الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property

المملكة العربية السعودية
Kingdom of Saudi Arabia

براءة اختراع

إن الرئيس التنفيذي للهيئة السعودية للملكية الفكرية و بموجب أحكام نظام براءات الإختراع و التصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة و الأصناف النباتية و النماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/27 وتاريخ 1425/05/29هـ و المعدل بقرار مجلس الوزراء رقم 536 و تاريخ 1439/10/19هـ ، و لائحته التنفيذية.
يقرر منح :

شركة الزيت العربية السعودية
Saudi Arabian Oil Company

براءة اختراع رقم : SA 11932

بتاريخ : 1444/06/16 هـ
الموافق : 2023/01/09 م

عن الإختراع المسمى :

أغشية مولفة من البوليمر لفصل الغاز الحامض

Polymer Blended Membranes for Sour Gas

وفق ما هو موضح في وصف الاختراع المرفق، ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق النظامية في المملكة العربية السعودية خلال فترة سريان الحماية.

الرئيس التنفيذي

د. عبدالعزيز بن محمد السويلم

الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property

[19] **الهيئة السعودية للملكية الفكرية**
[11] **رقم البراءة:** SA 11932 B1

[12] **براءة اختراع**

[45] **تاريخ المنح:** 1444/06/16 هـ
الموافـــق: 2023/01/09 م

[21] رقـم الطلب: 519410667
[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: 1441/04/01 هـ
الموافق: 2019/11/28 م
[30] بيانات الأسبقية:
15/608,403 US 2017/05/30 م

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/US2018/024299
تاريخ إيداع الطلب الدولي: 2018/03/26 م
[87] رقم النشر الدولي: WO/2018/222255
تاريخ النشر الدولي: 2018/12/06 م
[51] التصنيف الدولي(IPC[8]):
B01D 053/022, B01D 071/052

[72] اسم المخترع: يانج جونيان
[73] مالك البراءة: شركة الزيت العربية السعودية
عنـــــوانه: ص.ب 5000 ، 31311 الظهران ، المملكة العربية السعودية
جنسيته: سعودية
[74] الوكيل: تركي عبد الكريم عبد الرزاق العليوي

[56] المراجع:

ALI GHADIMI ET AL, "Preparation of alloyed poly{ether block amide}/poly{ethylene glycol diacrylate} membranes for separation of CO2/H2 {syngas application}", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, NL, (20140130), vol. 458, doi:10.1016/j.memsci.2014.01.048, ISSN 0376-7388, pages 14 - 26, XP055480775

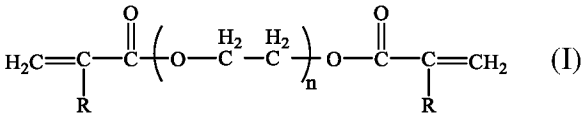
SRIDHAR ET AL, "Development of crosslinked poly{ether-block-amide} membrane for CO"2/CH"4 separation", COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSIOCHEMICAL AND ENGINEERING ASP, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, (20061027), vol. 297, no. 1-3, doi:10.1016/J.COLSURFA.2006.10.054, ISSN 0927-7757, pages 267 - 274, XP005895518

الفاحص: منى بنت محمد داغستاني

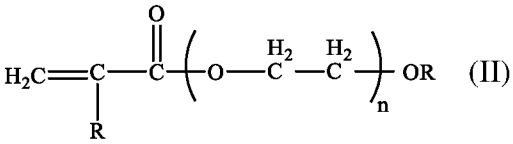
[54] اسم الاختراع: أغشية مولفة من البوليمر لفصل الغاز الحامض

Polymer Blended Membranes for Sour Gas

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بطريقة لفصـــل الغاز وطريقة لصـــنع غشـــاء لفصـــل الغاز gas separation membrane. تشـتمل طريقة فصل الغاز على تدفق تيار غاز gas stream عبر غشاء، حيث يشـتمل الغشـاء على خليط متشـــابـك crosslinked mixture من بوليمر مشـــترك من بولي (إيثر - بيتا - أميد) poly(ether-b-amide) copolymer (PEBA) و بولي (ايثيلين جليكول) مـنـتـهـي بـأكـريـلات acrylate-terminated poly(ethylene glycol) وفقًا للصـيغة (I) أو الصـيغة (II) ؛ وفصل تيار الغاز عبر الغشاء.



(I)



(II)

في الصيغتين (I) و (II) ، يكون كل n من 2 إلى 30 ؛ وكل R يكون بشكل مستقل –H أو ميثيل methyl (-CH3).

عدد عناصر الحماية (16)، عدد الأشكال (9)

أغشية مولفة من البوليمر لفصل الغاز الحامض

Polymer Blended Membranes for Sour Gas

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يرتبط الكشف الحالي بصفة عامة بأغشية membranes مشبكة من بولي (إيثيلين جليكول) poly(ethylene glycol) وبولي (أميد - بيتا - أثير) poly(amide-*b*-ether) وطرق صنع تلك الأغشية وطرق لفصل تيارات الغاز gas streams مع الأغشية.

يعتبر الغاز الطبيعي Natural gas مصدراً للطاقة energy source مما قد يقلل من الاعتماد على الوقود السائل energy source لتوليد الطاقة. ومع ذلك، تحتوي العديد من مخازن الغاز الطبيعي على خليط معقد من الغازات الحمضية acid gases (مثل ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide، وكبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide)، والهيدروكربونات الثقيلة heavy hydrocarbons ذات القيمة العالية، والغازات الخاملة inert gases ، والمكونات النادرة trace components للعديد من المركبات الأخرى. في العديد من احتياطيات الغاز الطبيعي، يمكن أن يوجد ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide (CO_2) وكبريتيد الهيدروجين hydrogen sulfide (H_2S) بكميات كبيرة. عند التركيزات العالية، يكون ثاني أكسيد الكربون أو كبريتيد الهيدروجين في تركيبة مع الماء أكالاً، وبالتالي، يمكن أن يدمر خطوط الأنابيب pipelines أو المعدات الأخرى. وعلاوة على ذلك، فإن وجود ثاني أكسيد الكربون يقلل من قيمة التسخين للغاز الطبيعي. لذلك، تتم معالجة الغاز الطبيعي من مكامن الغاز الطبيعي أو "الغاز المنتج produced gas" قبل التوزيع والاستخدام. إن إزالة هذه الغازات بكميات كبيرة سوف تقلل من وحدات معالجة ما بعد الغشاء post-membrane treatment units (مثل تنقية الغاز الحمضي الأميني acid gas amine والتكثيف المبرد cryogenic condensation) وسوف تزيد من جودة وتدفق غاز التغذية feed gas.

أصبحت تكنولوجيا الأغشية بديلاً ضروريًا لعملية فصل الغاز gas separation process بكفاءة. بسبب قابلية التصنيع، تكاليف المواد المنخفضة، الخصائص الفيزيائية القوية، وخصائص النقل الجوهرية الجيدة، مقارنة بالطريقة التقليدية لفصل الغاز الحمضي (على سبيل المثال، تنقية الغاز الحمضي الأمين)، تعتبر الأغشية البوليمرية polymeric membranes ذات أهمية بحثية كبيرة في مجال تقنية الغشاء. ومع ذلك، من المعروف أن الأغشية البوليمرية المعدة لفصل الغاز لديها مفاضلة

بين النفاذية والانتقائية. بالإضافة إلى ذلك، هناك تحديات مادية هامة أخرى، مثل التقادم الفيزيائي والتلدن plasticization.

تستخدم البوليمرات الزجاجية Glassy polymers، مثل أسيتات السليولوز cellulose acetate (CA) والبوليميد polyimide (PI)، و البولي سلفون polysulfone (PSF)، لإزالة الغاز الحامض من الغاز الطبيعي، بسبب ثباتها الحراري العالي. يمكن استخدام أغشية البوليمر أسيتات السليولوز لفصل ثاني أكسيد الكربون وتعرض انتقائية عالية من غاز ثاني أكسيد الكربون / الميثان methane (CH4) حوالي 30. ومع ذلك، بسبب سهولة اللدونة عند ارتفاع ضغط ثاني أكسيد الكربون أو في وجود كميات كبيرة من الملوثات الهيدروكربونية العالية higher-hydrocarbon contaminants تظهر البوليمرات الزجاجية، مثل أسيتات السليولوز، انبعاثات غاز ثاني أكسيد الكربون / الميثان المختلطة انتقائيات أقل بكثير وتظهر نفاذية ثاني أكسيد الكربون منخفضة جدًا (حوالي 5 Barrer = 3.75 × 10^{-17} م^2. ث$^{-1}$. باسكال$^{-1}$)، والتي لا تفي ببعض المتطلبات. وبالمثل، فإن بوليميد آخر متاح تجارياً يُظهر انتقائية أعلى للغاز النقي pure gas بنسبة ثاني أكسيد الكربون / الميثان بمقدار 40، ولكن لا يزال أقل نفاذية ثاني أكسيد الكربون أقل من 12 Barrer (9.00 × 10^{-17} م^2. ث$^{-1}$. باسكال$^{-1}$).

يتعلق Ghadimi، A.، et al.، Journal of Membrane Science (2014)، 458، 14-26، بتحضير أغشية بولي (أميد بوك إيثر) poly(ether block amide)/بولي(إيثيلين جليكول دياكريلات) poly(ethylene glycol diacrylate) لفصل غاز ثاني أكسيد الكربون/ الهيدروجين Hydrogen (H2). تتعلق Sridhar, S., et al., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2007), 297 (1-3), 267-274 بأغشية بولي (إثير –بلوك–أميد) المرتبط تصالبياً لفصل غاز ثاني أكسيد الكربون/ الهيدروجين Hydrogen (H_2). يتعلق Lin, H., et al., Journal of Membrane Science (2006), 276 (1-2), 145-161، بالنقل والخصائص الهيكلية لمطاط البولي (أكسيد الإيثيلين) المرتبط تصالبياً poly(ethylene oxide) rubbers.

