POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

غشاهای چارچوب فلزی-آلی[1] برای جذب کربن‌دی‌اکسید: گذشته، حال و آینده

چکیده

از آنجایی که پیش‌بینی می‌شود جامعه در دهه‌های بعدی به سوخت‌های فسیلی برای نیازهای انرژی خود متکی باشد، با توجه به اثرات گلخانه‌ای تقویت‌شده مرتبط، افزایش سطح انتشار کربن‌دی‌اکسید ناشی از استفاده از سوخت فسیلی می‌تواند تهدیدهای بزرگ‌تری برای انسان‌ها و محیط‌زیست باشد. فناوری غشاء، مسیری امیدوارکننده از نظر انرژی پربازده برای مقابله با معمای رو به رشد انتشار کربن‌دی‌اکسید است. در میان گزینه‌های مختلف مواد متخلخل، چارچوب‌های فلزی-آلی به دلیل ساختارهای بسیار تطبیق‌پذیرشان که می‌توانند برای نیازهای مختلف جداسازی گاز طراحی شوند، سزاوار توجه زیادی در مورد کاربردهای غشایی هستند. مدل‌سازی محاسباتی چارچوب‌های فلزی-آلی برای جداسازی‌های مبتنی بر غشاء، می‌تواند اطلاعاتی در سطح مولکولی ارائه دهد که ممکن است از طریق آزمایش‌ها در دسترس نباشد و به ایجاد پایه‌های نظری برای روندهای عملکرد مشاهده شده در آزمایش‌های جداسازی گاز کمک کند. این دیدگاه بر بررسی غشاهای چارچوب فلزی-آلی خالص و غشاهای کامپوزیت مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی برای کاربردهای جذب کربن‌دی‌اکسید مانند جداسازی پسااحتراق (CO_2/N_2) و پیش‌احتراق (CO_2/H_2) کربن و پالایش گاز طبیعی با تأکید ویژه بر مطالعات محاسباتی تمرکز دارد. پیشرفت‌های کلیدی و جهت‌گیری‌های آینده در توسعه، مدل‌سازی و آزمایش غشاهای چارچوب فلزی-آلی اولیه، غشاهای چارچوب فلزی-آلی مایع/یونی، غشاهای چارچوب فلزی-آلی بسیار نازک، غشاهای چارچوب فلزی آلی-کووالانسی آلی، چارچوب فلزی-آلی شیشه‌ای و غشاهای ماتریس مختلط[2] مبتنی برچارچوب فلزی-آلی را برجسته گردیده است. در نهایت، چشم‌اندازی از فرصت‌ها و چالش‌های بالقوه مرتبط با مدل‌سازی محاسباتی غشاهای مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی و استفاده آنها برای جذب کربن ارائه شده است.

چشم انداز

پیشرفت‌های اخیر نشان داده است که غشاهای چارچوب فلزی-آلی می‌توانند به لطف ویژگی‌های مطلوب چارچوب فلزی-آلی برای جداسازی گاز مانند اندازه منافذ قابل تنظیم، شیمی، مساحت سطح بزرگ و غیره، مسیرهای جذب کربن‌دی‌اکسید کارآمدی را باز کنند. در طول سال‌ها، نه تنها شیوه‌های مختلف ساخت برای غشاهای مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی توسعه یافته‌اند، بلکه غشاهایی با ماهیت‌های مختلف (مانند غشاهای فوق نازک، چارچوب فلزی-آلی مایع یونی[3] و چارچوب فلزی آلی-کوالانسی آلی، غشاهای ماتریس مختلط) نیز تولید شده‌اند. غشاهای

