

پیشرفت‌های اخیر در طراحی غشاهای پلیمری برای جداسازی دی‌اکسیدکربن: از نانوکامپوزیت‌ها تا پلیمرهای انتقال تسهیل‌شده

حسن ملکی^۱

۱- دانشکده فنی کاسپین، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، Hassanmaleki@ut.ac.ir

خلاصه

جداسازی دی‌اکسیدکربن (CO_2) از جریان‌های گازی صنعتی مانند گاز دودکش نیروگاه‌ها، گاز طبیعی و بیوگاز، گامی کلیدی در کاهش تغییرات اقلیمی و کربن‌زدایی از سامانه‌های انرژی است. غشاهای پلیمری به‌عنوان جایگزینی کم‌مصرف‌تر نسبت به روش‌های مرسوم جذب با حلال‌ها مطرح شده‌اند. در سال‌های اخیر دو مسیر اصلی غشاهای نانوکامپوزیتی و غشاهای انتقال تسهیل‌شده در طراحی این غشاهای شکل گرفته است. در این مرور، پیشرفت‌های اخیر هر دو مسیر بررسی و مکانیزم‌های انتقال، مواد شاخص، عملکرد و چالش‌های کلیدی تحلیل شده است. نتایج نشان می‌دهد هر دو راهکار توانسته‌اند به مرزهای تجربی عملکرد نزدیک شوند یا حتی از آن عبور کنند، اما برای تجاری‌سازی کامل هنوز باید پایداری بلندمدت، تولید در مقیاس صنعتی و هزینه ساخت بهبود یابد.

کلمات کلیدی: غشاهای پلیمری، جداسازی دی‌اکسید کربن، نانوکامپوزیت، انتقال تسهیل یافته

۱. مقدمه

افزایش انباشت دی‌اکسیدکربن در جو و نیاز به کاهش انتشار آن از منابع بزرگ صنعتی (نیروگاه‌ها، صنایع سیمان، پالایشگاه‌ها و...) موجب رشد چشمگیر فناوری‌های جذب و جداسازی CO_2 شده است. روش‌های سنتی مانند شست‌وشوی آمینی گرچه کارآمد هستند، اما مصرف انرژی بالایی دارند و بهره‌برداری از آن‌ها پیچیده است. غشاهای گزینه‌ای جذاب‌تر به شمار می‌آیند؛ زیرا فرآیندی بدون واکنش شیمیایی، با تجهیزات ساده‌تر، ماژولار و قابل مقیاس‌پذیری بالا فراهم می‌کنند. [1,2]

غشاهای پلیمری به دلیل هزینه پایین، قابلیت شکل‌دهی آسان و انعطاف‌پذیری مکانیکی، جایگاه ویژه‌ای دارند. با این حال، عملکرد اولیه این غشاهای محدودیت کلاسیکی روبه‌رو بود که به «مرز رابسون» معروف است؛ یعنی افزایش نفوذپذیری معمولاً با کاهش گزینش‌پذیری همراه است. برای عبور از این مرز، طراحی‌های نوین پلیمری، افزودن نانوفیلرها (برای ایجاد غشاهای نانوکامپوزیتی) و به‌کارگیری مکانیسم انتقال تسهیل‌شده توسعه یافته‌اند. [3]



در این مقاله دو دسته اصلی از طراحی‌های نوین غشاهای پلیمری برای جداسازی CO_2 بررسی می‌شود: (۱) غشاهای نانوکامپوزیتی، (۲) غشاهای با مکانیسم انتقال تسهیل‌شده. همچنین مقایسه عملکرد، چالش‌ها و چشم‌انداز آینده آن‌ها ارائه می‌شود.

