

مروری بر روند توسعه و بهبود عملکرد غشاهای پلیمری به منظور جداسازی و استحصال هلیوم

علی سلیمانی، سید سعید حسینی*⁺

گروه تحقیقاتی علوم و فناوری غشایی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیده: هلیوم به دلیل ویژگی‌های یگانه کاربردهای گسترده‌ای به ویژه در حوزه‌های پزشکی، هسته‌ای و فضایی یافته است. در حال حاضر منبع اصلی و صنعتی هلیوم، گاز طبیعی است که باید حداقل دارای ۰/۰۵٪ مولی هلیوم باشد تا فرایند استخراج که به طور عمده مبتنی بر سرمایش است صرفه‌ی اقتصادی داشته باشد. به دلیل برتری‌های بسیار فناوری غشایی، استخراج هلیوم توسط این فناوری حدود نیم قرن است که مورد مطالعه قرار گرفته است. برخی غشاهای غیرآلی مانند سیلیکا عملکرد مناسبی در جداسازی هلیوم از خود نشان داده‌اند اما هزینه و پیچیدگی‌های ساخت و توسعه آن‌ها زیاد است. در مقابل غشاهای پلیمری کم‌هزینه‌ترند و نیاز به ارتقا و بهبود دارند تا عملکردشان به حد دلخواه برسد. در کنار ایجاد آمیزه پلیمری و به‌کارگیری ترکیب‌های پرکننده غیر آلی، از جمله مؤثرترین روش‌های بهبود عملکرد این غشاهای سنتز غشاهای کورپلیمر می‌باشد. همچنین سامانه‌ی پیشنهادی استفاده‌ی ترکیبی از فناوری‌های سرمایشی، غشایی و جذب فشار نوسانی می‌تواند منجر به کاهش مصرف انرژی و هزینه‌ها شود.

واژه‌های کلیدی: هلیوم، فناوری‌های جداسازی؛ غشاهای پلیمری؛ بهبود عملکرد.

KEYWORDS: Helium; Separation technologies; Polymeric membranes; Performance improvement.

مقدمه

دمابالا، بالون‌های هواشناسی و کشتی‌های هوایی، پردازش عناصر سوختی در راکتورهای هسته‌ای و همچنین به‌عنوان سوخت راکتورهای هسته‌ای اشاره کرد [۲، ۳].

هلیوم در پوسته‌ی زمین از فروپاشی رادیواکتیو فلزهای سنگین همچون اورانیوم و توریم در سنگ‌های گرانیتوئیدی پوسته قاره‌ای که طی میلیاردها سال رخ می‌دهد، شکل می‌گیرد. گازهای تشکیل‌شده به دلیل کوچک بودن می‌توانند از طریق نفوذ به سمت سطح زمین حرکت کرده و چون سبک‌تر از هوا هستند به ناحیه‌های بالای اتمسفر رسیده و پخش شوند [۳، ۱].

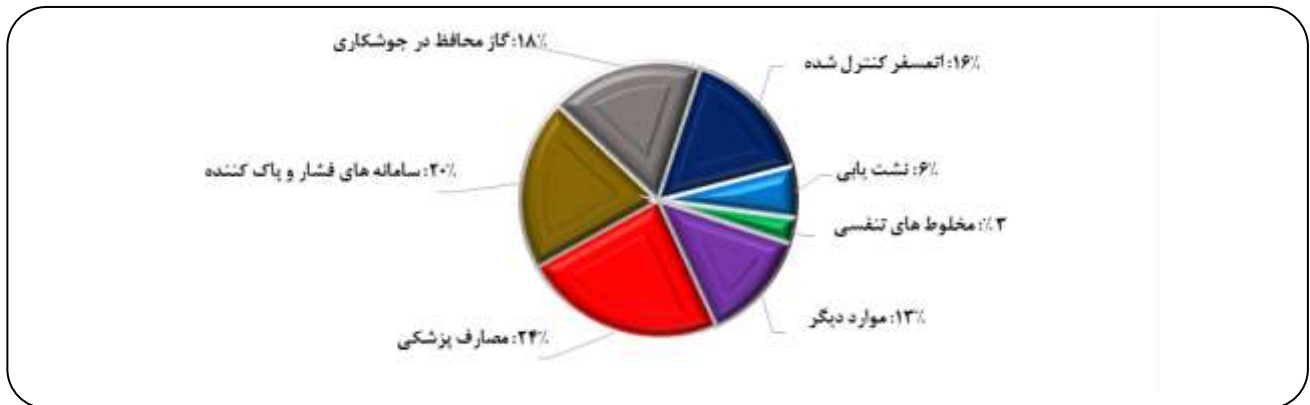
هلیوم به دلیل ویژگی‌های یگانه‌اش، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع گوناگون به ویژه پزشکی، هسته‌ای و فضایی یافته است، به طوری که در برخی از این موارد هیچ جایگزینی برای آن وجود ندارد. شکل ۱ نشان‌دهنده‌ی میزان مصرف هلیوم در کاربردهای گوناگون است.

در حال حاضر کاربرد مهم و عمده‌ی هلیوم در سردکردن آهنرباهای ابررسانای استفاده‌شده در دستگاه‌های تصویربرداری با تشدید مغناطیسی (MRI)^(۱) است [۱]. از دیگر کاربردهای هلیوم می‌توان به استفاده از آن در خنک کردن راکتورهای هسته‌ای

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: saeid.hosseini@modares.ac.ir

(۱) Magnetic Resonance Imaging



شکل ۱- میزان مصرف هلیوم در کاربردهای گوناگون [۱].

به منظور طراحی، ساخت، نصب و راه اندازی واحدهای استحصال و همچنین پیچیده بودن فناوری سرمایشی برای جداسازی هلیوم، ظاهراً هیچ گونه فعالیت اجرایی در این مورد انجام نشده است [۷]. در زمینه مطالعه های مربوط به استخراج هلیوم توسط فرایندهای غشایی نیز غیر از دو مورد [۸، ۶]، گزارشی دیگر منتشر نشده است. بر اساس آمار و اطلاعات، میدان مشترک گازی پارس جنوبی میان قطر و ایران دارای مقادیر زیادی هلیوم است که کشور قطر هلیوم تولیدی خود را از این میدان گازی برداشت می کند اما کشور ما با اینکه جزء کشورهای دارنده ی بیشترین ذخایر هلیوم است هم چنان هلیوم مورد نیاز خود را از کشورهای همسایه خریداری می کند. با توجه به وجود ذخایر گازی عظیم دارای هلیوم در ایران، افزایش قیمت هلیوم طی سال های آتی و از سوی دیگر ساخت واحدهای تولید گاز طبیعی مایع شده می تواند منجر به اقتصادی تر شدن طرح ایجاد واحدهای بازیابی هلیوم از گاز طبیعی شود و در نتیجه کشورمان در موقعیت مناسبی برای استخراج این عنصر با ارزش قرار خواهد گرفت.

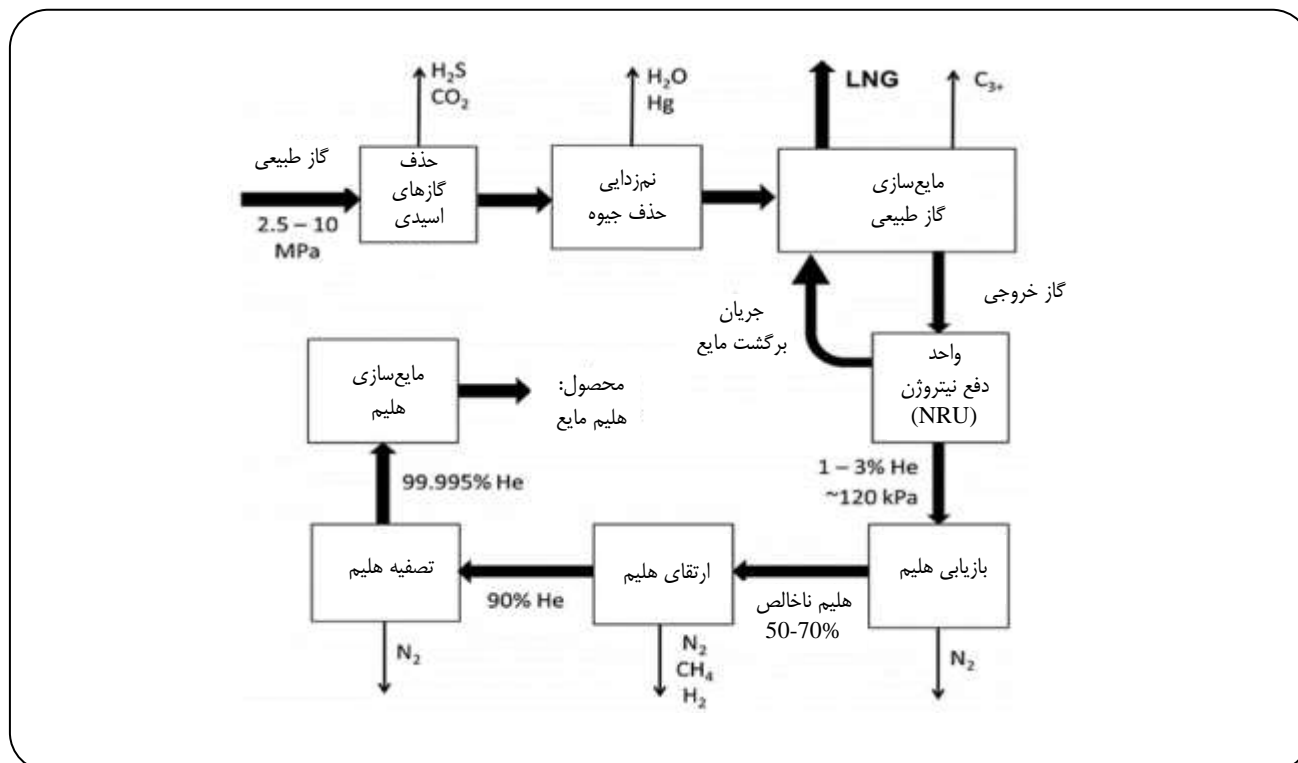
با توجه به نبود مطالعه ای جامع در زمینه جداسازی هلیوم، به ویژه با رویکرد توجه ویژه به فناوری های غشایی، هدف از این مقاله مرور، دسته بندی و جمع بندی مطالعه های گوناگون انجام شده در خصوص جداسازی هلیوم می باشد. بدین منظور ابتدا فناوری های موجود و مناسب برای جداسازی هلیوم به طور خلاصه بررسی و ارائه شده اند. سپس به دلیل اهمیت و برتری های بسیار فناوری غشایی در مقایسه با دیگر فناوری ها، غشاهای گوناگون موجود مورد بحث و ارزیابی واقع شده و روش های مناسب برای بهبود عملکرد آن ها به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته اند.

اگرچه جو زمین دارای ۵ ppm گاز هلیوم است، ولی در حال حاضر، گاز طبیعی به عنوان مهم ترین منبع تجاری هلیوم محسوب می شود که با توجه به محل استخراج آن می تواند شامل مقادیرهای متفاوتی از هلیوم باشد. در گذشته یک میدان گازی باید حداقل دارای ۰٫۳٪ هلیوم می بود تا استخراج هلیوم از آن توسط روش های سرمایشی توجیه اقتصادی داشته باشد [۴، ۲]، اما امروزه با گسترش فرایندهای تولید گاز طبیعی مایع شده (LNG)^(۱)، میزان هلیوم موجود در خوراک ورودی به این واحدها طی عبور از مرحله های گوناگون تغلیظ شده و استخراج هلیوم از میدان های گازی با ۰٫۰۵٪ مولی هلیوم را نیز مقرون به صرفه می سازد [۵]. شایان ذکر است میدان گازی پارس جنوبی دارای ۰٫۰۴٪ هلیوم، ۹۵٪ متان و ۲٪ نیتروژن می باشد [۶].

بر اساس آمار منتشر شده تقاضای جهانی هلیوم سالانه ۵ الی ۷ درصد افزایش می یابد. به تازگی در کشورهای الجزایر، قطر و استرالیا شماری تجهیزهای بازیابی هلیوم نصب و راه اندازی شده است ولی پیش بینی ها بیانگر آن است که حتی با در نظر گرفتن این واحدها و واحدهایی که شاید به کار خواهند افتاد، در آینده ای نزدیک تقاضای جهانی هلیوم بیش از میزان تولید آن خواهد بود و این تفاوت عرضه و تقاضا منجر به افزایش بهای هلیوم خواهد شد [۲].

در مورد اقدام های انجام شده در ایران برای استخراج هلیوم از گاز طبیعی، گزارشی مبنی بر واگذاری مطالعه های جامع برداشت هلیوم کشورمان به یک شرکت روسی در سال ۲۰۱۱ میلادی منتشر شده است. مطالعه های لازم توسط شرکت مربوطه انجام و به شرکت ایرانی ارائه شد، اما به دلیل نیاز به سرمایه گذاری کلان

(۱) Liquefied Natural Gas



شکل ۲- طرح کلی بازیابی هلیوم از جریان خروجی واحد تولید LNG [۱۱].

در فرایند تولید LNG حذف ناخالصی‌ها تا حد زیادی انجام می‌شود و در همان حال جداسازی ناخالصی‌ها موجب تغلیظ گاز باقیمانده شده و درصد هلیوم موجود در گاز نیز افزایش می‌یابد؛ بنابراین نصب یک واحد جداسازی هلیوم پس از واحد تولید LNG به‌مراتب به‌صرفه‌تر از استخراج هلیوم از گاز طبیعی خام است. شکل ۲ طرح کلی فرایند بازیابی هلیوم از جریان خروجی یک واحد تولید LNG را نشان می‌دهد. برای استخراج هلیوم در یک واحد تولید LNG، ابتدا طی یک فرایند پیش‌فرآوری، هیدروکربن‌های سنگین، گازهای ترش و آب موجود در گاز طبیعی زدوده می‌شود. وجود این مرحله در فرایند تولید LNG الزامی است، زیرا که ناخالصی‌های موجود در دماهای پایین به جامد تبدیل می‌شوند و موجب گرفتگی مبدل‌های گرمایی دماپایین می‌شوند. پس از مرحله‌ی پیش‌فرآوری و پیش از انبساط خوراک برای تولید یک جریان چند فاز با فشار میانی، خوراک گازی سرد شده و به مایع تبدیل می‌شود. در مرحله‌ی انبساط از شیرهای ژول - تامسون یا توربین‌های هیدرولیک استفاده می‌شود. در تانک فلش^(۵)

فناوری‌های استخراج هلیوم از گاز طبیعی

گاز طبیعی دارای مقدارهای اندکی هلیوم است در نتیجه برای بهره‌مندی از هلیوم موجود در گاز طبیعی نخست باید فرایند جداسازی^(۱) آن از گاز طبیعی و سپس خالص‌سازی^(۲) انجام پذیرد. تفاوت زیاد دمای جوش هلیوم با دیگر اجزای گاز طبیعی از جمله متان و نیتروژن باعث شده است که استخراج این ماده به‌طور عمده به کمک روش سرمایشی^(۳) صورت گیرد. در حال حاضر هلیوم همراه با نیتروژن توسط روش سرمایشی جدا شده و سپس با استفاده از یک فرایند جذب سطحی^(۴) خالص‌سازی می‌شود.

ترکیب درصد گاز طبیعی خام تا حد زیادی به منبع آن بستگی دارد، ولی به‌طور عموم شامل متان، به همراه هیدروکربن‌های سبک مانند اتان و پروپان و همچنین هیدروکربن‌های سنگین‌تر است. همچنین، گاز طبیعی دارای آب، کربن‌دی‌اکسید، هیدروژن سولفید، هلیوم و نیتروژن در غلظت‌های متغیر است. در نتیجه برای استخراج و جداسازی هلیوم باید همه‌ی این ناخالصی‌ها تا حد استاندارد حذف شوند.

(۱) Separation

(۲) Purification

(۳) Cryogenic

(۴) Adsorption

(۵) Flash

ناخالصی‌های احتمالی موجود پیش از مایع سازی کامل هلیوم زدوده می‌شوند. سپس هلیوم تا دمای -269°C در حدود فشار جو سرد شده و به صورت مایع ذخیره می‌شود [۵].

اگرچه به طور عموم از روش سرمایشی برای استخراج هلیوم استفاده می‌شود، اما هزینه‌ی عملیاتی استخراج هلیوم از گاز طبیعی به روش سرمایشی زیاد است. در فرایندهای سرمایشی عمده‌ی هزینه‌ی فرایند مربوط به هزینه‌ی سردسازی و تغییر فاز است، در نتیجه هر اصلاح فرایندی که منجر به کاهش مصرف انرژی شود دلخواه این صنعت خواهد بود. فرایندهای غشایی به دلیل نیاز نداشتن به تغییر فاز خوراک تا حدود زیادی از مصرف انرژی می‌کاهند. برای نمونه در واحد نیمه‌صنعتی مک لود^(۵) که در سال ۱۹۷۷ میلادی ساخته شد، استفاده از یک واحد غشایی در مقایسه با فرایند سرمایشی، در واحد مربوطه مصرف انرژی را ۶۰٪ کاهش داد [۳]. از سوی دیگر به دلیل تفاوت زیاد قطر سینتیکی اتم هلیوم با دیگر اجزای گاز طبیعی مانند متان و نیتروژن (جدول ۱)، فناوری غشایی می‌تواند در جداسازی هلیوم از این گازها به طور مؤثری عمل نماید. به همین دلیل جایگزینی فرایندهای سرمایشی با فرایندهای غشایی در جداسازی هلیوم از گاز طبیعی بیش از نیم قرن است که توسط پژوهشگران بسیار مورد بررسی قرار گرفته است [۱۲] و واحدهای استخراج هلیوم توسط غشا نیز از سال ۱۹۸۵ میلادی ساخته شده‌اند [۲].

به تازگی ناکوریاکف^(۶) و همکاران [۱۳] روشی نوین برای بازیابی هلیوم از گاز طبیعی ارایه داده‌اند. در این روش ابتدا گاز طبیعی سوزانده شده و از انرژی به دست آمده از سوختن آن برای تهیه‌ی الکتریسیته و گرما به کمک توربین‌های گازی و جوش آورها^(۷) استفاده می‌شود. سپس جریان گازی تولیدشده دارای هلیوم، نیتروژن، کربن دی‌اکسید، بخار، آرگون (و در صورت ناقص بودن فرایند سوخت دارای متان و کربن مونواکسید) به یک واحد غشایی پلیمری فرستاده شده و فرایند جداسازی هلیوم صورت می‌پذیرد. با توجه به تولید الکتریسیته و گرما همراه با تولید هلیوم، این روش نسبت به دیگر روش‌ها اقتصادی‌تر و مطلوب‌تر به نظر می‌رسد.

جریان چند فازی ایجاد شده و منجر به ایجاد یک جریان گازی و یک جریان مایع می‌شود. مقدار زیادی از هلیوم و مقداری از نیتروژن موجود در خوراک به فاز گازی می‌رود. جریان گاز طبیعی مایع بدون هلیوم و با مقدار نیتروژن کم‌تر، تولید و فشار آن تا حدود فشار اتمسفر کاهش داده شده و ذخیره‌سازی می‌شود. هلیوم تغلیظ شده‌ی خروجی از مخزن فلش به واحد استخراج هلیوم وارد شده و در این واحد، هلیوم توسط جداسازی سرمایشی بازیابی می‌شود. گاز غنی از هلیوم همچنان دارای مقدار زیادی نیتروژن و متان است، در نتیجه گاز هنگام عبور از مبدل گرمایی به مقدار جزئی چگالیده می‌شود و بدین‌سان نیتروژن و متان می‌تواند با جریان پایین برج استخراج شود. چون دمای جوش هلیوم کم‌تر از دو جزء دیگر است، مقدار زیادی از هلیوم در فاز گازی باقی می‌ماند و این در حالی است که متان و نیتروژن چگالیده شده‌اند؛ بنابراین جریانی با غلظت بیش‌تر از ۵۰ درصد هلیوم باقی خواهد ماند که بقیه‌ی آن غنی از نیتروژن است. سپس هلیوم به دست آمده تا غلظت ۹۹٫۹۹۹٪ حجمی با استفاده از یک فرایند جذب فشار نوسانی (PSA)^(۱) و در یک واحد بازیابی هلیوم خالص‌سازی می‌شود [۵]. جذب فشار نوسانی یکی از فرایندهای متداول برای زدایش ناخالصی‌های اندک موجود در جریان‌های گازی است. در این فرایند یک ستون پر شده با جاذب‌هایی مانند زئولیت، سیلیکا^(۲)، آلومینا^(۳) یا کربن فعال^(۴) وجود دارد. مخلوط گازی با فشار بالا وارد این ستون شده و پس از به تعادل رسیدن سامانه، فشار سامانه کاهش داده می‌شود. با کاهش فشار ابتدا گازهایی که کم‌تر جذب شده‌اند از سامانه خارج شده و غلظت گازهای با تمایل جذب بیش‌تر درون سامانه زیاد می‌شود. به دلیل این‌که سامانه‌های فشار نوسانی می‌توانند در شرایط محیط کار کنند در نتیجه انرژی اندکی برای گرم یا سرد کردن مصرف می‌کنند [۱۰]. سرانجام هلیوم خالص خروجی از واحد جذب فشار نوسانی در یک واحد مایع سازی هلیوم به مایع تبدیل می‌شود. در واحدهای مایع سازی از خود هلیوم استفاده می‌کنند، بدین ترتیب که با عبور آن از یک شیر ژول - تامسون یا توربین‌های هیدرولیک سرمای موردنیاز برای مایع سازی هلیوم را تأمین می‌کنند. بار دیگر با استفاده از جاذب‌های مناسب

(۱) Pressure Saving Adsorption

(۲) Silica

(۳) Alumina

(۴) Activated Carbon

(۵) McLeod

(۶) Nakoryakov

(۷) Boiler

جدول ۱- مقایسه دمای جوش و قطر سینتیکی گازهای هلیوم، متان و نیتروژن [۹].

| He | N ₂ | CH ₄ | گاز |
|---------|----------------|-----------------|-----------------|
| -۲۶۸٫۹۲ | -۱۹۵٫۷۹ | -۱۶۱٫۴۹ | دمای جوش (°C) |
| ۲٫۶۰ | ۳٫۶۴ | ۳٫۸۰ | قطر سینتیکی (Å) |

جداسازی هلیوم با استفاده از فناوری غشایی

برای اولین بار در قرن ۱۹ میلادی، به امکان جداسازی گازها توسط غشاهای پلیمری پی برده شد. در سال ۱۸۳۱ میلادی، میشل^(۱) گزارشی مبنی بر اینکه گازهای گوناگون با سرعت‌های گوناگون از غشاها عبور می‌کنند ارائه داد. در سال ۱۸۶۶ میلادی، گراهام^(۲) به‌طور تجربی نشان داد که با استفاده از غشاهای لاستیکی^(۳) جداسازی مخلوطی از گازها امکان‌پذیر است. در سال ۱۹۵۰ میلادی، ولر و استنیر^(۴) به جداسازی اکسیژن از هوا و بازیابی هلیوم از گاز طبیعی پرداختند، اما غشاهای ارائه شده در آن زمان تراوایی^(۵) و گزینش‌پذیری^(۶) پایینی داشتند و برای استفاده در مقیاس صنعتی سطح مقطع زیادی نیاز بود. در سال ۱۹۶۰ میلادی، لوب و سوریراجن^(۷) برای حل مشکل تراوایی گازها روشی نوین ارائه دادند. آن‌ها لایه‌ی نازکی از سلولز استات^(۸) را بر روی یک نگهدارنده متخلخل قرار دادند. نازک بودن لایه‌ی گزینش‌پذیر باعث شد تا مقاومت در برابر انتقال جرم کاهش یابد و بدون تغییر در گزینش‌پذیری، تراوایی گازها افزایش یابد [۱۴]. از دهه‌ی ۱۹۶۰ میلادی، استفاده از غشا برای جداسازی هلیوم مورد توجه قرار گرفت و نخستین ماده‌ی پلیمری که برای این منظور استفاده شد سلولز استات بود [۱۵]. در طی دهه‌ی ۱۹۷۰ میلادی، مطالعه‌های زیادی بر روی غشاها صورت گرفت و از سال ۱۹۸۰ میلادی، فناوری غشایی رشد سریع‌تری داشته است. غشاهایی که امروزه ساخته می‌شوند می‌توانند در اختلاف فشار بیش از ۱۰۰ اتمسفر و دمای ۲۰۰°C کار کنند. روشن است با بهبود روش‌های ساخت غشا و شناسایی پلیمرهای نوین عملکرد غشاها بهبود و هزینه‌ی ساخت واحدهای غشایی کاهش یافته است [۱۴].

جداسازی گازها توسط فناوری غشایی بر اساس تفاوت نرخ نفوذ اجزاء در غشا صورت می‌پذیرد. نرخ نفوذ هر جزء متأثر از ویژگی‌های آن جزء، تفاوت فشار جزئی آن در دو سوی غشا و

همچنین ویژگی‌های غشا است. چون جداسازی بر اساس متفاوت بودن نرخ نفوذ اجزاء صورت می‌گیرد هیچ‌گاه فرآورده صد درصد خالص به دست نمی‌آید. همچنین به دلیل این‌که نیرومحرکه‌ی جداسازی، تفاوت فشار جزئی در طرفین غشا است، همواره مقداری از جزء موردنظر در فاز پسماند^(۹) باقی مانده و بازیابی صددرصد نیز امکان‌پذیر نیست، اما با استفاده از فرایندهای چندمرحله‌ای و جریان‌های بازگشتی و همچنین استفاده‌ی ترکیبی به همراه فناوری‌های دیگر می‌توان به خلوص و بازیابی بالا دست پیدا کرد [۱۴]. جداسازی گازها توسط فناوری غشایی در مقایسه با فناوری سرمایشی برتری‌های زیادی مانند: مصرف انرژی کمتر، هزینه‌ی سرمایه‌گذاری و عملیاتی کمتر، سادگی فرایند و عدم نیاز به مراقبت دائمی، وزن کم تجهیزات و اشغال فضای کم، سادگی افزایش مقیاس و توسعه‌ی واحد، نیاز به تجهیزهای اندک، نبود تجهیزهای حرکت‌کننده، راحتی نصب تجهیزات، انعطاف‌پذیری فرایند، اثرهای زیست‌محیطی کم، قابل‌اطمینان بودن و راحتی جایگزینی غشاهای جدیدتر و با کارایی بهتر با غشاهای قدیمی دارد [۱۴، ۱۶، ۱۷]. در کنار این برتری‌ها برخی محدودیت‌های فرایندهای غشایی عبارت‌اند از:

- ۱- نیاز به خوراک تمیز به‌طوری‌که باید ذره‌ها و مایع‌های موجود در خوراک زدوده شوند.
- ۲- افزایش مقیاس در این فرایند در مقایسه با فرایندهای سرمایشی کمتر اقتصادی است.
- ۳- همچنین به دلیل اینکه در فرایندهای غشایی نیرومحرکه‌ی فرایند، اختلاف فشار در طرفین غشا است و برای این منظور از کمپرسور استفاده می‌شود، در برخی موارد ممکن است انرژی مصرفی این تجهیزات زیاد باشد [۱۴].

(۱) Mitchell

(۲) Graham

(۳) Rubbery

(۴) Weller & Steiner

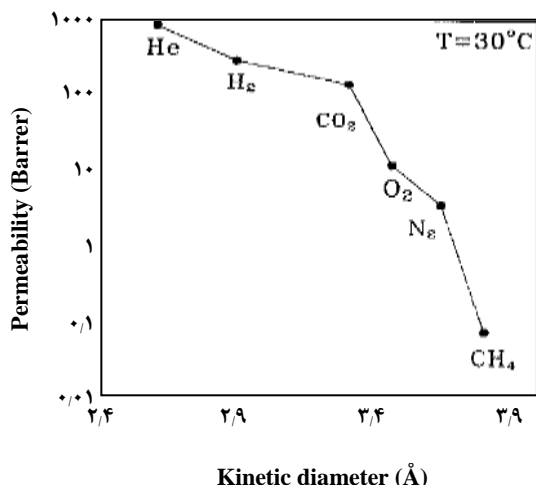
(۵) Permeability

(۶) Selectivity

(۷) Loeb & Sourirajan

(۸) Cellulose Acetate

(۹) Residue



غشاهای جداسازی هلیوم

به دلیل اینکه بیش از ۹۰٪ گاز طبیعی از نیتروژن و متان تشکیل شده است [۱۲، ۱۱، ۶]، در نتیجه برای بازیابی هلیوم از گاز طبیعی، در مرحله اول نیاز است که مطالعه‌های مربوط به جداسازی هلیوم از متان و نیتروژن مدنظر قرار گیرد. در این بخش مروری بر مواد گوناگون استفاده‌شده به منظور جداسازی هلیوم با تمرکز بر جداسازی هلیوم از گازهای متان و نیتروژن ارائه می‌شود. به طور کلی غشاهای گوناگون استفاده‌شده را می‌توان به دو دسته‌ی غشاهای پلیمری و غیرپلیمری تقسیم‌بندی کرد.

غشاهای غیرپلیمری

در مطالعه‌های مربوط به جداسازی هلیوم اولین غشاهایی که مورد مطالعه قرار گرفتند غشاهای غیرپلیمری بودند. سیلیکا از جمله نخستین غشاهایی بود که بدین منظور مورد بررسی قرار گرفت. سیلیکا یک ماده‌ی غیرآلی است و از جمله ویژگی‌های آن پایداری مکانیکی، شیمیایی و استحکام مکانیکی بالا است. برای کار در دماهای بیش‌تر از ۱۰۰۰°C تنها از مواد غیرآلی مانند سیلیکا می‌توان استفاده کرد. اگرچه غشاهای سیلیکا مقاومت گرمایی و شیمیایی بسیار خوبی دارند ولی حضور بخار در محیط موجب کاهش عملکرد آن‌ها می‌شود [۱۸]. یک ویژگی یگانه سیلیکای خالص این است که فقط نسبت به هلیوم تراوا و نسبت به همه‌ی دیگر اجزای موجود در گاز طبیعی ناتراوا است [۱۲]، به همین دلیل با یک مرحله جداسازی توسط سیلیکا می‌توان هلیوم خالص به دست آورد، اما نرخ تراوش هلیوم از سیلیکای خالص در دماهای معمولی خیلی کم است، در نتیجه در کاربردهای عملی برای افزایش تراوایی هلیوم باید دما را افزایش داد. همچنین سیلیکا به دلیل ساختار شکننده‌اش تنها به شکل ماژول‌های^(۱) استوانه‌ای می‌تواند تهیه شده و مورد استفاده قرار گیرد و در نتیجه هزینه‌ی تولید یک واحد غشایی با این ماژول‌ها بسیار گران است و افت فشار زیادی نیز در طی فرایند بوقوع می‌پیوندد. شلخین^(۲) و همکاران [۱۹] به منظور بهبود تراوایی گازها از غشاهای سیلیکا، غشاهای میکرومتخلخل^(۳) سیلیکا را تهیه و تراوایی گازها را مورد مطالعه قرار دادند. بررسی تراوایی گازها نشان داد که مقدار تراوایی متناسب با عکس قطر سینتیکی گازها است (شکل ۳). همچنین با بررسی تراوایی گازهای مورد مطالعه در دماهای گوناگون

شکل ۳- ضریب‌های تراوایی به صورت تابعی از قطر سینتیکی گازها [۱۹].

دید شده که تراوایی هلیوم چندان تابع دما نیست، اما تراوایی متان با افزایش دما افزایش می‌یابد، در نتیجه در دماهای بالاتر بدون تغییر چشمگیر در تراوایی هلیوم گزینش‌پذیری کاهش یافت. در دمای ۳۰°C گزینش‌پذیری ایده‌آل He/N₂ و He/CH₄ به ترتیب ۲۳۵ و ۱۱۶۷۴ و مقدار تراوایی هلیوم نیز حدود ۸۰۰ بار بود. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، این غشا بهترین عملکرد را در میان تمامی غشاهای مطالعه شده تا به حال، داشته است. اگرچه عملکرد غشاهای غیرپلیمری از جمله سیلیکا در جداسازی گازها بسیار خوب بوده است، اما به دلیل شکنندگی ساختار آن‌ها، ساخت غشا از این مواد در مقیاس صنعتی پیچیده و هزینه‌بر است. از سوی دیگر مواد پلیمری ارزان بوده و به دلیل انعطاف‌پذیری خوب، ساخت غشا از این مواد در مقیاس صنعتی به راحتی امکان‌پذیر است. به همین دلیل بیش‌تر مطالعه‌های انجام‌شده در مورد جداسازی گازها از جمله هلیوم و به کمک فناوری غشایی، بر روی مواد پلیمری معطوف شده است. شایان ذکر است در حال حاضر غشاهای پلیمری به دلیل استحکام مکانیکی، انعطاف‌پذیری و اقتصادی‌تر بودن نسبت به غشاهای غیرپلیمری به طور گسترده‌ای در صنایع جداسازی گازها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۷].

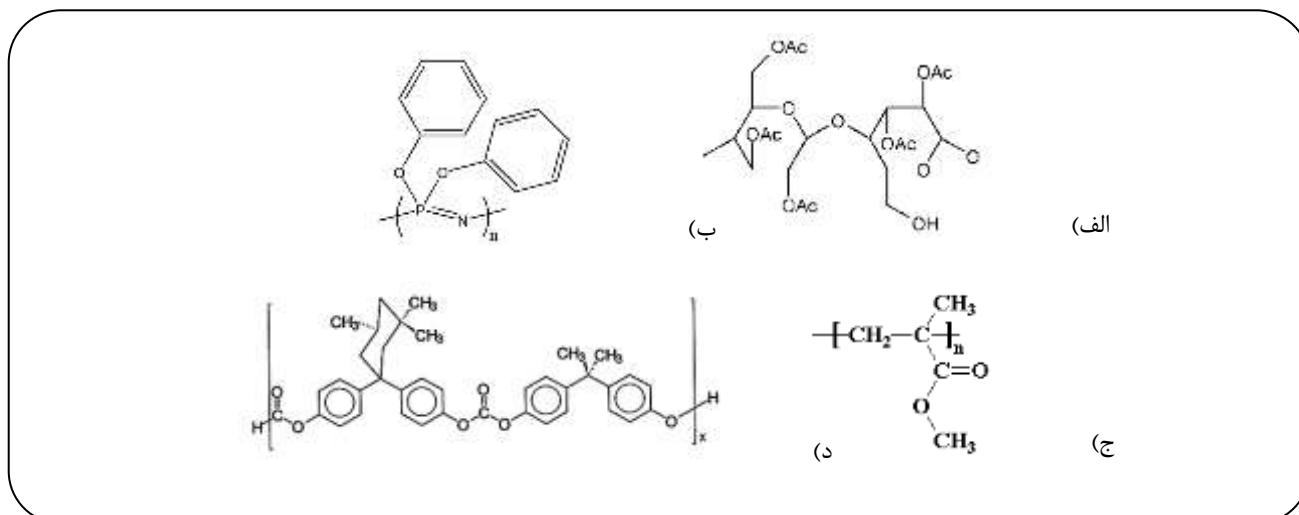
غشاهای پلیمری

در زمینه‌ی ساخت غشا از مواد پلیمری ابتدا از مواد پلیمری خالص استفاده شد و سلولز استات اولین ماده‌ی پلیمری بود

(۱) Module

(۲) Shelekhin

(۳) Microporo



شکل ۴- ساختار پلیمرهای الف) سلولز ۲/۵ استات [۲۱]، ب) پلی بیس فنوکسی فسفاژن [۲۲]، ج) پلی متیل متاکریلات^(۱) [۲۳]، د) PBCDC^(۲) [۲۴]

انعطاف‌پذیری و حرکت زنجیره‌ها را بهبود می‌بخشد، زیرا که پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های زنجیره‌ها کاهش می‌یابد. این تغییر، تراوایی را افزایش داده ولی گزینش‌پذیری را کاهش می‌دهد. عامل دیگری که بر عملکرد غشاهای سلولز استات مؤثر است چگونگی تهیه‌ی غشا و نوع حلال است. همچنین مشکلی که در مورد غشاهای سلولز استات وجود دارد کشسان شدن این غشاها در حضور کربن‌دی‌اکسید و هیدروکربن‌های سنگین است. کشسان شدن غشاها انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری را افزایش داده و در نتیجه عملکرد جداسازی به مقدار زیادی تحت تأثیر قرار می‌گیرد، استحکام مکانیکی نیز کاهش و اثرهای سالخوردگی^(۹) افزایش می‌یابد. شاهدها بیانگر این است که غشاهای نازک‌تر به‌ویژه غشاهای غیرمتقارن در فشارهای پایین‌تری کشسان می‌شوند. همانند غشاهای دیگر استفاده شده برای جداسازی گازها، در غشاهای سلولز استات نیز در صورت استفاده از مخلوط گازها به جای گاز خالص، عملکرد جداسازی این غشاها کاهش می‌یابد. در نتیجه در صورت استفاده از مخلوط گازها به دلیل اثرهای رقابتی ایجاد شده برای جذب روی غشا، مقدار تراوایی و گزینش‌پذیری کم‌تر از حالت گاز خالص خواهد بود [۱۵].

که برای جداسازی هلیوم مورد استفاده قرار گرفت [۲۰]. مهم‌ترین برتری سلولز استات ارزان بودن و منابع بسیار و از جمله عیب‌های سلولز استات این است که در دماهای بالاتر از ۸۰°C قابل استفاده نیست. غشاهای سلولز استات از اواسط دهه‌ی ۱۹۸۰ میلادی به صورت صنعتی برای جداسازی گازها مورد استفاده قرار گرفتند. این غشاها ۸۰ درصد از بازار غشاهای مربوط به فرآوری گاز طبیعی را به خود اختصاص داده‌اند. دو شرکت بزرگ هم‌اکنون ماژول‌های غشایی سلولز استات را تولید می‌کنند: یکی شرکت سینارا^(۳) و دیگری یو‌پی سپارکس^(۴). سینارا ماژول‌های الیاف توخالی^(۵) غیرمتقارن^(۶) و سپارکس ماژول‌های حلزونی^(۷) را تولید می‌کند [۱۵]. متداول‌ترین شکل سلولز استات که برای ساخت غشاها استفاده می‌شود بدین صورت است که به ازای هر سه گروه هیدروکسیل، ۲-۲/۵ گروه استات در واحد تکراری خود دارد (شکل ۴، الف) [۲۱]. یک عامل مهم اثرگذار بر عملکرد غشاهای سلولز استات درجه‌ی استیل‌دار شدن آن است. استیل‌دار شدن عبارت است از جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی واحدهای تکرارشونده‌ی گلوکوزید^(۸) با گروه‌های استیل. تفاوت اندازه‌ی گروه‌های هیدروکسیل و استیل درهم تنیدگی زنجیره‌های پلیمری را کاهش داده و

(۱) Poly(methyl methacrylate)

(۲) Poly(bisphenol A carbonate-co-4,4'-(3,3,5-trimethylcyclohexylidene)diphenyl carbonate)

(۳) Cynara

(۴) UOP Separex

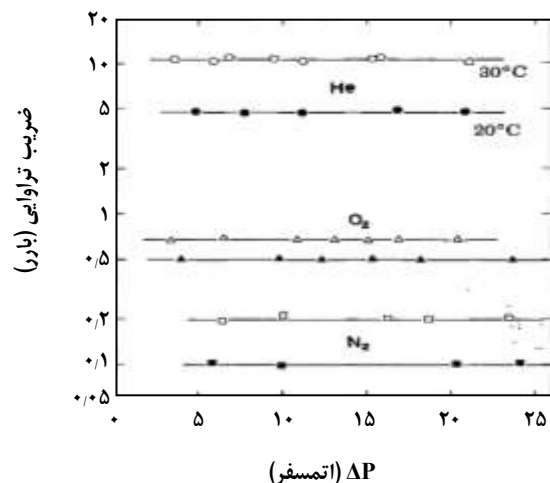
(۵) Hollow Fiber

(۶) Asymmetric

(۷) Spiral Wound

(۸) Glucoside

(۹) Aging



شکل ۵ - تغییر ضریب تراوایی گازها با دما و فشار [۲۵].

نمایش داده شده است پلیمرهای فسفاژن در سه ساختار متفاوت، با ویژگی‌های شیمیایی، گرمایی و مکانیکی متفاوت وجود دارند و ویژگی‌های شیمیایی و گرمایی این پلیمرها ناشی از نوع ساختار زنجیره‌ی پلیمری و گروه‌های جانبی می‌باشد [۲۶].

به منظور بررسی عملکرد این غشاهای فسفاژن و کامینگز (۲۷) از غشای پلی بیس فنوکسی فسفاژن (۱۰) برای بررسی تراوایی چند گاز خالص از جمله متان و هلیوم استفاده کردند. حلالیت متان در پلی بیس فنوکسی فسفاژن برابر ۰/۱ سانتیمتر مکعب گاز در سانتیمتر مکعب پلیمر و حلالیت هلیوم ۰/۰۲ سانتیمتر مکعب گاز در سانتیمتر مکعب پلیمر به دست آمد و نسبت نفوذپذیری He/CH_4 برابر ۲۲ بود. همچنین تراوایی متان ۳/۵ بارر و تراوایی هلیوم ۱۵ بارر بود؛ بنابراین تراوایی این دو گاز بیش‌تر تحت تأثیر اندازه بوده است. برای بررسی عملکرد این غشاهای در حالت استفاده از مخلوطی از گازها، پترسون و استون (۱۱) [۲۶] با استفاده از غشاهای پلی فسفاژن به جداسازی مخلوط هلیوم - متان پرداختند. آن‌ها دو خوراک با مقدارهای ۲ و ۳۴ درصد هلیوم را به وسیله غشاهای پلی فسفاژن جداسازی کردند. در بین ۱۹ آزمون انجام شده در بهترین حالت ضریب جداسازی برابر ۸/۱ و تراوایی

برای بررسی عملکرد غشاهای خالص سلولز استات کنترل و مرتن (۱) [۲۰] با استفاده از روش تبخیر حلال در دمای اتاق و جو آزمایشگاه غشاهای بدون تخلخل سلولز استات را با فراوری گرمایی در آب 80°C تهیه کردند. سپس برای غشای به طور کامل غیرمتخلخل (۲) سلولز استات با ضخامت ۴۱ میکرومتر در دمای 22°C تراوایی تعدادی گاز از جمله هلیوم و متان را بررسی کردند. در غشای غیرمتخلخل سلولز استات ضریب جداسازی ایده‌آل برای He/N_2 و He/CH_4 معادل ۹۷ و تراوایی هلیوم هم حدود ۱۴ بارر بود. در پژوهشی دیگر کومازاوا (۳) و همکاران [۲۵] از غشای سلولز تری استات (۴) به صورت الیاف توخالی برای تغلیظ گاز هلیوم از مخلوط آن با هوا استفاده کردند. آن‌ها با استفاده از این غشا از خوراکی‌هایی دارای ۹۰ و ۹۹ درصد هلیوم، در برش‌های مرحله‌ای (۵) کوچک‌تر از ۰/۳ به ترتیب فراورده‌هایی با غلظت ۹۹ و ۹۹/۹ درصد هلیوم به دست آوردند. برش مرحله‌ای در اینجا به معنی بخشی از خوراک است که از درون غشا تراوش کرده است. آن‌ها همچنین اثر تغییر دما و فشار خوراک را بر تراوایی هلیوم بررسی کردند و نتیجه‌های به دست آمده بیانگر عدم وابستگی تراوایی هلیوم به فشار خوراک و افزایش تراوایی آن با افزایش دما بود (شکل ۵) که نشان دهنده‌ی برهمکنش ضعیف بین هلیوم و پلیمرها می‌باشد.

در طی انجام مطالعه‌های مربوط به جداسازی هلیوم افزون بر غشاهای پلیمری آلی از مواد پلیمری غیرآلی نیز استفاده شده است. از جمله غشاهای پلیمری غیرآلی می‌توان به پلی فسفاژن (۶) اشاره نمود. غشاهای به دست آمده از پلی فسفاژن پایداری گرمایی و شیمیایی موردنیاز برای جداسازی هلیوم را دارا بوده و در همان حال مقاومت مکانیکی خوبی نیز دارند. پلیمرهای فسفاژن از پیوندهای یگانه و دوگانه‌ی فسفر - نیتروژن که به طور متناوب تکرار می‌شوند، تشکیل شده‌اند. دو گروه جانبی به اتم‌های فسفاژن متصل شده است و با جایگزینی گروه‌های جانبی به کمک واکنش‌های مبادله‌ای (۷) و جایگزینی هسته‌دوست (۸) می‌توان ویژگی‌های جداسازی این پلیمرها را بهبود بخشید. همان‌گونه که در شکل ۶

(۱) Gantzel & Merten

(۲) Dense

(۳) Kumazawa

(۴) Cellulose triacetate

(۵) Stage cut

(۶) Polyphosphazene

(۷) Exchange reactions

(۸) Nucleophilic substitution

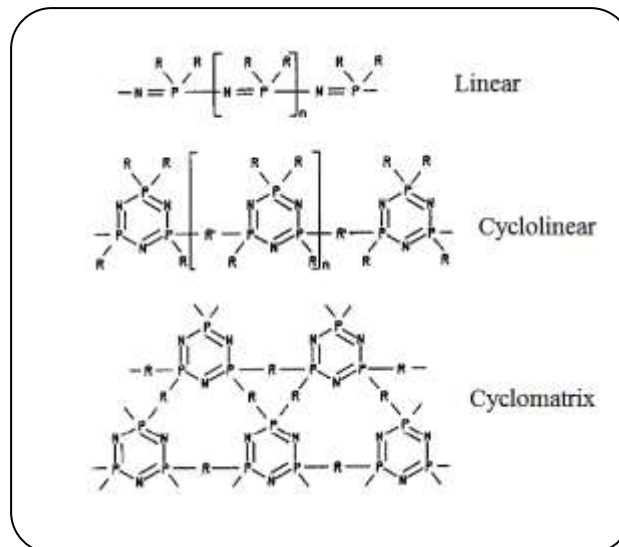
(۹) McCaffrey & Cummings

(۱۰) Poly[bis (phenoxy)phosphazene]

(۱۱) Peterson & Stone

و استحکام ضربه‌ای خوبی دارد، رطوبت کمی جذب می‌کند، مقاومت شیمیایی آن متوسط و بسیار اشتعال پذیر است، دمای انتقال شیشه‌ای آن برابر 149°C است و به مدت طولانی می‌تواند در دمای 120°C کار کند، اما حجم آزاد^(۷) آن کم است. برای حل این مشکل، هلومز^(۸) و همکاران^(۲۸) چهار نوع غشای ساخته شده از پلی کربنات‌های آروماتیک را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها با گروه‌های تری فلئوئورومتیل (CF_3) جایگزین کردند. انتظار این بود که با جایگزینی فلئوئور در ساختار پلی کربنات، به صورت هم‌زمان و توسط فلئوئور از تراکم بین زنجیره‌ای^(۱۰) و حرکت‌های بین قطعه‌ای^(۱۱) کاسته شود و همچنین نفوذ جزء تراونده خیلی بیش‌تر از حلالیت آن تحت تأثیر قرار گیرد. دیده شد که در پلی کربنات‌های فلئوئوردار شده در مقایسه با پلی کربنات معمولی بدون کاهش زیاد در گزینش‌پذیری، تراوایی هلیم به مقدار زیادی افزایش یافت. همچنین در هر دو ماده‌ی فلئوئورینه شده جایگزینی اتم‌های فلئوئور با افزایش فاصله‌ی بین زنجیره‌ها موجب افزایش چشمگیری تراوایی شد. بیش‌ترین تراوایی به‌دست‌آمده برای هلیم ۲۰۰ بارر بود که در مقایسه با پلی کربنات استاندارد بیش از ۱۵ برابر افزایش یافته بود. در غشاهای پلی کربنات آزمایش شده توسط هلومز و همکاران، غشایی که بیش‌ترین سختی (بالاترین دمای انتقال شیشه‌ای) و بزرگ‌ترین فاصله‌ی بین قطعه‌ای و حجم آزاد را داشت بهترین ترکیب تراوایی و گزینش‌پذیری را از خود نشان داد. گروه‌های تری فلئوئورومتیل موجود در غشاهای تهیه شده با جلوگیری از تراکم بین زنجیره‌ای، تراوایی و با کاهش حرکت‌های چرخشی بین زنجیره‌ای، گزینش‌پذیری را افزایش دادند.

اگرچه به طور عموم در مورد غشاهای پلیمری تراوایی و گزینش‌پذیری رابطه‌ی وارون با یکدیگر دارند، اما مطالعه‌های انجام شده در مورد برخی غشاهای جدید ساخته شده از پلی ایمایدها^(۱۲)، پلی سولفون‌ها^(۱۳) و پلی کربنات‌ها نشان می‌دهند که بهبود این دو عامل به‌طور هم‌زمان امکان‌پذیر می‌باشد. اصلاح‌های انجام شده



شکل ۶ - سه ساختار متداول پلیمرهای فسفاژن [۲۶].

هلیم حدود 0.043 بارر به دست آمد. در این حالت خوراک هلیم - متان دارای ۲ درصد هلیم بود و عمل جداسازی توسط غشای پلی بیس فنوکسی فسفاژن دارای 8% برم در دمای 90°C انجام شد. پترسون و استون در طی مطالعه‌های خود مورد جالبی را نیز دیدند. آن‌ها وقتی از غشای متامتیل فنوکسی فسفاژن^(۱) که تحت فرآوری گرمایی^(۲) قرار گرفته بود برای بررسی جداسازی مخلوط هلیم - متان دارای ۲ درصد هلیم در دمای 50°C استفاده کردند شاهد عبور بسیار کم متان از غشا بودند، به طوری که مقدار آن توسط کروماتوگرافی گازی قابل اندازه‌گیری نبود و تراوایی هلیم نیز حدود 0.036 بارر به دست آمد. با توجه به نتیجه‌ی به دست آمده می‌توان از این غشا در شرایط مناسب برای خالص‌سازی هلیم استفاده کرد.

پلی کربنات‌ها^(۳) از دیگر مواد پلیمری استفاده شده برای جداسازی هلیم هستند. پلی کربنات یک پلاستیک مهندسی و یک پلی استر ترموپلاستیک^(۴) خطی و زیست سازگار و قابل بازیافت است که از واکنش بیسفنول‌ای^(۵) و فسژن^(۶) تهیه می‌شود. سختی

(۱) Poly [bis(meta-methyl phenoxy)phosphazene]

(۲) Heat treatment

(۳) Polycarbonate

(۴) Thermoplastic

(۵) Bisphenol-A

(۶) Phosgene

(۷) Free volume

(۸) Hellums

(۹) Tetramethyl bisphenol-A

(۱۰) Interchain packing

(۱۱) Intrasegmental motions

(۱۲) Polyimides

(۱۳) Polysulfones

قلیاهای رقیق روی پلی متیل متاکریلات بی‌اثر هستند. در برابر هیدروکربن‌های آلیفاتیک، حلال‌های غیر قطبی، قلیاها و اسیدهای آبی مقاوم است. دمای انتقال شیشه‌ای^(۴) آن برابر با ۱۰۵ تا ۱۲۰°C و دمای ذوب آن ۱۶۰°C است. مقاومت آن در برابر تغییرهای دما بسیار خوب است و انواع تثبیت شده‌ی گرمایی^(۵) آن تا ۱۰۰°C مقاوم‌اند [۲۳]. مین^(۶) و همکاران [۳۱] برای بررسی اثر آرایش فضایی زنجیره‌های پلیمری پلی متیل متاکریلات بر روی تراوایی گازها، چند نمونه غشای پلی متیل متاکریلات با آرایش فضایی گوناگون را مورد بررسی قرار دادند و تراوایی گازهای متداول از جمله هلیوم، متان و نیتروژن را اندازه‌گیری کردند. ضریب‌های گزینش‌پذیری به دست آمده برای He/CH_4 بین ۱۳۰۰ تا ۳۸۰۰ و برای He/N_2 بین ۷۰۰ تا ۲۷۰۰ و تراوایی هلیوم نیز بین ۴ تا ۱۰ بارر بود. مطابق معمول غشایی که بیش‌ترین گزینش‌پذیری را داشت کمترین تراوایی را از خود نشان داد و برعکس. همچنین دیده شد که با تغییر آرایش فضایی قطعه‌ها عملکرد جداسازی گازی این پلیمر تا حد زیادی تحت تأثیر قرار می‌گیرد. پلیمری که ساختار تک آرایش^(۷) داشت به دلیل ساختار متراکم‌تر، حجم آزاد و دمای انتقال شیشه‌ای کمتری داشت و گزینش‌پذیری بیش‌تر و تراوایی کمتری از خود نشان داد. غشاهای با ساختار بی‌نظم^(۸) و هم آرایش^(۹) نسبت به ساختار تک آرایش تراوایی بیش‌تر و گزینش‌پذیری کمتری داشتند. غشاهای پلی متیل متاکریلات در جداسازی هلیوم از نیتروژن، متان و اکسیژن گزینش‌پذیری بسیار خوبی از خود نشان داده‌اند و در نتیجه غشاهای بر پایه‌ی این پلیمر گزینه‌ی مناسبی برای استخراج و خالص‌سازی هلیوم از گاز طبیعی خام می‌باشند. اما این پلیمر تنها در موارد اندکی به صورت غشای بدون نقص ساخته شده است. در بیش‌تر موارد برای پوشش دهی این نقص‌ها می‌توان از پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS)^(۱۰) استفاده کرد [۳۲]. در بین غشاهای پلیمری خالص مطالعه شده برای جداسازی هلیوم از متان پلی متیل متاکریلات بیش‌ترین گزینش‌پذیری را از خود نشان داده است، اما به دلیل تراوایی اندک، این پلیمر در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار نگرفته است.

در ساختار غشاها با تغییر حرکت‌های بین قطعه‌ای و تراکم بین زنجیره‌ای صورت می‌گیرد [۲۸]. طبق مطالعه‌های انجام شده [۲۸-۳۰] با افزودن فلئوئور به غشاهای پلیمری به دلیل کاهش تراکم بین زنجیره‌ای و جلوگیری از حرکت‌های بین قطعه‌ای به‌طور هم‌زمان، ضریب نفوذ جزء تراونده خیلی بیش‌تر از حلالیت آن تحت تأثیر قرار می‌گیرد. جایگزینی گروه‌های تری فلئوئورومتیل در ساختار پلیمر با افزایش سختی زنجیره‌های پلیمری و ایجاد ممانعت از حرکت‌های چرخشی باعث افزایش گزینش‌پذیری غشا می‌شود و از سوی دیگر با افزایش فاصله‌ی متوسط بین زنجیره‌های پلیمری تراوایی را افزایش می‌دهد. در پژوهشی دیگر لوپز گونزالز^(۱) و همکاران [۲۴] به بررسی تراوایی هلیوم از غشای پلی کربنات PBCDC و اثر تغییر پارامترهای عمیاتی بر عملکرد این غشاها پرداختند. آن‌ها در دمای ۳۰°C و فشار خوراک ۱۷۶cmHg تراوایی هلیوم را ۶۱/۴ بارر به دست آوردند و مشاهده کردند که تراوایی هلیوم در PBCDC وابستگی چندانی به فشار خوراک ندارد. این بدان معنی است که فرایند جذب سطحی که اغلب در غشاهای شیشه‌ای^(۲) صورت می‌گیرد در این مورد دیده نشده است و می‌تواند به دلیل فشار کم خوراک و تمایل کم مولکول نفوذکننده به شبکه‌ی پلیمری باشد. همچنین طبق نتیجه‌ها به دست آمده با افزایش دما تراوایی هلیوم افزایش یافت.

افزون بر پلیمرهای یاد شده پلیمرهای خالص بسیار دیگری نیز به منظور جداسازی هلیوم مورد بررسی قرار گرفته‌اند. از بین این پلیمرها غشاهای پلیمری پلی متیل متاکریلات بهترین عملکرد را از خود نشان داده‌اند. پلی متیل متاکریلات خالص یک پلاستیک بی‌شکل^(۳)، سخت، بادوام و در شرایط جوی بسیار مقاوم است و تنها ۰/۱ تا ۰/۴ درصد وزنی آب جذب می‌کند. همچنین دارای مقاومت بالایی در برابر نور فرابنفش، رطوبت، اثرهای مخرب نور خورشید و اثرهای محیطی می‌باشد. این پلیمر در برخی از حلال‌های آلی مانند هیدروکربن‌های آروماتیک (بنزن و تولوئن)، هیدروکربن‌های کلردار (کلروفرم و دی کلرو اتیلن) و استرها (استات اتیل و استات آمیل) محلول است. آب، اسیدها و

(۱) López-González

(۲) Glassy

(۳) Amorphous

(۴) Glass transition temperature

(۵) Heat-stabilised

(۶) Min

(۷) Isotactic

(۸) Atactic

(۹) Syndiotactic

(۱۰) Poly(dimethylsiloxane)

روش‌های بهبود عملکرد غشاهای جداساز هلیم

طی سال‌های بسیاری تلاش پژوهشگران در برای تهیه‌ی غشاهایی با عملکرد بهتر بوده است، به‌طوری‌که غشاهای به دست آمده بتوانند از حد بالای رابسون^(۱) گذر کنند. بیش‌تر غشاهای مطالعه شده نیز غشاهای پلیمری بوده‌اند. به دلیل این‌که غشاهای پلیمری انعطاف‌پذیری خوبی دارند و می‌توانند به راحتی به شکل ماژول‌های الیاف توخالی یا حلزونی تهیه شوند، به همین دلیل از غشاهای دیگر اقتصادی‌ترند؛ اما مشکلی که در مورد غشاهای پلیمری مطرح است رابطه‌ی متضاد^(۲) بین تراوایی و گزینش‌پذیری آن‌ها می‌باشد. اصلاح ساختار شیمیایی پلیمرها اغلب منجر به افزایش تراوایی و کاهش گزینش‌پذیری یا برعکس می‌شود. همچنین به دلیل انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری در این غشاهای جداسازی ذره‌ها با اندازه‌ی همانند به خوبی امکان‌پذیر نیست و عملکردشان در دماهای بالا کاهش می‌یابد. از سوی دیگر عمل جداسازی در غشاهای غیرآلی تا حد زیادی متأثر از اندازه‌ی ذره‌های جداشونده است و اگرچه این غشاهای در مقیاس آزمایشگاهی عملکرد بسیار خوبی برای جداسازی گازها از خود نشان داده‌اند، اما ساخت غشا از این مواد در مقیاس صنعتی، به دلیل ساختار شکننده‌ی آن‌ها، مشکل و هزینه‌بر است؛ بنابراین به نظر می‌رسد در حال حاضر استفاده از غشاهای پلیمری مناسب‌تر است اما عملکرد این غشاهای باید بهبود یابد. متداول‌ترین روش‌های بهبود عملکرد غشاهای پلیمری عبارت‌اند از: اصلاح سطحی^(۳)، ایجاد اتصال‌های عرضی^(۴)، تهیه‌ی غشاهای غربالگر مولکولی کربنی (CMS)^(۵)، تهیه‌ی غشاهای شبکه آمیخته^(۶)، ساخت غشاهای آمیزه‌ی^(۷) پلیمری و سنتز غشاهای کوپلیمر^(۸) که در ادامه به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

اصلاح سطحی

سطح غشاهای را می‌توان توسط پرتوافکنی با پرتو فرابنفش، فلوتور، برم یا کلردار کردن اصلاح کرد. طی این فرایندها لایه‌ی

اصلاح‌شده‌ی بسیار نازکی روی سطح ماده‌ی پلیمری تشکیل می‌شود که منجر به ایجاد غشاهایی با گزینش‌پذیری بالا می‌شود. استفاده از گاز فلوتور (F_2) برای اصلاح سطحی غشاهای پلیمری منجر به جایگزینی اتم‌های هیدروژن با اتم‌های فلوتور شده و نیز پیوندهای دوگانه را با استفاده از فلوتور اشباع می‌سازد. در صورت وجود اکسیژن به همراه فلوتور، گروه‌های دیگری مانند $C=O$ ، $C(O)F$ و $C(O)OH$ نیز می‌توانند در ساختار پلیمر ایجاد شوند [۳۳]. فلوتوردار کردن سطح غشاهای باعث می‌شود که تراوایی گازهای چنداتمی در مقایسه با گازهای یک یا دو اتمی بسیار کاهش یابد، در نتیجه بدون کاهش زیاد در تراوایی گازهای کوچک گزینش‌پذیری غشا به میزان زیادی بهبود می‌یابد [۳۴]. برای نمونه کیپلینگر^(۹) و همکاران [۳۵] با فلوتوردار کردن سطح غشاهای LDPE^(۱۰) به مدت ۲۴ ساعت، توانستند گزینش‌پذیری He/CH_4 را از ۱/۷ به ۱۴۳ افزایش دهند، در حالی که تراوایی هلیم به تقریب ثابت ماند. در پژوهشی دیگر لانگسام^(۱۱) و همکاران [۳۶] به اصلاح سطحی غشاهای پلیمری PTMSP^(۱۲) پرداختند که یک پلیمر لاستیکی است و در حالت عادی گزینش‌پذیری معکوس از خود نشان می‌دهد و تراوایی متان و نیتروژن از این پلیمر بیش‌تر از تراوایی هلیم از آن است. در این پژوهش دیده شد که با فلوتوردار کردن سطح این غشا گزینش‌پذیری He/N_2 و He/CH_4 به ترتیب از ۰/۹۷ و ۰/۴۱ به ۳۷ و ۹۹ افزایش و تراوایی هلیم از ۶۶۰۰ بارر به ۴۴۶۸ بارر کاهش یافت. در پژوهشی همانند فلوتوردار کردن غشاهای PVTMS^(۱۳) توانست گزینش‌پذیری He/CH_4 و He/N_2 را به ترتیب از ۱۷ و ۸ به ۲۹۷ و ۱۱۹۶ افزایش دهد [۳۴]. با توجه به مطالعه‌های انجام‌شده می‌توان نتیجه گرفت فلوتوردار کردن سطح غشاهای منجر به افزایش گزینش‌پذیری غشاهای می‌شود و تراوایی هلیم نیز ممکن است ثابت مانده یا مقداری کاهش یابد. همچنین دیده شده است که فلوتوردار کردن سطح غشاهای باعث بهبود مقاومت گرمایی و شیمیایی غشاهای نیز می‌شود [۳۳].