[1] Metal organic frameworks
[2] Mixed matrix membranes
[3] Ionic- liquid

چارچوب فلزی-آلی اولیه، شامل لایه نازک، غربال مولکولی و غشاهای فیبر توخالی چارچوب فلزی-آلی، عموماً از مشکلات پایداری رنج می‌برند که بعضی از آنها به مرزهای دانه و/یا نقص مربوط می‌شود. برخی از غشاهای چارچوب فلزی-آلی جدید توسعه‌یافته (به‌عنوان مثال فوق نازک، شیشه‌ای و هیبریدی) موجب مزایای قابل توجهی مانند عملکرد جداسازی بالا، ساختارهای بی‌عیب، و/یا خواص مکانیکی مطلوب شدند. از آنجایی که دامنه ویژگی‌های ساختاری/شیمیایی چارچوب فلزی-آلی بسیار گسترده است، هنوز فضا برای سنتز/مدل‌سازی غشاهای چارچوب فلزی-آلی با عملکرد بالاتر برای جذب کربن وجود دارد. بنابراین، در این چشم‌انداز، ما می‌خواهیم جهت‌گیری‌های آینده را در مورد طراحی و استفاده از غشاهای مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی برای جذب کربن‌دی‌اکسید ارائه نماییم. عملکرد جداسازی غشاهای چارچوب فلزی-آلی عموما با استفاده از آزمایش‌های نفوذ گاز منفرد مورد مطالعه قرار می‌گیرد که انتخاب‌پذیری ایده‌آل و نفوذپذیری گاز ایده‌آل را نشان می‌دهد. از آنجایی که گازها به‌صورت مخلوط در فرآیندهای صنعتی وجود دارند، استفاده از شرایط مخلوط گاز مربوطه، منجر به نتایج بسیار واقعی‌تر در مقایسه با نتایج حاصل از آزمایش‌های تک گاز می‌گردد. علاوه بر این، مخلوط‌ها در شرایط صنعتی ممکن است ناخالصی‌های زیادی (آب، سولفید هیدروژن، مونواکسیدکربن و غیره) را شامل شوند. با در نظر گرفتن این موضوع، سنتز غشاهای بسیار پایدار چارچوب فلزی-آلی، به دلیل وجود این ناخالصی‌ها کاری دلهره‌آور باقی می‌ماند، به ویژه آب و سولفید هیدروژن می‌تواند منجر به تجزیه/تخریب ساختار چارچوب‌های فلزی-آلی شود[2و3]. مطالعات محاسباتی می‌توانند به پیش‌بینی پایداری غشاهای چارچوب فلزی-آلی کمک کند، چگونگی تاثیر حضور این ناخالصی‌ها بر عملکرد جداسازی گاز چندجزئی غشاهای چارچوب فلزی-آلی را بررسی نماید و کارهای آزمایشی را به سمت کاندیدهای مناسب هدایت کند. یک زمینه خاص که شایسته توجه است، پایداری غشاء چارچوب فلزی-آلی و عملکرد جداسازی گاز آن، هنگام مواجهه با مخلوط‌های گازی مرطوب است، چرا که چارچوب‌های فلزی-آلی می‌توانند افت نموده یا به عملکردهای جداسازی گاز کمتر را در شرایط مرطوب دست یابند[4و5]. این جنبه‌ها می‌توانند با استفاده از تکنیک‌های محاسباتی (مانند یادگیری کامپیوتری [6]) بررسی شوند و می‌توان قبل از انجام ارزیابی‌های تجربی، غشاهایی که عملکرد بالا و پایدار در شرایط مرطوب دارند شناسایی شوند.

یک استراتژی برای بهبود عملکرد جداسازی غشاها این است که چارچوب‌های فلزی-آلی را برای تغییر میل آنها در جهت گونه‌های خواسته/ناخواسته (مانند کربن‌دی‌اکسید، آب) تنظیم نماید، چیزی که اندازه و شکل منافذ را نیز سازگار می‌نماید [7]. با استفاده از گروه‌های عملکردی مختلف، عامل‌دار کردن[4] چارچوب فلزی-آلی می‌تواند کنترل پدیده جداسازی در غشاهای مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی را فراهم کند. از آنجایی که عامل‌دار کردن

[4] functionalization

چارچوب‌های فلزی-آلی به طور فرضی ساده‌تر از عامل‌دار کردن تجربی است، کارهای غربالگری محاسباتی در مقیاس بزرگ می‌تواند کمک بزرگی برای به دست آوردن بینش در مورد گروه‌های عملکردی مطلوب/نامطلوب برای سازوکارهای جداسازی کربن‌دی‌اکسید در غشاءهای مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی و چارچوب کوالانسی آلی متفاوت عامل‌دار شده باشد. به‌عنوان مثال، یان و همکاران به‌طور فرضی چارچوب‌های کوالانسی آلی عامل‌دار شده را تولید نمودند و نشان دادند که غشاهای چارچوب کوالانسی آلی عامل‌دار و غشاهای ماتریس مختلط آنها از حد بالای ربیسون[5] برای جداسازی CO_2 / CH_4 پیشی می‌گیرد [8].