۲. غشاهای نانوکامپوزیتی برای جداسازی CO₂

۱.۲. زمینه و مکانیزم

در غشاهای نانوکامپوزیتی، نانوفیلرها (مانند نانوذرات معدنی، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF)، گرافن اکسید، نانولوله‌های کربنی و...) درون ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند تا مسیرهای نفوذ ترجیحی ایجاد کرده و حجم آزاد یا برهم‌کنش انتخابی با گاز را افزایش دهند. مکانیزم اصلی انتقال در این غشاها همچنان مدل حل-انتشار است؛ یعنی مولکول‌های گاز در پلیمر حل می‌شوند، از میان آن نفوذ می‌کنند و در سمت دیگر خارج می‌شوند. پرکننده‌ها می‌توانند با افزایش حجم آزاد یا ایجاد برهم‌کنش‌های جذب اختصاصی با CO₂، نفوذپذیری یا حلالیت را تقویت کنند [۴]. البته چالش‌هایی چون تجمع نانوذرات، ناسازگاری سطحی و پایداری مکانیکی و حرارتی نیز وجود دارد که باید کنترل شود.

۲.۲. شاخص‌های عملکرد و موازنه‌ها

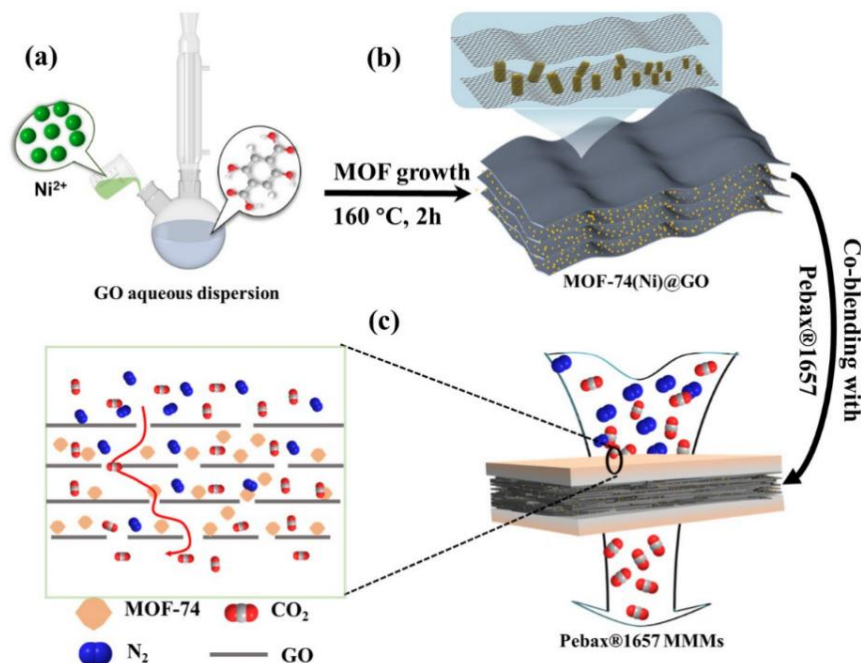
کارایی غشا معمولاً با دو پارامتر نفوذپذیری (Permeability) و گزینش‌پذیری (Selectivity) که نسبت نفوذپذیری دو گاز است، سنجیده می‌شود [۳]. نمودار رابسون، رابطه تجربی میان این دو را نشان می‌دهد. هدف طراحی نانوکامپوزیت‌ها، عبور از این مرز با حفظ هر دو ویژگی است. با این حال، افزایش نفوذپذیری گاهی باعث افت استحکام مکانیکی می‌شود و توزیع غیریکدست فیلر می‌تواند به کاهش گزینش‌پذیری منجر گردد [۲].

