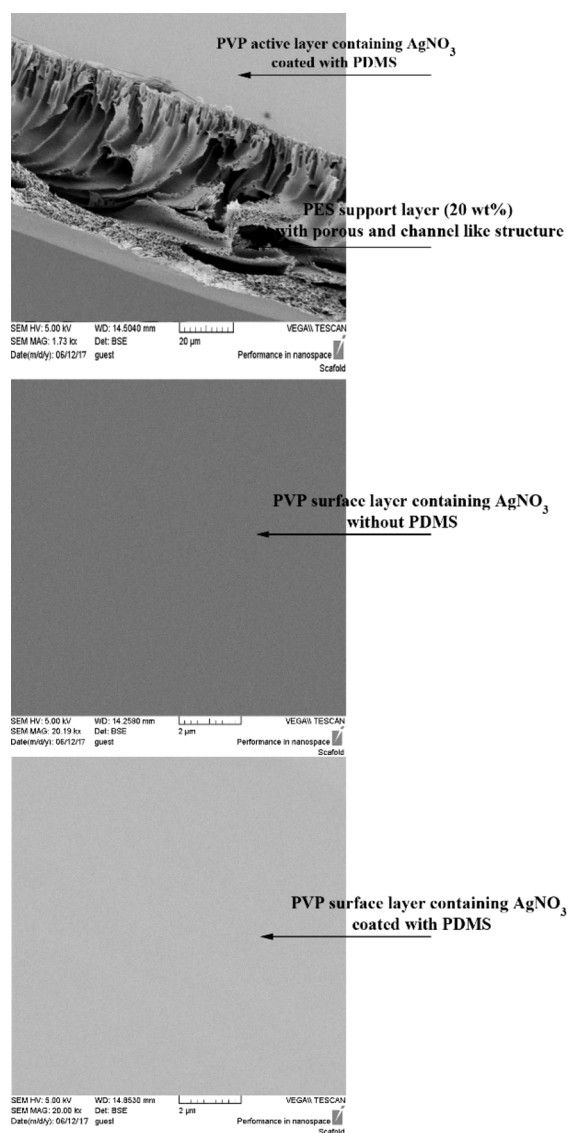
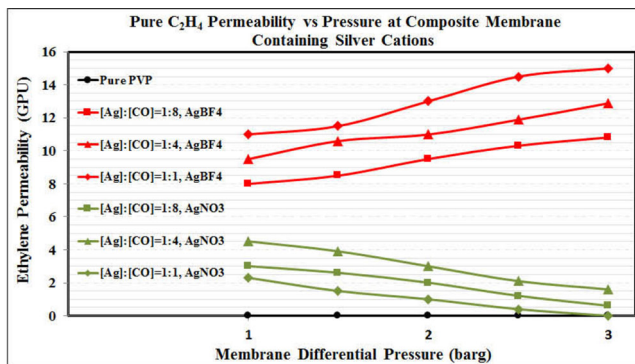
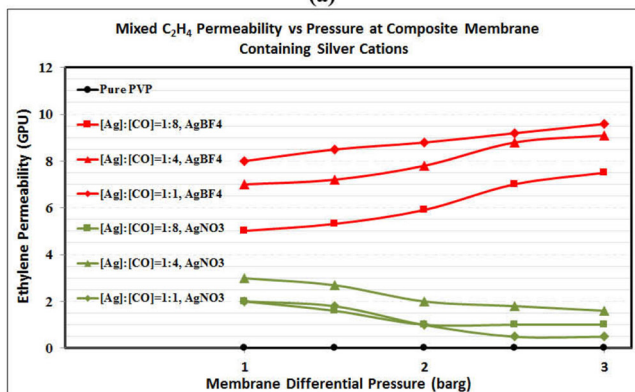


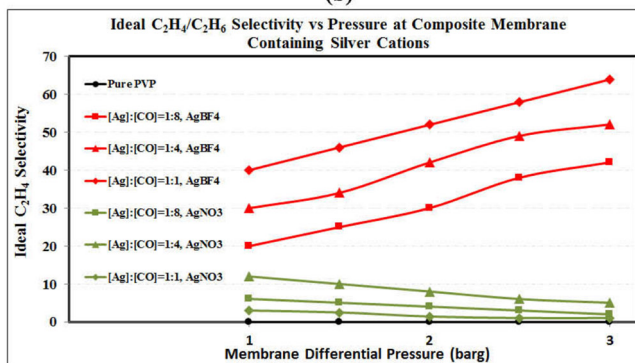
Figure 2: SEM images from (a) cross section of PVP/AgNO₃ composite membrane (b) Surface layer without PDMS coating (c) Surface layer with PDMS coating.



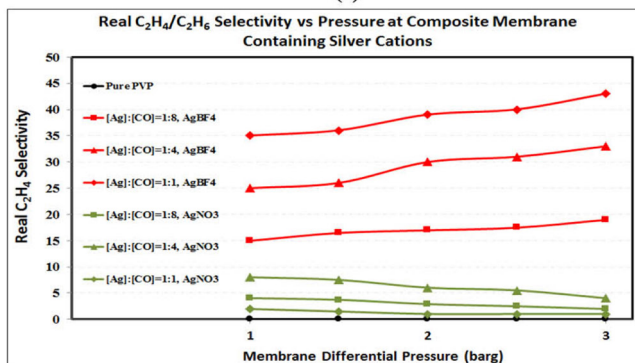
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3: The gas permeation performance of composite membrane at pure and mixed gas conditions (a & b)_permeability (c & d) selectivity.

When ethylene carrier sites distribute more homogeneously among polymer matrix, they can play their role, as the ethylene transporter, as well as possible. According to the results of FTIR analysis and also on behalf of the theory of Lewis acids and bases, AgBF_4 distributes more effectively than AgNO_3 and its cations and anions detach more easily when dissolve in the polymeric solution; therefore, it is expected to transfer ethylene molecules better than AgNO_3 . Fig. 3 approves this idea and shows that ethylene permeation rated, at both cases of mixed and ideal ones, is higher when AgBF_4 has been incorporated as the carrier provider than AgNO_3 . The differential pressure of the operation has positive effect on the ethylene permeation when the correct carrier is used in the membrane structure.

$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ selectivity, as another main performance parameter, reveals the same trend vs pressure variations for both two salts. Moreover, the selectivity is higher when AgBF_4 is used as the carrier. By enhancing the feed pressure, silver cation sites, released from AgNO_3 salt, saturates with ethylene molecules due to the weak hopping mechanisms (attach, transfer, detach) that leads to diminish the permeation rate of C_2H_4 and therefore its selectivity.

Conclusions

This study reveals and compares the structural and performance change in PES/PVP facilitated transport membrane incorporated with AgBF_4 and AgNO_3 . Moreover, characterization and gas permeation tests declared that AgBF_4 salt dissolves better in the PVP polymer matrix and more ethylene permeation rate, and $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ selectivity obtains when AgBF_4 is selected as the carrier provider.

References

- [1]. Majid E., Madaeni S. S. and Jalal B., "The dependence of morphology of solid polymer electrolyte membranes on transient salt type: effect of cation type," *Polymer International*, Vol. 59, pp. 1006-1013, 2010.
- [2]. Majid E., Madaeni S. S. and Jalal B., "Morphological dependency of polymer electrolyte membranes on transient salt type: effects of anion species," *Polymer International*, Vol. 60, pp. 362-370, 2011.
- [3]. Esmaili M., Madaeni S. S., Barzin J. and Yousefimehr N., "Effect of silver ions coordination on morphology and performance of PES/PVP composite membrane in facilitated transport of ethylene," *Separation and Purification Technology*, Vol. 81, pp. 371-383, 2011.
- [4]. Kim J. H., Min B. R., Won J. and Kang Y. S., "Complexation mechanism of olefin with silver ions dissolved in a polymer matrix and its effect on facilitated olefin transport," *Chemistry – A European Journal*, Vol. 8, pp. 650-654, 2002.
- [5]. Madaeni S. S., Esmaili M., Attar Nosrati S. and Barzin J., "Preparation and characterization of PES and PA composite membranes for air separation at low pressures," *International Polymer Processing*, Vol. 28, pp. 281-290, 2013.
- [6]. Madaeni S. S., Esmaili M. and Barzin J., "Preparation and Optimisation of Polyethersulfone-Based Composite Membranes for Air Separation at Low Pressures," *Polymers & Polymer Composites*, Vol. 15, pp. 579-589, 2007.