در سال‌های اخیر، رابطهای چارچوب فلزی-آلی/پلیمر مورد توجه هر دو مطالعات تجربی و مطالعات محاسباتی قرار گرفته‌اند، زیرا که رابطهای غشایی می‌توانند بر عملکرد جداسازی گاز و پایداری مکانیکی مواد تأثیر بگذارند. با این حال، تعداد چنین مطالعاتی در مقایسه با تعداد غشاهای ماتریس مختلطی که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته اند، هنوز بسیار محدود است. بنابراین، مطالعات بیشتری برای درک بهتر سازگاری چارچوب فلزی‌آلی/پلیمر، نقش حفره‌های سطحی و عیوب بر روی ویژگی‌های ساختاری و تأثیر آنها بر عملکرد جداسازی اندازه‌گیری‌شده/محاسبه‌شده مورد نیاز است. از آنجایی که کنترل دقیق شکل‌گیری رابطها در آزمایش‌ها می‌تواند دشوار باشد، بینش‌ها درباره رابطهای غشاهای ماتریس مختلط را می‌توان نسبتاً آسان‌تر از طریق مدل‌سازی محاسباتی آشکار نمود، جایی که ویژگی‌های ساختاری محاسبه‌شده دقیق که ممکن است به دست آوردن آنها از طریق آزمایش غیرممکن باشد، می‌توانند با عملکردهای جداسازی گاز مرتبط گردند. نمونه دیگری از جنبه کمتر کاوش شده غشاهای چارچوب فلزی-آلی، سطوح خارجی آنهاست که ممکن است به عنوان مانعی در برابر شار گاز عمل نماید [9]. مدل‌سازی محاسباتی سطوح غشاء چارچوب فلزی-آلی، می‌تواند به توضیح ویژگی‌های خاص سطوح که شار گاز بالا را ممکن می‌سازد کمک کرده و مطالعات تجربی در طراحی غشاء را هدایت نماید. در حالی که ارزیابی غشاها بر اساس گزینش‌پذیری و نفوذپذیری آنها مفید است، اتصال آن اطلاعات با معیارهای کاربردی‌تر مانند هزینه جذب کربن[6] نیز حیاتی است. در آینده، کار بیشتری برای مرتبط نمودن عملکرد جداسازی گاز غشای ماتریس مختلط، با هزینه جداسازی از طریق پیکربندی‌ها/مدل‌های مختلف فرآیند جداسازی، با استفاده از رویکردهای چند مقیاسی، ضروری خواهد بود.

بسیاری از مطالعات محاسباتی روی غشاها بر چندین فرض استوار هستند که در میان آنها استفاده از میدان‌های نیروی عمومی و حذف انعطاف‌پذیری چارچوب بسیار رایج است. باید توجه داشت که در حالی که میدان‌های نیروی عمومی می‌توانند برای مطالعات غربالگری غشایی در مقیاس بزرگ کافی باشند، میدان‌های نیروی تخصصی

[5] Robeson
[6] Carbon capture cost

مرجع پلیمر در بازار ایران

برای محاسبات دقیق‌تر مورد نیاز است. به‌طور مشابه، پیش‌بینی عملکرد جداسازی گاز غشاهای چارچوب فلزی-آلی با استفاده از چارچوب‌های صلب می‌تواند به عنوان نقطه شروعی برای فهرست کوتاه غشاهای امیدوارکننده باشد. با این حال، گنجاندن اثر انعطاف‌پذیری می‌تواند مزایایی را در طراحی و کشف غشاء ایجاد کند، زیرا گزارش شده است که غشاهای ماتریس مختلط انعطاف‌پذیر مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی ممکن است اثر نرم کنندگی پلیمری را کاهش دهند [10]. از آنجایی که در نظر گرفتن انعطاف‌پذیری در غشاها می‌تواند از نظر محاسباتی پرهزینه باشد، انجام چنین شبیه‌سازی/تحلیل‌هایی برای تعداد محدودی از غشاها (مثلاً غشاهای با عملکرد بالا) ترجیح داده می‌شود.

در نهایت، با توجه به مقیاس بزرگ داده‌های تولید شده جداسازی گاز برای غشاهای چارچوب فلزی-آلی و غشاهای ماتریس مختلط مبتنی بر چارچوب فلزی-آلی با استفاده از مطالعات غربالگری محاسباتی با توان بالا[7] تاکنون، تکنیک‌های یادگیری ماشین می‌تواند برای تکمیل آزمایش‌ها و شبیه‌سازی‌ها جهت استخراج توصیف‌کننده‌هایی برای ویژگی‌های ساختاری بهترین غشاها و مدل‌های پیش‌بینی‌کننده برای عملکرد جداسازی غشاها بسیار مفید باشد. ساخت مدل‌های یادگیری ماشین برای غشاهای چارچوب فلزی-آلی می‌تواند به‌طور قابل توجهی طراحی و کشف غشاهای امیدوارکننده را شتاب بخشد، زیرا که آنها می‌توانند پیش‌بینی‌های سریع برای عملکرد جداسازی گاز را ممکن کند و قوانین جدید طراحی را برای عملکرد جداسازی بهینه نشان دهد. به‌طورکلی، دیدگاه ما مشخص می‌کند که غشاهای چارچوب فلزی-آلی آینده روشنی برای جذب کربن‌دی‌اکسید دارند و ما همچنان شاهد درخشش آنها به عنوان مواد انتخابی کربن‌دی‌اکسید خواهیم بود.