۳.۲. پیشرفت‌های اخیر

در سال‌های اخیر، طراحی غشاهای پلیمری با افزودن نانوفیلرها (نانوکامپوزیت‌ها) و بهبود واسطه‌گری انتقال گاز (در غشاهای انتقال تسهیل‌شده) به شدت پیشرفت کرده است. در ادامه دو مطالعه منتخب از سال‌های اخیر را مرور می‌کنیم که هر کدام نمایانگر یکی از شاخه‌های مهم تحقیق هستند:

۱.۳.۲. مطالعه‌ی MOF اصلاح‌شده با اکسید گرافن در غشاهای ماتریس مختلط برای جداسازی CO₂/N₂

در این پژوهش که در شکل ۱ مشاهده می‌کنید، محققان نانوذرات MOF (چارچوب معدنی-آلی) را با گرافن اکسید (GO) ترکیب کرده و سپس آن را در ماتریس پلیمری قرار داده‌اند تا یک غشای ماتریس مختلط (Mixed-Matrix Membrane) تشکیل شود [۵].

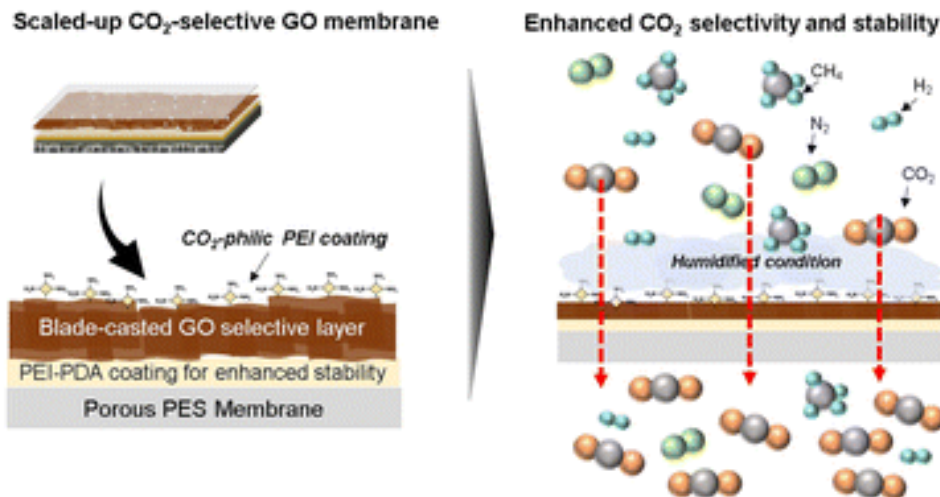


شکل ۱. فرآیندهای سنتز Pebax®1657-MOF-74(Ni)@GO. (a) رشد MOF-74(Ni) روی GO، (b) ساختار MOF-74(Ni)@GO، (c) ساختار MMMها.

در این کار، GO عملکرد دوگانه دارد. ابتدا سطح وسیعی برای جذب CO_2 فراهم می‌کند و ثانیاً بهبود توزیع نانوذرات MOF را در داخل ماتریس تسهیل می‌کند. نتایج آزمایشی نشان دادند که این ترکیب منجر به افزایش قابل توجه در نفوذپذیری CO_2 و همچنین ارتقای گزینش‌پذیری CO_2/N_2 شده است. این مطالعه نشان می‌دهد که اصلاح سطح انرژی فیلرها (فیلرهای MOF + GO) و بهینه‌سازی پراکندگی آنها در ماتریس پلیمری می‌تواند راهی مؤثر برای عبور از محدودیت‌های مرسوم در غشاهای پلیمری باشد.

۲.۳.۲. مطالعه‌ی Scaling-up غشای حاوی گرافن اکساید با پوشش ترتیبی برای جداسازی CO_2

در این مطالعه محققان غشایی مبتنی بر GO طراحی کرده‌اند (شکل ۲) که پوشش دوگانه دارد: لایه ژلاته شده GO و پوشش بعدی با پلی‌اتیلن‌آمین (PEI). ویژگی برجسته این کار، مقیاس‌پذیری آن است (سطح تقریباً 0.1 m^2) و عملکرد در شرایط مرطوب نیز ارزیابی شده. نتایج نشان دادند که این غشا برای مخلوط‌های CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 در شرایط مرطوب، گزینش‌های به ترتیب $22.3\sim$ و $34.4\sim$ به دست آوردند و عملکرد پایدار تقریباً ۱۰۰ ساعت را نشان دادند [۶].



شکل ۲. شماتیک بهبود انتخاب پذیری غشای تبادل گاز

۳. غشاهای پلیمری انتقال تسهیل‌شده برای CO₂

۱.۳. مکانیزم انتقال تسهیل‌شده

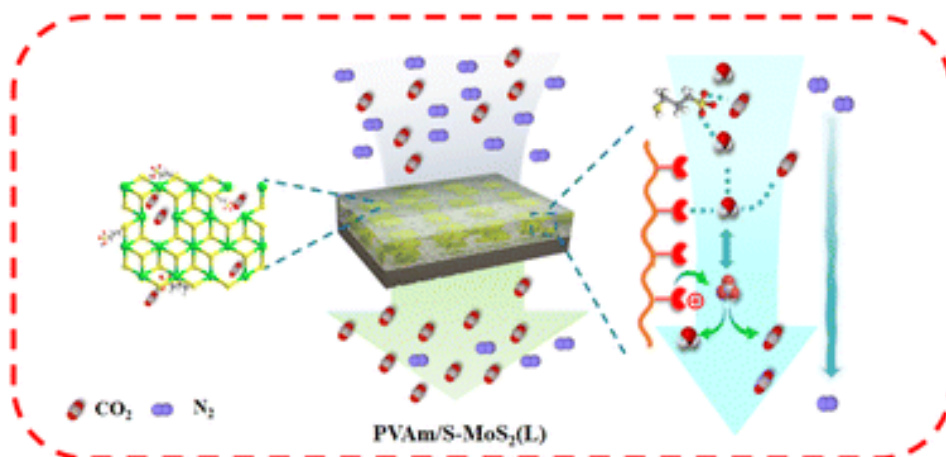
در این غشاها، برخلاف غشاهای معمولی، حامل‌های واکنش‌پذیر (مانند آمین‌ها، مایعات یونی، یا پلیمرهای آمینه) وجود دارند که به‌طور برگشت‌پذیر با CO₂ واکنش داده و کمپلکس‌های موقتی تشکیل می‌دهند (مثل کاربامات یا بی‌کربنات). این واکنش‌ها موجب جهش مولکول CO₂ در طول غشا و در نتیجه افزایش شار عبوری و گزینش‌پذیری می‌شود. آب نقش مهمی در این فرآیند دارد و به انتقال پروتون و تشکیل کمپلکس کمک می‌کند [۱].

۲.۳. پیشرفت‌های اخیر

در ادامه دو مطالعه منتخب از سال‌های اخیر را مرور می‌کنیم که هر کدام نمایانگر یکی از شاخه‌های مهم تحقیق هستند:

۱.۲.۳. مطالعه‌ی افزایش حمل و نقل تسهیل‌شده با CO₂ در غشاهای PVA با نانوذرات MoS₂

در این مطالعه (شکل ۳) نیز یک غشای ترکیبی با مکانیسم انتقال تسهیل‌شده طراحی شده است. ماتریس اصلی پلی‌وینیل‌آمین (PVAm) با نانوذرات متخلخل MoS_2 همراه شده و گروه‌های سولفونیک متحرک نیز به آن افزوده شده‌اند. نتایج قابل توجه نفوذپذیری CO_2 برابر با ۵۵۴ GPU و گزینش CO_2/N_2 برابر با ۷۴٪ در شرایط آزمایش؛ در تست طولانی مدت ۳۶۰ ساعت، میانگین نفوذپذیری ~ ۶۸۰ GPU و گزینش ۸۲٪ گزارش شده است [۷].



