

## بررسی اثر دما در ساخت غشاء مرکب با رشد نانوذره‌های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ به روش نهشت بخار شیمیایی

حسین حسن نیا گلسفید<sup>۱</sup>، امید علیزاده<sup>۲\*</sup> و فاطره درستی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی و مهندسی شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

۲. استادیار گروه شیمی و مهندسی شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

۳. استادیار گروه شیمی و مهندسی شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

دریافت: مرداد ۱۴۰۰ بازنگری: آبان ۱۴۰۰ پذیرش: آبان ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.1937099.1967



20.1001.1.17359937.1401.16.3.3.9

### چکیده

در این پژوهش، غشاهای پلی‌اترایمید با روش وارونگی فاز خشک/تر با غیرحلال آب ساخته شدند. اثر دمای صفحه فیلم‌کشی بر ساختار غشاء و مقدار جداسازی کربن دی‌اکسید از متان بررسی شد. سپس، روی غشاء با بالاترین تراوایی کربن دی‌اکسید، بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ با روش نهشت بخار شیمیایی بین کمپلکس‌های روی و بخار ۲-متیل ایمیدازول تولید شد و غشاء مرکب به‌دست آمد. اثر دمای نهشت بر تشکیل چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸، ریخت غشاء مرکب و مقدار جداسازی کربن دی‌اکسید از متان بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد، افزایش دمای صفحه فیلم‌کشی موجب افزایش تراوایی کربن دی‌اکسید، ایجاد ساختار انگشتی، کاهش ضخامت لایه‌گزینش‌پذیر و قطر حفره‌های متخلخل سطحی غشاء پلی‌اترایمید شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی غشاهای بسیار و مرکب تولیدشده با روش‌های شناسایی مواد مشخص شدند. تصاویر به‌دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی و پراش پرتو ایکس نشان داد چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ بر سطح گزینش‌پذیر غشاء پلی‌اترایمید در  $50^{\circ}\text{C}$  به خوبی رشد کرده است. غشاهای مرکبی که سطح گزینش‌پذیر آن‌ها (چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸) از روش نهشت بخار شیمیایی اتمسفری در دماهای ۴۰، ۵۰ و  $70^{\circ}\text{C}$  ساخته شدند، نسبت به غشاء پلی‌اترایمید بین ۲۱ تا ۷۸ درصد گزینش‌پذیری بیشتری داشتند. گزینش‌پذیری و تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان غشایی که دمای نهشت بخار شیمیایی آن  $100^{\circ}\text{C}$  بود به شدت کاهش یافت. با افزایش دما به  $130^{\circ}\text{C}$  ساختار غشاء بسیار تخریب شد.

**واژه‌های کلیدی:** نهشت بخار شیمیایی، پلی‌اترایمید، چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸، کربن دی‌اکسید

## مقدمه

رشد فناوری غشاهای بسیار در فرایندهای گوناگون صنعتی مانند جداسازی گاز کربن دی‌اکسید از مخلوط گازی کربن دی‌اکسید/متان به دلیل ارزانی و آسانی تولید آن‌ها موجب شده است که پژوهش‌های زیادی با هدف بهبود ساختار و افزایش عملکرد جداسازی غشاهای بسیار، مانند بهبود مشخصه‌های لایه گزینش‌پذیر بسیار و یا افزودن مواد آلی- معدنی مانند چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (ویژگی غربال مولکولی) به غشاء بسیار انجام پذیرد. بنابراین، شناخت بیشتر روش‌های ساخت غشاء بسیار و تولید چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ از راه مطالعه عمیق‌تر متغیرهای فیزیکی و شیمیایی مؤثر می‌تواند در رسیدن به اهداف مذکور نقش بسزایی داشته باشد.

در یک پژوهش، اثر ضخامت فیلم تر غشاء پلی‌اترایمید به‌دست‌آمده از روش وارونگی فاز خشک/تر (انعقاد غیرحلال آب-ایزوپروپانول) بر ریخت‌شناسی و عملکرد جداسازی کربن دی‌اکسید از مخلوط کربن دی‌اکسید/ نیتروژن بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که با افزایش ضخامت فیلم تر، تراوایی گاز کربن دی‌اکسید کاهش می‌یابد و حفره‌های بزرگ تشکیل می‌شود [۱]. همچنین، در پژوهشی دیگر ریخت‌شناسی غشاء پلی‌اترایمید نامتقارن با حلال نرمال متیل-۲-پیرولیدون<sup>۱</sup> و چندین غیرحلال شامل آب و اتانول با نسبت‌های نزدیک‌شوندگی<sup>۲</sup> متفاوت در روش وارونگی فازتر بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که برای غیرحلال آب-گلیسرین نسبت نزدیک‌شوندگی بحرانی پیدا نشد و حفره‌های بزرگ انگشتی از بین نرفتند. درحالی‌که، برای غیرحلال اتانول-پلی‌اتیلن گلیکول ۲۰۰ با افزایش نسبت نزدیک‌شوندگی و رسیدن به مقدار بحرانی نسبت نزدیک‌شوندگی ساختار غشاء از انگشتی به اسفنجی تغییر شکل داد [۲].

از روش نفوذ متقابل، برای تولید پلی‌اترایمید اصلاح‌شده با گروه‌های آمینی (برای پیوند کووالانسی بسیار با بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸) به‌عنوان پایه رشد بلورهای چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ استفاده شد. با بررسی اثر دمای نفوذ متقابل و زمان واکنش، مشخص شد بالاترین گزینش‌پذیری گاز هیدروژن از مخلوط گازی هیدروژن/ پروپان برابر با ۱۸۱۶ در دمای °C ۱۵ و ۲۴ ساعت واکنش تولید چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ به‌دست می‌آید [۳]. دای<sup>۳</sup> و همکارانش با روش جت خشک - خنک‌سازی تر<sup>۴</sup> غشاء ترکیب آمیخته رشته‌ای تو خالی نامتقارن متشکل از پلی‌اترایمید و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ تولید کردند. گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید از مخلوط کربن دی‌اکسید/ نیتروژن از ۳۰ برای غشاء الیاف توخالی پلی‌اترایمید به ۳۶ برای غشاء ترکیبی مذکور افزایش یافت [۴]. غشاء صفحه‌ای ترکیب آمیخته متشکل از پلی‌اترایمید و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ از روش اختلاط و وارونگی فاز خشک در محیط اشباع از متیلن کلرید تولید شد. گزینش‌پذیری ایده‌ال جداسازی کربن دی‌اکسید از مخلوط کربن دی‌اکسید/ متان و مخلوط کربن دی‌اکسید/ نیتروژن به ترتیب از ۳۷/۸ به ۴۰/۴ و ۲۶/۵۲ به ۳۱/۱۱ افزایش یافت [۵]. اثر دو چارچوب فلزی-آلی، چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۶۷ در افزایش مقدار جداسازی کربن دی‌اکسید از مخلوط گازی کربن دی‌اکسید/ نیتروژن در غشاء هیبریدی صفحه‌ای با فاز همگن ماتریسی پلی‌اترایمید مطالعه شد. گزینش‌پذیری به کربن دی‌اکسید برای غشاء هیبریدی شامل چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ برابر با ۳۹/۶، برای غشاء هیبریدی محتوی چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۶۷ برابر با ۲۷/۵، برای غشاء هیبریدی حاوی هر چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۶۷ برابر با ۱۰/۳

1. N-methyl-2-pyrrolidone

2. Approaching ratio

3. Dai

4. Dry jet-wet quench method

(ساخت ایران با خلوص بیشتر از ۹۰٪) نیز استفاده شد. همه مواد بدون تصفیه یا آماده‌سازی بیشتر استفاده شدند.

#### تولید غشاء پلی‌اترایمید

غشاء پلی‌اترایمید برپایه روش گزارش شده [۹] با تغییراتی در مراحل ساخت مانند کاهش دمای اختلاط به  $70^{\circ}\text{C}$ ، کاهش زمان حباب‌زدایی به ۳ ساعت تهیه و در دو دمای متفاوت بر سطح شیشه فیلم‌کشی شد که به‌طور خلاصه به شرح آن پرداخته می‌شود. ابتدا یک محلول شفاف شامل ۲۰٪ وزنی پلی‌اترایمید در نرمال متیل پیرولیدون با واپایش دما در  $70 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ، با زمان اختلاط ۲۰ ساعت و دور آهسته همزن تولید شد. برای حباب‌زدایی، محلول به‌دست‌آمده ۳ ساعت در شرایط آزمایشگاهی نگه داشته شد. برای بررسی اثر دمای سطح ریخته‌گری بر ریخت‌شناسی غشاء پلی‌اترایمید، ریخته‌گری فیلم تر با ضخامت  $250\ \mu\text{m}$  بر صفحه شیشه‌ای با دمای  $25^{\circ}\text{C}$  به‌عنوان نمونه ۱ و  $70^{\circ}\text{C}$  به‌عنوان نمونه ۲ انجام پذیرفت. نمونه‌های ۱ و ۲ به مدت ۴ دقیقه در آن اتمسفریک با دمای  $90^{\circ}\text{C}$  و بی‌درنگ در حمام غیرحلال آب در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  قرار گرفتند. پس از ۲۴ ساعت غشاهای به‌دست‌آمده از حمام آب خارج و در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴۸ ساعت خشک شدند.

#### تولید ژل کمپلکس روی

تولید ژل کمپلکس‌های روی برپایه دستورالعمل [۱۰] با تغییراتی شامل کاهش دمای واکنش تولید کمپلکس به  $58^{\circ}\text{C}$  و افزایش مدت اختلاط به ۱ ساعت انجام شد. ابتدا، یک محلول تعلیق شیرین رنگ از روی استات دو آبه در اتانول به نسبت ۱:۳ با هم‌زدن در دمای  $58 \pm 3^{\circ}\text{C}$  تهیه شد. به‌تدریج در مدت نیم ساعت چند قطره اتانول آمین به محلول تهیه‌شده، افزوده شد تا رنگ محلول نیم شفاف شد. اختلاط در دمای  $58 \pm 3^{\circ}\text{C}$  تا مشاهده محلول به‌نسبت شفاف ادامه یافت. محلول به‌دست آمده در ظرف شیشه‌ای دردار ریخته شد. پس از تبخیر اتانول و کاهش دما تا دمای محیط، برای

و برای غشاء پلی‌اترایمید برابر با ۲۴ (در دمای  $35^{\circ}\text{C}$ ) به‌دست آمد [۶]. از روش نهشت بخار شیمیایی برای تولید و رسوب نانوبلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ بر رشته‌های توخالی پلی‌وینیلیدن فلورید<sup>۱</sup> استفاده شد. تراوایی گاز هیدروژن نسبت به غشاء الیاف توخالی تا ۳ برابر افزایش پیدا کرد [۷].