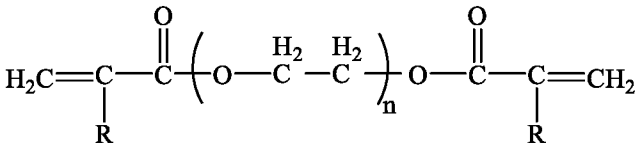
<u>الوصف العام للاختراع</u>

هناك احتياجات مستمرة للحصول على غشاء بوليمر polymer membrane له نفاذية عالية لثاني أكسيد الكربون، وثبات حراري عالي، وانتقائية عالية للغاز النقي ثاني أكسيد الكربون / الميثان. يوفر

هذا الكشف غشاءًا يحقق نفاذية عالية لثاني أكسيد الكربون، وثباتاً حراريًا عاليًا، ومقاومة للتلدن، وانتقاء عالي للغاز النقي ثاني أكسيد الكربون / الميثان.

في جانب آخر من الاختراع، يتم توفير طريقة لعمل غشاء فصل الغاز، تشتمل الطريقة على:

(أ) إذابة بوليمر مشترك (إثير – b– أميد) poly(ether-b-amide)، وبوليمر (إيثيلين جليكول) منتهي بالأكريلات acrylate-terminated poly(ethylene glycol) وفقاً للصيغة (I)، في مذيب لتكوين محلول بوليمر



(I)

(ب) صب محلول البوليمر في قالب؛

(ج) إزالة المذيب لتشكيل غشاء؛

يتميز في ذلك: في الخطوة (أ)، يشتمل محلول البوليمر أيضاً على بادئ ضوئي photoinitiator، وتشتمل الطريقة على تعريض الغشاء لمنشط ضوئي photoactivator لتكوين غشاء فصل الغاز.

في جانب آخرى للاختراع، يتم توفير غشاء فصل الغاز، غشاء فصل الغاز يشتمل على خليط من بوليمر مشترك من بولي (إيثر–b–أميد) وبوليمر (إيثيلين جليكول) منتهي بالأكريلات، يتميز بأن البولي (إيثيلين جليكول) المنتهي بالأكريلات مرتبط تصالبياً بالبولي (إيثيلين جليكول) المنتهي بالأكريلات.

<u>شرح مختصر للرسومات</u>

أشكال 1أ، 1ب، و 1ج هي أطياف مكدسة stacked spectra من الأشعة تحت الحمراء المحولة من Fourier transform infrared Fourier (FTIR) (الشدة كدالة للعدد الموجي (سم$^{-1}$)) من: (3) Pebax® نقي، بوليمر مشترك بولي(إيثر – بيتا – أميد)؛ (2)Pebax® و بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA)؛ و (1) Pebax® و أغشية متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات cross-linked poly(ethylene glycol) diacrylate (XLPEGDA).

الشكل 2 هو الرسم البياني لإجهاد الشد في الميغاباسكال megapascals (mPa) كدالة لسلالة الشد tensile strain (٪) من: (3) Pebax® نقي؛ (2) Pebax®/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات؛ و (1) أغشية Pebax®/أغشية متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات.

أشكال 3أ و 3ب تمثل مرسامات حرارية متكدسة للقياس الحراري للمسح التفاضلي Differential Scanning Calorimetry (DSC) كدالة من درجات الحرارة في درجة مئوية (درجة مئوية)، والتي فيها: شكل 3أ يصور منحنيات التدفئة thermographs مكدسة و يمثل 3ب منحنيات تبريد مكدسة stacked heating curves: (3) Pebax® نقي؛ (2) Pebax®/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات؛ و (1) أغشية Pebax®/أغشية متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات.

شكل 4أ هو صورة مجهرية للقوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM) لغشاء Pebax® نقي.

شكل 4ب هو صورة مجهرية للقوة الذرية لغشاء بولي(إيثر – بيتا – أميد) /متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات.

شكل 5 عبارة عن مرسامات حرارية لمحلل قياس الثقل الحراري Thermogravimetric Analyzer (TGA) للنسبة المئوية لفقدان الوزن كدالة لدرجة الحرارة بالدرجة المئوية من: (3) Pebax® نقي؛ (2) Pebax®/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات؛ و (1) أغشية Pebax®/أغشية متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات.

شكل 6 عبارة عن رسم بياني لنفاذية ثاني أكسيد الكربون (Barrer) من (3) أغشية Pebax® نقية و (1) Pebax®/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات مقابل ضغط التغذية 0.344 ميجاباسكال إلى 3.44 ميجاباسكال (50 رطل لكل بوصة مربعة pounds per square inch (psi) إلى 500 رطل / بوصة مربعة).

شكل 7 عبارة عن رسم بياني للنفاذية النسبية لثاني أكسيد الكربون (Pp / P50psi) مقابل ضغط التغذية 0.344 ميجاباسكال إلى 3.44 ميجاباسكال (50 رطل لكل بوصة مربوطة إلى 500 رطل / بوصة مربعة)، حيث تكون نفاذية ثاني أكسيد الكربون النسبية تساوي النفاذية عند ضغط معين مقسومًا على النفاذية عند 0.344 ميجاباسكال (50 رطل / بوصة مربعة).

شكل 8 أ هو منحنى لتورم المقاومة swelling resistance من فقدان الوزن في المائة كدالة للوقت بالدقائق: (2) Pebax®/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات؛ و (1) أغشية Pebax®/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات في الماء.

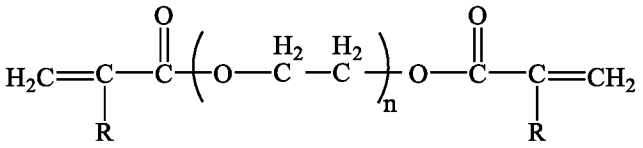
شكل 8 ب هو منحنى مقاومة الانتفاخ لنسبة فقدان الوزن كدالة للوقت بالدقائق من: (2) Pebax® /بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات؛ و (1) أغشية Pebax®/أغشية متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات في هكسان hexane.

شكل 9 عبارة عن رسم بياني نقطي لأداء فصل ثاني أكسيد الكربون / الميثان: (1) أغشية Pebax® /أغشية متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات؛ (2) Pebax®/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات؛ (3) بولي(إيثر – بيتا – أميد) نقي؛ (4) بوليمر أسيتات السليلوز المتوفر تجاريًا؛ (5) بوليميد polyimide (6FDI-mPD)؛ و (6) بولي (أكسيد إيثيلين) متشابك crosslinked poly(ethylene oxide) (XLPEO).

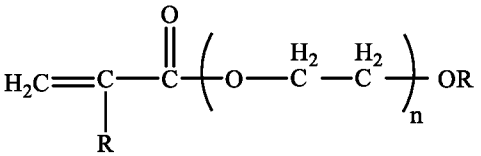
الوصف التفصيلي

يتم توجيه تجسيدات الكشف الحالي إلى أغشية ناتجة عن مخاليط البوليمر المتشابكة crosslinking polymer mixtures من بوليمرات البولي (إيثيلين غليكول) المنتهية بأكريلات والبوليمرات المشتركة (الأثير–بيتا–أميد) poly(ether-*b*-amide) copolymers، وإلى طرق صنع تلك الأغشية وطرق فصل الغاز المنتج باستخدام هذه الأغشية، حيث حسنت الأغشية الانتقائية التي تفصل الهيدروكربونات وغازات الدفيئة greenhouse gases، مثل ثاني أكسيد الكربون والميثان.

في بعض التجسيدات، يشتمل غشاء فصل الغاز على خليط من البوليمرات المشتركة (الأثير–بيتا–أميد) و بوليمرات البولي (إيثيلين غليكول) poly(ethylene glycol) (PEG) المنتهية بأكريلات، حيث يتم تشابك بوليمرات البولي (إيثيلين غليكول) المنتهية بأكريلات أخرى مع بوليمرات أخرى من البولي (إيثيلين غليكول) المنتهية بأكريلات. قد يشتمل البولي (إيثيلين غليكول) المنتهي بالأكريلات على بوليمرات وفقًا للصيغ (I) (أو (II):



(I)



(II)

في الصيغ (I) أو (II)، يكون كل R بشكل مستقل ميثيل أو – H (جذور هيدروجينية hydrogen radical)، و n هو عدد صحيح من 2 إلى 30. في بعض التجسيدات، يكون n عدد صحيح من 2 إلى 14.

في تجسيد واحد أو أكثر، تشتمل طرق صنع غشاء فصل الغاز على إذابة بوليمر مشترك (الأثير–بيتا–أميد) و بوليمرات البولي (إيثيلين غليكول) المنتهية بأكريلات وفقًا للصيغة (I) أو الصيغة (II)، و منشط ضوئي في مذيب لتشكيل محلول البوليمر. من خلال دمج وتشابك سلاسل البولي (إيثيلين غليكول) المنتهية بأكريلات داخل محلول البوليمر بولي(إيثر– بيتا– أميد)، يتم تشكيل شبكات البوليمرات المتداخلة interpenetrating polymer networks. يتم صب محلول البوليمر أو وضعه في قالب. في بعض التجسيدات، يتم صب محلول البوليمر عند درجة حرارة من 30 درجة مئوية إلى 80 درجة مئوية. بمجرد إزالة المذيب، يتم تشكيل الفيلم. قد تتم إزالة الفيلم اختياريًا من القالب. يتم بعد ذلك تعريض الفيلم لتنشيط ضوئي لتشكيل غشاء فصل الغاز. قد يتم شفط غشاء فصل الغاز اختياريًا.

يشير المصطلح "منتهية" كما هو مستخدم في "الأكريلات المنتهية" إلى رابطة مزدوجة كربون–كربون carbon□carbon double bond تكون فيها إحدى ذرات الكربون في الرابطة المزدوجة في نهاية السلسلة، وبالتالي يتم ربطها مع اثنين من ذرات الهيدروجين hydrogen.

في بعض التجسيدات، يمكن أن يشتمل البوليمر المشترك البولي (إيثر–بيتا–أميد) على جزء ناعم من 60٪ إلى 80٪ بالوزن وجزء صلب من 40٪ إلى 20٪ بالوزن. تتوفر مثل هذه البوليمرات تجارياً على درجات مختلفة مثل Pebax® 1657 و 1074 و 5513 و 2533 و 3000 إلخ. من Arkema، Inc.، الدمام، المملكة العربية السعودية. في بعض التجسيدات، يكون بوليمر التعاقبي block copolymer البولي (إيثر–بيتا–أميد) هو Pebax 1657.

في بعض التجسيدات، يكون البولي (إيثيلين غليكول) المنتهي بالأكريلات وفقًا للصيغة (I) أو الصيغة (II)، يحتوي على 2 إلى 30 وحدة تكرار أكسيد الإيثيلين ethylene oxide (عدد من 2 إلى 30) أو 2 إلى 14 وحدة تكرار أكسيد الإيثيلين (عدد 2 إلى 14). يشير المصطلح "وحدات تكرار أكسيد الإيثيلين" إلى $-(OCH_2CH_2)-$ أو $-(CH_2CH_2O)-$ في الصيغة (I) والصيغة (II). في بعض التجسيدات، يكون البولي (إيثيلين غليكول) المنتهي بأكريلات متوسط وزن جزيئي يبلغ حوالي 500

جرام لكل مول إلى 1000 جرام لكل مول، 600 إلى 900 جرام لكل مول أو تقريباً 700 جرام لكل مول.

يتم إذابة هذين النوعين من البوليمرات، بولي(إيثر – بيتا – أميد) و البولي (إيثيلين غليكول) المنتهيان بأكريلات، في مذيب وتخلط عند درجة حرارة من 70 درجة مئوية إلى 100 درجة مئوية. قد يكون المذيب خليطًا من مذيبات مختلفة مثل الماء؛ الكحول؛ ثاني مثيل فيوران dimethylfuran؛ ثاني مثيل أسيتاميد dimethylacetamide؛ وثاني مثيل سلفوكسيد dimethyl sulfoxide (DMSO). في أحد التجسيدات أو أكثر، يكون المذيب عبارة عن خليط من الماء والكحول. عندما يكون المذيب في خليط من الماء والكحول، تكون المياه منزوعة الأيونات deionized water ويمكن اختيار الكحول من الإيثانول ethanol أو الميثانول methanol أو البروبانول propanol أو أيزوبروبانول *iso*-propanol أو البيوتانول butanol أو توليفات منها. في واحد أو أكثر من التجسيدات، يكون الكحول إيثانول. في بعض التجسيدات، قد تكون نسبة الكحول إلى الماء من حيث الحجم من 40/60 إلى 20/80. في تجسيدات أخرى، يكون حجم الماء من 65 من 75 ٪ إلى 75 ٪، وحجم الكحول من 25 ٪ إلى 35 ٪. في تجسيد محدد، يكون المذيب عبارة عن ما يقرب من 40/60 إلى 20/80 (حجم / حجم) إيثانول إلى الماء منزوع الأيونات. في تجسيد محدد آخر، يكون المذيب حوالي 30/70 (حجم / حجم) إيثانول إلى ماء منزوع الأيونات.

بمجرد أن يتم إذابة البولي(إيثر–بيتا – أميد) و البولي (إيثيلين غليكول) المنتهي بأكريلات في مذيب الكحول alcohol solvent والماء، يتم تكوين محلول بوليمر. في بعض التجسيدات، يشتمل محلول البوليمر من 1.0٪ بالوزن لكل حجم (بالوزن٪ / حجم) إلى 10٪ بالوزن / حجم تركيز البولي (إيثر–بيتا–أميد)، حيث يتم قياس الحجم بالملليترات (أو التي يتم قياس التركيز بالجرام لكل ملليلتر و من البولي (إيثيلين غليكول) المنتهي بأكريلات على أساس بولي (إيثر – بيتا – أميد) بالوزن الكلي. في بعض التجسيدات، يتضمن محلول البوليمر من 2.0٪ بالوزن إلى 5٪ بالوزن / حجم من البولي (إيثر–بيتا–أميد) أو يحتوي محلول البوليمر على حوالي 4.0٪ بالوزن / ٪ من البولي (إيثر–بيتا–أميد).

في بعض التجسيدات، قد يشتمل منشط الضوء على تركيبات كيتون ketone compositions مثل 1–هيدروكسي سيكلو هكسيل فنيل كيتون 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (HCPK) أو بنزوفينون benzophenone. يمكن إضافة منشط الضوء في كميات من 0.5 ٪ بالوزن إلى 5.0 ٪

بالوزن، 0.5 ٪ بالوزن إلى 3.0 ٪ بالوزن، أو 1.0 بالوزن ٪ إلى 2 بالوزن. ٪ على أساس الوزن الإجمالي لل البولي (إيثيلين غليكول) - المنتهي بأكريلات.

في أحد التجسيدات، يتعرض الفيلم لمنشط ضوئي لتسهيل تشابك وتشكيل غشاء فصل الغاز. يمكن أن يكون جهاز المنشط الضوئي photoactivator أي مصدر للضوء يقوم بتنشيط المادة الضوئية ويتسبب في تفاعل المنشط الضوئي مع البولي (إيثيلين غليكول) المنتهي بالأكريلات. في بعض التجسيدات، يكون المنشط الضوئي هو ضوء فوق بنفسجي ultraviolet light بطول موجة wavelength من 300 نانومتر إلى 350 نانومتر أو 315 نانومتر إلى 320 نانومتر. في تجسيد واحد أو أكثر، يتعرض الفيلم للأشعة فوق البنفسجية التي تبلغ 318 نانومتر. قد يتراوح وقت التعرض من 30 ثانية إلى 300 ثانية أو من 90 ثانية إلى 180 ثانية. قد تختلف شدة الضوء من 11000 ميغاواط / سم 2 إلى 12000 ميغاواط / سم 2 (ميلليواط في المربعات).

في تجسيد آخر من هذا الكشف، تشمل طرق فصل الغاز تدفق تيار غاز عبر غشاء وفصل تيار الغاز عبر الغشاء الناتج عن خليط متشابك من بوليمر بولي أميد متعدد الأوكيد polyether block amide والبولي (الإثيلين جلايكول) المنتهي بأكريلات وفقا للصيغة (I) أو الصيغة (II) المفصلة أعلاه.

قد يشتمل تيار الغاز على الميثان وثاني أكسيد الكربون ومكونات أخرى من الغاز الحامض، والتي تشتمل على غازات طبيعية natural gases بكميات كبيرة من كبريتيد الهيدروجين. يكون ثاني أكسيد الكربون أكثر نفاذاً على الأقل 24 مرة من خلال غشاء فصل الغاز عن غاز الميثان.

بالإضافة إلى زيادة نفاذية ثاني أكسيد الكربون، فإن غشاء فصل الغاز له فوائد هيكلية أخرى. كأمثلة، هناك زيادة الضغط، لا تزيد نفاذية ثاني أكسيد الكربون بنفس القدر الذي يزداد به غشاء فصل الغاز الآخر، كما أن نسبة نفاذية ثاني أكسيد الكربون أقل بنسبة 50٪ تقريبًا. هذا يدل على أن غشاء فصل الغاز لهذا الكشف هو أكثر مقاومة للتلدن. بالإضافة إلى ذلك، لا ينتفخ غشاء فصل الغاز أو يتمزق بالمقارنة مع الأغشية غير متشابكة non-crosslinked membranes لها تكوين مماثل. في بعض التجسيدات، يحقق غشاء فصل الغاز انخفاضاً أكبر في الوزن بنسبة 100٪ من البوليمرات المشتركة غير المترابطة البولي (إيثر-بيتا-أميد) uncrosslinked poly(ether-b-amide) copolymers. في نماذج أخرى، يحقق غشاء فصل الغاز أكبر من 250٪، 500٪، 750٪ أو 1000٪ إنقاص الوزن من البوليمرات المشتركة غير المترابطة البولي (إيثر-بيتا-أميد).

بما أن غشاء فصل الغاز لا ينتفخ أو يتمزق، يمكن الحفاظ على تدفق مستدام sustainable flux. ضغط التغذية المستمر والضغط المتخلل permeate pressure هي واحدة من معايير التشغيل الرئيسية key operating parameters. إذا تم تغيير تركيبة الغشاء membrane composition (مثل فقدان منخفض للوزن الجزيئي للبوليمر) والهندسة (مثل تغير سمك تحت الضغط العالي) خلال العملية لأشهر أو سنوات، فإن على مصنع الغاز ضبط الضغط بشكل متكرر للحفاظ على نفاذية مستقرة (تدفق).

أمثلة

توضح الأمثلة التالية واحدة أو أكثر من الميزات الإضافية للكشف الحالي الموضح سابقًا. ينبغي أن يكون مفهوما أن هذه الأمثلة لا يقصد بها الحد من نطاق الكشف أو عناصر الحماية الملحقة بأي شكل من الأشكال.

مثال ابتكاري 1

تحضير الأغشية البولي (إيثر-بيتا-أميد) Pebax / متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات تم تجفيف Pebax 1657 في فرن تفريغ عند 60°م لمدة 24 ساعة. تم تذويب عينة من 0.8 غرام من Pebax 1657 المجفف في خليط من 20 مل (4 بالوزن٪ / حجم) إيثانول / ماء منزوع الأيونات deionized (DI) ماء (30/70 حجم/حجم). تم تقليب خليط التفاعل reaction mixture بقوة عند 85°م تحت التكثيف الراجع لمدة 6 ساعات على الأقل للحصول على محلول متجانس homogeneous solution. تم الحصول على البوليمرات Pebax من شركة Arkema بعد أن تم إذابة Pebax بالكامل، تضاف كميات مختلفة وفقاً للجدول 1 من بولي ايثيلين جليكول ثاني أكريلات (750جم/مول) تتراوح من 1٪ بالوزن (بالوزن٪) إلى 80٪ بالوزن (يفضل في نطاق 5٪ بالوزن إلى 80٪ بالوزن) بناءً على وزن Pebax 1657 في محلول Pebax وتحرك عند 60°م لمدة ساعتين إضافيتين للتأكد من اكتمال المحلول البوليمر متجانسًا. تم إضافة 2٪ بالوزن على أساس وزن بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات (انظر الجدول 1 لكميات محددة) من المنشط الضوئي 1-هيدروكسي سيكلو هكسيل فنيل كيتون بيس[2-(1-هيدروكسي سيكلو هكسيل)فنيل]ميثانون 1-hydroxycyclohexyl(phenyl)methanone bis[2-(1-hydroxycyclohexyl)phenyl]methanone على أساس بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات في المحلول وتقلب عند 60 درجة مئوية لمدة 2 ساعة.

الجدول 1: كميات متغيرة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات و المنشط الضوئي

وزن Pebax	إيثانول/ماء (30/70)	وزن بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات (وفقاً لوزن Pebax)		2 وزن٪ 1-هيدروكسي سيكلو هكسيل فنيل كيتون (وفقاً لوزن بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات)
0.8 جم	20 مل لتر	٪5	0.04 جم	0.8 مجم
0.8 جم	20 مل لتر	٪10	0.08 جم	1.6 مجم
0.8 جم	20 مل لتر	٪20	0.16 جم	3.2 مجم
0.8 جم	20 مل لتر	٪40	0.32 جم	6.4 مجم
0.8 جم	20 مل لتر	٪60	0.48 جم	9.6 مجم
0.8 جم	20 مل لتر	٪80	0.64 جم	12.8 مجم

تم استخدام الخليط المتحصل عليه لإعداد الفيلم الكثيف بعد إزالة فقاعات الغاز من خليط البوليمر المحضر. تم سكب المحلول في أطباق بيتري ذات القاع المسطح المسخن مسبقاً (50 إلى 60 °م) بولى تترا فلورو إيثيلين polytetrafluoroethylene (PTFE). تم تجفيف الفيلم الكثيفة dense film في درجة حرارة الغرفة طوال الليل لتبخر المذيبات. ثم تم إزالته من أطباق بولى تترا فلورو إيثيلين بتري لمزيد من التشابك.

تم الحصول على البلمرة الضوئية photopolymerized التي تم الحصول عليها من Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات عن طريق التعرض لضوء الأشعة فوق البنفسجية 318 نانومتر في جهاز Crosslinker UV (نموذج 13-245-221، Fisher Scientific) لمدة 30 ثانية إلى 300 ثانية. تم وضع الأغشية المتشابكة crosslinked membranes في فرن تفريغ vacuum oven لمزيد من التجفيف عند 40 درجة مئوية إلى 60 درجة مئوية لمدة 48 ساعة على الأقل. كان متوسط سمك الفيلم الكثيف 30 إلى 70 ميكرومتر.

الغشاء المقارن 1

تحضير غشاء بولي (أميد-بيتا-إثير) (Pebax)

تم تجفيف Pebax 1657 في فرن تفريغ عند 60 °م لمدة 24 ساعة. تم تذويب عينة من 0.8 غرام من Pebax 1657 المجفف في خليط من 20 مل من الماء الايثانول / منزوع الأيونات (30/70

حجم/حجم). تم تقليب خليط التفاعل بقوة عند 85° م تحت التكثيف الراجع لمدة 6 ساعات على الأقل للحصول على محلول متجانس. تم وضع محلول Pebax الذي تم الحصول عليه في درجة حرارة 50–60 درجة مئوية لإزالة فقاعات الغاز، ثم تم سكبها في أطباق (Petri) ذات القاع المسطح (50 إلى 60 درجة مئوية) من البولي تيترا فلورو إيثيلين لتحضير الفيلم الكثيف. تم تجفيف الفيلم الكثيفة في درجة حرارة الغرفة طوال الليل مع غطاء لتبخر المذيبات، ثم تم تجفيفها في فرن تفريغ عند 60 درجة مئوية لمدة 48 ساعة. بعد ذلك تم تقشير الأغشية بسهولة من أطباق بتري لاختبار التخلل.

الغشاء المقارن 2

تحضير الأغشية المخلوطة بولي (أميد-بيتا-إثير) (Pebax/ولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات) تم تجفيف Pebax 1657 في فرن تفريغ عند 60° م لمدة 24 ساعة. تم تذويب عينة من 0.8 غرام من Pebax 1657 المجفف في خليط من 20 مل من الماء الايثانول / منزوع الأيونات (30/70 حجم/حجم). تم تقليب خليط التفاعل بقوة عند 85° م تحت التكثيف الراجع لمدة 6 ساعات على الأقل للحصول على محلول متجانس.

بعد إذابة Pebax تمامًا، تراوحت كميات مختلفة من بولي ايثيلين جليكول ثاني أكريلات (وزن جزيئي 750) من 5٪ بالوزن (بالوزن٪) إلى 80٪ بالوزن (يفضل في نطاق 5٪ بالوزن إلى 80٪ بالوزن) استناداً إلى وزن Pebax 1657 تم إضافتها إلى محلول Pebax وتم تقليبها ميكانيكيًا عند 60° م لمدة ساعتين إضافيتين للتأكد من اكتمال المحلول البوليمري polymeric solution المتجانس.

تم وضع خليط Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات الذي تم الحصول عليه عند 50–60 ° م لإزالة فقاعات الغاز ثم تم سكبها في أطباق (Petri) ذات القاع المستوي (50 إلى 60°م))بولى تترا فلورو إيثيلين (مسطحة القاع لإعداد الفيلم الكثيف. تم تجفيف الفيلم الكثيفة في درجة حرارة الغرفة طوال الليل مع غطاء لتبخر المذيب البطيء، ثم تم تجفيفه في فرن تفريغ عند 60 درجة مئوية لمدة 48 ساعة. بعد ذلك تم تقشير الأغشية بسهولة من أطباق بتري لاختبار التخلل.

دراسات

تم التخليق الناجح لـ Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات من الأغشية الممزوجة blended membranes وإتمام تفاعل تشابك crosslinking reaction بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات وتم تأكيده بواسطة التحليل الطيفي لفوريه للأشعة تحت الحمراء – إنعكاسية إجمالية موهنة Fourier Transform Infrared – Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR) (انظر شكل 1أ-

1ج) .تمت دراسة ثلاثة أغشية: مثال مقارن 3 (Pebax نقي)؛ المثال المقارن 2 (PEGAX غير متشابك بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات / Pebax) بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات)، والمثال الابتكاري 1 (Pebax). أظهر جزء البولي اميد من Pebax عدة قمم مميزة حول 1099 سم $^{-1}$، 1640 سم $^{-1}$، 1731 سم $^{-1}$ و 3293 سم $^{-1}$ والتي تُعزى إلى المجموعات الوظيفية functional groups $-C-O-C-$، $H-N=O$، $O-C=O$ و $-N-H$. أظهر بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات خصائص سلوك الملدنات plasticizer في أن الملدن يقلل من قوى الجزيئات مثل الرابطة الهيدروجينية hydrogen bonding (H-bonding) .في شكل 1أ-1ب، تحولت الذروة المميزة المتعلقة بـ $O-C=O$ و $-NH$ إلى أقل حجمًا من أعداد الموجات، من 1732 سم $^{-1}$ و 3302 سم $^{-1}$ لـ Pebax 1657 إلى حوالي 1724 سم $^{-1}$ و 3300 سم $^{-1}$ لـ Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات. أشار التحول إلى أن الترابط بين الجزيئية intramolecular H-bonding H بين N-H، في أجزاء البوليمر الأميدة polymer amide segments، وذرات الأكسجين oxygen، في بولي (أكسيد إيثيلين) poly(ethylene oxide) (PEO)، تضاءلت. وبالتالي، أظهر بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات سلوك الملدنات في مصفوفة البوليمر polymer matrix الذي يؤدي إلى إضعاف H- الرابطة وانخفاض التبلور في الأغشية.

في الشكل 1ج، يتم تمييز، امتصاص الاكريليك المميز للأغشية Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات المخلوطة (1409 سم $^{-1}$، 1190 سم $^{-1}$، 810 سم $^{-1}$) مع خط منقط، والذي اختفى بعد تشابك الأشعة فوق البنفسجية في الأغشية المخلوطة Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات. وأشار الاختفاء إلى أن الروابط الثنائية double bonds في الأكريلات تفاعلت، مما أدى إلى تكوين هياكل البولي (إيثيلين غليكول) متشابكة وتشكيل المزيد من شبكات البوليمرات المتداخلة في مصفوفة غشاء البوليمر polymer membrane matrix.

تم تمييز الخواص الميكانيكية للأغشية (مثل قوة الشد والاستطالة) بجهاز Universal Instron. في الشكل 2، تم رسم منحنيات الإجهاد والانفعال، وتلخيص النتائج في الجدول 2. أظهرت أغشية Pebax /متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات زيادة كبيرة في قوة الشد (على سبيل المثال، زيادة 51 ٪ وزيادة 96 ٪) مقارنة مع Pebax أنيق و Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات المخلوطة الأغشية. شكلت Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات شبكات البوليمر المتداخلة، في حين أن الأغشية الأخرى لم يكن لديها شبكات البوليمر المتداخل. لذلك،

كانت الزيادة في قوة الشد تعزى إلى شبكات البوليمرات المتداخلة. يمكن لشبكات البوليمر المتداخلة أن تعزز مقاومة ميكانيكية غشائية للزحف والتلدن تحت تيارات التغذية الصناعية industrial feed streams في العالم الحقيقي.

الجدول 2: الخواص الميكانيكية لأغشية البوليمر الثلاثة

الأغشية	اجهاد الشد Tensile stress (ميجا باسكال)	انفعال الشد Tensile strain (٪)	معامل يونج (ميجا باسكال)
Pebax	12.70 ± 1.71	470.70 ± 16.80	89.00 ± 4.70
Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات	9.77 ± 1.20	391.54 ± 13.20	44.24 ± 3.50
Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات	19.22 + 1.50	182.42 + 12.80	61.65 + 6.40

ميزت الخواص الحرارية للأغشية بالمسح الحراري التفاضلي. الصور الحرارية، شكل 3 أ (منحنيات التدفئة) وشكل 3ب (منحنيات التبريد) من Pebax النقي والأغشية المخلوطة المحضرة في الأشكال 3أ-3ب درجة حرارة التحول الزجاجي Glass transition temperature (Tg)، درجة حرارة الانصهار melting temperature (Tm) من البوليأميد الصلب polyamide hard (PA) وقطاعات بولي اثير polyether (PE) رخو من Pebax النقي والأغشية المخلوطة الموضحة موضحة في الجدول 3. مقارنة بغشاء Pebax النقي، الذي كان له انتقال زجاجي درجة الحرارة من −51.01 درجة مئوية، أدت إضافة بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات إلى غشاء Pebax إلى تقليل درجة حرارة التحول الزجاجي إلى −53.05 درجة مئوية. دون التقيد بالنظرية، يعتقد أن الانخفاض في درجة حرارة التحول الزجاجي كان نتيجة لزيادة في تنقل السلسلة التي تسببها بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات. وبالمثل، انخفض درجة حرارة التحول الزجاجي للأغشية المخلوطة Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات إلى −53.97 درجة مئوية بعد تشابك بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات في مصفوفة Pebax. أدت إضافة بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات إلى مصفوفة Pebax أيضًا إلى تقليل درجات حرارة الذوبان لكل من الأجزاء الصلبة والناعمة من Pebax. بالإضافة إلى ذلك،

فإن دمج بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات في مصفوفة غشاء Pebax يقلل من التبلور crystallinity (Xc) لكل من الأجزاء الصلبة والناعمة. يعزى انخفاض محتوى البلورات في الأغشية المخلوطة إلى التفاعلات بين الجزيئية intermolecular interactions بين Pebax و بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات التي منعت سلاسل البوليمر من تكوين الروابط H في الأجزاء الصلبة (انظر أشكال 1 أ- 1ج).

الجدول 3: الخصائص الحرارية لأغشية البوليمر الثلاثة

الأغشية	درجة حرارة التحول الزجاجي (°م)	درجة حرارة الانصهار (°م)(PE)	درجة حرارة الانصهار (°م)(PA)	X_c(PE) (٪)	X_c(PA) (٪)
غشاء Neat Pebax	51.10-	18.79	205.48	28.16	27.50
غشاء ممزوج من Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات	53.05-	8.51	201.84	14.83	19.48
غشاء ممزوج من Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات	53.97-	14.16	202.10	20.42	19.75

كما تم توضيحه سابقًا، فإن التحول لقمم –N-H-C=O و –N-H من غشاء Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات الغشاء الممزوج إلى أعداد موجية أقل عند 1724 سم $^{-1}$ و 3300 سم $^{-1}$ في أطياف لفوريه للأشعة تحت الحمراء – إنعكاسية إجمالية موهنة (شكل 1أ و 1ب)، بالمقارنة مع غشاء Pebax نقي في 1732 سم $^{-1}$ و 3302 سم $^{-1}$ أثبتت القضاء على الترابط الهيدروجيني، وبالتالي تقليل التبلور في الغشاء المخلوط Pebax / بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات (الجدول 3). ومع ذلك، بعد تشابك الأشعة فوق البنفسجية من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات في مصفوفة Pebax، –N-H-C = O مميزة ذروة الغشاء المخلوط Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين

جليكول) ثاني أكريلات تحول مرة أخرى إلى 1732 سم -1)، مما يشير إلى الترابط الهيدروجيبي داخل الجزيئي بين الأجزاء الصلبة والناعمة في Pebax تعافى. وعلاوة على ذلك، فإن ذروة N-H المميزة تتحول إلى موجات أعلى بكثير، من 3302 سم -1 لـ Pebax إلى حوالي 3308 سم -1 لـ Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات، ويرجع ذلك إلى تكوين رابطة هيدروجينية جديدة في الأغشية المخلوطة Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات. ومن ثم، فإن بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات المتشابكة في Pebax تُظهر سلوك أقل من الملدنات، بالمقارنة مع بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات غير المترابط في مصفوفة Pebax، التي تؤدي إلى تعزيز الترابط الهيدروجيني وزيادة التبلور في أغشية Pebax/أغشية متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات.

تمت ملاحظة الأشكال السطحية من Pebax (شكل 4 أ) و Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات (شكل 4 ب) الأغشية المخلوطة بواسطة المجهر الذري. كانت البنية النانوية nanostructure الملاحظة في الغشاء المخلوط Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات أقل تنظيماً كدليل بواسطة الألياف النانوية nanofibers الأصغر بالمقارنة مع Pebax الأنيق. وأشار الانخفاض في التنظيم إلى زيادة في حركة سلسلة البوليمر polymer chain، بحيث يكون تشكيل البنية الصغرية مفصولة النانو microphase separated nanostructure أكثر وضوحا.

تم قياس الثبات الحراري للأغشية النقية Pebax و Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات و Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات مع محلل قياس الثقل الحراري وتم عرض نتائج محلل قياس الثقل الحراري في الشكل 5. كل من أغشية Pebax المعدلة، Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات و Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات تمزج الأغشية، كان له نمط انحطاط ذو خطوة واحدة عند درجة حرارة حوالي 377-392 درجة مئوية، والذي أظهر استقرار أكبر من 300 درجة مئوية، وهو ما يكفي للتطبيقات الصناعية .

الجدول 4: الثبات الحراري لأغشية البوليمر الثلاثة

الأغشية	درجة حرارة البدء (°م)	درجة الحرارة عند فقد 5٪ من الوزن (°م)	درجة الحرارة عن فقد 10٪ من الوزن (°م)	(٪) المتبقي عند 600 درجة مئوية
غشاء Neat Pebax	404.10	369.50	388.40	2.52
غشاء ممزوج من Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات	392.10	348.40	374.90	2.97
غشاء ممزوج من Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات	379.30	345.00	367.50	4.30

كان الثبات الحراري الكلي لأغشية Pebax المعدلة (أغشية Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات و Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات) أقل بقليل من غشاء Pebax النقي، كما هو موضح في الجدول 4. درجة حرارة التكسير عند درجة حرارة فقدان 5٪ و 10٪ من غشاء Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات و Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات أظهرت انخفاضًا بعد التشابك بالأشعة فوق البنفسجية. وكان الانخفاض في تدهور بداية دليل آخر على شبكات متداخلة في غشاء Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات. ازداد الوزن المتبقي عند درجة حرارة أعلى (600 درجة مئوية) مع زيادة محتوى بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات بعد تشابك الأشعة فوق البنفسجية، كنتيجة لمقدار كبير من شبكة بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات المتشابكة.

تم قياس نفاذية الغشاء والانتقائية المثالية لثاني أكسيد الكربون / الميثان ($\alpha CO_2 / CH_4$) للأغشية النقية Pebax، Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات و Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات، وتم تسجيل النتائج في الجدول 5. تم تسجيل قياسات الغاز الصافي عند 25 درجة مئوية مع ضغط تغذية 0.68 ميجاباسكال (100 رطل). إن وجود بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات في مصفوفة Pebax يعني محتوى أعلى لوحدات أكسيد إيثيلين ethylene oxide (EO)

في النظام، وبالتالي فإن الأكسجين الأثير القطبية polar ether oxygen في وحدات أكسيد إيثيلين يتفاعل بشكل إيجابي مع ثاني أكسيد الكربون.

الجدول 5: تخلل الغاز النقي لثلاثة أغشية بوليمر

الأغشية	رقم العينة	P_{CO_2} (Barrer)	P_{CH_4} (Barrer)	α_{CO_2/CH_4}
غشاء Neat Pebax	3	60.59	2.61	23.21
غشاء ممزوج من Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات	2	128.89	6.94	18.57
غشاء ممزوج من Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات	1A	82.55	3.29	25.06
	1B	146.28	5.05	28.97
	1C	75.27	3.007	25.03
	1D	122.14	5.06	24.14
	1E	109.98	4.17	26.37
	1F	93.76	3.29	28.50

أشارت النتائج الواردة في الجدول 5 إلى أن نفاذية ثاني أكسيد الكربون في مصفوفة Pebax أعلى من نفاذية غشاء Pebax تحت نفس ضغط التغذية مع إضافة بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات، إلا أن انتقائية ثاني أكسيد الكربون / الميثان لغشاء Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات انخفضت. ومع ذلك، فإن أغشية Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات تتمتع بنفاذية متفوقة لثاني أكسيد الكربون بنسبة 36٪ إلى 140٪ مقارنة مع Pebax النقي وتحسين انتقائية ثاني أكسيد الكربون / الميثان بنسبة 8٪ إلى 25٪ مقارنة بغشاء Pebax الأنيق. كان من المفترض أن الزيادة في أداء الفصل ونفاذية ثاني أكسيد الكربون وانتقائية ثاني أكسيد الكربون / الميثان ترجع إلى تغيير حركة السلسلة وسلسلة التعبئة في مصفوفة الغشاء بعد تشابك الأشعة فوق البنفسجية.

لدراسة مقاومة التكيُّف لأغشية Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات، تم تكييف الأغشية بثاني أكسيد الكربون عند ضغوط مختلفة 0.344 ميجاباسكال إلى 3.44 ميجاباسكال (من 50 إلى 500 رطل). بشكل عام، زادت نفاذية ثاني أكسيد الكربون مع زيادة ضغط التغذية، بسبب تبلد البوليمر عند ضغط أعلى؛ كان هذا الاتجاه واضحا في شكل 6. تم دراسة تغير النفاذية النسبية لثاني أكسيد الكربون (Pp/ P50 رطل) مع زيادة ضغط ثاني أكسيد الكربون المطبق عند درجة حرارة 25 درجة مئوية واستخدمت للمقارنة نسبيا بين مقاومة الغشاء البلاستيكي. في الشكل 7، أظهر غشاء

Pebax النقي نسبة 88٪ و 160٪ زيادة في نفاذية ثاني أكسيد الكربون تحت ضغط التغذية 2.06 ميجاباسكال (300 رطل) و3.44 ميجاباسكال (500 رطل) مقارنة بذلك تحت ضغط تغذية ثاني أكسيد الكربون بمقدار 0.344 ميجاباسكال (50 رطل). وتزيد هذه النفاذية الهامة لثاني أكسيد الكربون عند ارتفاع ضغط تغذية ثاني أكسيد الكربون بسبب تبلور ثاني أكسيد الكربون من كوبوليمر كتلة Pebax. ومع ذلك، لوحظ زيادة في نفاذية ثاني أكسيد الكربون بنسبة 30٪ و 84٪ فقط في غشاء Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات عند ضغط تغذية ثاني أكسيد الكربون بمقدار 2.06 ميجاباسكال (300 رطل) و3.44 ميجاباسكال (500 رطل) مقارنة بذلك أقل من 0.344 ميجاباسكال (50 رطل)، مما يدل على أن أغشية Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات أثبتت تحسنًا كبيرًا في مقاومة اللدونة ثاني أكسيد الكربون بالمقارنة مع أغشية Pebax نقية. يمكن أن يعزى هذا التحسين إلى تشكيل هياكل الشبكة المتداخلة interpenetrating network structures في مصفوفة الأغشية المخلوطة blended membrane matrix.

كانت نفاذية ثاني أكسيد الكربون ومقاومة اللدونة أكثر وضوحًا من خلال النتائج المسجلة في الجدول 6. في الجدول 6، كانت نفاذية ثاني أكسيد الكربون والانتقائية المثالية لثاني أكسيد الكربون / الميثان (αCO2 / CH4)من الغشاء المخلوط Pebax و Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات النقيين تم قياسها عند ضغوط مختلفة، وتم تسجيل النتائج.

الجدول 6: تخلل الغازات المختلطة لـ Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات و Pebax

	P_{CO_2} (Barrer)			α_{CO_2/CH_4}		
	1.37 ميجاباسكال (200 رطل)	3.44 ميجاباسكال (500 رطل)	5.51 ميجاباسكال (800 رطل)	1.37 ميجاباسكال (200 رطل)	3.44 ميجاباسكال (500 رطل)	5.51 ميجاباسكال (800 رطل)
Pebax	48.8	56.1	61.2	13.1	11.7	10.7
Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات	83.9	79.2	83.8	15.7	15.4	13.9

أوضحت النتائج الواردة في الجدول 6 أن نفاذية ثاني أكسيد الكربون لغشاء Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات ظلت ثابتة وأعلى من Pebax النظيف، الذي يملأ مع مرور

الوقت كما هو مبين في زيادة النفاذية مع زيادة الضغط. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت الأغشية المخلوطة من Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات تحسنا كبيرا في انتقائية الغاز المختلط ثاني أكسيد الكربون / الميثان بالمقارنة مع Pebax النقي.

في الاختبارات المعملية، بالإضافة إلى تدفقات الغاز الرطب في العالم الحقيقي، يتم إبعاد خيوط البوليمر polymer strands البولي (إيثيلين غليكول) ذات الوزن الجزيئي المنخفض (على سبيل المثال البوليمرات التي تقل عن 100000 وزن جزيئي) من مصفوفة البوليمر المتضخمة swelled polymer matrix مما يؤدي إلى فقدان الأغشية لوزن. في الأشكال 8أ و 8ب، تم اختبار الثبات الكيميائي للأغشية في ظروف التغذية الرطبة باختبارات الانتفاخ في الماء والهكسان. وأظهرت هذه الاختبارات أن أغشية Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات لها انخفاض أكبر في الوزن بنسبة 100٪ من الأغشية غير المترابطة، Pebax/بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات، وفي بعض الحالات انخفاض في فقدان الوزن بنسبة تصل إلى 1000٪. بما أن أغشية Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات لها شبكة متداخلة interpenetrating network، فإن خيوط البولي (إيثيلين غليكول) ذات الوزن الجزيئي المنخفض لم تكن مبعثرة من مصفوفة الغشاء. ولذلك، فإن إجراء التشابك يقلل بشكل كبير من عملية التخفيف تحت هذه الظروف. هذا يمكن أن يؤدي إلى تدفق التشغيل المستدام sustainable operating flux.

تمت دراسة أداء الفصل ثاني أكسيد الكربون / الميثان من خلال مقارنة أغشية Pebax و Pebax /بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات و Pebax/متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات النقية بغلافين من البوليمر الزجاجي وأسيتات السليولوز والبوليميد (FDI-mPD6) وغشاء مطاطي rubbery membrane واحد، متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) cross-linked poly(ethylene glycol) (XLPEG). وتظهر نتائج أداء الفصل في الشكل. 9. أظهرت النتائج أن أغشية Pebax /متشابكة من بولي (إيثيلين جليكول) ثاني أكريلات لها أداء أفضل بالمقارنة مع الأغشية الأخرى ويمكن استخدامها لفصل الغاز الحامض.

إن موضوع الكشف الحالي بالتفصيل وبالرجوع إلى تجسيدات محددة منه، يلاحظ أن التفاصيل المختلفة التي تم الكشف عنها داخله لا ينبغي أن تؤخذ ضمنًا أن هذه التفاصيل تتعلق بعناصر أساسية لمكونات مختلفة تم وصفها داخله، حتى في الحالات التي يتم فيها توضيح عنصر معين في كل من الرسومات المصاحبة للوصف الحالي. وعلاوة على ذلك، سيكون من الواضح أن التعديلات

والتغييرات ممكنة دون الخروج من نطاق الكشف الحالي، بما في ذلك، على سبيل المثال لا الحصر، النماذج المحددة في المطالبات الملحقة. وبشكل أكثر تحديدًا، على الرغم من تحديد بعض جوانب الكشف الحالي على أنها مفيدة بشكل خاص، فإنه من المتصور ألا يقتصر الكشف الحالي بالضرورة على هذه الجوانب.

ما لم يتم تحديد غير ذلك، فإن جميع المصطلحات التقنية والعلمية المستخدمة في هذا الكشف لها نفس المعنى الذي يفهمه عادة أحد المهارة العادية في الفن. المصطلحات المستخدمة في الوصف هي لوصف نماذج معينة فقط وليس المقصود منها أن تكون محدودة. وكما هو مستخدم في المواصفات وعناصر الحماية الملحقة، فإن الصيغ المفردة "a"، " an "، و "the" يقصد منها أن تتضمن صيغ الجمع أيضاً، ما لم يدل السياق بوضوح على خلاف ذلك.

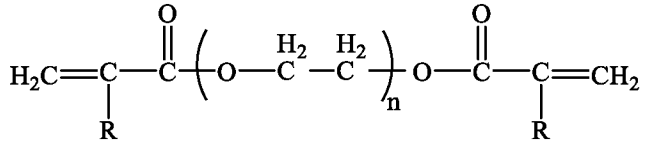
سيكون من الواضح لأولئك المهرة في المجال أنه قد يتم إجراء تعديلات وتنويعات مختلفة على التجسيدات الموضحة ضمنها دون الخروج عن روح ونطاق الموضوع المطلوب. ومن ثم، فإن المقصود أن تغطي المواصفات التعديلات والتغيرات في النماذج المختلفة الموضحة ضمن هذا التعديل، وتأتي الاختلافات ضمن نطاق عناصر الحماية الملحقة وما يعادلها.

عناصر الحماية

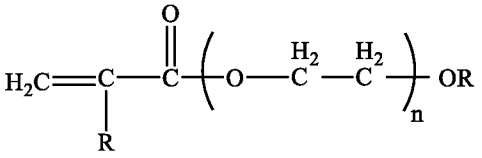
1. طريقة لفصل الغاز، تشتمل الطريقة:

تدفق تيار غاز gas stream عبر غشاء membrane، حيث يشتمل الغشاء membrane على خليط متشابك crosslinked mixture من بوليمر مشترك بولي(إيثر – بيتا – أميد) poly(ether-*b*- amide) copolymer و بولي (ايثيلين جليكول) منتهي بأكريلات acrylate-terminated poly(ethylene glycol) وفقًا للصيغة (I) أو الصيغة (II)؛

(I)



(II)



حيث في الصيغتين، يكون كل n من 2 إلى 30؛ وكل R يكون بشكل مستقل –H أو ميثيل methyl (–CH3)؛

و

فصل تيار الغاز gas stream عن طريق الغشاء membrane.

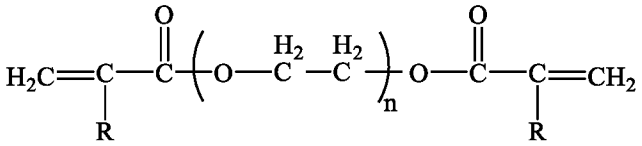
2. الطريقة وفقا لعنصر الحماية رقم 1، التي تتكون فيها بوليمر مشترك بولي (إيثر – بيتا – أميد) poly(ether-*b*-amide) copolymer من جزء ناعم من 60٪ إلى 80٪ بالوزن وجزء صلب من 40٪ إلى 20٪ بالوزن.

3. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 1، والتي تكون فيها الغازات المفصولة عبارة عن الميثان methane وثاني أكسيد الكربون carbon dioxide.

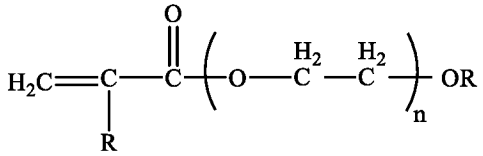
4. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 1، التي يكون فيها ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide 24 مرة أكثر نفاذية من خلال غشاء فصل الغاز gas separation membrane عن الميثان methane.

5. طريقة لصنع غشاء فصل الغاز gas separation membrane تشتمل على:

إذابة بوليمر مشترك بولي (إيثر- بيتا-أميد) poly(ether-*b*-amide) copolymer و بولي (ايثيلين جليكول) منتهي بأكريلات acrylate-terminated poly(ethylene glycol) وفقًا إلى الصيغة (I) أو الصيغة (II)، و منشط للضوء photoinitiator في مذيب لتشكيل محلول بوليمر polymer solution



(I)



(II)

صب محلول البوليمر polymer solution في قالب؛

إزالة المذيب لتشكيل فيلم film؛ و

تعريض الفيلم film لمنشط ضوئي photoactivator لتشكيل غشاء فصل الغاز gas separation membrane.

6. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 5، تشمل كذلك إزالة الفيلم film من القالب.

7. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 5، تشتمل كذلك على معالجة غشاء فصل الغاز gas separation membrane.

8. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 5، التي يشتمل فيها بوليمر مشترك بولي (إيثر -بيتا-أميد) poly(ether-*b*-amide) copolymer على جزء ناعم من 60٪ إلى 80٪ بالوزن وجزء صلب من 40٪ إلى 20٪ بالوزن.

9. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 5 التي يشتمل فيها منشط ضوئي photoinitiator على 1-هيدروكسي سيكلو هكسيل فنيل كيتون 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone أو بنزوفينون benzophenone، أو توليفات منها.

10. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 9، التي يكون فيها منشط ضوئي photoinitiator بكميات من 0.5٪ بالوزن إلى 4.0٪ بالوزن بناءً على وزن بولي (ايثيلين جليكول) منتهي بأكريلات acrylate-terminated poly(ethylene glycol).

11. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 5، التي يتكون فيها محلول البوليمر polymer solution عند درجة حرارة من 70 درجة مئوية إلى 100 درجة مئوية.

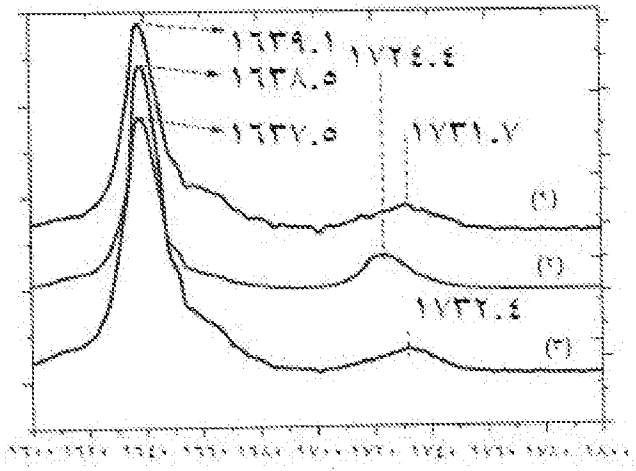
12. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 5، التي يتم فيها صب محلول البوليمر polymer solution عند درجة حرارة من 30 درجة مئوية إلى 80 درجة مئوية.

13. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 5، التي يتعرض فيها الفيلم film للأشعة فوق البنفسجية ultraviolet light عند طول موجي wavelength يتراوح من 300 نانومتر إلى 350 نانومتر في فترة تتراوح بين 30 ثانية و 300 ثانية.

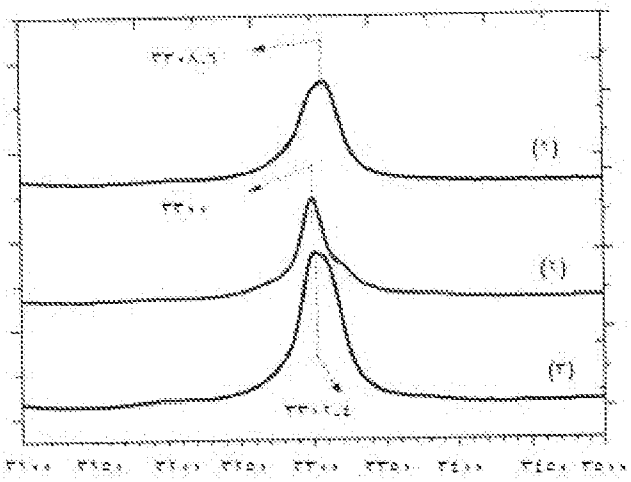
14. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 5، التي يشتمل فيها المذيب على خليط من الماء والكحول.

15. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية رقم 5، التي يتكون فيها محلول البوليمر polymer solution من 1٪ بالوزن إلى 10٪ بالوزن من بوليمر مشترك من بولي إيثر أميد كتلي polyether block amide copolymer.

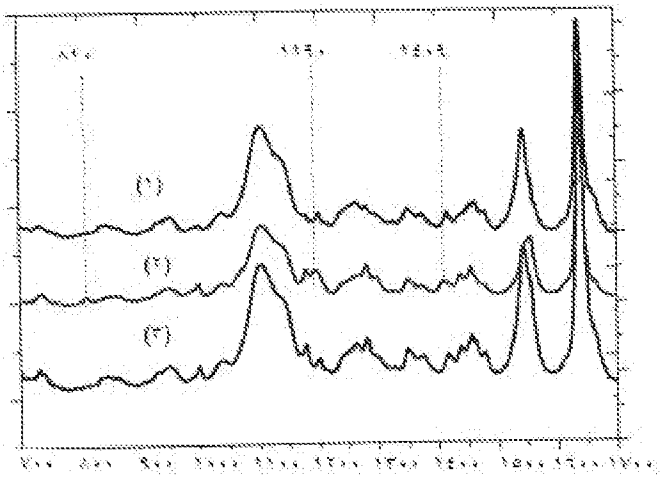
16. غشاء فصل الغاز gas separation membrane الذي يتكون فيه بوليمر مشترك بولي (إيثر – بيتا – أميد) poly(ether-*b*-amide) copolymer من جزء لين من 60٪ إلى 80٪ بالوزن وجزء صلب من 40٪ إلى 20٪ بالوزن و الذي يحقق فيه غشاء فصل الغاز gas separation membrane بين 100٪ و 1000٪ انخفاض في فقدان الوزن من البوليمرات المشتركة غير المترابطة من بولي (إيثر – بيتا – أميد) uncrosslinked poly(ether-*b*-amide) copolymers.



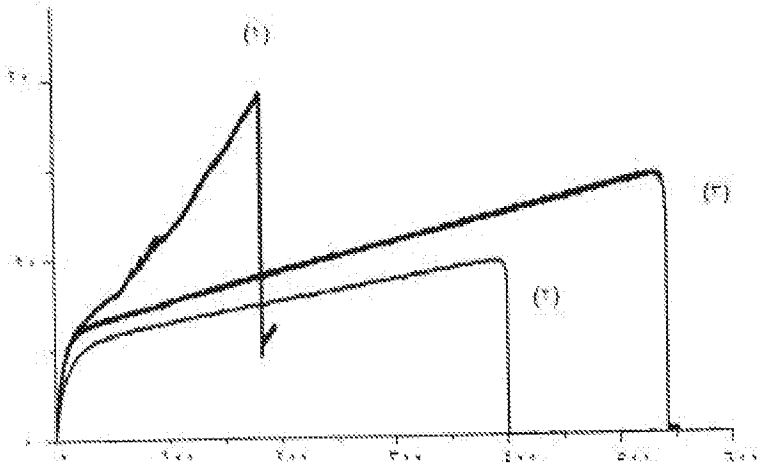
شكل ٨



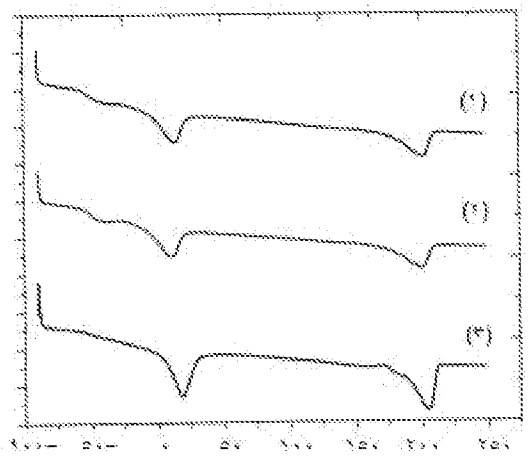
شكل ب



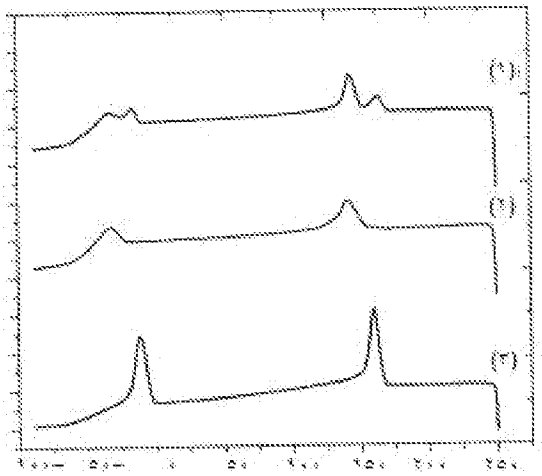
شكل ٤



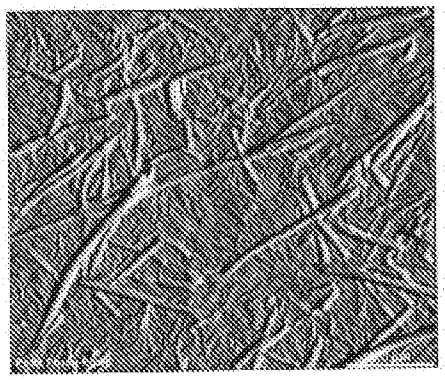
شكل ٥



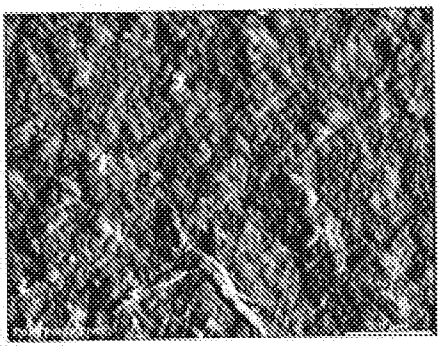
شکل ۲ا



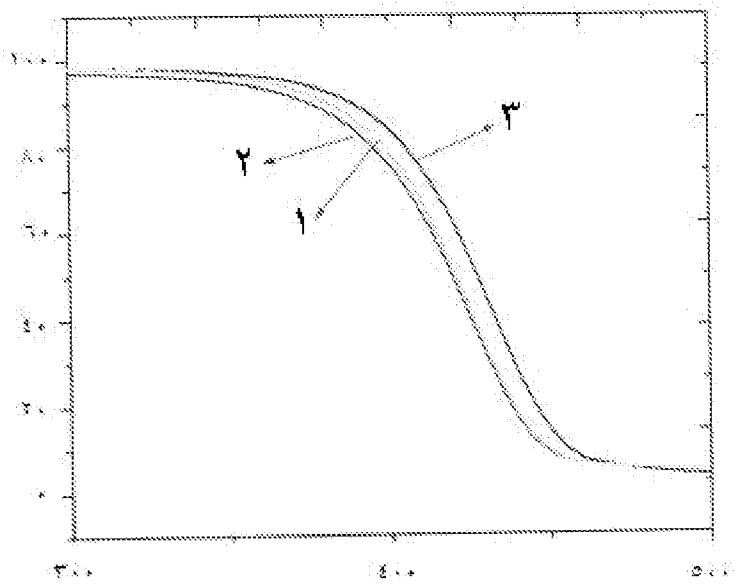
شکل ۲ب



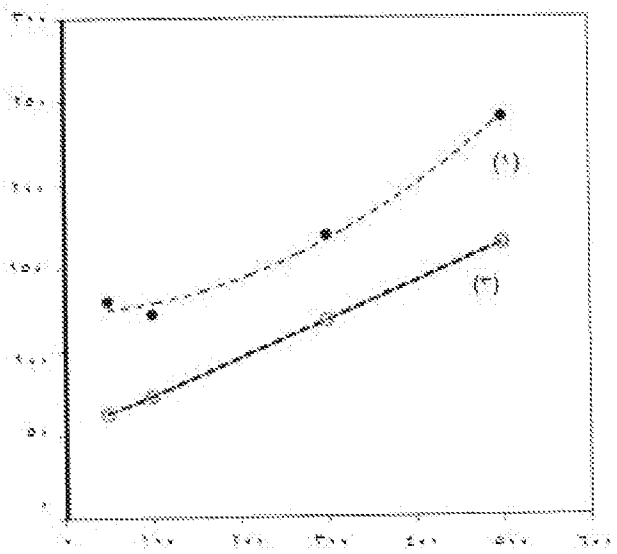
الشكل ٤أ



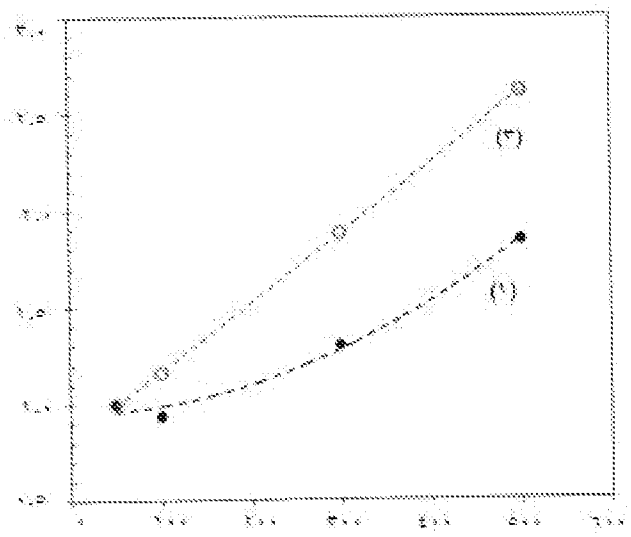
الشكل ٤ب



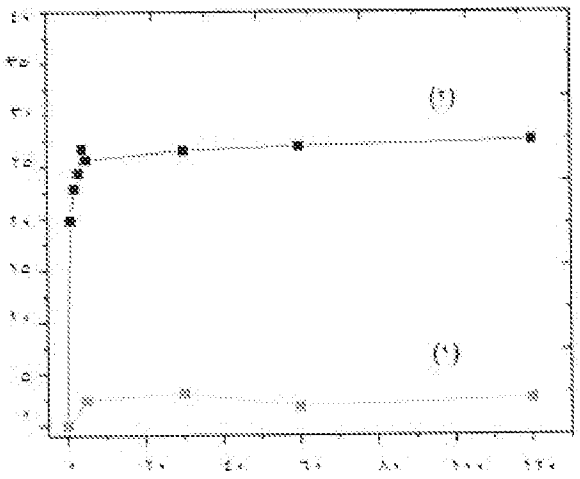
شكل ٥



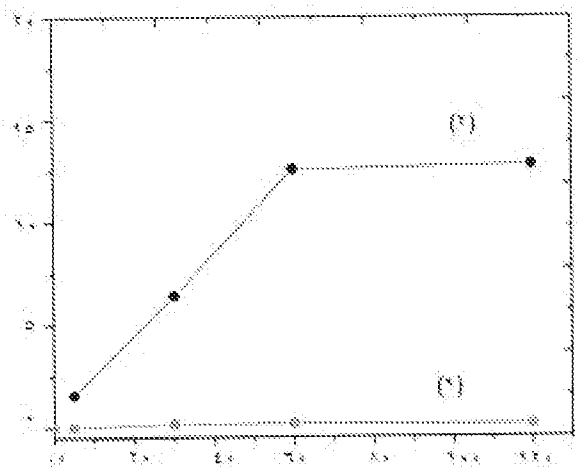
شكل ٦



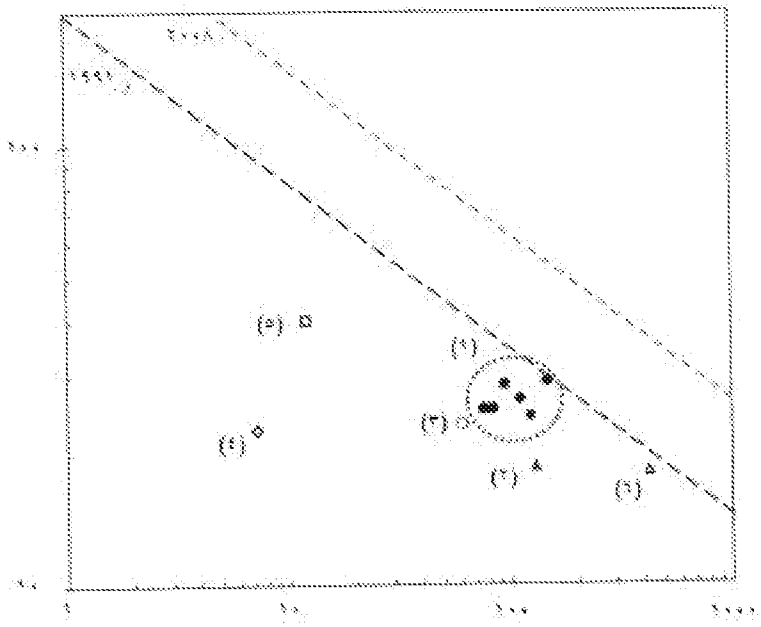
شكل ٧



شكل أ



شكل ب



الشكل ٩

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشـرط تسـديد المقابل المالي السـنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سـقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية.

صادرة عن

الهيئة السعودية للملكية الفكرية

ص ب ٦٥٣١ ، الرياض ١٣٣٢١ ، المملكة العربية السعودية

SAIP@SAIP.GOV.SA