شکل ۳. شماتیک اجزای غشای PVA

۲.۲.۳. مطالعه غشاهای انتقال تسهیل‌شده با مایعات یونی برای جداسازی CO_2

در این مطالعه، غشاهایی توسعه داده شده‌اند که حامل‌های مایع یونی (Ionic liquids) در ماتریس پلیمر یا پلیمر یونی (poly(ionic liquid)) جاسازی شده‌اند تا انتقال تسهیل‌شده CO_2 را در شرایط فشار پایین و مولکول‌های دیگر (N_2 , O_2) امکان‌پذیر کنند. استفاده از IL یا PIL به عنوان حامل متحرک یا نیمه‌متنقل برای CO_2 ، که با واکنش یا جذب برگشت‌پذیر CO_2 را جذب کرده و آزاد می‌کنند [۸].

۴. ملاحظات عملکردی

غشاهای انتقال تسهیل‌شده در محیط مرطوب عملکرد عالی دارند ولی پایداری آن‌ها در شرایط صنعتی (دمای بالا، وجود گازهای اسیدی، خشکی) چالش‌برانگیز است. افت رطوبت باعث کاهش انتقال CO_2 می‌شود. همچنین فراریت یا تخریب شیمیایی حامل‌ها مشکل مهمی است [۹].

ترکیب نانوفیلرها در غشاهای انتقال تسهیل‌شده می‌تواند پراکندگی بهتر حامل‌ها، مسیرهای اضافی برای نفوذ و کنترل تورم پلیمر را فراهم کند. در سامانه‌های شما، لایه‌ای از PFAEM عملکردی‌شده با آمین یا مایع یونی، همراه با GO و تکیه‌گاه PTFE، می‌تواند همزمان از مزایای دو روش بهره‌بردار [۴].

۵. مقایسه دو رویکرد

هرکدام از این نوع روش مزایا و معایبی دارند که در اینجا به مهمترین آنها اشاره کردیم [۱۰].

ویژگی	نانوکامپوزیت	تسهیل شده
مزایا	افزایش نفوذپذیری با حفظ گزینش پذیری؛ فرآیندپذیری بالا	گزینش پذیری بسیار زیاد؛ شار بالای CO ₂
معایب	خطر تجمع فیلر و نقص بین سطحی؛ افت استحکام	نیاز به رطوبت؛ ناپایداری حامل‌ها؛ ساخت دشوار

مطالعات نشان می‌دهد هر دو مسیر توانسته‌اند بهبود چشمگیری نسبت به پلیمرهای معمولی ایجاد کنند، اما چالش‌های پایداری، هزینه و مقیاس صنعتی باقی است. ترکیب این دو راهکار (Hybrid) به عنوان رویکرد آینده مطرح است.

۶. چالش‌ها و مسیرهای آینده

۱.۶. پایداری بلندمدت

در بسیاری از غشاهای آزمایشگاهی، عملکرد اولیه عالی است ولی با گذر زمان کاهش می‌یابد. نشت حامل‌ها در FTMs، تجمع فیلرها یا پلاستیکی شدن پلیمرها باعث افت کارایی می‌شود. استفاده از تکیه‌گاه‌های مقاوم (مثل PTFE/PE) و سازگاری سطحی بالا میان لایه‌ها برای رفع این مشکل حیاتی است [۱۰].

۲.۶. مقیاس پذیری و ساخت ماژول

ساخت غشاهای نازک (زیر یک میکرون) در سطح بزرگ بدون نقص، چالشی اساسی است. اتصال بین لایه‌ها، تطابق حرارتی و آب‌بندی ماژول از مسائل کلیدی محسوب می‌شود [۲].

۳.۶. عملکرد در شرایط واقعی

آزمایش‌ها معمولاً روی مخلوط‌های ساده CO_2/N_2 انجام می‌شود؛ در حالی که جریان واقعی گاز دارای O_2 ، H_2O ، SO_2 و ناخالصی‌های دیگر است که می‌تواند غشا را تخریب کند. ارزیابی در شرایط واقعی برای تجاری‌سازی ضروری است [۲].

۴.۶. طراحی حامل و هزینه

در غشاهای تسهیل‌شده، نوع و پایداری حامل نقش حیاتی دارد. حامل باید واکنش سریع، برگشت‌پذیر و پایدار در برابر اکسیژن و رطوبت داشته باشد. طراحی حامل‌های جدید کم‌هزینه و مقاوم یکی از موضوعات تحقیقاتی فعال است [۱۰].

۵.۶. مهندسی فصل مشترک در نانوکامپوزیت‌ها

رابط میان پلیمر و فیلر تعیین‌کننده عملکرد غشا است. اصلاح سطح فیلرها با گروه‌های عاملی سازگار، استفاده از کراس‌لینک و کنترل مورفولوژی لایه انتخابی، مسیرهای اصلی پژوهش آینده به شمار می‌آیند [۱۰].

۶.۶. غشاهای هیبریدی

ترکیب مکانیسم‌های نانوکامپوزیتی و تسهیل‌شده (مانند جای دادن حامل‌های فعال روی سطح فیلرها) می‌تواند کارایی را فراتر از محدودیت‌های فعلی ببرد. Xu و همکاران (۲۰۲۳) چنین غشاهایی را با موفقیت معرفی کردند [۱۱].

۷.۶. طراحی داده‌محور و یادگیری ماشین

مطالعات اخیر (Xu و همکاران، ۲۰۲۴) نشان داده‌اند مدل‌های یادگیری ماشین می‌توانند ساختار پلیمرهایی با عملکرد فراتر از مرز رابسون را پیش‌بینی کنند. استفاده از این ابزارها برای طراحی غشاهای انتخاب‌پذیر CO_2 افق جدیدی می‌گشاید [۱۱].

۸.۶. فرصت‌های پژوهشی آینده

فرصت‌های پژوهشی متعددی در حوزه غشاهای جاذب CO_2 قابل توجه است. یکی از مسیرهای نوآورانه، توسعه لایه‌های انتخابی بسیار نازک (در حدود چند صد نانومتر) از ترکیب PFAEM/GO بر روی تکیه‌گاه‌های PTFE/PE است تا ضمن حفظ گزینش‌پذیری، شار عبوری به حداکثر برسد. علاوه بر این، عاملی‌سازی نانوذرات GO با گروه‌های آمینی یا گونه‌های یونی می‌تواند نقش دوگانه‌ای به‌عنوان پرکننده و حامل فعال ایفا کند و در نتیجه رویکردهای نانوکامپوزیتی و انتقال تسهیل‌شده را به‌طور مؤثری با یکدیگر ترکیب نماید. انجام مطالعات نظام‌مند بر روی پایداری این غشاهای در شرایط مرطوب، چرخه‌های متعدد جذب و آزادسازی CO_2 و نیز در حضور آلاینده‌هایی مانند SO_2 و NO_x برای ارزیابی کارایی در شرایط صنعتی ضروری است. همچنین، استفاده از روش‌های یادگیری ماشین برای غربال‌گری نوع عاملی‌سازی GO، اصلاحات ساختاری PFAEM و طراحی معماری کامپوزیت‌ها می‌تواند روند بهینه‌سازی پارامترها را تسریع بخشد. در نهایت، تحلیل چرخه عمر و ارزیابی هزینه این غشاهای می‌تواند شاخصی تعیین‌کننده برای سنجش آمادگی آن‌ها جهت مقیاس‌پذیری و به‌کارگیری صنعتی باشد.

۷. نتیجه‌گیری

طی سال‌های اخیر، طراحی غشاهای پلیمری برای جداسازی CO_2 دگرگونی چشمگیری یافته است. غشاهای نانوکامپوزیتی با استفاده از پرکننده‌های عملکردی توانسته‌اند نفوذپذیری و گزینش‌پذیری را هم‌زمان بهبود دهند. غشاهای انتقال تسهیل‌شده نیز با به‌کارگیری حامل‌های واکنش‌پذیر، سرعت انتقال CO_2 را چند برابر کرده‌اند.