(۱) Robeson upper bound

(۲) Trade – off

(۳) Surface modification

(۴) Cross-linking

(۵) Carbon Molecular Sieve

(۶) Mixed matrix

(۷) Blend

(۸) Copolymer

(۹) Kiplinger

(۱۰) Low density polyethylene

(۱۱) Langsam

(۱۲) Poly[1-(trimethylsilyl) propyne]

(۱۳) Poly(vinyl trimethylsilane)

ایجاد اتصال‌های عرضی

ایجاد اتصال‌های عرضی اغلب موجب افزایش گزینش‌پذیری غشا و کاهش تراوایی هلیم می‌شود.

تهیه‌ی غشاهای غربالگر مولکولی کربنی

برای تهیه‌ی غشاهای غربالگر مولکولی کربنی از تجزیه‌ی گرمایی پیش ماده‌های پلیمری در اتمسفر و شرایط دمایی کنترل‌شده استفاده می‌شود [۴۱]. غشاهای غربالگر مولکولی کربنی ویژگی‌های مطلوبی از جمله گزینش‌پذیری عالی، تراوایی بالا، پایداری در محیط‌های خورنده و قابلیت کار در دماهای بالا را داشته و در فشارهای بالای ۵۰ اتمسفر نیز پایداری دارند [۴۲]. کامپو^(۵) و همکاران [۴۳] با تهیه‌ی غشاهای غربالگر مولکولی کربنی از پیش ماده‌ی سلوفان^(۶) توانستند تراوایی هلیم را از ۰/۱ بارر به ۱۰/۱ بارر افزایش دهند. این در حالی بود که گزینش‌پذیری هلیم نسبت به نیتروژن نیز از ۱۴ به ۲۳۵ افزایش یافت. همچنین در پژوهشی دیگر که توسط سنتنو و فوئرتس^(۷) انجام شد غشاهای غربالگر مولکولی کربنی از پیش ماده‌ی کوپلیمری دارای وینیلیدن کلرید و وینیل کلرید^(۸) تهیه شدند. نتیجه‌های به دست آمده بیانگر افزایش تراوایی هلیم هم‌زمان با افزایش گزینش‌پذیری هلیم نسبت به متان و نیتروژن در غشاهای تهیه شده بود [۴۴]. در پژوهشی دیگر حسینی و همکاران [۴۵] به تهیه‌ی غشاهای آمیزه‌ی پلیمری از ماتریمید^(۹) و پلی بنزایمیدازول (PBI)^(۱۰) با ترکیب درصد‌های گوناگون و سپس پیرولیز غشاهای تهیه شده در دماهای گوناگون پرداختند. غشاهای دارای ۵۰ درصد وزنی از هر پلیمر که در دمای ۶۰۰°C پیرولیز شده بودند، بهترین عملکرد را در جداسازی هلیم از گازهای متان و نیتروژن از خود نشان دادند. نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ دیده می‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود اگرچه گزینش‌پذیری نهایی غشای آمیزه کم‌تر از گزینش‌پذیری غشاهای خالص اولیه است اما تراوایی هلیم به میزان چشمگیری افزایش یافته است.

در پژوهشی دیگر فوس^(۱۱) و همکاران [۴۶] به تهیه‌ی غشاهای الیاف توخالی غیرمقارن از نوعی کوپلی ایماید^(۱۲) و

ایجاد اتصال‌های عرضی در پلیمر تحرک زنجیره‌های پلیمری را به وسیله‌ی تشکیل پیوندهای کووالانسی یا یونی محدود می‌کند و مواد را در برابر تغییرهای شیمیایی و گرمایی و اثرهای سالخوردگی پایدار می‌کند [۳۷]. چندین روش برای ساخت غشاهای پلیمری دارای اتصال عرضی وجود دارد که از جمله‌ی آن‌ها افزودن عامل خارجی به محلول پلیمر پیش از ریختن آن بر روی صفحه، استفاده از تابش فرابنفش و فرآوری گرمایی در دماهای بالا است. روش دیگر فرو بردن غشا در یک حمام ایجاد کننده‌ی اتصال‌های عرضی برای یک دوره‌ی زمانی مشخص است. در این نوع تغییرها به طور معمول از یک عامل اتصال کننده‌ی عرضی استفاده می‌شود که در حین ساخت غشا به محلول آن افزوده می‌شود و باعث ایجاد پیوندهای جدید بین زنجیره‌های پلیمر شده و آن‌ها را به هم متصل می‌کند. تین^(۱) و همکاران [۳۸] برای اصلاح غشاهای ماتریمید با استفاده از ایجاد اتصال‌های عرضی از غوطه‌ورسازی غشاهای تهیه شده در محلول P-xylenediamine استفاده کردند. با اصلاح صورت گرفته تراوایی هلیم از ۲۲/۵ بارر به ۱۷/۵ بارر کاهش یافت ولی گزینش‌پذیری هلیم به نیتروژن از ۸۷ به ۱۴۰ و گزینش‌پذیری هلیم به متان از ۱۱۷ به ۲۵۰ افزایش یافت. در پژوهشی همانند با غوطه‌ورسازی غشاهای P-xylenediamine-durene^(۲) در محلول عمل ایجاد اتصال‌های عرضی در غشا صورت گرفت. بررسی تغییرهای صورت گرفته در ساختار غشا نشان داد که گروه‌های ایماید موجود در ساختار پلیمر به گروه‌های امید تبدیل شده بودند. تغییرهای به دست آمده در ساختار غشا موجب شد که گزینش‌پذیری هلیم به متان از ۱۰ به ۸۶ افزایش یابد [۳۹]. در پژوهشی دیگر شائو^(۳) و همکاران [۴۰] از عامل‌های ایجاد کننده‌ی اتصال‌های عرضی جدیدی برای غشاهای P-xylenediamine-durene استفاده کردند. با ایجاد اتصال‌های عرضی توسط غوطه‌وری غشاها در محلول پلی پروپیلن ایماین تترا آمین^(۴) گزینش‌پذیری هلیم نسبت به نیتروژن ۴۰٪ افزایش یافت. با توجه به مطالعه‌های انجام شده به‌طور کلی

(۱) Tin

(۲) Poly(2,3,5,6-phenylene-2,2-bis(3,4-carboxylphenyl) hexafluoropropane)diimide

(۳) Shao

(۴) Polypropylenimine tetraamine

(۵) Campo

(۶) Cellophane

(۷) Centeno & Furtés

(۸) Poly(vinylidene chloride-co-vinyl chloride)

(۹) Matrimid

(۱۰) Poly(benzimidazole)

(۱۱) Favvas

(۱۲) Co-polyimide

جدول ۲- نتیجه‌های به دست آمده از بررسی تراوایی گازهای هلیوم، متان و نیتروژن از غشاهای خالص و غربال‌گر مولکولی کربنی آمیزه‌ی ماتریمید و پلی‌بنزایمیدازول [۴۵]

| نوع پلیمر | تراوایی هلیوم (بارر) | گزینش‌پذیری He/CH ₄ | گزینش‌پذیری He/N ₂ |
|------------------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| ماتریمید | ۲۶٫۰۶ | ۵۸۳ | ۲۱۹ |
| پلی‌بنزایمیدازول | ۱٫۰۵ | ۱۲۴ | ۹۳ |
| ماتریمید / پلی‌بنزایمیدازول* | ۴۵۹٫۵ | ۷۹ | ۲۹ |

* درصد وزنی ۵۰/۵۰ و پیرولیز شده در دمای ۶۰۰°C

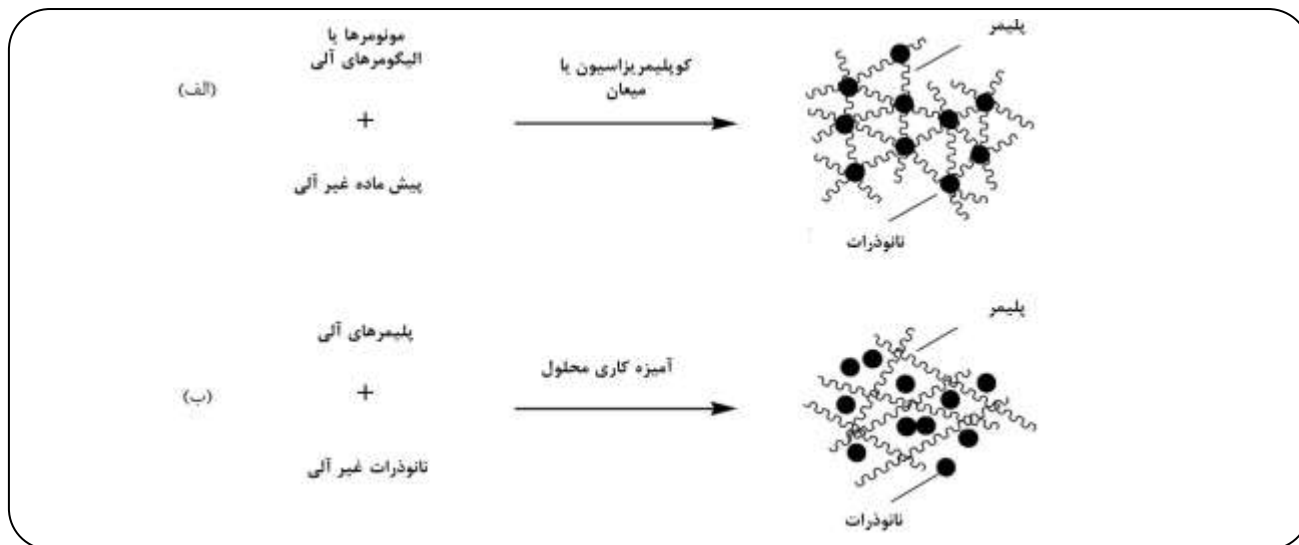
افزوده‌شده در ساختار خود دارای گروه‌های عاملی باشند، از طریق برهمکنش با مولکول‌های گازی می‌توانند تراوایی گازهای ویژه‌ای را بهبود بخشند. یکی از عیب‌های غشاهای پلیمری محدودیت دمای کاری این غشاها است [۴۷]. البته با تهیه‌ی غشاهای شبکه آمیخته از مواد پلیمری و نانوذره‌های غیرآلی با مقاومت گرمایی بالا می‌توان بر محدودیت دمایی غشاهای پلیمری غلبه کرد. طبق مطالعه‌های انجام‌شده غشاهای شبکه آمیخته در مقایسه با غشاهای خالص تراوایی بیش‌تری از خود نشان داده‌اند و گزینش‌پذیری نیز همانند حالت خالص بوده و در مواردی نیز افزایش پیدا کرده است. غشاهای شبکه آمیخته ویژگی‌های مناسب مواد آلی و غیرآلی را هم‌زمان دارند. برای نمونه به دلیل وجود پلیمر، انعطاف‌پذیر و فرایند پذیرند و در نتیجه‌ی حضور مواد غیرآلی گزینش‌پذیری و مقاومت گرمایی بالایی دارند. همچنین با استفاده از اصلاح‌های شیمیایی می‌توان عملکرد این غشاها را بهبود بخشید. به عنوان نمونه می‌توان با اتصال گروه‌های آلی به سطح پرکننده‌ی غیرآلی پخش‌شدگی آن را در پلیمر بهبود بخشید و جذب و عبور اجزای ترانوده را افزایش داد و در نتیجه به تراوایی و گزینش‌پذیری بالاتری دست یافت. همچنین با تنظیم درجه‌ی ایجاد پیوندهای عرضی در شبکه‌ی پلیمری یا نوع پیوندهای ایجاد شده بین پلیمر و فاز غیرآلی ساختار غشای شبکه آمیخته‌ی تهیه‌شده قابل کنترل است.

افزایش نانوذره‌ها به ساختار غشا به دو طریق می‌تواند عملکرد غشاها را در جداسازی گازها بهبود بخشد: الف) برهمکنش بین قطعه‌های زنجیره‌های پلیمری و نانوذره‌ها می‌تواند تراکم^(۱) زنجیره‌های پلیمری را تحت تأثیر قرار دهد و منجر به افزایش فضای خالی (حجم آزاد) بین زنجیره‌های پلیمری شود که در نتیجه نفوذپذیری گازها افزایش پیدا می‌کند، ب) گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح فاز غیرآلی، مانند گروه‌های هیدروکسیل، ممکن است با گازهای قطبی مثل کربن دی‌اکسید و گوگرد دی‌اکسید برهمکنش داشته باشند و حلالیت گازهای ترانوده را

پیرولیز غشاهای تهیه‌شده به‌منظور تهیه‌ی غشاهای غربال‌گر مولکولی کربنی پرداختند. پیرولیز غشاهای کوبلی ایماید P84 در دمای ۹۰۰°C و به مدت یک ساعت گزینش‌پذیری He/N₂ و He/CH₄ را به ترتیب از ۶٫۳ و ۵ به ۳۲۱ و ۲۹۲۵ افزایش داد. همچنین افزایش زمان پیرولیز منجر به ایجاد غشاهایی با تراوایی گازی کمتر و گزینش‌پذیری بیش‌تر شد. با توجه به مطالعه‌های انجام شده در خصوص بررسی عملکرد جداسازی گازهای غشاهای غربال‌گر مولکولی کربنی تهیه شده از پیش ماده‌های پلیمری، روند تغییرات تراوایی و گزینش‌پذیری غشاها متفاوت از هم بوده است. در مورد‌های تراوایی و گزینش‌پذیری هر دو افزایش یافته‌اند و در موارد دیگر یکی از این فاکتورها افزایش و دیگری کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که ویژگی‌های ذاتی پیش ماده‌ی استفاده شده برای تهیه‌ی این نوع غشاها تعیین‌کننده‌ی نحوه‌ی عملکرد آن‌ها پس از اعمال تجزیه‌ی گرمایی است. با این حال درک عامل‌های مؤثر بر عملکرد این نوع غشاها نیاز به مطالعه‌های بیش‌تری دارد.

تهیه‌ی غشاهای شبکه آمیخته

تهیه‌ی غشاهای شبکه آمیخته یکی دیگر از روش‌های بهبود عملکرد غشاهای پلیمری است. غشاهای شبکه آمیخته از دهه‌ی ۱۹۹۰ میلادی مورد توجه قرار گرفتند. این غشاها از افزودن ذره‌های پرکننده‌ی غیرآلی یا آلی - غیرآلی با اندازه‌ی ۱۰-۱۰۰ نانومتر به شبکه‌ی پلیمری ایجاد می‌شوند. پلیمرهای بسیاری، هم از نوع لاستیکی و هم از نوع شیشه‌ای به عنوان شبکه‌ی غشاهای شبکه آمیخته مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این روش غشاهای شبکه آمیخته با استفاده از یک پلیمر و افزودنی‌های مناسب مانند شبکه‌های فلزی - آلی، زئولیت‌ها، نانولوله‌های کربنی و ... ایجاد می‌شود. در این غشاها ذره‌های اضافه‌شده به ساختار پلیمر با کاهش تراکم زنجیره‌ها حجم آزاد را افزایش داده و در نتیجه موجب بهبود تراوایی گازها می‌شوند. از طرفی دیگر اگر ذره‌های



شکل ۷- انواع غشاهای شبکه آمیخته. الف) پلیمر و فاز غیرآلی توسط پیوندهای کووالانسی به همدیگر متصل شده‌اند. ب) پلیمر و فاز غیرآلی توسط نیروهای واندروالس یا پیوندهای هیدروژنی به هم متصل شده‌اند. [۴۹].

آهن^(۵) و همکاران [۵۰] به تهیهی غشاهای شبکه آمیخته از PIM-1^(۶) و نانوذره‌های سیلیکای دودی شده^(۷) پرداختند. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که با افزودن ۲۳/۵ درصد وزنی از نانوذره‌ها به ساختار غشا تراوایی هلیم از ۱۳۸۰ به ۲۹۴۰ بارر افزایش پیدا کرد، درحالی‌که گزینش‌پذیری غشا برای هلیم نسبت به نیتروژن از ۳/۵ به ۱/۵ کاهش یافت.

در مطالعه‌ای دیگر فری گوا^(۸) و همکاران [۵۱] برای بهبود تراوایی غشاهای پلی ایماید، غشاهای شبکه آمیخته‌ی پلی ایماید و سیلیکالیت-۱^(۹) را تهیه و تراوایی هلیم را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها برای بهبود چسبندگی سطحی بین پلی ایماید و ذره‌های سیلیکالیت-۱ از عامل جفت کننده‌ی ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسیلان^(۱۰) استفاده کردند. این ماده مابین پلی ایماید و سیلیکالیت-۱ قرار گرفته و بین آن‌ها پیوند شیمیایی برقرار می‌سازد. بررسی‌های انجام شده نشان داد که ذره‌های بلوری سیلیکالیت-۱ موجب تشکیل یک غشای نامتقارن می‌شوند. در سطح بالایی غشا لایه‌ی نازک متراکم قرار گرفته و لایه‌ی پایینی که دارای تخلخل زیادی است به افزایش تراوایی هلیم کمک می‌کند (شکل ۶). نتیجه‌های

بهبود بخشند. نانوذره‌ها استفاده شده به عنوان پرکننده در این غشاها شامل مواد گوناگونی می‌باشند. به‌طور کلی می‌توان این نانوذره‌ها را در دو دسته در نظر گرفت: نانوذره‌های جامد یا غیرتراوا^(۱) (مثل تیتانیوم دی‌اکسید و منیزیم اکسید) و نانوذره‌های متخلخل یا تراوا^(۲) (مثل زئولیت‌ها و مواد با شبکه‌ی فلزی - آلی^(۳)). نانوذره‌های ناتراوا اغلب با واپیچش^(۴) آرایش زنجیره‌ها در شبکه‌ی پیوسته‌ی پلیمری و افزایش حجم آزاد باعث افزایش تراوایی گازها می‌شوند. نانوذره‌های تراوا افزون بر داشتن اثری همانند اثر نانوذره‌های غیرتراوا می‌توانند با استفاده از اثرهایی که از خود بروز می‌دهند نفوذ و جذب مولکول‌های گازهای گوناگون را تحت تأثیر قرار داده و گزینش‌پذیری غشاهای شبکه آمیخته را نیز افزایش دهند [۴۸]. مطابق شکل ۷ غشاهای شبکه آمیخته را می‌توان به دو گروه تقسیم‌بندی کرد. در گروه اول پلیمر و فاز غیرآلی توسط پیوندهای کووالانسی و در گروه دوم پلیمر و فاز غیرآلی توسط نیروهای واندروالس یا پیوندهای هیدروژنی به همدیگر متصل شده‌اند. در بررسی عملکرد غشاهای شبکه آمیخته برای جداسازی گازها نانوذره‌های بسیاری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. برای نمونه

(۱) Impermeable

(۲) Permeable

(۳) Metal-organic frameworks

(۴) Distortion

(۵) Ahn

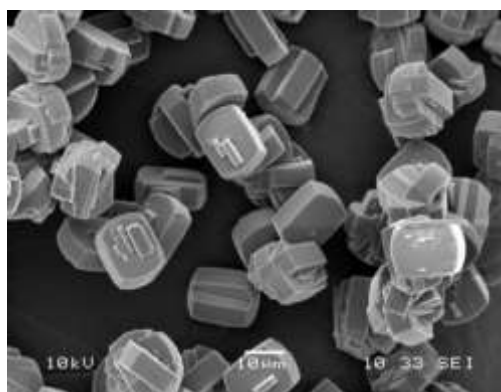
(۶) Polymer of intrinsic microporosity

(۷) Fumed

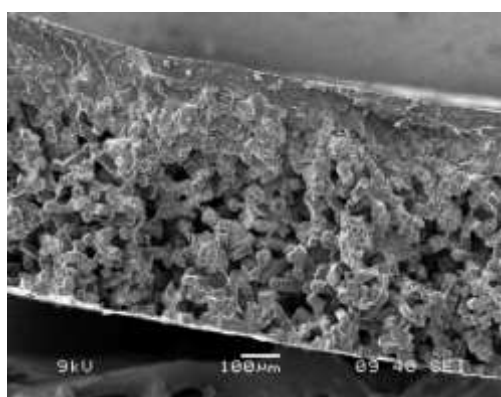
(۸) Frycova

(۹) Silicalite-1

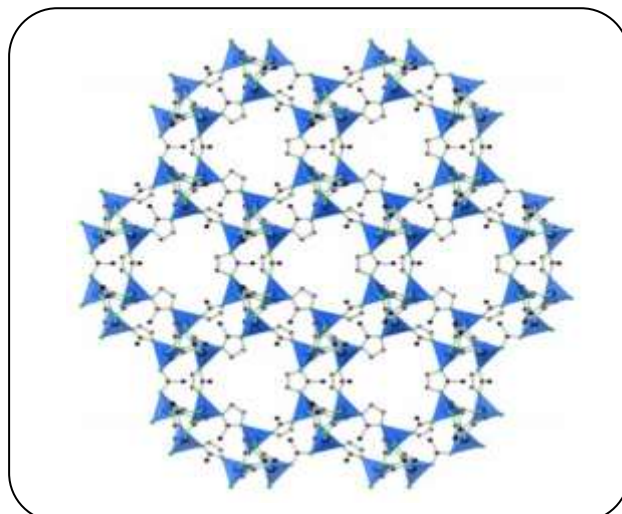
(۱۰) 3-aminopropyltriethoxysilane



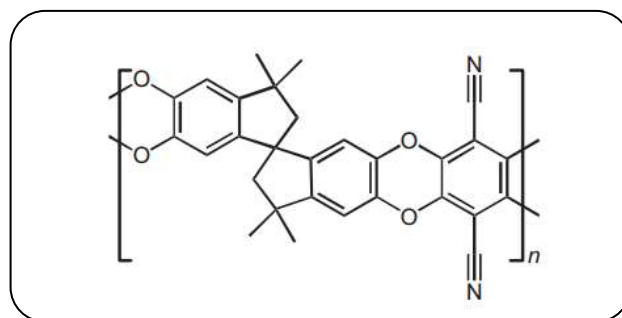
(الف)



(ب)



شکل ۸ - ساختار ZIF-8، با جایگاه‌های چهاروجهی Zn به رنگ آبی و اتم‌های نیتروژن و کربن به رنگ سبز و مشکی [۴۸]. (پیوندهای هیدروژن برای وضوح بیشتر تصویر نشان داده نشده‌اند.)



شکل ۹ - ساختار مولکولی PIM-1 [۴۸].

شکل ۱۰ - تصویرهای SEM^(۱) (الف) کریستال‌های سیلیکالیت-۱، (ب) غشای پلی ایماید (FDA^(۲)-ODA^(۳)) با ۶۰٪ وزنی سیلیکالیت-۱ [۵۱].

و به بزرگ بودن قطر حفره‌های منیزیم اکسید نسبت به قطر سینتیکی گازها نسبت داده شد.

از جمله دیگر مواد پرکننده که در بهبود عملکرد غشاهای کارکرد بسیار خوبی از خود نشان داده‌اند ZIF^(۱) ها هستند. ZIF ها از جمله مواد با شبکه‌ی فلزی - آلی هستند که افزون بر دارا بودن قابلیت تنظیم اندازه‌ی حفره‌ها و قابلیت‌های شیمیایی موجود در شبکه‌های فلزی - آلی، پایداری شیمیایی و تنوع ساختاری نیز دارند. ساختار یک ZIF از پیوندهای فلز - ایمیدازولیت^(۲) - فلز با زاویه‌ی حدود ۱۴۵ درجه تشکیل شده است که همانند پیوند O - Si - O در ژئولیت‌ها می‌باشد. ZIF-۸^(۳) یک ماده‌ی

به دست آمده از پژوهش‌های فری گوا و همکاران نشان داد که در همه‌ی غشاهای شبکه آمیخته نسبت به حالت پلیمر خالص تراوایی هلیم بهبود یافته و دلیل این بهبود تشکیل ساختار لایه‌ای در غشا عنوان شد. همچنین با افزایش مقدار پرکننده به دلیل این که غشا ساختار متخلخل‌تری به خود گرفته بود، تراوایی هلیم بیش‌تر افزایش یافت. در پژوهشی دیگر حسینی و همکاران [۵۲] برای بهبود عملکرد غشاهای ماتریمید در جداسازی گازها به تهیه‌ی غشاهای شبکه آمیخته از این پلیمر و نانوذره‌های منیزیم اکسید پرداختند. با افزایش درصد نانوذره در غشا تراوایی هلیم افزایش و گزینش‌پذیری هلیم به متان و نیتروژن کاهش یافت

(۱) Scanning Electron Microscopy

(۲) 4,4-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride

(۳) Oxydianiline

نانومتخلخل با قطر حفره‌ای ۱۱/۶ آنگستروم است که ساختار آن با ایجاد پیوند بین فلز Zn (II) و ۲- متیل ایمیدازول تشکیل می‌شود و حلقه‌ی تشکیل‌دهنده‌ی آن شامل حفره‌هایی با قطر ۳/۴ آنگستروم است (شکل ۷). ZIF-۸ دارای سطح زیاد ($1700-1300 \text{ m}^2/\text{g}$) و پایداری گرمایی بالا تا بیش از 450°C است. به دلیل پایداری گرمایی و شیمیایی بسیار خوب ZIF ها در مقایسه با بسیاری از دیگر شبکه‌های فلزی - آلی، این مواد گزینه‌ی مناسبی برای ساخت غشاهای شبکه آمیخته هستند [۴۸]. اندازه‌ی کوچک حفره‌های ZIF-۸ باعث می‌شود که این ماده خاصیت غربالگری مولکولی از خود نشان دهد و موجب افزایش جداسازی مولکول‌های کوچک از مولکول‌های بزرگ‌تر شود. همچنین حفره‌های بزرگ درونی موجب می‌شوند که نفوذ به تندی انجام شود. نتیجه‌ها بیانگر این است که در حالتی که بین تراوایی پلیمر و پرکننده همانندی خوبی برقرار باشد و سطح مشترک بین آن‌ها به مقدار مناسبی باشد بهترین عملکرد به دست آمده و افزایش گزینش‌پذیری امکان پذیر خواهد بود [۴۸]. در پژوهشی بوشل^(۱) و همکاران [۴۸] عملکرد غشاهای شبکه آمیخته‌ی PIM-۱/ZIF-۸ دارای ترکیب درصد‌های گوناگون و تهیه شده به روش قالب ریزی محلول را بررسی نمودند. نتیجه‌ها نشان‌دهنده‌ی بهبود عملکرد غشاهای تهیه شده به خاطر حضور نانوذره‌های ZIF-۸ بود به طوری که در غشای PIM-۱ دارای ۴۳ درصد وزنی ZIF-۸ نسبت به غشای خالص، تراوایی هلیوم بیش از چهار برابر، ضریب جداسازی هلیوم از متان ۳ برابر و ضریب جداسازی هلیوم از نیتروژن بیش از ۲ برابر شده بود. همچنین تراوایی هلیوم از این غشا ۳۱۸۰ بارر گزارش شد. در مطالعه‌های انجام شده توسط غشاهای شبکه آمیخته‌ی دارای نانوذره‌های ZIF-۸ برای جداسازی گازها اغلب تراوایی و گزینش‌پذیری به صورت هم‌زمان افزایش یافته‌اند [۴۸، ۵۳، ۵۴]. با توجه به این که قطر سینتیکی هلیوم، نیتروژن و متان به ترتیب ۲/۶۰، ۳/۶۴ و ۳/۸۰ آنگستروم است و ساختار ZIF-۸ دارای حفره‌هایی با قطر ۳/۴ آنگستروم است، این ماده می‌تواند با خاصیت غربالگری مولکولی خود در جداسازی مولکول‌های هلیوم از نیتروژن و متان عملکرد مناسبی از خود نشان دهد. مولکول‌های هلیوم به راحتی از حفره‌ها عبور می‌کنند، درحالی که مولکول‌های متان و نیتروژن به دلیل اندازه‌ی بزرگ مولکولی، قادر به عبور نیستند.

ساخت غشاهای آمیزه‌ی پلیمری

یکی دیگر از روش‌های به‌صرفه و مؤثر برای بهبود کارکرد غشاهای پلیمری استفاده از آمیزه‌های پلیمری است. با ایجاد آمیزه‌های پلیمری ویژگی‌های دلخواه پلیمرهای گوناگون با ترکیب پلیمرهایی با ویژگی‌های جداسازی و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوت در یک پلیمر جدید ایجاد می‌شود. از دیگر برتری‌های استفاده از آمیزه‌های پلیمری برای تهیه‌ی غشاها این است که می‌توان از مقدار کمی از پلیمرهای گران‌قیمت و با عملکرد بالا برای این منظور استفاده نمود. آمیزه‌های پلیمری برتری‌های بسیاری دارند. برای مثال برای کاهش کشسان شدن یک پلیمر می‌توان آمیزه‌ای از آن پلیمر با پلیمری که قابلیت کشسانی کمی دارد تهیه کرد. طی آمیزش پلیمرها اغلب ویژگی‌های گرمایی و مکانیکی آن‌ها نیز بهبود می‌یابد. عملکرد برخی از آمیزه‌های پلیمری تهیه شده از حد بالای رابسون گذر کرده‌اند

با افزودن ذره‌های پرکننده به ساختار غشاهای پلیمری انتظار می‌رود که به دلیل افزایش فاصله‌ی بین زنجیره‌های پلیمری حجم آزاد پلیمر افزایش و تراکم زنجیره‌ها کاهش یابد و در نتیجه تراوایی گازها افزایش خواهد یافت. از طرف دیگر با توجه به ویژگی‌های ذره‌های پرکننده و برهمکنش بین ذره‌ها و شبکه‌ی پلیمری گزینش‌پذیری غشا ممکن است افزایش یا کاهش یابد. اگر ذره‌های پرکننده متخلخل بوده و خاصیت غربالگری مولکولی داشته باشند، همچنین چسبندگی بین پلیمر و فاز افزوده شده مناسب باشد، گزینش‌پذیری غشا افزایش می‌یابد، اما در صورتی که چسبندگی بین دو فاز به اندازه‌ی کافی نباشد، حفره‌ها و فضاهای خالی ایجاد شده بین فاز پلیمر و فاز پرکننده در برابر عبور گازهای گوناگون گزینش پذیر نبوده و گزینش‌پذیری کلی غشا نیز کاهش می‌یابد.

(۱) Bushell

(۳) Poly(vinylidene fluoride)

(۲) Feijan

دو دمای انتقال شیشه‌ای متفاوت داشته باشد جدایش فازی در آن رخ داده است. در آمیزه‌های امتزاج‌پذیر میزان اندرکنش بین پلیمرها بر جداسازی گازها مؤثر است و اغلب شاهد کاهش حجم آزاد و در نتیجه کاهش تراوایی گازها هستیم به همین دلیل این آمیزه‌ها در جداسازی گازها چندان دلخواه نبوده‌اند. اگرچه در این آمیزه‌ها گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد اما با کاهش محسوس تراوایی همراه است. در آمیزه‌های امتزاج‌ناپذیر ریخت‌شناسی آمیزه تا حد زیادی بر عملکرد جداسازی گازی آن مؤثر است. ترکیب درصد آمیزه و چگونگی تهیهی نمونه از جمله عامل‌های تأثیرگذار بر ریخت‌شناسی آمیزه هستند. با تهیهی غشاهای آمیزه‌ی پلیمری می‌توان تراوایی گازها از غشاها را افزایش داد. برای نمونه هائو و همکاران [۵۶] برای بهبود ویژگی‌های جداسازی Ultem، به ویژه افزایش تراوایی گازها از آن، به تهیهی غشاهای آمیزه‌ی پلیمری از آن و PIM-۱ پرداختند و عملکرد غشاهای آمیزه‌ی پلیمری تهیه شده و غشاهای خالص از این دو پلیمر را بررسی کردند. Ultem یک پلیمر ترموپلاستیک است که پایداری گرمایی بسیار خوبی دارد و در برابر حلال‌های متداول نیز مقاومت شیمیایی مناسبی دارد، اما تراوایی گازها از آن خیلی کم است. برای نمونه تراوایی هلیوم آن ۸/۸ بارر گزارش شده است. در این حال این پلیمر گزینش‌پذیری به نسبت خوبی در جداسازی هلیوم از متان و نیتروژن (به ترتیب ۲۲۰ و ۱۶۳) دارد. از سویی دیگر PIM-۱ پلیمری نردبانی شکل^(۸) است که سطح قابل دسترس زیاد، حجم آزاد نسبی^(۹) بالا و پایداری گرمایی و شیمیایی خوبی دارد، تراوایی گازها از آن بالاست (تراوایی هلیوم از آن ۹۴۷/۴ بارر گزارش شده است)، اما گزینش‌پذیری کمی دارد (گزینش‌پذیری هلیوم به نیتروژن و متان به ترتیب ۳ و ۵/۵ به دست آمده است). نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها نشان داد که در حالتی که ترکیب درصد PIM-۱ در آمیزه کمتر از ۲۰٪ یا بیش‌تر از ۸۰٪ وزنی باشد، آمیزه‌های هموزن به دست آمده و در بقیه‌ی ترکیب درصدها به طور نسبی جدایش فازی رخ می‌دهد. با افزایش درصد PIM-۱ موجود در آمیزه برابر انتظار تراوایی گازهای هلیوم، متان و نیتروژن از آن افزایش و گزینش‌پذیری He/CH₄ و He/N₂ کاهش یافت.

که نشان‌دهنده‌ی توانایی این روش برای بهبود و افزایش کارایی غشاهای پلیمری است [۱۷]. استفاده از غشاهای آمیزه‌ی پلیمری برای تهیهی غشاهای شبکه آمیخته می‌تواند منجر به ایجاد غشاهایی با تراوایی و گزینش‌پذیری بالا شود. در اغلب غشاهای آمیزه‌ی پلیمری تهیه شده تنها یکی از ویژگی‌های تراوایی یا گزینش‌پذیری غشا بهبود یافته است و ویژگی دیگر کاهش یافته است. برای نمونه در پژوهش‌های انجام شده توسط بیکسون^(۱) [۳۲]، هائو^(۲) [۵۶] و پرستون^(۳) و همکاران [۵۷] از آمیزه‌ی دو پلیمر که یکی تراوایی بالای هلیوم و دیگر گزینش‌پذیری بالا در جداسازی هلیوم از گازهای دیگر از خود نشان داده بودند، استفاده شده است. در هر سه مورد با افزایش درصد پلیمر با تراوایی بالا، تراوایی هلیوم از غشای تهیه شده از آمیزه افزایش و گزینش‌پذیری غشا کاهش یافت. همچنین افزایش درصد پلیمر دیگر در آمیزه موجب وارون شدن روند تغییرها شد. در موردهای اندکی از مطالعه‌ها با تهیهی آمیزه‌ی پلیمری تراوایی و گزینش‌پذیری هلیوم هم‌زمان افزایش پیدا کرده است. برای نمونه کاپانتایداکیس^(۴) و همکاران [۵۸] با تهیهی غشاهای آمیزه‌ی پلیمری از پلیمرهای پلی سولفون و ماتریمید و تست تراوایی چند نمونه گاز شامل هلیوم و نیتروژن دیدند که با افزایش درصد وزنی پلی سولفون در آمیزه تراوایی نیتروژن تغییر چندانی نداشت اما تراوایی هلیوم افزایش یافت.

برای ایجاد آمیزه‌های پلیمری از فرایندهای اختلاط محلول‌ها، اختلاط پلیمرهای مذاب^(۵)، شکل‌دهی^(۶) و یا قالب‌گیری^(۷) استفاده می‌شود. مهم‌ترین ویژگی آمیزه‌های پلیمری که بر جداسازی گازها مؤثر است چگونگی رفتار فازی آن‌ها است. در تهیهی آمیزه‌های پلیمری، ممکن است دو پلیمر در مقیاس مولکولی در هم حل شده و یک فاز را تشکیل دهند که در این صورت این دو پلیمر در هم امتزاج‌پذیرند و یا ممکن است که به‌طور جزئی در هم حل شوند و یا این‌که اصلاً در همدیگر حل نشوند که در این دو حالت شاهد جدایش فازی خواهیم بود و دو فاز ایجاد شده توسط یک فصل مشترک از هم جدا می‌شوند. با تعیین دمای انتقال شیشه‌ای آمیزه‌ی تهیه شده رفتار فازی آن مشخص می‌شود. بدین ترتیب که آمیزه‌ای که یک دمای انتقال شیشه‌ای داشته باشد همگن است اما آمیزه‌ای که

(۱) Bikson

(۲) Hao

(۳) Preston

(۴) Kapantaidakis

(۵) Melt Mixing

(۶) Extrusion

(۷) Molding

(۸) Ladder-like

(۹) Fractional Free Volume

مطالعه‌های کمی انجام شده است و در نتیجه این حوزه نیاز به توجه بیش‌تری دارد. برای نمونه استفاده از آمیزه‌ی پلیمرهای لاستیکی و شیشه‌ای برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری پیشنهاد می‌شود چرا که پلیمر لاستیکی باعث می‌شود که غشای تهیه شده تراوایی مناسبی داشته باشد، درحالی‌که پلیمر شیشه‌ای عمل جداسازی را به خوبی انجام می‌دهد.

تهیه غشاهای کوپلیمر

غشاهای کوپلیمر از جمله غشاهای اصلاح شده هستند که ماده‌ی پلیمری آن‌ها از واکنش دو یا چند پلیمر به دست می‌آید. این غشاها نسبت به دیگر غشاهای اصلاح شده عملکرد بهتری نشان داده‌اند. از جمله مهم‌ترین غشاهای کوپلیمر که برای جداسازی هلیوم مورد استفاده قرار گرفته‌اند می‌توان به غشاهای کوپلیمری با پایه‌ی پلی ایماید اشاره کرد. غشاهای پلی ایماید به دلیل دارا بودن مقاومت بالا در برابر به تقریب هم‌همی مواد شیمیایی، دماهای بالا و گزینش‌پذیری بالا گزینه‌ی مناسبی برای جداسازی بخارها، مایع‌ها و به ویژه گازها می‌باشند. به دلیل مقاوم بودن غشاهای پلی ایماید در برابر مواد شیمیایی، به ویژه حلال‌های گوناگون و بخارهای آلی می‌توان از این غشاها برای جداسازی مایع‌های آلی و مخلوط گازها که جداسازی آن‌ها توسط غشاهای متداول امکان‌پذیر نیست، استفاده نمود. برای جداسازی گازها باید گاز طبیعی پیش از ورود به واحد غشایی پیش‌فرآوری شود، یعنی برخی مواد مانند هیدروژن سولفید و کربن‌دی‌اکسید تا حدودی حذف شوند و در برخی موردها خوراک باید سرد شود. در صورت استفاده از غشاهای پلی ایماید دیگر نیازی به این پیش‌فرآوری پرهزینه نخواهد بود، چراکه این غشاها در برابر هم‌همی این مواد مقاوم‌اند و در نتیجه هزینه‌ی عملیاتی کاهش خواهد یافت. غشاهای پلی ایماید در مقابل گرما و حلال‌های متداول مورد استفاده همچون متانول، اتر، بنزن و تولوئن مقاومت بسیار خوبی دارند و به مدت طولانی می‌توانند در دماهایی حدود 300°C مورد استفاده قرار گیرند، اما بیش‌تر سازنده‌ها بیش‌ترین دمای مجاز کاری را 150°C اعلام می‌کنند. مقاومت گرمایی بالای این غشاها موجب می‌شود که محدودیت دمایی از بین برود و سطح موردنیاز غشا کاهش یابد. پلی ایمیدهایی که دارای بخش‌های آروماتیک هستند در مقایسه با بسیاری از پلیمرهای شناخته‌شده گزینش‌پذیری بسیار بالایی دارند،

پرستون^(۱) و همکاران [۵۷] برای بررسی اثر بلوری شدن^(۲) پلیمرها بر تراوایی گازها آمیزه‌های پلیمری از پلی کربنات و کو پلی‌استر تهیه کردند. آمیزه‌های تهیه شده نیمه بلوری بودند و برای تبلور نمونه‌های تهیه شده، از فرآوری گرمایی استفاده شد. به دلیل این که پلی کربنات یک پلیمر بی‌شکل است و در اثر فرآوری گرمایی بلوری نمی‌شود تراوایی گازهای هلیوم و متان از غشاهای تشکیل شده از این ماده، در اثر فرآوری گرمایی تغییری نداشت. اما در مواردی که از آمیزه‌ی دو پلیمر استفاده شده بود در اثر فرآوری گرمایی کوپلی‌استر متبلور شد و گزینش‌پذیری He/CH_4 و تراوایی گازها از این غشاها کاهش یافت. هم چنین با افزایش درصد کو پلی‌استر موجود در آمیزه، میزان این کاهش بیشتر بود. در پژوهشی دیگر بیکسون^(۳) و همکاران [۳۲] غشاهای آمیزه‌ی پلیمری از سلولز استات و پلی متیل متاکریلات تهیه کردند. غشاهای تخت از آمیزه‌ی این دو پلیمر در ترکیب درصدی گوناگون تهیه شدند و تراوایی گازهای هلیوم و نیتروژن از این غشاها اندازه‌گیری شد. با افزایش ترکیب درصد سلولز استات در آمیزه، تراوایی گازها افزایش و با افزایش ترکیب درصد پلی متیل متاکریلات در آمیزه گزینش‌پذیری He/N_2 افزایش یافت. نتیجه‌های به دست آمده از گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)^(۴) نشان داد که این دو پلیمر باهم ناسازگارند و جدایش فازی در آمیزه رخ داده است. همچنین نتیجه‌های به دست آمده از انتقال فوریه فروسرخ (FT-IR)^(۵) و اندازه‌گیری انرژی سطحی نشان داد که سطح غشا بیشتر از پلی متیل متاکریلات تشکیل شده است و در نتیجه غشای تشکیل شده یک غشای لایه‌ای بوده است که سطح بیرونی غشا از پلی متیل متاکریلات و سطح درونی از ترکیب پلی متیل متاکریلات و سلولز استات تشکیل شده بود.

عملکرد غشاهای آمیزه‌ی پلیمری به طور کامل متأثر از ویژگی‌های مواد اولیه‌ی استفاده شده است. برای افزایش تراوایی گازها از یک ماده‌ی پلیمری خاص، باید غشاهای آمیزه‌ی پلیمری از آن پلیمر و پلیمرهایی با تراوایی بالا تهیه کنیم، در صورتی که اگر هدف افزایش گزینش‌پذیری باشد، باید پلیمرهای افزوده شده گزینش‌پذیری بالایی داشته باشند. با استفاده از این روش اغلب تنها یکی از فاکتورهای تراوایی و یا گزینش‌پذیری را می‌توان بهبود بخشید. به‌طور کلی در زمینه‌ی استفاده از آمیزه‌های پلیمری برای جداسازی گازها

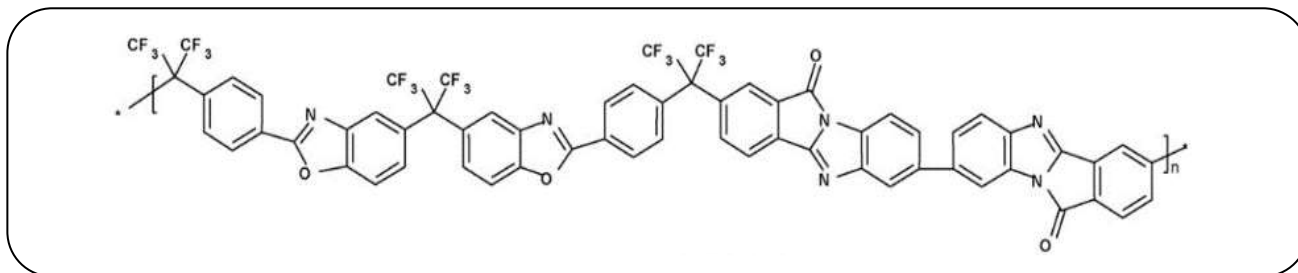
(۱) Preston

(۲) Crystallization

(۳) Bikson

(۴) Differential Scanning Calorimetry

(۵) Fourier Transform Infrared Spectroscopy



شکل ۱۱- شمای کوپلیمر PBO-co-PPL [۶۱]

به روش بازآرایی گرمایی تراوایی بالایی دارد، اما باید گزینش پذیری آن را نیز بهبود بخشید. برای افزایش گزینش پذیری آن از PPL استفاده شد، زیرا که گزینش پذیری آن بیش تر از PBO است. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون تراوایی گازهای خالص از جمله هلیوم، متان و نیتروژن نشان داد که در همه‌ی ترکیب درصدها تراوایی و گزینش پذیری غشاهای کوپلیمر نسبت به پلیمرهای خالص PBO و PPL خالص بهبود یافت. این کوپلیمرها به دلیل داشتن هم‌زمان سختی و گزینش پذیری ناشی از PPL که از ساختار متراکم آن ناشی می‌شود، همچنین حجم آزاد بالا و تراوایی بالایی ناشی از PBO که به دلیل وجود گروه‌های حجیم تری فلوروئومتیل در ساختار آن است، عملکرد بهبود یافته‌ای از خود نشان دادند. فراوری گرمایی باعث افزایش تراوایی شد و گزینش پذیری اندکی کاهش یافت یا اینکه ثابت ماند. گرچه فراوری گرمایی در دماهای پایین تر از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر باعث متراکم‌تر شدن ساختار غشا و کاهش تراوایی گازها می‌شود، اما در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر با تغییر در حجم آزاد غشا تراوایی گازها را افزایش می‌دهد [۵۲].

در پژوهشی دیگر زیمرمن و کوروس^(۸) [۶۲] به تهیه‌ی غشاهای کوپلیمری سه گانه پرداختند. آن‌ها با استفاده از مونومرهای FDA/PMDA – ^(۹)TABH و ^(۱۰)TAB (شکل ۱۲) را با درصدهای وزنی گوناگون تهیه و مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی تراوایی گازهای هلیوم، متان و نیتروژن در جدول ۳ درج شده است.

اما در مقابل تراوایی خیلی کمی دارند. چون ضخامت غشا، کنترل کننده‌ی تراوایی است، برای رفع این مشکل باید غشاهایی نازک با ضخامت ۰٫۱-۱ میکرومتر بر روی نگهدارنده‌ی^(۱) متخلخل ساخته شود تا تراوایی مناسبی ایجاد کند. لایه‌ی متراکم عمل جداسازی را انجام می‌دهد و بخش نگهدارنده تنها برای افزایش استحکام غشا بوده و مقاومتی در برابر عبور گاز نخواهد داشت. همچنین با توجه به مقاومت گرمایی بالای این غشاها می‌توان با افزایش دما میزان تراوایی را افزایش داد [۵۹]. به دلیل دمای انتقاه‌ای بالا، راحتی فرایند و پایداری ساختاری بالایی پلیمرهای پلی ایماید در تهیه‌ی غشاهای غربالگر مولکولی کربنی نیز اغلب از مواد پلی ایماید استفاده می‌شود [۶۰].

در پژوهشی، چوی^(۲) و همکاران [۶۱] عملکرد کوپلیمرهای PBO-co-PPL^(۳) را در جداسازی دسته‌ای از گازها از جمله متان و هلیوم مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱۱). این کوپلیمرها از پیش ماده‌های پلی ایمایدی دارای هر دو گروه هیدروکسیل و آمین و به روش بازآرایی گرمایی^(۴) و در ترکیب درصدهای گوناگونی تهیه شدند. PBO آروماتیک ویژگی‌های شیمیایی و گرمایی بسیار بهتری نسبت به پلیمرهای مهندسی همچون پلی ایماید، پلی سولفون و پلی اتراترکتون (PEEK)^(۵) دارد، اما فرایند تهیه آن پیچیده و سخت است. پراودنیکو^(۶) و همکاران روش نوین ساده‌ای برای تهیه این کوپلیمرها پیشنهاد دادند. در این روش از فراوری گرمایی و تبدیل پلی ایمیدهای دارای گروه هیدروکسیل به PBO با تبدیل گرمایی استفاده می‌شود. چوی و همکاران از بازآرایی گرمایی FDA و bisAPAF^(۷) غشاهای PBO را تهیه کردند. غشای PBO تهیه شده

(۱) Support

(۲) Choi

(۳) Polybenzoxazole – co – Polypyrrolone

(۴) Thermal rearrangement

(۵) Polyether ether ketone

(۶) Pravednikov

(۷) 2,2-bis (3-amino-4-hydroxy-phenyl) hexafluoropropane

(۸) Zimmerman & Koros

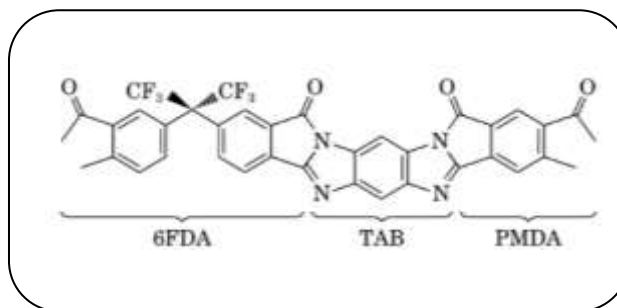
(۹) Pyromellitic dianhydride

(۱۰) 1, 2, 4, 5-tetraaminobenzene tetrahydrochloride

جدول ۳- ویژگی‌های فیزیکی و تراوایی گازی غشاهای پلی پیرولن در دمای ۳۵°C و فشار ۱۰ atm [۶۲].

| نوع پلیمر | ۶FDA-TAB | ۶FDA/PMDA (۹۰:۱۰)-TAB |
|--|----------|-----------------------|
| فاصله‌ی بین قطعه‌ای (آنگستروم) | ۵٫۷، ۳٫۵ | ۳٫۴ |
| حجم آزاد نسبی | ۰٫۱۷۴ | ۰٫۱۳۴ |
| تراوایی هلیوم (بارر) | ۱۶۶ | ۲۲٫۵ |
| ضریب جداسازی نفوذ He/N ₂ | ۷۷۸ | ۱۶۳۷۶ |
| ضریب جداسازی حلالیت He/N ₂ | ۰٫۰۸۳ | ۰٫۰۵۰ |
| ضریب جداسازی کلی He/N ₂ | ۶۵ | ۸۱۱ |
| ضریب جداسازی نفوذ He/CH ₄ | ۴۸۰۰۰ | ۲۱۰۰۰۰ |
| ضریب جداسازی حلالیت He/CH ₄ | ۰٫۰۸۹ | ۰٫۰۴۶ |
| ضریب جداسازی کلی He/CH ₄ | ۱۸۰ | ۳۰۰۰ |

برخی دیگر از پژوهشگران به تهیه‌ی غشا از کopolymerهای صنعتی پرداخته و عملکرد آن‌ها را در جداسازی هلیوم از گازهای دیگر مورد بررسی قرار داده‌اند. برای نمونه پینائو و توی^(۱) [۶۳] تراوایی گازها از غشای ۲۴۰۰ Teflon AF ساخت شرکت دو پونت^(۲) را مورد بررسی قرار دادند. Teflon AF ۲۴۰۰ یک کopolymer بی‌شکل شیشه‌ای دارای فلئور است که ۸۷٪ مولی آن از PPD^(۳) و ۱۳٪ مولی آن از تترافلوئورواتیلن^(۴) تشکیل شده است. این پلیمر حجم آزاد بسیار بالایی (۰٫۳۲۷) دارد که از حجم آزاد پلیمرهای شیشه‌ای همچون پلی ایمایدهای فلئورینه شده و پلی کربنات‌های فلئورینه شده که به طور معمول بین ۰٫۱۸ تا ۰٫۲۲ می‌باشد، خیلی بیش‌تر است. وجود دو گروه جایگزین شده‌ی حجیم تری فلئورومتیل در ساختار PPD مانع تراکم زیاد زنجیره‌ها می‌شود و حجم آزاد را افزایش می‌دهد. کسر خالی^(۵) این ماده ۱۷۷ درصد است و در حضور بخارهای آلی به آسانی کشسان می‌شود [۶۴]. برخلاف دیگر پلیمرهای شیشه‌ای با حجم آزاد زیاد همچون PTMSP^(۶)، تراوایی گازها از پلیمرهای با پایه‌ی PPD در زمان‌های طولانی پایداری خوبی از خود نشان می‌دهند. این ماده نسبت به حلال‌های آلی مقاومت بسیار خوبی دارد و تنها در ترکیب‌های فلئورینه شده همچون پرفلئورو- این متیل مورفولین^(۷) حل می‌شود. پینائو و توی فیلم متقارن و متراکم Teflon AF ۲۴۰۰ را



شکل ۱۲- ساختار کopolymerهای پلی پیرولن [۶۲].

با بررسی ویژگی‌های فیزیکی غشاهای تهیه شده (جدول ۳)، جایگزینی مونومر تخت PMDA با مونومر حجیم ۶FDA موجب کاهش حجم آزاد و فاصله‌ی بین قطعه‌ای زنجیره‌های پلیمری شده است. چرا که PMDA یک مونومر تخت است و اجازه می‌دهد زنجیره‌های پلیمری به هم نزدیک‌تر شوند و تراکم زنجیره‌ها افزایش یابد. با افزایش تراکم زنجیره‌ها تراوایی کاهش و توانایی ماده‌ی پلیمری در غربالگری مولکول‌ها افزایش یافته است و این امر منجر به بهبود گزینش‌پذیری شده است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده از بررسی ضریب‌های نفوذ و حلالیت دیده می‌شود که با تغییر ساختار پلیمر ضریب‌های حلالیت چندان تغییری نداشته و نفوذپذیری عامل کنترل‌کننده بوده است.

(۱) Pinnau & Toy

(۲) Du Pont

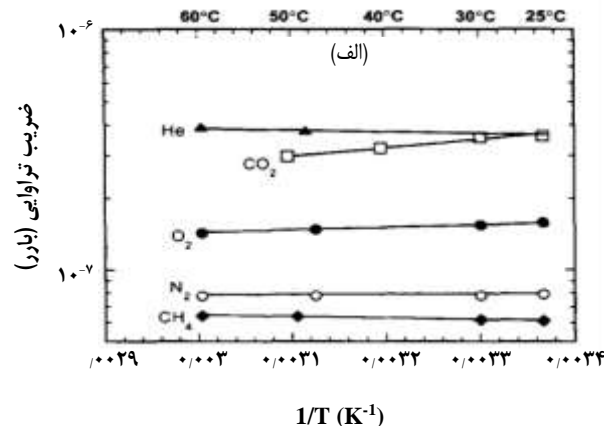
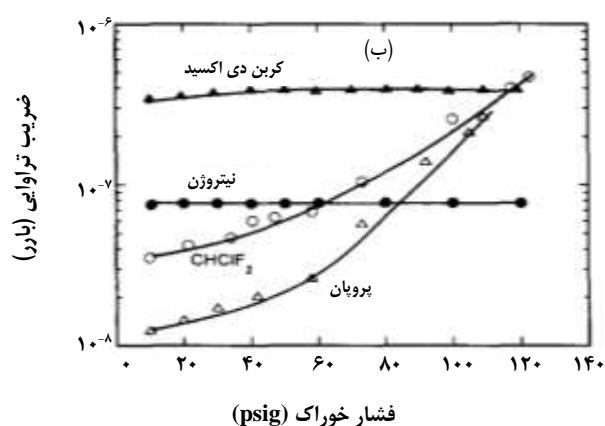
(۳) 2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole

(۴) Tetrafluoroethylene

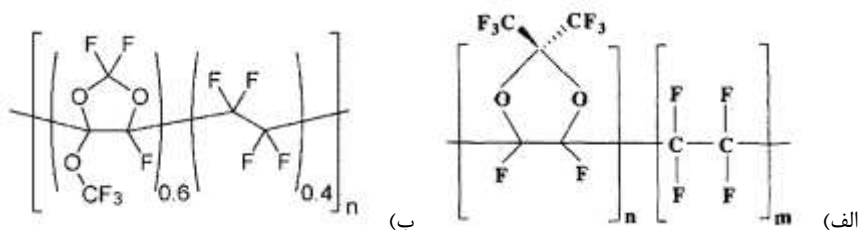
(۵) Void fraction

(۶) Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)

(۷) Perfluoro-Nmethyl-morpholine



شکل ۱۳- الف) اثر دما و ب) اثر فشار بر ضریب تراوایی گازها از غشای Teflon AF ۲۴۰۰ [۶۳].



شکل ۱۴- ساختار کوپلیمرهای صنعتی الف) Teflon AF ۲۴۰۰ [۶۳] ب) Hyflon AD60X [۶۵].

ساختار این کوپلیمر در شکل ۱۴، ب) نشان داده شده است. همانند دیگر پلیمرهای فلوتورینه شده این ماده نیز مقاومت گرمایی و شیمیایی بالایی دارد و در مقابل اثرهای پیر شدگی و بیش تر حلال‌ها مقاوم است. دو نمونه از حلال‌هایی که قابلیت انحلال این ماده را دارند عبارتند از: ۵۵ HT[®] Galden و ۷۱۰۰ HFE (شکل ۱۵). این ماده به خاطر داشتن واحدهای حجیم TTD در ساختار خود حجم آزاد زیادی دارد و در نتیجه تراوایی گازها از آن زیاد است. کسر خالی گزارش شده برای این ماده ۹/۵-۹/۴ درصد و حجم آزاد نسبی آن ۰/۳۳ است که از بیش تر پلیمرهای متداول مانند پلی سولفون، پلی اتر سولفون و پلی ایمایدها بیش تر است. این ماده یک گزینه مناسب برای تهیه غشاهای متراکم به منظور جداسازی گازها به ویژه در صورت وجود بخارهای آلی در محیط می‌باشد. به خاطر مقاومت خوب این ماده در برابر حلال‌ها در صورتی که در خوراک گازها و بخارهای آلی میعان پذیر وجود داشته باشند، به دلیل حل نشدن این مواد در غشا، غشا کشسان نشده و در مقابل تراوایش این گازها مقاومت می‌کند [۶۴].

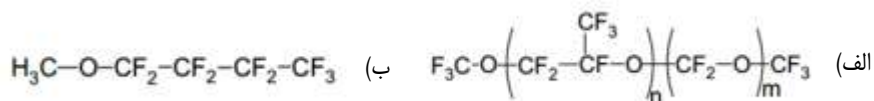
به روش تبخیر حلال تهیه و استفاده کردند. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده برای غشاهای با ضخامت ۱۸ و ۲۰ میکرومتر گزینش پذیری He/CH₄ برابر ۶ و گزینش پذیری He/N₂ حدود ۴/۵ و تراوایی هلیوم از هر دو غشا برابر ۳۶۰۰ بارر بود. یافته‌ها نشان داد که گزینش پذیری Teflon AF ۲۴۰۰ ناشی از تفاوت در میزان نفوذ گازهای گوناگون می‌باشد. همچنین تغییر دما تأثیر خیلی کمی بر تراوایی گازها داشت (شکل ۱۳ الف)، اما با افزایش فشار خوراک پروپان از ۲۰ psig به ۱۱۰ psig، تراوایی آن ۲۰ برابر شد. این مشاهده بیانگر آن است که این پلیمر به آسانی کشسان می‌شود (شکل ۱۳ ب)). به دلیل مقاومت شیمیایی عالی و تراوایی بسیار بالای هلیوم از Teflon AF ۲۴۰۰ این پلیمر می‌تواند در غشاهای غیرمتقارن و غشاهای شبکه آمیخته به عنوان پوشش محافظتی مورد استفاده قرار گیرد.

Hyflon AD60X[®] یکی دیگر از کوپلیمرهای صنعتی است که در جداسازی هلیوم از گازهای متان و نیتروژن عملکرد بسیار خوبی از خود نشان داده است. این ماده یک کوپلیمر است که ۶۰ درصد مولی آن از TTD^(۱) و ۴۰ درصد مولی آن از تترافلوئورواتان تشکیل شده است.

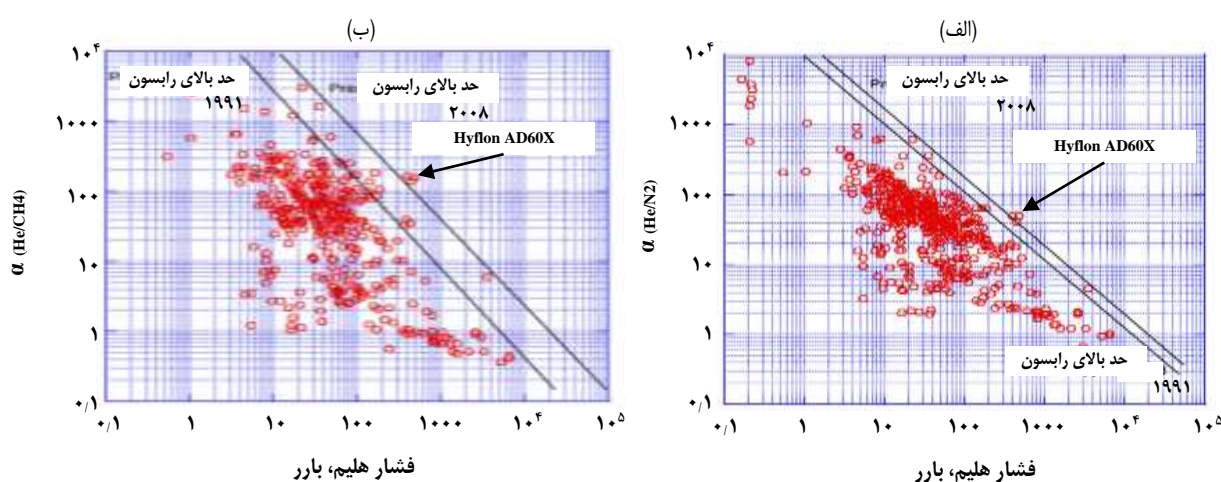
(۱) 2,2,4-trifluoromethoxy-1,3-dioxole (TTD)

جدول ۴- نتیجه‌های به دست آمده از بررسی جداسازی He/CH₄ توسط غشاهای Hyflon AD60X [۶۵].

| روش تهیه‌ی غشا | تراوایی هلیوم (بارر) | ضریب جداسازی نفوذ | ضریب جداسازی حلالیت کربن دی‌اکسید | ضریب جداسازی کلی |
|-----------------|----------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------|
| قالب‌ریزی محلول | ۳۶۹ | ۱۹۶ | ۰٫۱۷ | ۳۳ |
| پرس مذاب | ۴۰۵ | ۱۷۱۳ | ۰٫۱۰ | ۱۷۱ |



شکل ۱۵- ساختار حلال‌های الف (Galden HT 55) و ب (HFE 7100) [۶۴].

شکل ۱۶- حد بالای رابسون در جداسازی الف (He/N₂)، ب (He/CH₄) [۶۶]

در دماهای بالا می‌تواند در تبخیر حلال باقی‌مانده و حذف آن از ساختار غشا کمک‌کننده باشد.

در پژوهشی دیگر مچیونه^(۲) و همکاران [۶۴] برای بررسی اثر نوع حلال استفاده شده بر عملکرد غشاهای Hyflon AD60X با استفاده از دو حلال Galden® HT 55 و HFE 7100 غشاهای Hyflon AD60X را تهیه و مورد مطالعه قرار دادند. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که یکی از عامل‌های مؤثر بر عملکرد این غشاها نوع حلال به کار رفته در تهیه‌ی غشا می‌باشد. همچنین در جداسازی هلیوم از نیتروژن ضریب‌های تراوایی و جداسازی به ترتیب ۴۷۶ بارر و ۵۰٫۳ به دست آمدند. با توجه به بررسی عملکرد غشاهای Hyflon AD60X و همچنین موقعیت عملکرد آن در نمودار رابسون (شکل ۱۶)، این غشا

جانسن^(۱) و همکاران [۶۵] به منظور ارزیابی عملکرد غشاهای Hyflon AD60X و بررسی اثر روش تهیه‌ی غشا بر بازده جداسازی گازی، با استفاده از حلال Galden® HT 55 و روش قالب‌ریزی محلول و همچنین روش پرس مذاب غشاهای مربوطه را تهیه کردند. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی تراوایی گازهای هلیوم و متان در جدول ۴ درج شده است و دیده می‌شود که در حالتی که با استفاده از روش پرس مذاب نتیجه‌ی بهتری به دست آمده است. دلیل این تفاوت عملکرد ناشی از تمایل زیاد این ماده‌ی پلیمری به نگهداری حلال می‌باشد که سبب کشسان شدن غشا و افزایش تراوایی و ضریب نفوذ جزء گازی بزرگتر و در نتیجه کاهش ضریب جداسازی نفوذ می‌شود. اگرچه حذف کامل حلال از ساختار غشا امکان‌پذیر نیست اما استفاده از شرایط خلأ

(۱) Jansen

(۲) Macchione

غشاهای الیاف توخالی پرداختند. هیل و لوکندوالا^(۴) [۷۰] طرح‌های بسیار یک یا چندمرحله‌ای برای بازیابی هلیوم از جریان‌های گازی گوناگون موجود در صنایع فرآوری گاز طبیعی از جمله گاز طبیعی خام، گاز خروجی از واحد حذف نیتروژن، گاز خروجی از واحد شیرین سازی و دیگر جریان‌های گازی دورریز^(۵) ارایه دادند. در زمینه‌ی شبیه‌سازی و بهینه‌سازی، حیدری و همکاران [۶] به شبیه‌سازی و بهینه‌سازی یک فرایند ترکیبی سرمایشی - غشا برای تهیه‌ی فرآورده‌ای با خلوص ۹۹٪ هلیوم از جریان گاز طبیعی میدان گازی پارس جنوبی پرداختند. برای غشاهایی با تراوایی هلیوم برابر با ۶ بارر و گزینش‌پذیری He/N_2 و He/CH_4 به ترتیب برابر با ۱۰۲ و ۱۲۵، در نقطه‌ی بهینه سطح موردنیاز غشا برابر ۱۷۱۰ مترمربع و فشار خوراک برابر با ۲۰ اتمسفر به دست آمد. به تازگی اسکولتر و قوش^(۶) [۱۱] به شبیه‌سازی فرایندهای غشایی یک تا سه مرحله‌ای برای بازیابی مستقیم هلیوم از گاز طبیعی، گاز خروجی واحد حذف نیتروژن در فرایند تولید LNG و یا واحد بازیابی هلیوم (شکل ۲) اقدام نمودند. مطالعه‌های آن‌ها نشان داد که برای بازیابی مستقیم هلیوم از گاز طبیعی و یا گاز خروجی واحد حذف نیتروژن به کمک غشاهای پلیمری موجود باید خوراک در فشار بالا بوده (حدود ۵۰ اتمسفر) و غلظت هلیوم نیز بیش از ۱٪ مولی باشد. برای فشارها و غلظت‌های کمتر، به دلیل کاهش نیرومحرکه‌ی موجود برای جداسازی، لازم است که گزینش‌پذیری غشاها بهبود یابد. اما برای تغلیظ جریان خروجی از واحد بازیابی هلیوم که دارای حدود ۷۰٪ هلیوم است (شکل ۲)، غشاهای پلیمری موجود در فشار متوسط خوراک می‌توانند با استفاده از یک فرایند دو مرحله‌ای و با بازیابی ۹۹٪، این جریان را تا ۹۰٪ هلیوم تغلیظ کنند. همچنین انرژی موردنیاز این فرایند با توجه به فشار و ترکیب درصد خوراک و گزینش‌پذیری غشاها حدود ۲/۴-۱/۵ مگاژول برای هر کیلوگرم هلیوم بازیابی شده تخمین زده شد که کم‌تر از انرژی موردنیاز فرایند PSA (۴/۷ مگا ژول به ازای هر کیلوگرم هلیوم بازیابی شده) است. در مطالعه‌ای همانند توسط لاگوتساوا^(۷) و همکاران [۷۱] نیز اثر گزینش‌پذیری غشا در فرایند بازیابی هلیوم از مخلوط گازی متان - هلیوم در یک فرایند غشایی دو مرحله‌ای

یکی از بهترین غشاهای پلیمری موجود برای جداسازی هلیوم از نیتروژن و متان و یک گزینه‌ی مناسب برای استفاده در صنعت جداسازی هلیوم به‌شمار می‌رود.

در پایان این بخش و به منظور مقایسه‌ی عملکرد غشاهای گوناگون جداساز هلیوم و اثر روش‌های بسیار اصلاح ساختار غشاهای پلیمری بر عملکرد جداسازی گازی این غشاها، نتیجه‌های به دست آمده از بررسی تراوایی گازی شماری از این غشاها در جدول ۵ آورده شده است. مقایسه‌ی عملکرد این غشاها نشان می‌دهد که بهترین روش اصلاح و بهبود عملکرد غشاهای پلیمری، تهیه غشاهای کوپلیمر بوده و در حال حاضر نیز بهترین گزینه برای جداسازی هلیوم و بازیابی آن از گاز طبیعی استفاده از غشاهای کوپلیمر موجود می‌باشد.

مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایندهای غشایی به‌منظور جداسازی هلیوم

به دلیل اینکه مدل‌سازی و شبیه‌سازی ابزاری مفید برای توسعه، بهبود و بهینه‌سازی فرایندهایی است که شامل پارامترهای پیچیده‌اند، در زمینه‌ی فناوری غشایی نیز می‌توان با استفاده از مدل‌سازی به بررسی رابطه‌های بین یک یا چند متغیر پاسخ و مجموعه‌ای از متغیرهای کمی تجربی پرداخت و اثر پارامترهای عملیاتی گوناگون بر عملکرد این سامانه‌ها، همچنین اثر این پارامترها بر همدیگر را مورد بررسی قرار داد [۶۰]. ارزیابی این موارد می‌تواند در پیش‌بینی عملکرد این سامانه‌ها و تعیین شرایط بهینه‌ی عملیاتی مؤثر واقع شود. پن^(۱) از اولین افرادی است که به مدل‌سازی فرایند بازیابی هلیوم از گاز طبیعی پرداخته است. مدل ارایه شده توسط پن برای پیش‌بینی عملکرد غشاهایی به شکل الیاف توخالی همچنین ماژول‌های حلزونی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد [۶۷]. در پژوهشی دیگر گیگلیا^(۲) و همکاران [۶۸] به بررسی جداسازی مخلوط هلیوم - نیتروژن توسط غشاهای الیاف توخالی، از طریق مدل‌سازی و مطالعه‌های آزمایشگاهی پرداختند. همچنین آحسان و حسین^(۳) [۶۹] برای اولین بار به مدل‌سازی عددی بازیابی هلیوم از مخلوط‌های چند جزئی دارای هلیوم، نیتروژن، متان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر به کمک

(۱) Pan

(۲) Giglia

(۳) Ahsan & Hussain

(۴) Hale & Lokhandwala

(۵) Purge

(۶) Scholes & Ghosh

(۷) Laguntsov

جدول ۵ - مشخصات تراوایی و گزینش پذیری غشاهای گوناگون در جداسازی هلیوم از گازهای متان و نیتروژن.

| مرجع | گزینش پذیری | | تراوایی هلیوم (بارر) ^(۱) | فشار (atm) | دما (°C) | ماده (پیش ماده) ^(۱) سازنده | نوع غشا |
|------|--------------------|-------------------|--|------------|----------|---|------------------------------------|
| | He/CH ₄ | He/N ₂ | | | | | |
| [۱۹] | ۱۱۶۷۴ | ۲۳۵ | ۸۰۰ | ۲۰ | ۳۰ | سیلیکا | غیرپلمری |
| [۴۳] | - | ۱۴ | ۰/۰۱ | ۲ | ۲۹/۵ | سولفان | پلمری خالص |
| [۴۵] | ۵۸۳ | ۲۱۹ | ۲۶/۰۶ | ۱۰ | ۳۵ | ماتریمید | |
| [۴۵] | ۱۲۴ | ۹۳ | ۱/۰۵ | ۱۰ | ۳۵ | پلی بنزایمیدازول | |
| [۲۰] | ۹۷ | ۹۷ | ۱۴ | - | ۲۲ | سلولز استات | |
| [۳۱] | ۱۴۹۵ | ۷۳۶ | ۹/۵۷ | ۲ | ۳۵ | پلی متیل متاکریلات | |
| [۳۹] | - | ۱۱ | ۳۶۲ | ۱۰ | ۳۵ | 6FDA-durene | |
| [۳۵] | ۱/۷ | - | ۷/۳ | ۱ | ۳۵ | LDPE | |
| [۳۶] | ۰/۴۱ | ۰/۹۷ | ۶۶۰۰ | - | - | PTMSP | |
| [۴۳] | ۵۹۵ | ۲۳۵ | ۱۰/۱ | ۲ | ۲۹/۵ | سولفان | |
| [۴۵] | ۷۹ | ۲۹ | ۴۹۵/۵ | ۱۰ | ۳۵ | ماتریمید / پلی بنزایمیدازول (۵۰:۵۰) | اصلاح شده‌ی سطحی |
| [۳۵] | ۱۴۳ | - | ۷/۸ | ۱ | ۳۵ | LDPE | |
| [۳۶] | ۹۹ | ۳۷ | ۴۴۶۸ | - | - | PTMSP | |
| [۳۸] | ۲۵۰ | ۱۴۰ | ۱۷/۵ | ۱۰ | ۳۵ | ماتریمید | اصلاح شده با ایجاد اتصالات عرضی |
| [۳۹] | - | ۸۶ | ۳۴/۴ | ۱۰ | ۳۵ | 6FDA-durene | |
| [۵۰] | - | ۲/۲۷ | ۲۰۰۰ | ۴/۴ | ۲۳ | PIM-1/Fumed Silica (^(۳) 13 wt.%) | شبکه آمیخته |
| [۴۸] | ۷/۴ | ۹/۱ | ۳۱۸۰ | ۱ | ۲۱ | PIM-1/ZIF-8 (43 vol.%) ^(۴) | |
| [۵۲] | ۱۱۲ | ۵۶ | ۳۱ | ۱۰ | ۳۵ | ماتریمید / منیزیم اکسید (۲۰ درصد وزنی) | |
| [۵۶] | ۸/۱ | ۱۰/۶ | ۲۳۱/۴ | ۳/۵ | ۳۵ | Ultem/PIM-1 (30:70) | آمیزه‌ی پلمری |
| [۳۲] | - | ۱۹۱ | ۱۳/۲ | ۲ | ۳۵ | سلولز استات / پلی متیل متاکریلات (۲۵:۷۵) | |
| [۶۱] | ۳۲ | ۱۷ | ۱۴۸۹ | ۱ | ۲۵ | PBO-co-PPL (50:50) | کوپلمر |
| [۶۲] | ۳۰۰۰ | ۸۱۱ | ۲۲/۵ | ۱۰ | ۳۵ | 6FDA/PMDA (10:90)-TAB | |
| [۶۳] | ۶ | ۴/۵ | ۳۶۰۰ | ۳/۴ | ۲۵ | Teflon AF 2400 | |
| [۶۴] | ۱۵۷ | ۵۰ | ۴۷۶ | ۱ | ۲۵ | Hyflon AD60X | |

(۱) Precursor

(۲) $1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \text{ s cmHg}$

(۳) درصد وزنی

(۴) درصد حجمی

از تجاری شدن این غشاها در مقیاس‌های وسیع شده است. با این حال با استفاده از این غشاها می‌توان هلیم خالص برای کاربردهای خاص در مقدارهای محدود تهیه کرد. برای کار در دماهای بیش‌تر از 1000°C تنها از مواد غیرآلی مانند سیلیکا می‌توان استفاده کرد. در بین غشاهای پلیمری، یک نوع غشای پلیمری غیرآلی با عنوان متامتیل فنوکسی فسفاژن عملکردی همانند عملکرد غشاهای سیلیکا از خود نشان داده است و از این غشا نیز می‌توان برای تهیه هلیم با خلوص بالا استفاده کرد. برتری این غشا نسبت به غشاهای سیلیکا این است که تهیه ماژول‌های غشایی از این پلیمر راحت‌تر است و می‌تواند در مقیاس‌های بزرگ مورد استفاده قرار گیرد. از میان غشاهای پلیمری شیشه‌ای و لاستیکی بسیاری که برای جداسازی هلیم مورد بررسی قرار گرفته‌اند، غشاهای شیشه‌ای گزینش‌پذیری بالا و تراوایی کم از خود نشان داده‌اند. در مقابل غشاهای لاستیکی تراوایی بالایی داشته‌اند ولی گزینش‌پذیری آنها کم بوده است. غشاهای پلیمری خالص عملکرد چندان مطلوبی از خود نشان نداده‌اند. در این غشاها اغلب تراوایی و گزینش‌پذیری هر دو کمتر از ۱۰۰ بوده است. فقط در مورد غشاهای تهیه شده از پلی متیل متاکریلات دیده شده است که این غشاها گزینش‌پذیری بالایی در حدود ۷۰۰ تا ۳۸۰۰ در جداسازی هلیم از گازهای متان و نیتروژن داشته‌اند، اما تراوایی هلیم اندک و در بهترین حالت حدود ۱۰ بارر بوده است. از میان غشاهای اصلاح‌شده غشاهای کوپلیم با پایه‌ی پلی ایماید عملکرد بهتری نسبت به بقیه داشته‌اند. غشاهای پلی ایماید به دلیل دارا بودن مقاومت بالا در برابر به تقریب همگی مواد شیمیایی، دماهای بالا و گزینش‌پذیری بالا گزینه‌ی مناسبی برای جداسازی گازها از جمله هلیم می‌باشند. این غشاها می‌توانند برای مدت طولانی در دماهایی حدود 300°C مورد استفاده قرار گیرند. اگرچه تراوایی برخی از انواع این غشاها کم است، اما می‌توان با تهیه‌ی غشاهایی نازک با ضخامت کم بر روی نگهدارنده‌ی متخلخل و کار در دماهای بالا به تراوایی مناسبی دست یافت. غشاهای پلی ایماید گوناگون با توجه به ویژگی‌های متفاوتی که دارند می‌توانند برای کاربردهای گوناگون مورد استفاده قرار گیرند. برای یک کاربرد مشخص باید مناسب‌ترین غشای موجود را انتخاب کرد. اگر هدف خلوص‌سازی باشد باید غشایی با گزینش‌پذیری بالا استفاده شود. اگر ساخت یک سامانه با کم‌ترین اندازه‌ی ممکن

مورد بررسی قرار گرفته است. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که به‌منظور کمینه کردن میزان انرژی مصرفی باید مقدار نسبت فشار جریان خوراک به فشار جریان تراویده برابر با مقدار گزینش‌پذیری غشا باشد. در صورتی که گزینش‌پذیری غشا مساوی با یا بزرگ‌تر از نسبت فشار باشد، افزایش بیش‌تر مقدار گزینش‌پذیری تأثیر چندانی بر بازده جداسازی نخواهد داشت [۷۲]. همچنین مواره افزایش نسبت فشار و گزینش‌پذیری، هزینه‌ها را کاهش نمی‌دهد، زیرا که هزینه‌ی زیادی برای ساخت غشاهایی با گزینش‌پذیری بالا و همچنین خرید کمپرسورهای گران‌قیمت برای ایجاد فشار بالا موردنیاز خواهد بود.

معیارهای انتخاب غشا برای جداسازی هلیم

به‌طور کلی بنظر می‌رسد پلیمرهایی که برای جداسازی هلیم مورد استفاده قرار می‌گیرند باید در ساختار شیمیایی خود دارای بخش‌های^(۱) حجیم باشند تا حجم آزاد زیادی ایجاد کنند. با داشتن این ویژگی تراوایی گازها افزایش خواهد یافت بدون این‌که گزینش‌پذیری به مقدار زیادی تحت تأثیر قرار گیرد. افزون بر این بخش‌های حجیم باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر شده و باعث می‌شوند که عملکرد غشا با گذشت زمان کمتر کاهش یابد [۲۴]. در نتیجه برای جداسازی هلیم از گاز طبیعی مهم‌ترین ویژگی‌هایی که یک غشا باید داشته باشد عبارت‌اند از: (۱) تراوایی بالا نسبت به هلیم تا سطح موردنیاز غشا و در نتیجه اندازه‌ی واحد کمینه شود، (۲) گزینش‌پذیری بالا نسبت به هلیم تا تعداد مرحله‌ها و در نتیجه هزینه‌ی عملیاتی کاهش یابد، (۳) خنثی بودن از نظر شیمیایی و داشتن استحکام فیزیکی مناسب و (۴) سالم و بدون نقص بودن غشا تا بتوان بیش‌ترین مقدار گزینش‌پذیری را ایجاد نمود، زیرا که وجود نقص در ساختار غشا به دلیل افزایش اثر نفوذ نودسن^(۲) باعث می‌شود تا گزینش‌پذیری غشا کاهش یابد [۱۲].

در بین غشاهای گوناگون مطالعه شده برای جداسازی هلیم از گازهای دیگر، با وجود غیر آلی بودن، غشاهای سیلیکا بهترین عملکرد را از خود نشان داده‌اند. ویژگی یگانه غشاهای سیلیکای خالص این است که تنها نسبت به هلیم تراوا هستند و نسبت به همگی گازهای دیگر موجود در گاز طبیعی ناتراوا هستند [۱۲]، بنابراین با یک مرحله جداسازی می‌توان هلیم با خلوص بالا تهیه کرد. مهم‌ترین مشکل این غشاها تراوایی کم هلیم و شکننده بودن ساختار آنها است. این دو عامل مانع

(1) Segment

(2) Knudsen

شناخته شده تا به حال، نتوانسته‌اند جایگزین فرایند سرمایشی شوند. نتیجه‌های پژوهش‌های و بررسی‌های انجام شده بیانگر این است که غشاهای پلیمری بویژه بر پایه پلی ایماید گزینگی مناسبی بدین منظور به حساب می‌آیند اما برای مقیاس صنعتی و رسیدن به مرحله‌ی تجاری‌سازی باید عملکردشان بهبود یابد. از سوی دیگر، با توجه به ویژگی‌های ذاتی پلیمرها، تهیه‌ی غشاهای آمیزه‌ی پلیمری و ساخت غشاهای غربالگر مولکولی کربنی می‌تواند از جمله راهکارهای افزایش تراوایی هلیم و بهبود گزینش‌پذیری می‌باشد. در مقابل، اصلاح سطحی و ایجاد اتصال‌های عرضی اغلب سبب افزایش گزینش‌پذیری غشاهای و کاهش تراوایی هلیم می‌شود. همچنین تهیه‌ی غشاهای شبکه آمیخته از مواد پلیمری و ذره‌های پرکننده‌ی غیرآلی با خاصیت غربالگری مولکولی، در صورت وجود چسبندگی مناسب بین فاز پیوسته‌ی پلیمر و فاز پرکننده‌ی غیرآلی، می‌تواند هم‌زمان تراوایی هلیم و گزینش‌پذیری غشاهای را افزایش دهد. همچنین به نظر می‌رسد رویکردهای آینده برای توسعه غشاهای موفق مبتنی بر شناسایی پلیمرهای جدید و تهیه کopolymerهایی باشد که دارای گروه‌های حجیم (مانند CF_3) و خطی (مانند C_2H_4) در ساختار خود باشند. همچنین پیش بینی می‌شود مواد آلی - غیرآلی جدید با خاصیت غربالگری مولکولی شناسایی یا ساخته شده و به عنوان پرکننده در ساخت غشاهای شبکه آمیخته با استفاده از مواد پلیمری جدید مورد استفاده قرار گیرند. وجود گروه آلی در ساختار پرکننده موجب بهبود چسبندگی بین فاز پرکننده و فاز پلیمر شده و گروه‌های غیرآلی موجود در ساختار فاز پرکننده مقاومت گرمایی، فیزیکی و شیمیایی غشاهای ایجاد شده را بهبود بخشند. همچنین می‌توان از عملیات گرمایی و پیرولیز غشا در دماهای بالا برای ایجاد غشاهای غربالگر مولکولی کربنی نوین استفاده کرد. به دلیل اندک بودن مطالعه‌های مدل‌سازی، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی فرایندهای بازیابی هلیم نیاز است که مطالعه‌های پیش‌تری در این زمینه صورت گیرد. همچنین شبیه‌سازی دینامیک سیال‌های محاسباتی (CFD)^(۱) و شبیه‌سازی سامانه‌های ترکیبی (سرمایشی/غشا/جذب فشار نوسانی) با هدف بهینه‌سازی شرایط فرایندی به همراه ارزیابی و برآورد هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی فرایندهای گوناگون، به منظور بهینه‌سازی هزینه‌های موردنیاز برای ساخت واحدهای بازیابی هلیم از دیگر رویکردهای مؤثر در راستای توسعه قابلیت‌های فناوری غشایی به‌منظور جداسازی هلیم به‌شمار می‌رود.

و با هزینه‌ی کم مدنظر باشد و خلوص خیلی بالایی نیاز نباشد، باید غشایی با تراوایی بالا انتخاب کرد. غشاهای پلیمری PBO-co-PPL^(۱) که یک نوع غشای کopolymer با پایه‌ی پلی ایماید هستند، نتوانسته‌اند با عبور از حد بالای رابسون بهترین ترکیب تراوایی و گزینش‌پذیری را در میان همه‌ی غشاهای پلیمری موجود برای جداسازی هلیم از متان و نیتروژن داشته باشند.

به دلیل این‌که که غلظت هلیم در بیش‌تر منابع گازی بسیار پایین است، در نتیجه در بازیابی هلیم از گاز طبیعی خام، برای دستیابی به یک جداسازی مناسب هلیم با کمترین هدر رفت متان، غشاهای به کار رفته باید گزینش‌پذیری بسیار بالایی در حدود ۱۰۰۰ و یا بیش‌تر داشته باشند [۱۱، ۱۵]. اما در صورت استفاده از گاز خروجی واحد تولید LNG برای بازیابی هلیم، به دلیل تغلیظ هلیم موجود در جریان گازی و با توجه به فشار جریان خوراک می‌توان از غشاهایی با گزینش‌پذیری متوسط استفاد کرد. همچنین اگرچه گزینش‌پذیری بر خلوص فرآورده اثرگذار است و بیش‌تر افزایش آن دلخواه به نظر می‌رسد ولی در مقدارهای گزینش‌پذیری حدود ۱۰۰ به بالا دیگر افزایش گزینش‌پذیری تأثیر چندانی بر خلوص فرآورده ندارد و اثر افزایشی آن بر روی هزینه‌ها خیلی بیش‌تر از اثر افزایشی آن بر روی خلوص فرآورده خواهد بود. با توجه به کارهای کاسترو^(۲) و همکاران نیز دیده شده است که بهتر است که در تراوایی بالا و گزینش‌پذیری کم کار شود تا هزینه‌ها بهینه شوند [۷۳]. طبق بررسی‌های هیل و لوکندولا نیز در صورتی که نسبت فشار خوراک به فشار جریان تراوش کرده خیلی کمتر از گزینش‌پذیری باشد، در این صورت غلظت جریان تراویده مستقل از گزینش‌پذیری غشا بوده و توسط نسبت فشار کنترل می‌شود. در این شرایط با افزایش نسبت فشار بازده جداسازی افزایش می‌یابد [۷۰].

نتیجه‌گیری

هلیم ماده‌ای ارزشمند با کاربردهای بسیار و در برخی موردها یگانه است و طی سال‌های آینده به طور چشمگیری تقاضا برای آن افزایش خواهد یافت. مهم‌ترین برتی فناوری غشایی در مقایسه با روش متداول سرمایشی، کاهش چشمگیر در میزان مصرف انرژی می‌باشد. اگرچه در مقیاس‌های کم و برای تهیه‌ی هلیم با خلوص بالا می‌توان از غشاهای سیلیکا یا متامتیل فنوکسی فسفاژن استفاده کرد اما به‌طور کلی، غشاهای

(۱) Poly(benzoxazole-co-pyrrolone)

(۲) Castro

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۷ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۰۶

مراجع

- [1] Daly J.W., [Helium Recovery from LNG](#), "International Petroleum Technology Conference", Doha, Qatar (2005).
- [2] Rufford T.E., Chan K.I., Huang S.H., May E.F., [A Review of Conventional and Emerging Process Technologies for the Recovery of Helium from Natural Gas](#), *Adsorption Science & Technology*, **32**(1): 49-72 (2014).
- [3] Welch R.V., [Helium-What About It?](#), *The Journal of Canadian Petroleum*, **24**(05) (1985).
- [4] King H., Helium: A Byproduct of the Natural Gas Industry, Available at: <http://geology.com/articles/helium/>
- [5] Kim D., "[Helium Extraction from LNG End Flash](#)", Master thesis, Department of Energy and Process Engineering", Norwegian University of Science and Technology (2014).
- [6] Heidari M., Tavasoli A., Karimi A., [Multi-Objective Optimization of a Combined Cryogenic and Membrane Process for Helium Recovery from Natural Gas Using Genetic Algorithm](#), *Petroleum & Coal*, **57**(6): 587-600 (2015).
- [7] <http://www.magiran.com/npview.asp?ID=2762081> (1392).
- [۸] بنده علی، سمانه، تأثیر نانو ذرات سیلیکا بر کارایی غشای پلیمری آلیاژی ABS/PVAc برای جداسازی هلیوم از متان، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۲) ۶ : ۱ تا ۱۰ (۱۳۹۳).
- [9] Jue M.L., Lively R.P., [Targeted Gas Separations Through Polymer Membrane Functionalization](#), *Reactive and Functional Polymers*, **86**(0): 88-110 (2015).
- [10] Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D., [Energy-Efficient Polymeric Gas Separation Membranes for a Sustainable Future: A Review](#), *Polymer*, **54**(18): 4729-4761 (2013).
- [11] Scholes C.A., Ghosh U., [Helium Separation Through Polymeric Membranes: Selectivity Targets](#), *Journal of Membrane Science*, **520**(0): 221-230 (2016).
- [12] Stern S.A., Sinclair T.F., Gareis P.J., Vahldieck N.P., Mohr P.H., [Helium Recovery by Permeation](#), *Industrial & Engineering Chemistry*, **57**(2): 49-60 (1965).
- [13] Nakoryakov V., Vitovsky O., Seryapin A., [Helium Production Technology Based on Natural Gas Combustion and Beneficial use of Thermal Energy](#), *Thermal Science*, 20(suppl. 1): 19-22 (2016).
- [14] Kohl A.L., Nielsen R.B., "Gas Purification, Chapter 15 - Membrane Permeation Processes", Gulf Professional Publishing, Houston (1997).
- [15] Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E., [Membrane Gas Separation Applications in Natural Gas Processing](#), *Fuel*, **96**(0): 15-28 (2012).

- [16] Li F., Qu Y., Zhao M., [Efficient Helium Separation of Graphitic Carbon Nitride Membrane](#), *Carbon*, **95**(0): 51-57 (2015).
- [17] Mannan H.A., Mukhtar H., Murugesan T., Nasir R., Mohshim D.F., Mushtaq A., [Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes](#), *Chemical Engineering & Technology*, **36**(11): 1838-1846 (2013).
- [18] Liu L., Wang D.K., Martens D.L., Smart S., da Costa J.C.D., [Binary Gas Mixture and Hydrothermal Stability Investigation of Cobalt Silica Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **493**(0): 470-477 (2015).
- [19] Shelekhin A.B., Dixon A.G., Ma Y.H., [Adsorption, Permeation, and Diffusion of Gases in Microporous Membranes. II. Permeation of Gases in Microporous Glass Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **75**(3): 233-244 (1992).
- [20] Gantzel P.K., Merten U., [Gas Separations with High-Flux Cellulose Acetate Membranes](#), *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **9**(2): 331-332 (1970).
- [21] Fischer S., Thümmel K., Volkert B., Hettrich K., Schmidt I., Fischer K., [Properties and Applications of Cellulose Acetate](#), *Macromolecular Symposia*, **262**(1): 89-96 (2008).
- [22] Orme C.J., Klaehn J.R., Stewart F.F., [Gas Permeability and Ideal Selectivity of Poly\[bis-\(phenoxy\)phosphazene\], Poly\[bis-\(4-tert-butylphenoxy\)phosphazene\], and Poly\[bis-\(3,5-di-tert-butylphenoxy\) 1.2\(chloro\)0.8phosphazene\]](#), *Journal of Membrane Science*, **238**(1-2): 47-55 (2004).
- [23] Zadhoush A., Hosseini S.S., Mousavi S.M., [The Importance and Influence of Rheological Characteristics of Polymer Solutions in Phase Inversion Process and Morphology of Polymeric Membranes](#), *Iranian Journal of Polymer Science and Technology (PERSIAN)*, **28**(5): 351-371 (2016).
- [24] López-González M., Saiz E., Riande E., Guzmán J., [Transport of Helium in Polycarbonate Membranes](#), *Polymer*, **43**(2): 409-413 (2002).
- [25] Kumazawa H., Sada E., Nakata K., Kawashima N., Kataoka S., Tada K., [Enrichment of Helium by Asymmetric Hollow-Fiber Membrane of Cellulose Triacetate](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **53**(1): 113-119 (1994).
- [26] Peterson E.S., Stone M.L., [Helium Separation Properties of Phosphazene Polymer Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **86**(1-2): 57-65 (1994).
- [27] McCaffrey R.R., Cummings D.G., [Gas Separation Properties of Phosphazene Polymer Membranes](#), *Separation Science and Technology*, **23**(12-13): 1627-1643 (1988).
- [28] Hellums M.W., Koros W.J., Husk G.R., Paul D.R., [Fluorinated Polycarbonates for Gas Separation Applications](#), *Journal of Membrane Science*, **46**(1): 93-112 (1989).
- [29] Kim T.-H., Koros W.J., Husk G.R., [Advanced Gas Separation Membrane Materials: Rigid Aromatic Polyimides](#), *Separation Science and Technology*, **23**(12-13): 1611-1626 (1988).

- [30] C. O'Brien K., Koros W.J., Husk G.R., [Polyimide Materials Based on Pyromellitic Dianhydride for the Separation of Carbon Dioxide and Methane Gas Mixtures](#), *Journal of Membrane Science*, **35**(2): 217-230 (1988).
- [31] Min K.E., Paul D.R., [Effect of Tacticity on Permeation Properties of Poly\(methyl methacrylate\)](#), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **26**(5): 1021-1033 (1988).
- [32] Bikson B., Nelson J.K., Muruganandam N., [Composite Cellulose Acetate/poly\(methyl methacrylate\) Blend Gas Separation Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **94**(1): 313-328 (1994).
- [33] Kharitonov A.P., Taege R., Ferrier G., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Koops G.H., [Direct fluorination—Useful Tool to Enhance Commercial Properties of Polymer Articles](#), *Journal of Fluorine Chemistry*, **126**(2): 251-263 (2005).
- [34] Kharitonov A.P., Kharitonova L.N., [Surface Modification of Polymers by Direct Fluorination: A Convenient Approach to Improve Commercial Properties of Polymeric Articles](#), *Pure and Applied Chemistry*, **81**(3): 451-471 (2009).
- [35] Kiplinger C.L., Persico D.F., Lagow R.J., Paul D.R., [Gas Transport in Partially Fluorinated Low-Density Polyethylene](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **31**(8): 2617-2626 (1986).
- [36] Langsam M., Anand M., Karwacki E.J., [Substituted Propyne Polymers, I. Chemical Surface Modification of Poly\[1-\(trimethylsilyl\)propyne\] for Gas Separation Membranes](#), *Gas Separation & Purification*, **2**(4): 162-170 (1988).
- [37] Xiao Y., Low B.T., Hosseini S.S., Chung T.S., Paul D.R., [The Strategies of Molecular Architecture and Modification of Polyimide-Based Membranes for CO₂ Removal from Natural Gas - A Review](#), *Progress in Polymer Science*, **34**(6): 561-580 (2009).
- [38] Tin P.S., Chung T.S., Liu Y., Wang R., Liu S.L., Pramoda K.P., [Effects of Cross-Linking Modification on Gas Separation Performance of Matrimid Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **225**(1-2):77-90 (2003).
- [39] Liu Y., Wang R., Chung T.-S., [Chemical Cross-Linking Modification of Polyimide Membranes for Gas Separation](#), *Journal of Membrane Science*, **189**(2): 231-239 (2001).
- [40] Shao L., Chung T.-S., Goh S.H., Pramoda K.P., [Transport Properties of Cross-Linked Polyimide Membranes Induced by Different Generations of Diaminobutane \(DAB\) Dendrimers](#), *Journal of Membrane Science*, **238**(1-2): 153-163 (2004).
- [41] Fu S., Sanders E.S., Kulkarni S.S., Wenz G.B., Koros W.J., [Temperature Dependence of Gas Transport and Sorption in Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Four 6FDA Based Polyimides: Entropic Selectivity Evaluation](#), *Carbon*, **95**(0): 995-1006 (2015).
- [42] Hosseini S.S., Omidkhah M.R., Zarringhalam Moghaddam A., Pirouzfard V., Krantz W.B., Tan N.R., [Enhancing the Properties and Gas Separation Performance of PBI–Polyimides Blend Carbon Molecular Sieve Membranes via Optimization of the Pyrolysis Process](#), *Separation and Purification Technology*, **122**(0): 278-289 (2014).

- [43] Campo M.C., Magalhães F.D., Mendes A., [Carbon Molecular Sieve Membranes from Cellophane Paper](#), *Journal of Membrane Science*, **350**(1–2): 180-188 (2010).
- [44] Centeno T.A., Fuertes A.B., [Carbon Molecular Sieve Gas Separation Membranes Based on Poly\(vinylidene chloride-co-vinyl chloride\)](#), *Carbon*, **38**(7): 1067-1073 (2000).
- [45] Hosseini S.S., Chung T.S., [Carbon Membranes from Blends of PBI and Polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ Separation and Hydrogen Purification](#), *Journal of Membrane Science*, **328**(1–2): 174-185 (2009).
- [46] Favvas E.P., Heliopoulos N.S., Papageorgiou S.K., Mitropoulos A.C., Kapantaidakis G.C., Kanellopoulos N.K., [Helium and Hydrogen Selective Carbon Hollow Fiber Membranes: The Effect of Pyrolysis Isothermal Time](#), *Separation and Purification Technology*, **142**(0): 176-181 (2015).
- [47] Hosseini S.S., Teoh M.M., Chung T.S., [Hydrogen Separation and Purification in Membranes of Miscible Polymer Blends with Interpenetration Networks](#), *Polymer*, **49**(6): 1594-1603 (2008).
- [48] Bushell A.F., Attfield M.P., Mason C.R., Budd P.M., Yampolskii Y., Starannikova L., Rebrov A., Bazzarelli F., Bernardo P., Carolus Jansen J., Lanč M., Friess K., Shantarovich V., Gustov V., Isaeva V., [Gas Permeation Parameters of Mixed Matrix Membranes Based on the Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1 and the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8](#), *Journal of Membrane Science*, **427**(0): 48-62 (2013).
- [49] Cong H., Radosz M., Towler B.F., Shen Y., [Polymer–Inorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation](#), *Separation and Purification Technology*, **55**(3): 281-291 (2007).
- [50] Ahn J., Chung W.-J., Pinnau I., Song J., Du N., Robertson G.P., Guiver M.D., [Gas Transport Behavior of Mixed-Matrix Membranes Composed of Silica Nanoparticles in a Polymer of Intrinsic Microporosity \(PIM-1\)](#), *Journal of Membrane Science*, **346**(2): 280-287 (2010).
- [51] Fryčová M., Sysel P., Hrabánek P., Koëišík M., Brabec L., Zikánová A., Bernauer B., Èapek P., Hejtmánek V., [Helium Permeation through Mixed Matrix Membranes Based on Polyimides and Silicalite-1](#), *Diffusion Fundamentals*, **11**(0): 1-2 (2009).
- [52] Hosseini S.S., Li Y., Chung T.-S., Liu Y., [Enhanced Gas Separation Performance of Nanocomposite Membranes Using MgO Nanoparticles](#), *Journal of Membrane Science*, **302**(1-2): 207-217 (2007).
- [53] Song Q., Nataraj S.K., Roussanova M.V., Tan J.C., Hughes D.J., Li W., Bourgoïn P., Alam M.A., Cheetham A.K., Al-Muhtaseb S.A., Sivaniah E., [Zeolitic Imidazolate Framework \(ZIF-8\) Based Polymer Nanocomposite Membranes for Gas Separation](#), *Energy & Environmental Science*, **5**(8): 8359-8369 (2012).
- [54] Ordoñez M.J.C., Balkus Jr K.J., Ferraris J.P., Musselman I.H., [Molecular Sieving Realized with ZIF-8/Matrimid® Mixed-Matrix Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **361**(1–2): 28-37 (2010).

- [55] Feijani E.A., Mahdavi H., Tavasoli A., [Poly \(vinylidene fluoride\) Based Mixed Matrix Membranes Comprising Metal Organic Frameworks for Gas Separation Applications](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **96**(0): 87-102 (2015).
- [56] Hao L., Li P., Chung T.-S., [PIM-1 as an Organic Filler to Enhance the Gas Separation Performance of Ultem Polyetherimide](#), *Journal of Membrane Science*, **453**(0): 614-623 (2014).
- [57] Preston W.E., Barlow J.W., Paul D.R., [Effect of Crystallinity on Gas Permeation in Miscible Polycarbonate–Copolyester Blends](#), *Journal of Applied Polymer Science*, **29**(3): 845-852 (1984).
- [58] Kapantaidakis G.C., Kaldis S.P., Dabou X.S., Sakellaropoulos G.P., [Gas Permeation through PSF-PI Miscible Blend Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **110**(2): 239-247 (1996).
- [59] Ohya H., Kudryavsev V., Semenova S.I., "Polyimide Membranes: Applications, Fabrications and Properties", Gordon and Breach, (1996).
- [60] Pirouzfard V., Hosseini S.S., Omidkhah M.R., Moghaddam A.Z., [Modeling and Optimization of Gas Transport Characteristics of Carbon Molecular Sieve Membranes through Statistical Analysis](#), *Polymer Engineering & Science*, **54**(1): 147-157 (2014).
- [61] Choi J.I., Jung C.H., Han S.H., Park H.B., Lee Y.M., [Thermally Rearranged \(TR\) Poly\(benzoxazole-co-pyrrolone\) Membranes Tuned for High Gas Permeability and Selectivity](#), *Journal of Membrane Science*, **349**(1–2): 358-368 (2010).
- [62] Zimmerman C.M., Koros W.J., [Polypyrrolones for Membrane Gas Separations. I. Structural Comparison of Gas Transport and Sorption Properties](#), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **37**(12): 1235-1249 (1999).
- [63] Pinnau I., Toy L.G., [Gas and Vapor Transport Properties of Amorphous Perfluorinated Copolymer Membranes Based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-Dioxole/tetrafluoroethylene](#), *Journal of Membrane Science*, **109**(1): 125-133 (1996).
- [64] Macchione M., Jansen J.C., De Luca G., Tocci E., Longeri M., Drioli E., [Experimental Analysis and Simulation of the Gas Transport in Dense Hyflon® AD60X Membranes: Influence of Residual Solvent](#), *Polymer*, **48**(9): 2619-2635 (2007).
- [65] Jansen J.C., Macchione M., Drioli E., [On the Unusual Solvent Retention and the Effect on the Gas Transport in Perfluorinated Hyflon AD® Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **287**(1): 132-137 (2007).
- [66] Robeson L.M., [The Upper Bound Revisited](#), *Journal of Membrane Science*, **320**(1–2): 390-400 (2008).
- [67] Pan C.Y., [Gas Separation by Permeators with High-Flux Asymmetric Membranes](#), *AIChE Journal*, **29**(4): 545-552 (1983).
- [68] Giglia S., Bikson B., Perrin J.E., Donatelli A.A., [Mathematical and Experimental Analysis of Gas Separation by Hollow Fiber Membranes](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**(6): 1239-1248 (1991).

- [69] Ahsan M., Hussain A., [Mathematical Modeling of Helium Recovery from a Multicomponent Fuel Gas with Polymeric Membrane](#), *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, **6**(3): 173-178 (2015).
- [70] Hale P., Lokhandwala K., [Helium Recovery from Gas Streams](#), *USP 2005/0217479 A1* (2005)
- [71] Laguntsov N.I., Kurchatov I.M., Karaseva M.D., Solomakhin V.I., Churkin P.A., [Influence of Membrane Selectivity on Helium Recovery from Natural Gas](#), *Petroleum Chemistry*, **56**(4): 344-348 (2016).
- Laguntsov N.I., Kurchatov I.M., Karaseva M.D., [Membrane Recycle System Usage for Helium Extraction from Natural Gas](#), *Physics Procedia*, **72**(0): 93-97 (2015).
- [73] Castro-Dominguez B., Leelachaikul P., Messaoud S.B., Takagaki A., Sugawara T., Kikuchi R., Oyama S.T., [The Optimal Point within the Robeson Upper Boundary](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **97**(0): 109-119 (2015).