تاکنون پژوهش‌ها زیادی در زمینه روش‌های ساخت غشاء بسیار نامتقارن به‌ویژه روش وارونگی فاز خشک/تر و متغیرهای مؤثر بر بهبود ساختار یا عملکرد جداسازی غشاء، انجام شده است، ولی اثر عامل‌های ریخته‌گری مانند دمای سطح ریخته‌گری بر ساختار غشاء چندان موردتوجه نبوده است. همچنین، در تولید غشاهای مرکب پایه بسیار اگر چه روش‌های متفاوتی مانند نهشت بخار شیمیایی استفاده شده است، ولی بیشتر شامل مراحل بسیار و پیچیده در دمای بالا هستند که موجب تخریب غشاء بسیار می‌شود [۸]. استفاده از روش نهشت بخار شیمیایی در دمای پایین و فشار اتمسفریک می‌تواند افزون بر ساخت ساده و ارزان غشاهای مرکب از بسیار و مواد آلی-معدنی، گامی مؤثر در تولید آن‌ها در مقیاس صنعتی باشد، ولی در این زمینه نیز پژوهش‌های اندکی انجام گرفته است.

#### بخش تجربی

##### مواد اولیه

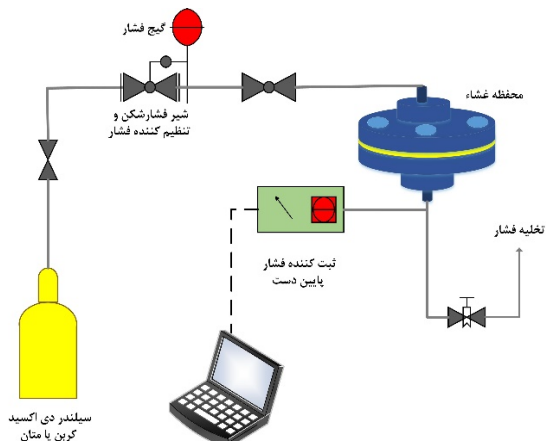
استات روی دو آبه، ۲-متیل ایمیدازول، نرمال متیل-۲-پیرولیدون و اتانول همه با خلوص بیشتر از ۹۹٪ از شرکت مرک خریداری شدند. همچنین، از پلی‌اترایمید (شرکت ساییک<sup>۲</sup> با نام تجاری Ultem™ 1000)، اتانول آمین (ساخت مرک با خلوص بیشتر از ۹۹٫۵٪)، متانول

1. Polyvinylidene fluoride

2. SABIC

اندازه‌گیری تراوایی گاز

تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان از غشاء پلی‌اترایمید و غشاهای مرکب تهیه‌شده در دستگاه آزمایشگاهی حجم ثابت/فشار متغیر در فشار ۲ بار اندازه‌گیری شد. طرحواره دستگاه آزمایشگاهی در شکل ۱ نشان داده شده است. ابتدا محفظه آزمایش با گاز کربن دی‌اکسید یا متان عاری از هوا شد. سپس، غشاء داخل محفظه گذاشته شد و فشار گاز ورودی با تنظیم‌کننده فشار در ۲ بار واپایش شد. شیر ورودی باز و مقدار فشار خروجی که با گذشت زمان افزایش می‌یافت با یک حسگر فشار به ثبت‌کننده مقادیر فشار منتقل و از آن‌جا به کامپیوتر ارسال می‌شد.



شکل ۱ سامانه آزمایشگاهی برای اندازه‌گیری تراوایی غشایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان

تراوایی گاز با واحد GPU از معادله ۱ به‌دست آمد [۱۱].

$$P(\text{GPU}) = (273.15 \times 10^6 \text{ V}) / (76 \times ATp_0) (dp/dt) \quad (1)$$

که در آن،  $P$  تراوایی گاز (GPU)،  $V$  حجم محفظه آزمایش عملکرد غشاء ( $\text{cm}^3$ )،  $A$  سطح مقطع عبوری غشاء ( $\text{cm}^2$ )،  $T$  دمای محیط آزمایشگاه (K)،  $p_0$  فشار ورودی به محفظه آزمایش عملکرد غشاء (cmHg) برابر با ۷۵،  $dp/dt$

استفاده در مرحله ژل‌کشی در ظرف بسته و در دمای محیط نگهداری شد.

نهشت بخار شیمیایی نانوبلورهای چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ بر لایه‌گیری پذیر غشاء پلی‌اترایمید

برای بررسی اثر دمای واکنش نهشت بخار شیمیایی بر اندازه و توزیع نانوبلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸، ۲۰ گرم از ذره‌های آسیاب‌شده ۲-متیل ایمیدازول در ۵ ظرف واکنش جداگانه ریخته و تا دمای  $130^\circ\text{C}$  گرما داده شدند. ۲ غشاء صفحه‌ای به‌دست‌آمده از ریخته‌گری گرم به‌عنوان نمونه‌های شماره ۳ و ۴ به در ظروف چسبانده و با قلم مو سطح رویه غشاهای مذکور ژل‌کشی شدند. سپس، در ظروف بی‌درنگ بسته شد. نمونه شماره ۳ در دمای  $50^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت در آون اتمسفریک تحت نهشت شیمیایی قرار گرفت، ولی نهشت بخار شیمیایی برای نمونه شماره ۴، با سرعت گرمادهی  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  در آون اتمسفریک از  $50^\circ\text{C}$  تا  $130^\circ\text{C}$  انجام پذیرفت. ۳ نمونه غشاء صفحه‌ای دیگر به‌دست‌آمده از ریخته‌گری گرم، به مدت ۲۴ ساعت تحت نهشت شیمیایی بخار در  $70^\circ\text{C}$  و  $100^\circ\text{C}$  قرار گرفتند.

روش‌های شناسایی

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

اطلاعات ریخت‌شناسی سطح رویه و مقطع غشاء مرکب با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (مدل Nova NanoSem 450، ساخت آمریکا) به‌دست آمد. برای کاهش اثر بار منفی / مثبت، نمونه‌ها با لایه نازکی از پلاتین روکش و در دمای نیتروژن مایع برش داده شدند.

پراش پرتو ایکس (XRD)

ساختار بلوری چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ با روش پراش پرتو ایکس بررسی شد. نتیجه‌ها با دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل Philips PW17) ثبت شد.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال شانزدهم، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۱

## نتیجه‌ها و بحث

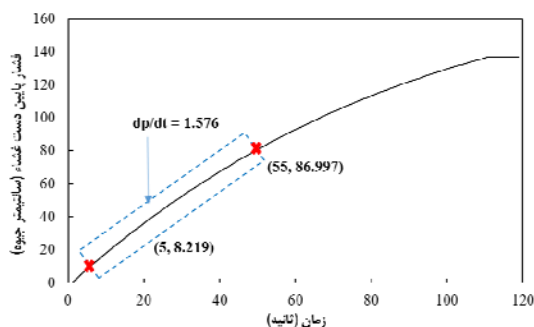
### ریخت‌شناسی سطح غشاء

شکل‌های ۳-a و ۳-b به ترتیب سطح مقطع غشاء نامتقارن پلی‌اترایمید به دست آمده از ریخته‌گری سرد (نمونه ۱) و ریخته‌گری گرم (نمونه ۲) در فرایند وارونگی فار خشک-تر با غیرحلال آب را نشان می‌دهد.

ریخته‌گری گرم موجب تشکیل غشایی نامتقارن با لایه گزینش‌پذیر نازک‌تر نسبت به غشاء تهیه شده با ریخته‌گری سرد می‌شود. علت نازک‌تر بودن لایه گزینش‌پذیر در نمونه ۲، می‌تواند دمای بالاتر سطح شیشه ریخته‌گری باشد که موجب کاهش تمایل جدایی فازهای غنی از بسیار و رقیق از بسیار در مرحله تبخیر (وارونگی فاز خشک) شده است. بنابراین، لایه نازک‌تری از فیلم بسیار تشکیل شد. نازک‌تر بودن لایه رویی نمونه ۲ موجب شد در وارونگی فازتر (حمام غیرحلال) مقاومت کمتری نسبت به نمونه ۱ در برابر جابه‌جایی حلال با غیرحلال آب از خود نشان بدهد. در نتیجه، برای نمونه ۱ جدایی آهسته با ساختار اسفنجی و برای نمونه ۲ جدایی آنی با ساختار زیرلایه انگشتی شکل گرفت [۹]. شکل‌های ۳-c و ۳-d سطح لایه متراکم گزینش‌پذیر غشاهای نامتقارن به ترتیب نمونه ۱ و ۲ را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، تعداد حفره‌هایی با قطر کمتر در سطح رویی لایه گزینش‌پذیر نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ افزایش یافته است. دلیل این پدیده می‌تواند سرعت بیشتر جابه‌جایی حلال با غیرحلال آب در غشاء ریخته‌گری گرم (زمان تأخیر کوتاه) باشد. این نتیجه‌ها با گزارش‌های ارائه شده [۱۲ و ۱۳] در توافق است.

تغییرهای فشار خروجی غشاء با زمان (cmHg/s) است. در این پژوهش،  $V$  برابر با  $2 \text{ cm}^3$ ،  $A$  برابر با  $3/14 \text{ cm}^2$  و  $P_0$  برابر با  $75 \text{ cmHg}$  بودند. فشار پایین دست غشاء (mbar) هر ۱ ثانیه با حسگر فشار اندازه‌گیری و به دستگاه ثبت‌کننده فشار ارسال شد. برای محاسبه تراوایی گاز تغییرهای ثابت فشار بر حسب زمان در نظر گرفته شد که در بیشتر موارد در ۲ دقیقه نخست بود. برای مثال، در شکل ۲ تغییرهای فشار متان در پایین دست غشاء پلی‌اترایمید از ثانیه ۵ تا ثانیه ۵۵ بر حسب زمان،  $1/58$  است.



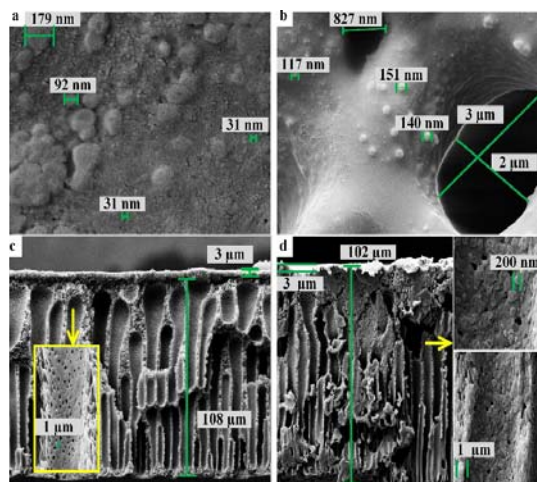
شکل ۲ نمودار تغییرهای فشار متان در پایین دست غشاء پلی‌اترایمید بر حسب زمان

گزینش‌پذیری ایده‌آل مخلوط متان / کربن دی‌اکسید از معادله ۲ به دست آمد.

$$\alpha_{AB} = P_A/P_B \quad (2)$$

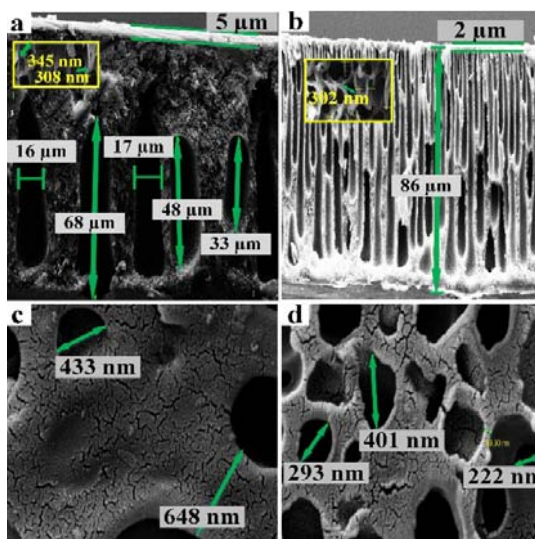
$P_A$  و  $P_B$  به ترتیب تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان هستند.

های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ در ساختار انگشتی زیرلایه پلی‌اترایمیدی حضور ندارند) در حالی که شکل ۴-d نشان می‌دهد افزایش دمای واکنش نهشت بخار شیمیایی تا  $130^{\circ}\text{C}$  موجب تخریب لایه رویه نمونه ۴ شده است و ذره‌های موجود در حفره‌های انگشتی می‌تواند محتوی بلورهای چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ باشد. شکل ظاهری نمونه (شکل ۴-c) زرد کم رنگ و منعطف بود در حالی که رنگ نمونه مربوط به شکل ۴-d قهوه‌ای سوخته و بسیار خشک و شکننده شده بود.



شکل ۴ تصویرهای FESEM سطح رویی غشاء پلی‌اترایمید پوشیده شده از ذره‌های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (دمای واکنش  $50^{\circ}\text{C}$ ) (a)، سطح رویی غشاء پلی‌اترایمید با ذرات جدا از هم چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (حداکثر دمای واکنش  $130^{\circ}\text{C}$ ) (b)، سطح مقطع غشاء مرکب پلی‌اترایمید و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (دمای واکنش  $50^{\circ}\text{C}$ ) (c) و سطح مقطع غشاء مرکب پلی‌اترایمید و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (حداکثر دمای واکنش  $130^{\circ}\text{C}$ ) (d)

ساختار بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ غشاء مرکب شناسایی ساختار بلوری سطح رویه غشاء مرکب با روش پراش پرتو ایکس انجام پذیرفت. الگوی این نمونه در شکل



شکل ۳ تصویرهای FESEM سطح مقطع غشاء با ریخته‌گری سرد (a)، سطح مقطع غشاء با ریخته‌گری گرم (b)، سطح رویه غشاء با ریخته‌گری سرد (c) و سطح رویه غشاء با ریخته‌گری گرم (d)

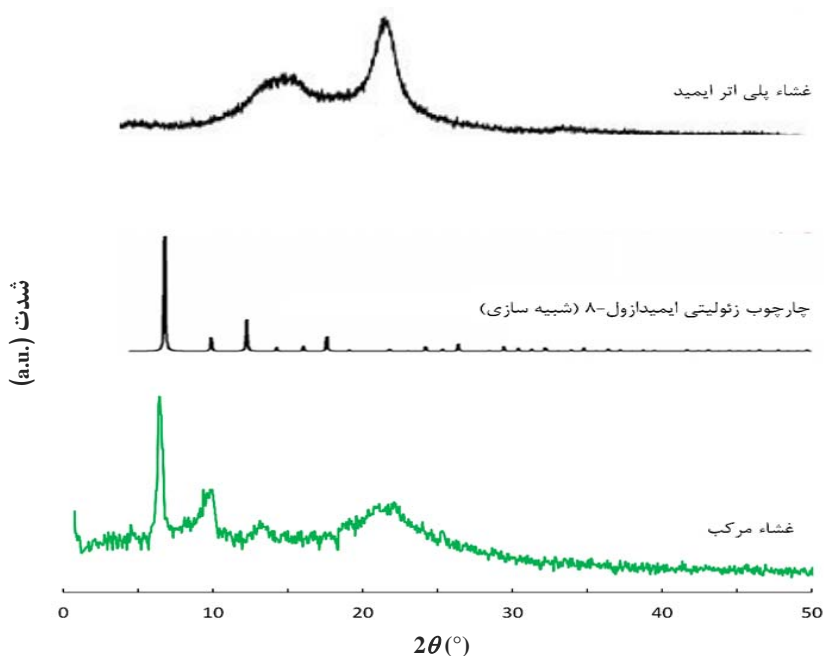
#### اثر دمای نهشت بخار شیمیایی

شکل‌های ۴-a و ۴-b به ترتیب سطح رویی نمونه‌های ۳ و ۴ پس از نهشت بخار شیمیایی را نشان می‌دهند. در شکل ۴-a ذره‌های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ در اندازه‌هایی کوچکتر از  $100\text{ nm}$  به صورت گسترده بر سطح گزینش‌پذیر غشاء پلی‌اترایمید رسوب کرده‌اند که با نتیجه‌های گزارش شده سازگاری دارد [۷، ۱۴ و ۱۵]. در شکل ۴-b فراوانی ذره‌های چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ روی سطح گزینش‌پذیر نمونه شماره ۴ ناچیز است. دلیل آن مهاجرت کمپلکس روی به بافت داخلی غشاء به علت تخریب لایه رویه غشاء است که شرح آن در ادامه آمده است. شکل‌های ۴-c و ۴-d سطح مقطع نمونه‌های ۳ و ۴ را پس از نهشت شیمیایی بخار نشان می‌دهند.

از شکل ۴-c مشخص می‌شود نهشت بخار شیمیایی در لایه‌های داخلی غشاء پلی‌اترایمید انجام پذیرفته است (ذره-

است [۱۶]. با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس غشاء مرکب و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ خالص [۶] می‌توان نتیجه گرفت که احتمال حضور بلورهای روی استات یا روی اکسید وجود ندارد و کمپلکس‌های روی-آمینو اتانول به چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ تبدیل شده‌اند [۷].

۵ ارائه شده است. برای مقایسه با غشاء بسیار پلی‌اترایمید و بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ الگوهای آن‌ها نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. الگو پراش پرتو ایکس غشاء مرکب نسبت به چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ پهن شده است که به دلیل ساختار آریخت غشاء پلی‌اترایمید است و ضخامت ۲ تا ۳  $\mu\text{m}$  لایه چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸



شکل ۵ الگوهای پراش پرتو ایکس غشاء مرکب، چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ [۴] و غشاء پلی‌اترایمید (Ultem™ 1000) [۶]

تراوایی به دست آمده در این پژوهش نسبت به غشاء ساده پلی‌اترایمید با تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان به ترتیب ۲۰۰ و ۰/۰۶۹ [۱۷]، رشد بسیار زیادی داشته است. همچنین، در تصویر ۶ از مقایسه مقادیر گزینش پذیری کربن دی‌اکسید/متان نمونه ۱ (۵/۴۶) با نمونه ۲ (۴/۸۵) مشخص شد گزینش پذیری نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ به میزان ۱۱٪ کاهش یافته است. علت آن می‌تواند کاهش ضخامت لایه گزینش پذیر نمونه ۲ نسبت به نمونه ۱ باشد که موجب

عملکرد جداسازی غشاها

غشاء پلی‌اترایمید

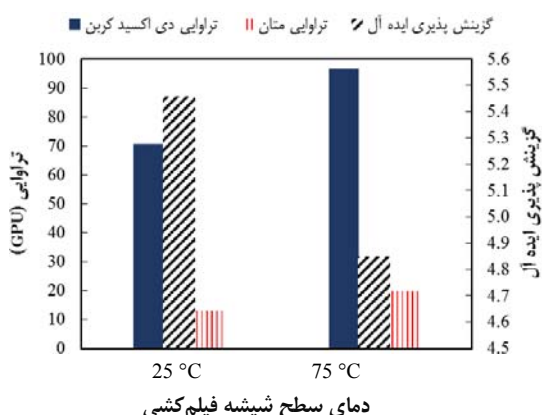
شکل ۶ تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان و گزینش پذیری ایده‌آل کربن دی‌اکسید نسبت به متان را در  $25^\circ\text{C}$  و فشار ۲ بار نشان می‌دهد. تراوایی دو گاز کربن دی‌اکسید و متان نمونه ۲ به ترتیب (GPU) ۹۶/۵۵ و (GPU) ۱۹/۹۱ به دست آمد که نسبت به مقادیر مشابه نمونه ۱ به ترتیب ۳۷ و ۵۴٪ افزایش یافته است. همچنین، مقادیر

جدول ۱ تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان غشاهای مرکب تولیدشده با روش نهشت بخار شیمیایی

دمای نهشت بخار شیمیایی (°C)	تراوایی غشاء مرکب (GPU)	
	کربن دی‌اکسید	متان
۴۰	۸۰٫۸۳	۱۳٫۸۴
۵۰	۷۴٫۰۴	۱۰٫۸۷
۷۰	۶۰٫۱۲	۶٫۹۷
۱۰۰	۱٫۴۶	۱٫۴۰
۱۳۰	غیرقابل اندازه‌گیری (به علت تخریب دمایی)	غیرقابل اندازه‌گیری (به علت تخریب دمایی)

دلیل کاهش مقدار تراوایی با دما می‌تواند مقاومت بیشتر بلورهای بزرگتر در عبور گاز کربن دی‌اکسید و متان باشد، زیرا تراوایی نارس<sup>۳</sup> گاز کربن دی‌اکسید و متان با ضخامت لایه گزینش‌پذیر رابطه عکس دارد [۱۹]. به هر حال، به دلیل افزایش بلورهای چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ با دمای واکنش نهشت بخار شیمیایی [۱۴] (امکان استفاده بیشتر از ویژگی غربال مولکولی بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸)، گزینش‌پذیری ایده‌آل با افزایش دما، افزایش یافت که در شکل ۷ نشان داده شده است. شکل ۷ نشان می‌دهد تا ۷۰ °C زمان نهشت بخار شیمیایی برای هسته‌زایی، رشد بلورها و تشکیل لایه گزینش‌پذیر مناسب بوده است. با افزایش دما به ۱۰۰ °C اگرچه چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ تشکیل شده است، ولی ساختار مکانیکی غشاء بسیار تخریب شده است و به دلیل ایجاد احتمالی شکاف یا حفره‌های بزرگ، کربن دی‌اکسید و متان از آن عبور می‌کنند [۱۹ و ۲۰]. بنابراین، به دلیل شکنندگی، بافت بسیار ترد با ظاهر سوخته و

می‌شود مولکول‌های گاز متان با سهولت بیشتری از غشاء عبور کنند. این نتیجه‌ها با یافته‌های احمد<sup>۱</sup> و همکارانش [۱] همخوانی دارد. با مقایسه تصاویر FESEM سطح مقطع غشاهای تولیدشده و غشاء ساخته‌شده توسط ما<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۷] می‌توان گفت علت این اختلاف به فشردگی بسیار زیاد لایه گزینش‌پذیر و تراکم ساختار داخلی غشاء ساخته‌شده توسط ما و همکارانش [۱۷] نسبت به غشاهای تولیدشده در این پژوهش مربوط است.



شکل ۶ تأثیر دمای سطح ریخته‌گری بر تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان و گزینش‌پذیری ایده‌آل

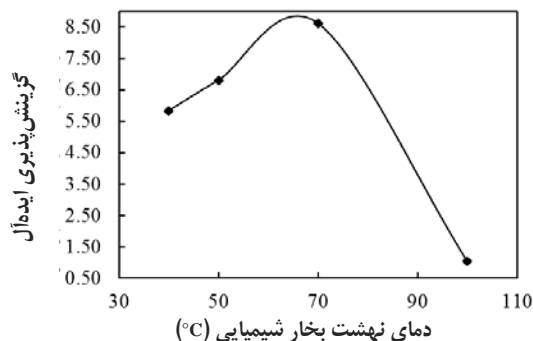
غشاء مرکب پلی‌اترایمید/چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان غشاهای مرکب که در ۵ دمای متفاوت واکنش نهشت بخار شیمیایی به‌دست آمده‌اند در جدول ۱ ارائه شده است. برپایه این جدول، با افزایش دمای واکنش نهشت، هسته‌زایی و رشد نانوبلورهای چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ افزایش پیدا کرده است تا سامانه از نظر ترمودینامیکی به تعادل برسد [۱۴ و ۱۸].



## نتیجه‌گیری

در این پژوهش بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ به روش نهشت بخار شیمیایی بر غشاء نامتقارن صفحه‌ای پلی‌اترایمید تولید و رسوب‌گذاری شد و اثر دمای صفحه ریخته‌گری بر ریخت‌شناسی غشاء پلی‌اترایمید و دمای نهشت بخار شیمیایی بر تولید بلور چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ بررسی و بحث شد. نتیجه‌ها نشان داد افزایش دمای فیلم‌کشی موجب کاهش ضخامت لایه گزینش‌پذیر و پیدایش ساختار انگشتی غشاء پلی‌اترایمید شد. همچنین، تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و متان افزایش یافته و گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید/متان قدری کاهش یافت. تصاویر میکروسکوپی از سطح گزینش‌پذیر و سطح مقطع غشاء مرکب و پراش پرتو ایکس وجود چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ را به خوبی نشان داد. گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید/متان غشاهای مرکبی که سطح رویه آن‌ها (چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸) از روش نهشت بخار شیمیایی در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۷۰ °C و فشار اتمسفر ساخته شد نسبت به غشاء بسیار افزایش داشت. سادگی، امکان کنترل آسان فرایند و مقرون به صرفه بودن روش تولید در این پژوهش، مزیت بشمار می‌آید. با افزایش دمای نهشت بخار شیمیایی از ۷۰ تا ۱۳۰ °C، اگرچه ممکن است چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ تولید شده باشد، ولی این افزایش دما موجب کاهش مقاومت مکانیکی و شکنندگی غشاء شد.

تخریب‌شده (شکل ۴-d)، اندازه‌گیری تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان انجام نشد.



شکل ۷ تغییرهای گزینش‌پذیری ایده‌آل غشای اصلاح‌شده نسبت به دمای نهشت بخار شیمیایی

افزایش گزینش‌پذیری ایده‌آل نمونه‌های غشاء مرکب تولیدشده در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۷۰ °C نسبت به نمونه ۲، با گزینش‌پذیری ایده‌آل ۴/۸۵، به ترتیب ۲۱، ۴۰ و ۷۸٪ است. در مقایسه با غشاء صفحه‌ای ترکیب آمیخته شامل پلی‌اترایمید (Ultem™ 1000) و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ (۳۰ درصد وزنی) [۵]، غشاء الیاف توخالی هیبریدی پلی‌اترایمید (Ultem™ 1000) و چارچوب زئولیتی ایمیدازول-۸ با ۱۷ درصد حجمی [۴] و غشاء صفحه‌ای ترکیب آمیخته شامل پلی‌اترایمید (Ultem™ 1000) و غربال مولکولی کربنی (۱۶ درصد وزنی) [۲۱] که به ترتیب ۲۲، ۱۱ و ۷٪ نسبت به نمونه غشاء پایه پلی‌اترایمید، گزینش‌پذیری بیشتری داشتند، می‌توان نتیجه گرفت غشاء مرکب ساخته‌شده در این پژوهش، برای جداسازی کربن دی‌اکسید از مخلوط کربن دی‌اکسید/متان، گزینه مناسب‌تری است.

۱ برای غشاهای مذکور دما و فشار آزمون تراوایی مشابه پژوهش حاضر و گاز کربن دی‌اکسید و متان بود.

- [1] Ahmad, A.L.; Olatunji, S.Y.; Jawad, Z.A.; J. Phy. Sci. 28, 201-213, 2017.
- [2] Ren, J.; Zhou, J.; Deng, M.; Sep. Purif. Technol. 74, 119-129, 2010.
- [3] Barankova, E.; PhD Thesis, King Abdullah University of Science and Technology, 2017.
- [4] Dai, Y.; Johnson, J.R.; Karvan, O.; Sholl, D.S.; Koros, W.J.; J. Membr. Sci. 401-402, 76-82, 2012.
- [5] Eiras, D.; Labreche, Y.; Pessan, L.A.; Mater. Res. 19, 220-228, 2016.
- [6] Vega, J.; Andrio, A.; Lemus, A.A.; Diaz, J.A.I.; del Castillo, L.F.; Gavara, R.; Compan, V.; Sep. Purif. Technol. 212, 474-482, 2019.
- [7] Li, W.; Su, P.; Li, Zh.; Xu, Z.; Wang, F.; Ou, H.; Zhang, J.; Zhang, G.; Zeng, E.; Nat. Commun. 8, 406-414, 2017.
- [8] Fauzan, N.A.B.; Mannan, H.A.; Nasir, R.; Mohshim, D.F.B.; Mukhtar, H.; Chem. Eng. Technol. 42, 1-14, 2019.
- [9] Kim, S.-G.; Lee, K.-H.; Curr. Appl. Phys. 9, e51-e55, 2009.
- [10] Su, P.; Li, W.; Zhang, C.; Meng, Q.; Shen, Ch.; Zhang, G.; J. Mater. Chem. A 3, 20345-20351, 2015.
- [11] Dorosti, F.; Alizadehdakhel, A.; Chem. Eng. Res. Des. 136, 119-128, 2018.
- [12] Ali, A.S.M.; Fadl, E.A.; Soliman, M.M.; Kandil, Sh.H.; Desalin. Water Treat. 174, 63-70, 2020.
- [13] Zadhoush, A.; Hosseini, S.S.; Mousavi, S.M.; Iran J. Polym. Sci. Technol. 28, 351-371, 2015.
- [14] Stassen, I.; Styles, M.; Greci, G.; Gorp, H.V.; Vanderlinden, W.; Feyter, S.D.; Falcaro, P.; Vos, D.D.; Vereecken, Ph.; Ameloot, R.; Nat. Mater. 15, 304-310, 2015.
- [15] Tsai, Ch.-W.; Langner, E.H.G.; Microporous Mesoporous Mater. 221, 8-13, 2016.
- [16] Larasati, Z.S.; Wijiyanti, R.; Karim, Z.A.; Ismail, A.F.; Widiastuti, N.; IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 546, 042020, 2019.
- [17] Ma, Y.Y.; Liu, M.; Wang, J.T.; Zhu, B.; Li, Y.F.; Chinese J. Polym. Sci. 39, 355-364, 2020.
- [18] Beh, J.J.; Lim, J.K.; Ng, E.P.; Ooi, B.S.; Mater. Chem. Phys. 216, 393-401, 2018.
- [19] Isaeva, V.I.; Barkova, M.I.; Kustov, L.M.; Syrtsova, D.A.; Efimova, E.A.; Teplyakov, V.V.; J. Mater. Chem. A 3, 7469-7476, 2015.
- [20] Cacho-Bailo, F.; Seoane, B.; Téllez, C.; Coronas, J.; J. Membr. Sci. 464, 119-126, 2014.
- [21] Vu, D.Q.; Koros, W.J.; Miller, S.J.; J. Membr. Sci. 211, 311-334, 2003.

## Investigation of temperature effect on composite membrane synthesis with the growth of nanoparticles of zeolitic imidazolate framework-8 via chemical vapor deposition

H. Hassannia Golsefid<sup>1</sup>, O. Alizadeh<sup>2,\*</sup>, F. Dorosti<sup>3</sup>

1. Ph.D Student of Department of Chemistry and Chemical Engineering, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.
2. Assistant Prof. of Department of Chemistry and Chemical Engineering, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.
3. Assistant Prof. of Department of Chemistry and Chemical Engineering, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.

**Abstract:** In this research, polyetherimide (PEI) membranes were made via dry/wet phase inversion with non-solvent water. The effect of the temperature of the casting surface on membrane morphology and CO<sub>2</sub> separation from CH<sub>4</sub> were studied. Zeolitic imidazolate framework-8 crystals (ZIF-8) were deposited on the PEI membrane with highest selectivity by the chemical vapor deposition (CVD) method to obtain the composite membranes (CM) via a reaction between a complex of zinc and 2-methyl imidazole. The effects of CVD temperature on the fabrication of ZIF-8, CM morphology, and CO<sub>2</sub> separation from CH<sub>4</sub> were surveyed. The results indicated that an increase in the film casting temperature enhanced CO<sub>2</sub> permeation and created a finger-like membrane. Also, this temperature rising reduced the selective layer thickness and surface pores diameters of the PEI membranes. Physical and chemical characteristics of polymeric and the CM were determined using characterization methods. FESEM images and XRD pattern confirmed that ZIF-8 was grown sufficiently on the selective layer of PEI membranes at 50 °C. The fabricated CM, which their selective layer (ZIF-8) was made using atmospheric CVD method at 40, 50, and 70 °C, has higher selectivities of about 21 to 78 percent in comparison with PEI membrane. Selectivity and permeability of the CM fabricated at 100 °C were dramatically reduced. By increasing the temperature to 130 °C, the membrane structure was destructed.

**Keywords:** chemical vapor deposition, polyetherimide, zeolitic imidazolate framework-8, CO