مقایسه این دو رویکرد نشان می‌دهد که هرکدام مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند، اما ترکیب آن‌ها (غشاهای هیبریدی) محتمل‌ترین مسیر برای دستیابی به غشاهای نسل آینده است. با این وجود، چالش‌هایی نظیر پایداری درازمدت، تولید صنعتی، شرایط واقعی و هزینه مواد همچنان باقی است.

به‌کارگیری طراحی داده‌محور، مهندسی دقیق فصل مشترک و آزمون‌های صنعتی واقعی، گام‌های ضروری برای رساندن این غشاهای به مرحله تجاری خواهد بود. در نهایت، غشاهای پلیمری می‌توانند بخش کلیدی فناوری‌های کم‌انرژی و پایدار برای جذب و جداسازی دی‌اکسیدکربن در آینده باشند.

۸. منابع

1. Han, Y., & Ho, W. W. (2020). Recent advances in polymeric facilitated transport membranes for carbon dioxide separation and hydrogen purification. *Journal of Polymer Science*, 58(18), 2435-2449.
2. Kamio, E., Yoshioka, T., & Matsuyama, H. (2023). Recent advances in carbon dioxide separation membranes: a review. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 56(1), 2222000.

3. Jaiswar, G., Dabas, N., Chaudhary, S., & Jain, V. P. (2023). Progress in absorption of environmental carbon dioxide using nanoparticles and membrane technology. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(9), 10385-10404.
4. Xu, W., Lindbråthen, A., Wang, X., Dai, Z., & Deng, L. (2023). Facilitated transport nanocomposite membranes for CO₂/H₂ separation: the effect of mobile carriers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(37), 15202-15211.
5. Feng, L., Zhang, Q., Su, J., Ma, B., Wan, Y., Zhong, R., & Zou, R. (2023). Graphene-oxide-modified metal–organic frameworks embedded in mixed-matrix membranes for highly efficient CO₂/N₂ separation. *Nanomaterials*, 14(1), 24.
6. Jee, H., Ahmad, I., Park, C. W., Song, S. H., Kim, C., Chae, S., ... & Yang, E. (2024). Scaling-up CO₂-selective graphene oxide membranes via sequential coating with gelled graphene oxide and polyethyleneimine for CO₂ separation. *Environmental Science: Nano*, 11(9), 3992-4006.
7. Wang, Y., Hu, F., Zhang, X., Li, J., & Yi, S. (2025). Enhancing CO₂-facilitated transport in PVAm membranes through the synergistic effect of porous molybdenum disulfide and mobilizable sulfonic groups. *Journal of Materials Chemistry A*, 13(4), 3132-3145.
8. Lee, Y. Y., Wickramasinghe, N. P., Dikki, R., Jan, D. L., & Gurkan, B. (2022). Facilitated transport membrane with functionalized ionic liquid carriers for CO₂/N₂, CO₂/O₂, and CO₂/air separations. *Nanoscale*, 14(35), 12638-12650.
9. Logemann, M., Gujt, J., Harhues, T., Kühne, T. D., & Wessling, M. (2023). On the transport of CO₂ through humidified facilitated transport membranes. *arXiv preprint arXiv:2308.00597*.
10. Jana, A., & Modi, A. (2024). Recent progress on functional polymeric membranes for CO₂ separation from flue gases: A review. *Carbon Capture Science & Technology*, 11, 100204.
11. Xu, J., Suleiman, A., Liu, G., Perez, M., Zhang, R., Jiang, M., ... & Luo, T. (2024). Superior polymeric gas separation membrane designed by explainable graph machine learning. *Cell Reports Physical Science*, 5.