کلیدواژه‌ها

جذب کربن، مدل‌سازی، غشاء، چارچوب آلی فلزی، جداسازی

Carbon capture, Modeling, Membrane, Metal organic framework, Separation

Doi: 10.1016/j.ccst.2021.100026

مرجع اصلی

[7] HTCS (High-throughput computational screening)

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

H.Demir, G. O. Aksu, H. C. Gulbalkan, S. Keskin, “MOF Membranes for CO2 Capture: Past, Present and Future”, Carbon Capture Science & Technology, 2022, Vol. 2.

مراجع

[2] N.C. Burtch, H. Jasuja, K.S. Walton, “Water Stability and Adsorption in Metal– Organic Frameworks”, 2014, “Chem Rev. 114”, pp. 10575–10612.

[3] G. Liu, A. Cadiau, Y. Liu, K. Adil, V. Chernikova, I. D. Carja, Y. Belmabkhout, M. Karunakaran, O. Shekhah, C. Zhang, A.K. Itta, S. Yi, M. Eddaoudi, W.J. Koros, “Enabling Fluorinated MOF-Based Membranes for Simultaneous Removal of H2S and CO2 from Natural Gas”, 2018, Angew Chemie Int, Ed 57.

[4] Li, Hao, Li, L., R. B. Lin, W. Zhou, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, “Porous metal-organic frameworks for gas storage and separation: Status and challenges”, 2019, Energy-Chem 1, 100006.

[5] K. Tan, N. Nijem, Y. Gao, S. Zuluaga, J. Li, T. Thonhauser, Y.J. Chabal, “Water interactions in metal organic frameworks”, 2015, Cryst Eng Comm 17, pp. 247–260.

[6] R. Batra, C. Chen, T. G. Evans, K. S. Walton, R. Ramprasad, “Prediction of water stability of metal–organic frameworks using machine learning”, 2020, Nat Mach Intell. 2, PP. 704–710.

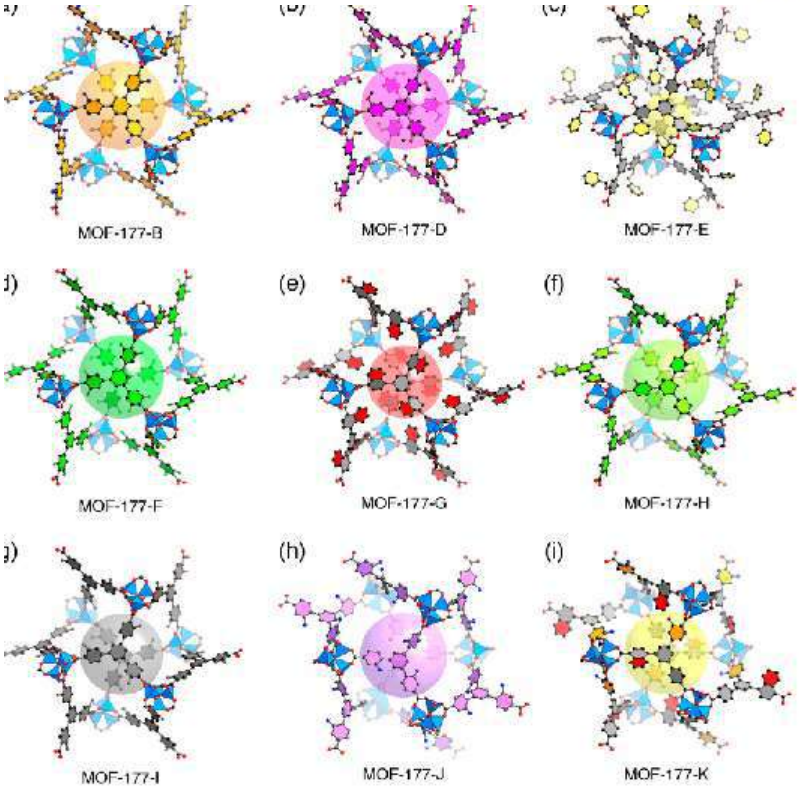
[7] M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, H. K. Jeong, “Current Status of Metal–Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges”, 2012, Ind Eng Chem Res 51, pp. 2179–2199.

[8] T. Yan, Y. Lan, M. Tong, C. Zhong, “Screening and Design of Covalent Organic Framework Membranes for CO2/CH4 Separation”, 2019, ACS Sustain Chem Eng 7, pp. 1220– 1227.

[9] M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, H. K. Jeong, “Current Status of Metal–Organic Framework Membranes for Gas Separations: Promises and Challenges”, 2012, Ind Eng Chem Res 51, pp. 2179–2199.

[10] B. Zornoza, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, C. Tellez, J. Coronas, J., Gascon, F. Kapteijn, “Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO2 from CH4 at elevated pressures”, 2011, Chem Commun 47, pp. 9522–9524.

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران



شکل 1 عکس شاخص

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران