

## Investigation of performance of Pebax/ Poly(vinyl alcohol) blend membrane for carbon dioxide separation from nitrogen

Mina Kheirtalab, Reza Abedini\*, Mohsen Ghorbani

Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology,  
Babol, Iran

### Abstract

**Research subject:** Selectivity and permeability are major properties of polymeric membranes in gas separation process. Hence, nowadays modification of membranes has been highly noticed in order to improve the aforementioned properties.

**Research approach:** In this study, in order to improve the performance of polymeric membranes, blend membranes containing Pebax®1657 and poly(vinyl alcohol) (PVA) were synthesized for CO<sub>2</sub> separation. The effect of concentration of PVA in Pebax matrix was investigated on structure, morphology, and gas separation properties of the resultant membranes. Formation of chemical bonds, crystallinity, and cross-sectional morphology were studied using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), and field emission scanning electron microscopy (FESEM), respectively.

**Main results:** DSC results indicated an increase in the crystallinity and also glass transition temperature in presence of 5 to 15 wt.% of PVA, while the membrane crystallinity decreased by increasing the PVA content up to 20 wt.%. FESEM images demonstrated a uniform cross-section without any cracks and defects for the neat Pebax membrane but by adding PVA to Pebax matrix, cracks and cave structures appeared on the cross-section of the blend membranes. The CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance of membranes was measured using a constant-volume set-up at 30°C and feed pressure of 2, 6 and 10 bar. The obtained results revealed that the CO<sub>2</sub> permeability in blend membranes improved with increase in the PVA content. The best CO<sub>2</sub> permeability with the value of 204.64 Barrer was obtained at 20 wt.% of PVA in the blend at feed pressure of 10 bar. Moreover, the highest selectivity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> for the blend membrane containing 15 wt.% of PVA was about 100.21 at 10 bar and 30°C.

### key words

Blend membrane  
Pebax®1657  
PVA  
Permeability  
Selectivity  
CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation

\*To whom correspondence should be addressed:  
abedini@nit.ac.ir

## بررسی عملکرد غشای آمیخته پیکس / پلی (وینیل الکل) در جداسازی دی‌اکسید کربن از نیتروژن

مینا خیرطلب، رضا عابدینی\*، محسن قربانی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

### چکیده

تراوایی و انتخاب پذیری دو عامل مهم در استفاده از غشاهای پلیمری در فرایندهای جداسازی گاز هستند. لذا امروزه اصلاح و بهبود غشاها برای افزایش این دو پارامتر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، به منظور بهبود عملکرد غشاهای پلیمری در جداسازی گاز  $\text{CO}_2$ ، به سنتز غشاهای آمیخته دوجزئی متشکل از Pebax<sup>®</sup>1657 و پلی (وینیل الکل) (PVA) پرداخته شد و اثر استفاده از درصدهای وزنی متفاوت PVA در شبکه پلیمر پیکس بر ساختار، مورفولوژی و خواص گاز تراوایی غشاهای حاصل مورد ارزیابی قرار گرفت. تغییر در پیوندهای شیمیایی، میزان بلورینگی و مورفولوژی سطح مقطع غشاها به ترتیب با استفاده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) بررسی شد. نتایج آزمون حرارتی حاکی از افزایش بلورینگی و دمای انتقال شیشه‌ای در ازای افزودن ۵ الی ۱۵ درصد وزنی PVA بوده است. اما با افزایش مقدار PVA به ۲۰ درصد وزنی، بلورینگی کاهش یافت. تصاویر میکروسکوپی غشای پیکس خالص سطح مقطع یکنواخت و عاری از هرگونه عیب و نقص را نشان داد اما با افزودن PVA، شیارها و ساختارهای غارگونه‌ای در سطح مقطع غشاهای آمیخته مشاهده شد. عملکرد غشاها در جداسازی  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  با استفاده از سامانه حجم ثابت در دمای  $30^\circ\text{C}$  و فشار خوراک ۲، ۶ و ۱۰ بار اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که تراوایی  $\text{CO}_2$  در غشاهای آمیخته با افزایش مقدار PVA در غشای پیکس بهبود یافت. به طوری که بهترین تراوایی  $\text{CO}_2$  برابر با  $204/64$  Barrer در فشار ۱۰ bar و توسط غشای آمیخته حاوی ۲۰ درصد وزنی PVA حاصل شد. به علاوه، غشای آمیخته حاوی ۱۵ درصد وزنی PVA بیشترین انتخاب‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  را با مقدار  $100/21$  و در فشار ۱۰ bar و دمای  $30^\circ\text{C}$  نشان داد.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای  
سال سوم، شماره ۴، نسخه ۱  
زمستان ۱۳۹۸، صفحه ۶۹-۵۵

### کلمات کلیدی

غشای آمیخته

Pebax<sup>®</sup>1657

PVA

تراوایی

انتخاب‌پذیری

جداسازی  $\text{CO}_2/\text{N}_2$

\*عهده دار مکاتبات:

abedini@nit.ac.ir

## مقدمه:

در دهه های اخیر، گاز طبیعی به عنوان سوختی مناسب برای تأمین انرژی به دلیل احتراق پاک تر در مقایسه با زغال سنگ و نفت خام توجه صنایع را جلب کرده است [۱]. گاز طبیعی متشکل از هیدروکربن های سبک و سایر اجزای ناخواسته با ترکیب درصدهای متغیر است [۲]. گاز طبیعی خام نیازمند فرآیندهای خالص سازی به منظور حذف اجزای ناخواسته و شیرین سازی یکی از مراحل اصلی فرآیند تصفیه است. هدف از شیرین سازی گاز طبیعی، جدا کردن ناخالصی هایی نظیر گازهای اسیدی  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  موجود در آن است [۳]. دی اکسید کربن از مهم ترین گازهای گلخانه ای و حذف آن از محیط در راستای رفع مضرات آن از جمله گرمایش زمین ضرورت دارد. به علاوه حذف این گاز اسیدی می تواند با بهبود ارزش گرمایی گاز طبیعی، کاهش حجم گازهای متراکم و انتقالی در طول خط لوله و نیز کاهش خوردگی خط لوله، به کاهش هزینه های انتقال و توزیع گاز طبیعی منجر شود [۲]. روش های متنوعی برای جداسازی گاز دی اکسید کربن از گاز طبیعی و به ویژه متان وجود دارد. روش هایی مانند تقطیر، جذب، جذب سطحی و تبرید از روش های متداول جداسازی هستند که برای حذف  $\text{CO}_2$  کاربرد دارند. اما استفاده از این روش ها با مشکلاتی از جمله شرایط عملیاتی سخت (دما و فشار بالا)، غیرمستقیم بودن فرآیند و نیاز به حلال، لزوم جداسازی مجدد از حلال، نیاز به جاذب و هزینه سرمایه گذاری بالا روبرو هستند. علاوه بر روش های مذکور، استفاده از فناوری غشایی به منظور جداسازی گازها در چند دهه اخیر به دلیل مزیت هایی مانند مصرف انرژی کمتر، سادگی عملیات جداسازی، مستقیم بودن فرآیند و پایین بودن هزینه سرمایه گذاری آن نسبت به سایر روش های جداسازی مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۴]. تاکنون غشاهای متعددی برای جداسازی دی اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفته که در میان آن ها اغلب غشاهای پلیمری نتایج مطلوب تری را به دست داده اند [۵]. پلیمرها براساس دمای انتقال شیشه ای (Glass transition temperature) به دو دسته شیشه ای (Glassy) و لاستیکی (Rubbery) تقسیم بندی می شوند. پلیمرهای شیشه ای  $T_g$  بالاتر از دمای کاربری داشته و دارای زنجیرهای سخت با تحرک (Mobility) محدود هستند. در حالیکه پلیمرهای لاستیکی دارای  $T_g$  پایین تر از دمای کاربری بوده و معمولاً حاوی زنجیرهای انعطاف پذیر هستند [۶]. رابطه تداخلی (Trade-off) بین تراوایی و انتخاب پذیری در اغلب غشاهای پلیمری، عملکرد آن ها را دچار محدودیت کرده و البته راهکارهایی برای غلبه بر این مشکل ارائه شده است. یکی از راهکارهای بهبود عملکرد این غشاهای

آمیزه سازی پلیمرها (Polymers blending) است که به دلیل سادگی، قابلیت تکثیر و تجاری بودن، روش مقرون به صرفه ای به شمار می رود [۷-۹]. مهم ترین ویژگی آمیزه های پلیمری برای جداسازی گاز، رفتار فازی آن هاست. رفتار فازی آمیزه های پلیمری توسط ارزیابی دمای انتقال شیشه ای، پراکندگی نور یا اشعه ایکس یا میکروسکوپی مشخص می شود. آمیزه های پلیمری به سه نوع امتزاج پذیر، امتزاج ناپذیر (یا جدایی فازی کرده) یا جزئی امتزاج پذیر تفکیک می شوند [۱۰]. آمیزه های پلیمری امتزاج پذیر در سطوح مولکولی دارای ساختاری همگن و یکپارچه هستند. این آمیزه ها در رفتار حرارتی خود معمولاً یک  $T_g$  دارند. در مقابل، در آمیزه های پلیمری امتزاج ناپذیر، دو پلیمر تشکیل یک فاز همگن با ساختاری یکنواخت نمی دهند. اما پلیمرهای جزئی امتزاج پذیر می توانند برای جداسازی گازها مناسب باشند. آمیزه های پلیمری غشاهای جداساز گاز با اهداف متنوعی نظیر شیرین سازی گاز طبیعی، خالص سازی هیدروژن و زدودن  $\text{CO}_2$  از جریان های گاز خروجی از واحدهای صنعتی کاربرد دارند. غشاهای آمیخته (blend membranes) دارای مزایای بالقوه ای هستند؛ این غشاهای می توانند آمیزه ای از خواص مناسب چند پلیمر در جداسازی گاز را ایجاد نمایند. همچنین خواص مکانیکی و حرارتی پلیمرها را بهبود داده و در نهایت عبوردهی گاز را ارتقا دهند. پلی اتیلن-ایمین/پلی (وینیل الکل) (PEIm/PVA)، پلی اتیلن گلایکول/سلولز استات (PEG/CA) و پلی بنزیمیدازول/پلی اترایمید (PBI/PEI) تعدادی از غشاهای پلیمری آمیخته مورد استفاده با عملکرد مناسب هستند [۷]. با توجه به مزایای متعدد، انواع مختلفی از این غشاهای

مورد بررسی قرار گرفتند. مشتاق و همکارانش [۱۱]، به بررسی اثر ترکیب پلیمرهای شیشه ای و لاستیکی با آمین ها برای جداسازی مخلوط های  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  پرداختند. غشاهای آمیخته پلی سولفون (PSU) (شیشه ای) و پلی (وینیل استات) (PVAc) (لاستیکی) با سه گروه آمینی متفاوت به روش تبخیر حلال ساخته شدند. عملکرد نظری جداسازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  با داده های تجربی برای غشاهای آمیخته حاوی ۹۰ درصد وزنی PSU/PVAc با ترکیب درصد وزنی ۸۰/۲۰ و ۱۰ درصد وزنی از یکی از انواع دی اتانول آمین (DEA)، مونواتانول آمین (MEA) یا متیل دی-اتانول آمین (MDEA) در فشار ۲ تا ۱۰ bar مقایسه شدند. نتایج تجربی نشان داد غشاهای حاصل از ترکیب PVAc با DEA بر پایه PSU در جداسازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  مؤثرتر هستند. به طوری که انتخاب پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  برای غشای آمیخته PSU/PVAc در حضور DEA نسبت به غشای PSU/PVAc بالاتر بود. دنگ و همکارانش [۱۲] با ریخته گری محلول پلی (وینیل الکل)/پلی وینیل آمین (PVAm/PVA)

PVA را فراهم می کند. همچنین تعامل مناسب میان گروه های هیدروکسیل این پلیمر و گروه های کربونیل در ساختار پیکس، سبب افزایش بلورینگی پیکس شده و در نتیجه انتشار مولکول های گازی بزرگ مانند  $N_2$  را با اختلال مواجه می کند. هدف از این پژوهش، بهبود عملکرد غشای پلیمری پیکس از طریق ترکیب آن با پلیمر PVA برای جداسازی  $CO_2$  و افزایش تراوایی این گاز است. PVA به عنوان پلیمری شیشه ای با ساختار بلوری و منظم به افزایش استحکام مکانیکی غشا می انجامد. به منظور بررسی ساختار غشاهای ساخته شده آزمون SEM، برای تعیین دمای انتقال شیشه ای، دمای ذوب و درصد بلورینگی آزمون DSC و به منظور بررسی پیوندها و گروه های عاملی در ساختار شیمیایی غشاها آزمون FTIR مورد استفاده قرار گرفت.

### تجربی

#### مواد

پلیمر Pebax®1657 به عنوان پلیمر پایه غشا و پلی(وینیل الکل) (PVA- 60000) به عنوان پلیمر اصلاح کننده به ترتیب از شرکت های Arkema فرانسه و Merck آلمان خریداری شدند. اتانول نیز با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت Merck و آب یون زدوده تهیه و به عنوان حلال پلیمر استفاده شد.

#### ساخت غشا

برای ساخت غشای پیکس خالص از محلول ۵ درصد وزنی آن، ابتدا مخلوط حلالی آب/اتانول با ترکیب درصد وزنی ۷۰/۳۰ تهیه شد. مخلوط حلالی در ظرف شیشه ای دردار روی همزن مغناطیسی در دمای ۷۵ تا ۸۰°C قرار داده شد. سپس نیمی از مقادیر مشخص توزین شده گرانول پیکس به مخلوط حلالی آب و اتانول اضافه شد. در گام بعدی باقی مانده پلیمر به محلول اضافه شد و پس از اختلاط به مدت ۶ ساعت و انحلال پلیمر، محلولی رقیق، نیمه شفاف و یکنواخت حاصل شد. سپس محلول به مدت تقریبی ۱ ساعت استراحت داده شد تا از خروج حباب تشکیل شده حین فرآیند هم زدن اطمینان حاصل شود [۱۷]. در ساخت غشای آمیخته Pebax/PVA، پس از تهیه محلول پیکس، مقادیر مشخصی از محلول PVA به منظور ساخت غشاهای حاوی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی PVA به محلول پیکس اولیه اضافه گردید. این آمیزه برای تشکیل محلولی یکنواخت و مناسب ساخت غشا، به مدت ۲ ساعت تحت اختلاط قرار داده و متعاقباً به طور مشابه با فرآیند فوق حباب زدایی شد. جدول شماره ۱ فرمول بندی محلول های تهیه شده برای ریخته گری و ساخت غشاهای مورد نظر را نشان می دهد. محلول های پلیمری خالص و آمیخته جداگانه در پتری دیش پلاستیکی با قطر ۸ سانتیمتر ریخته شدند. برای تبخیر

( بر لایه نگهدارنده پلی سولفون (PSU) غشای آمیخته تهیه کردند. گروه های آمینو در PVAm انتقال  $CO_2$  را در غشا تسهیل کرد و PVA ساختار مکانیکی غشا را بهبود بخشید. تشکیل لایه فوق نازک با ضخامت کمتر از ۰/۳ میکرومتر از PVAm/PVA بر لایه نگهدارنده PSU، انتخاب پذیری  $CO_2/N_2$  را از ۹۴ به ۱۷۴ و تراوایی  $CO_2$  را از ۰/۱۳ barrer به ۰/۵۸ barrer افزایش داد.

پلیمر پیکس (Pebax) از یک بخش پلی آمیدی (PA) و یک بخش پلی اتری (PEO) آریخت (Amorphous) تشکیل شده است. بخش پلی آمیدی پیکس که از یک پلی آمید آلیفاتیک مثل نایلون ۶ یا ۱۲ تشکیل می شود، با ساختار شکننده و سخت در مقابل انتقال گاز از خود مقاومت نشان داده و همچنین بخشی از پایداری مکانیکی پلیمر را تأمین می کند. بخش پلی اتری پیکس از یک پلی اتر آریخت مانند پلی (اتیلن اکسید) یا پلی (تترامتلین اکسید) تشکیل و سبب ماهیت لاستیکی پیکس با  $T_g$  پایین (۵۲°C-) می شود. این بخش به دلیل تمایل بالا برای جذب مولکول دی اکسید کربن، بیشتر وظیفه انتقال گاز و انتخاب پذیری را بر عهده دارد. بنابراین با ایجاد تغییر در ترکیب درصد بخش های مختلف پلیمر پیکس خواص گاز تراوایی و مکانیکی آن تغییر خواهد کرد [۱۳ و ۱۴]. غشاهای جداساز گاز  $CO_2/N_2$  به طرز چشمگیری طی دو دهه گذشته توسعه یافتند [۱۵]. سنایی پور و همکارانش [۱۶] غشای آمیخته پیکس- سلولز استات را به روش ریخته گری برای جداسازی  $N_2/CO_2$  تهیه کردند و سپس عملکرد غشا را در دمای ۲۵°C و فشار ۲ تا ۱۰ bar مورد بررسی قرار دادند. آنالیزها نشان داد که غشاهای آمیخته دارای حفره های بیشتری نسبت به غشای سلولز استات خالص بوده که می تواند تراوایی را بهبود بخشد. همچنین غشاهای آمیخته با مقدار بیشتر پیکس عملکرد بهتری در جداسازی نشان دادند. چنانچه در غشای آمیخته با ۸ درصد وزنی پیکس، تراوایی  $CO_2$  و انتخاب پذیری  $CO_2/N_2$  نسبت به غشای CA خالص به ترتیب ۲۵ و ۵۹ درصد افزایش یافت.

پلی(وینیل الکل) (PVA) پودر سفید رنگ بی بو، غیر سمی و انحلال پذیر در آب است که از پلیمریزاسیون مونومر وینیل استات تولید می شود. از ویژگی های مثبت این پلیمر می توان به مقاومت شیمیایی بالا، استحکام مکانیکی خوب و خنثی بودن از لحاظ شیمیایی اشاره کرد [۲]. وجود گروه های هیدروکسیل در ساختار PVA و تعامل مناسب اسید و باز لوئیس بین اکسیژن الکترون دهنده گروه های هیدروکسیل PVA و اتم کربن گاز  $CO_2$ ، که به دلیل وجود بار مثبت چهار قطبی لحظه ای و خصلت قطبش پذیری، الکترون گیرنده مناسبی است، با افزایش انحلال پذیری گاز، پتانسیل لازم برای کمک به انتقال بهتر  $CO_2$  از غشاهای Pebax/

جدول ۱. ترکیب درصد هر یک از غشاهای ساخته شده  
Table 1. The composition of each synthesized membranes

Membrane	Polymer (5 wt.%)		Solvent (95 wt.%)
	PVA	Pebax	
Pure Pebax	0	100	95
Pebax/%5 PVA	5	95	
Pebax/%10 PVA	10	90	
Pebax/%15 PVA	15	85	
Pebax/%20 PVA	20	80	

ضخامت غشا (cm) ، A سطح غشا (cm<sup>2</sup>) ، T دما (K) ، P<sub>0</sub> فشار مطلق گاز ورودی (psia) و dp/dt تغییرات فشار بر حسب زمان (bar/s) است [۱۸ و ۱۹]. انتخاب پذیری ایده-آل گازها با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

که P<sub>A</sub> و P<sub>B</sub> به ترتیب تراوایی گازهای A و B است [۲۰].

### نتایج و بحث

#### طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

ساختار شیمیایی Pebax®1657 خالص، PVA خالص و غشاهای آمیخته Pebax/PVA (۵wt%) ، Pebax/ (۱۵wt%) ، PVA با استفاده از FTIR در محدوده عدد موجی cm<sup>-1</sup> ۴۰۰-۴۰۰۰ مورد بررسی قرار گرفت، شکل ۱. در طیف غشای پیکس خالص، قله‌های ۸۴۲ و ۱۱۱۱ cm<sup>-1</sup> مربوط به کشش متقارن پیوند C-O-C در گروه عاملی اتری در بخش PEO در پلیمر پیکس است. قله‌های ۱۷۳۲ و ۲۸۹۸ cm<sup>-1</sup> به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی کربونیل C=O و گروه CH<sub>۲</sub>- هستند. همچنین قله‌های ۱۶۴۵ و ۳۳۰۰-۳۵۰۰ cm<sup>-1</sup> به ترتیب به تحرک گروه‌های H-N-C=O و N-H در بخش PA در پلیمر پیکس نسبت داده شدند [۲۱]. در طیف FTIR غشای PVA خالص، قله ۳۲۶۷ cm<sup>-1</sup> نشان‌دهنده گروه هیدروکسیل (-OH) و قله ۲۹۱۲ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاشات متقارن C-H است. قله ارتعاشی مشاهده شده در محدوده ۱۴۱۹ cm<sup>-1</sup> به خمش CH<sub>۲</sub> منتسب شد. قله ۱۰۸۷ cm<sup>-1</sup> مربوط به خمش OH- و کشش C-O است [۲۲]. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود در طیف FTIR غشاهای آمیخته Pebax/PVA حاوی ۵ و ۱۵ درصد وزنی PVA به دلیل برهم‌کنش بین Pebax®1657 و PVA موقعیت مکانی قله‌ها تا اندکی تغییر یافت. سازوکار اثرات بین‌مولکولی در غشای آمیخته Pebax/PVA در شکل ۲ نشان داده شده است، همانطور که مشاهده می‌شود در اثر تعامل مناسب میان اتم‌های هیدروژن PVA با اتم‌های کربن و نیتروژن موجود در پیکس دو پیوند H-N- هیدروژنی قوی شکل می‌گیرد. موقعیت پیوند

حلال و خشکانش، محلول ریخته‌گری شده به مدت یک روز در دمای اتاق و سپس نصف روز در آن قرار داده و با تخییر حلال، غشا برای استفاده در آزمون‌ها آماده شد.

#### شناسایی ساختار غشاها

به منظور ارزیابی پیوندها و برهم‌کنش‌های متقابل ایجاد شده در غشای Pebax/PVA از طیف‌سنجی مادون قرمز با دستگاه PerkinElmer مدل Frontier ساخت آمریکا و در محدوده عدد موجی cm<sup>-1</sup> ۴۰۰-۴۰۰۰ و در حالت عبوری استفاده شد. برای بررسی خواص حرارتی نظیر تعیین دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب، دمای بلورینگی و همچنین درصد بلورینگی از آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی با دستگاه DSC مدل F200 ساخت Netzsch آلمان و گرمایش در حضور گاز نیتروژن از ۱۰۰ °C تا ۲۵۰ °C با نرخ ۱۰ °C/min استفاده شد. به منظور بررسی ساختار غشاهای ساخته‌شده عکس‌برداری به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Sigma VP، ساخت شرکت Zeiss آلمان مجهز به آشکارساز EDS و نگاشت شرکت Oxford Instrument انگلستان انجام شد. برای تهیه نمونه‌های میکروسکوپی، غشاها درون نیتروژن مایع به‌طور کامل منجمد و با کمترین تنش شکسته شدند. به منظور بررسی عملکرد گاز‌تراوایی غشاهای ساخته‌شده از سامانه گاز‌تراوایی با قابلیت اندازه‌گیری تراوایی گازهای خالص CO<sub>۲</sub> و N<sub>۲</sub> از میان غشای ساخته‌شده در حجم و دمای ثابت و فشارهای مختلف گاز ورودی به سلول غشا استفاده شد. سلول غشا با استفاده از فولاد زنگ‌نزن ساخته شده و یک حلقه برای جلوگیری از نشتی گاز به کار برده شد. تراوایی و انتخاب‌پذیری گازها از طریق غشاهای ساخته‌شده، در دمای ۳۰ °C و فشار ورودی ۲، ۶ و ۱۰ bar با سه تکرار اندازه‌گیری و محاسبه شد. تراوایی گاز با معادله زیر محاسبه و در واحد barrer گزارش شد:

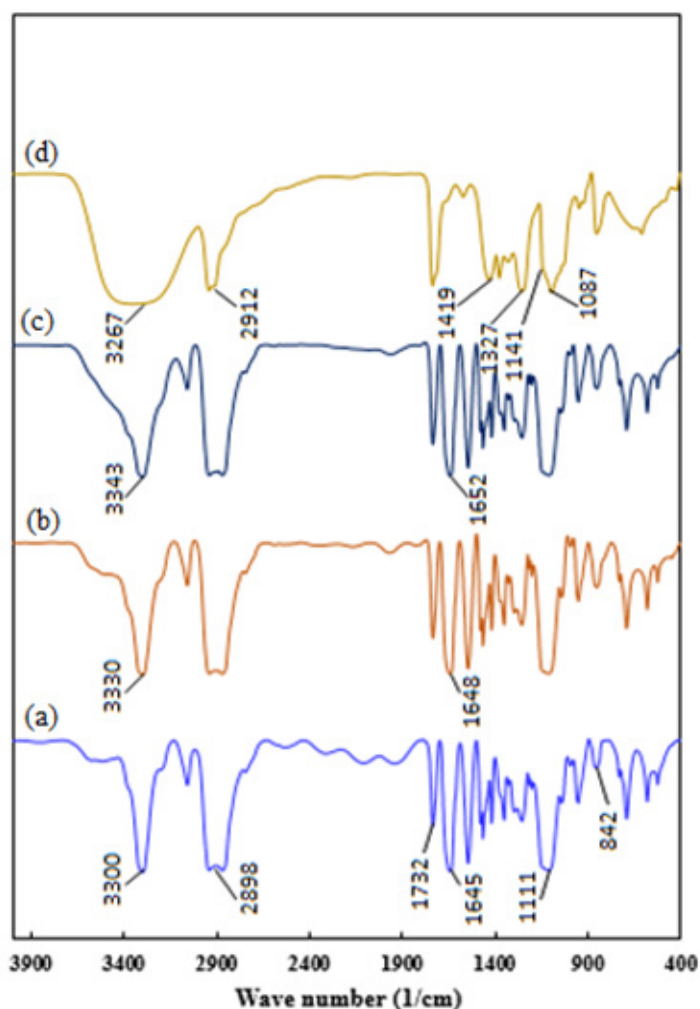
$$P(\text{Barrer}) = \frac{213.15 \times 10^{10} LV}{760 \times 76} \frac{dP}{\left( AT \frac{P_0}{14.7} \right) dt} \quad (1)$$

در این رابطه، V حجم مخزن پس از سلول (cm<sup>3</sup>) ، L



تشکیل دهنده استفاده شد. در شکل ۳ نمودار DSC برای غشاهای پیکس خالص و آمیخته با ۵، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی PVA نشان داده شده است. در نمودار DSC غشای پیکس خالص، دو قله مشخص در دماهای ۱۷/۲ و ۲۰۶/۴ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که به ترتیب بیان‌کننده دمای ذوب فازهای PA و PEO در ساختار پلیمر پیکس هستند. علاوه بر این، دمای ۵۳/۱- درجه سانتی‌گراد نشان‌دهنده دمای انتقال شیشه‌ای پیکس و مشابه با گزارش‌های سایر محققین است [۲۴،۲۳،۱۸]. نتایج حاصل از آزمون DSC

C=O از عدد موجی  $1645\text{ cm}^{-1}$  در غشای پیکس خالص به  $1648\text{ cm}^{-1}$  در غشای آمیخته حاوی ۵ درصد وزنی PVA و به  $1652\text{ cm}^{-1}$  در غشای آمیخته حاوی ۱۵ درصد وزنی PVA منتقل شد. به علاوه، ارتعاش کششی پیوند هیدروژنی N-H (آمین نوع اول) از  $3300\text{ cm}^{-1}$  در غشای پیکس خالص به عدد موجی بالاتر  $3330\text{ cm}^{-1}$  در غشای آمیخته حاوی ۵ درصد وزنی PVA و  $3343\text{ cm}^{-1}$  در غشای آمیخته حاوی ۱۵ درصد وزنی PVA تغییر مکان داد [۲۲]. همراه با این تغییر، شدت قله ذکر شده به طور چشمگیری کاهش یافت که افزایش تبلور به



شکل ۱. نمودارهای FTIR غشاهای (a) Pebax)، (b) Pebax/PVA)، (c) Pebax/PVA ۱۵/۸۵، (d) PVA و PVA حاوی ۵ درصد وزنی Pebax/PVA، (e) PVA حاوی ۱۵ درصد وزنی

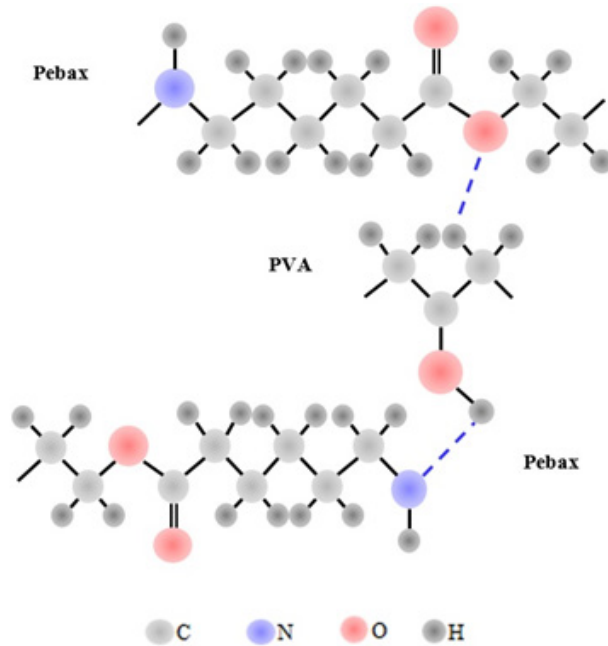
Figure 1. FTIR spectra of (a) Pebax 1657, (b) Pebax/PVA 5/95, (c) Pebax/PVA 15/85, and (d) PVA membranes

و دمای انتقال شیشه‌ای نشان‌دهنده اختلاط مناسب دو پلیمر از نوع شیشه‌ای (PVA) و لاستیکی (Pebax) است. مطابق شکل ۳، در غشاهای آمیخته حاوی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی PVA دو قله مشهود در نمودار DSC غشای پیکس خالص بدون تغییر محسوس مشاهده شد که بیانگر وجود کماکان دو  $T_m$  در این غشاهای آمیخته حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵

دلیل افزودن PVA را تأیید کرد. این مطلب در مبحث DSC کاملاً توصیف خواهد شد.

#### گرماسنجی پویشی تفاضلی

برای درک رفتار حرارتی غشاهای آمیخته گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و اندازه‌گیری تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ )، دمای ذوب (Melting temperature) ( $T_m$ ) و درصد بلورینگی با تغییر ترکیب درصد اجزاء

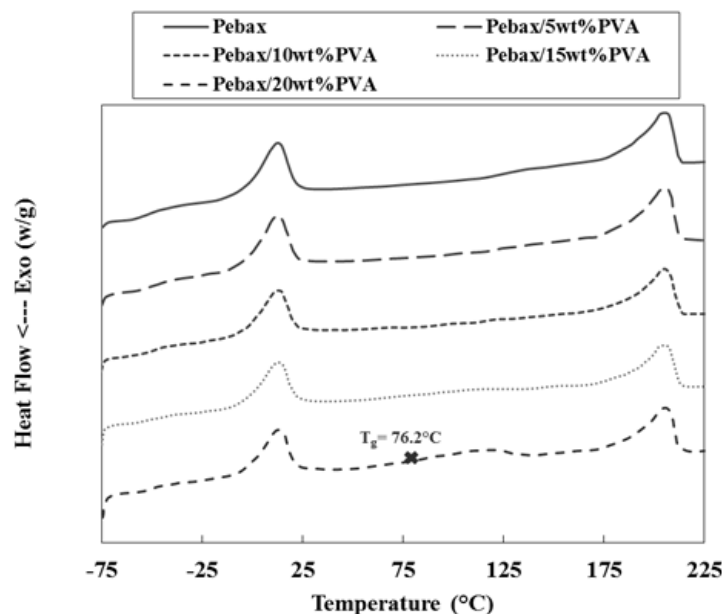


شکل ۲. طرحواره برهمکنش های بین مولکولی در غشای آمیخته حاوی پیکس و PVA

Figure 2. Schematic representation of intermolecular interactions in blend membrane consisting Pebax and PVA

مشاهده شد. بنابراین افزایش درصد وزنی PVA به ۲۰ درصد وزنی در پیکس و ظهور دو دمای  $T_g$  بیانگر عدم امتزاج پذیری مناسب این دو پلیمر و ایجاد دو فاز غنی از پیکس و غنی از PVA در غشا است. در این حالت می توان گفت که افزودن PVA سبب بهبود عملکرد غشای پیکس نمی شود و نتایج بدست آمده از آزمون گاز ترویایی اثبات کاملی بر این گفته است. درصد بلورینگی غشاها به عنوان پارامتری مهم با استفاده از معادله ۳ محاسبه شده است.

درصد وزنی PVA نسبت به غشای پیکس خالص تغییر چندانی نکرد و کاهش تقریبی ۲ تا ۳ درجه سانتی گراد را نشان داد. این تغییرات نامحسوس بیانگر امتزاج پذیری مطلوب و مناسب پیکس با ۵ و ۱۵ درصد وزنی PVA بود. این افزایش نامحسوس  $T_g$  را نیز می توان به افزوده شدن پلیمر شیشه ای به زمینه پلیمری پیکس مرتبط دانست. اما در نمودار DSC غشای آمیخته حاوی ۲۰ درصد وزنی PVA دو  $T_g$  یکی در دمای  $-۵۳/۳$  درجه سانتی گراد، نزدیک به  $T_g$  غشای پیکس، و دیگری در دمای  $۷۶/۲$  درجه سانتی گراد نزدیک به  $T_g$  غشای PVA،



شکل ۳. نمودار DSC مربوط به غشاها و آمیخته

Figure 3. DSC curves of the neat and blend membranes

شود. اثرات برهم‌کنش بین مولکولی پیکس و PVA مشهود در طیف‌های FTIR موجب عدم یکپارچگی در ساختار غشا شده و ایجاد شیار و ساختارهای غارگونه‌ای را به همراه دارد که به طور معمول با آمیزه‌سازی غشاهای پلیمری مشاهده می‌شود. این ساختارهای ناهمگون در غشای حاوی ۲۰ درصد وزنی PVA به بیشینه مقدار خود رسیده و این غشا تا حدی ساختار نامتوازن تری نسبت به غشاهای آمیخته دیگر دارد. نتایج DSC نیز نشان دهنده امتزاج‌پذیری نسبتاً مناسب پیکس تا ۱۵ درصد وزنی PVA بود و با افزایش مقدار PVA به ۲۰ درصد وزنی با تشکیل دو دمای  $T_g$  عدم امتزاج‌پذیری مناسب این دو پلیمر تأیید شد. این عدم امتزاج‌پذیری در ساختار غشای نهایی نیز با تشدید ساختارهای شیاری ظاهر شده است.

شکل ۵ تصاویر سطح مقطع غشاها را با بزرگنمایی ۵۰ هزار برابر نشان می‌دهد که بیانگر مورفولوژی سطح مقطع متأثر از ترکیب درصد اجزاء است. در ساختار غشای حاوی ۲۰ درصد وزنی PVA ناهمگونی مشخصی به چشم می‌خورد. این تغییر ساختار را می‌توان به عدم امتزاج‌پذیری مناسب آمیزه پیکس با ۲۰ درصد وزنی PVA مربوط دانست. به عبارت دیگر به نظر

$$X_{Crystallinity} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (۳)$$

در این رابطه  $\Delta H_m$  مقدار برمی‌مورد بصر برای سوب بلورهاست که از تقسیم مساحت سطح زیر قله‌های ذوب بر وزن هر کدام از فازهای پلیمر پیکس (۶۰ درصد PEO و ۴۰ درصد PA) قابل محاسبه است. همچنین  $\Delta H_m^0$  گرمای ذوب پلیمر در حالت بلورینگی ۱۰۰٪ و بر اساس مطالعات پیشین برای PEO و PA به ترتیب برابر با J/g ۱۶۶/۴ و J/g ۲۳۰ است. درصد بلورینگی کل، از رابطه ۴ قابل محاسبه است [۲۵]. نتایج آزمون‌های DSC بر غشاهای مذکور در جدول ۲ ارائه شده است.

$$X_{total,crystallinity} = 0.6 \times X_{PEO,crystallinity} + 0.4 \times X_{PA,crystallinity} \quad (۴)$$

که آمیخته‌سازی PVA با Pebax، سبب افزایش بلورینگی و به تبع آن افزایش پایداری حرارتی می‌شود. به طوری که در غشاهای آمیخته، بلورینگی حدود ۵۵٪ نسبت به غشای پیکس خالص افزایش یافت؛ که می‌تواند ناشی از برهم‌کنش مناسب میان اتم‌های هیدروژن PVA با اتم‌های کربن و نیتروژن موجود در پیکس باشد که با تشکیل دو پیوند هیدروژنی قوی تحرک زنجیرهای

جدول ۲. خواص حرارتی و درصد بلورینگی غشاهای خالص و آمیخته

Table 2. Thermal properties and degree of crystallinity for neat and blend membranes

Membrane	$T_g$ (°C)	$T_{m,PEO}$ (°C)	$T_{m,PA}$ (°C)	$X_{c,PEO}$ (%)	$X_{c,PA}$ (%)	$X_{c,total}$ (%)
Pebax	-53.1	17.2	206.4	16.40	32.88	22.99
Pebax/PVA (5wt.%)	-54.8	18.1	206.5	17.07	33.26	23.54
Pebax/PVA (10wt.%)	-55.6	18.3	206.6	17.22	33.64	23.79
Pebax/PVA (15wt.%)	-56.4	17.8	205.8	17.31	33.99	23.98
Pebax/PVA (20wt.%)	-53.3	17.5	206.7	17.13	33.30	23.60

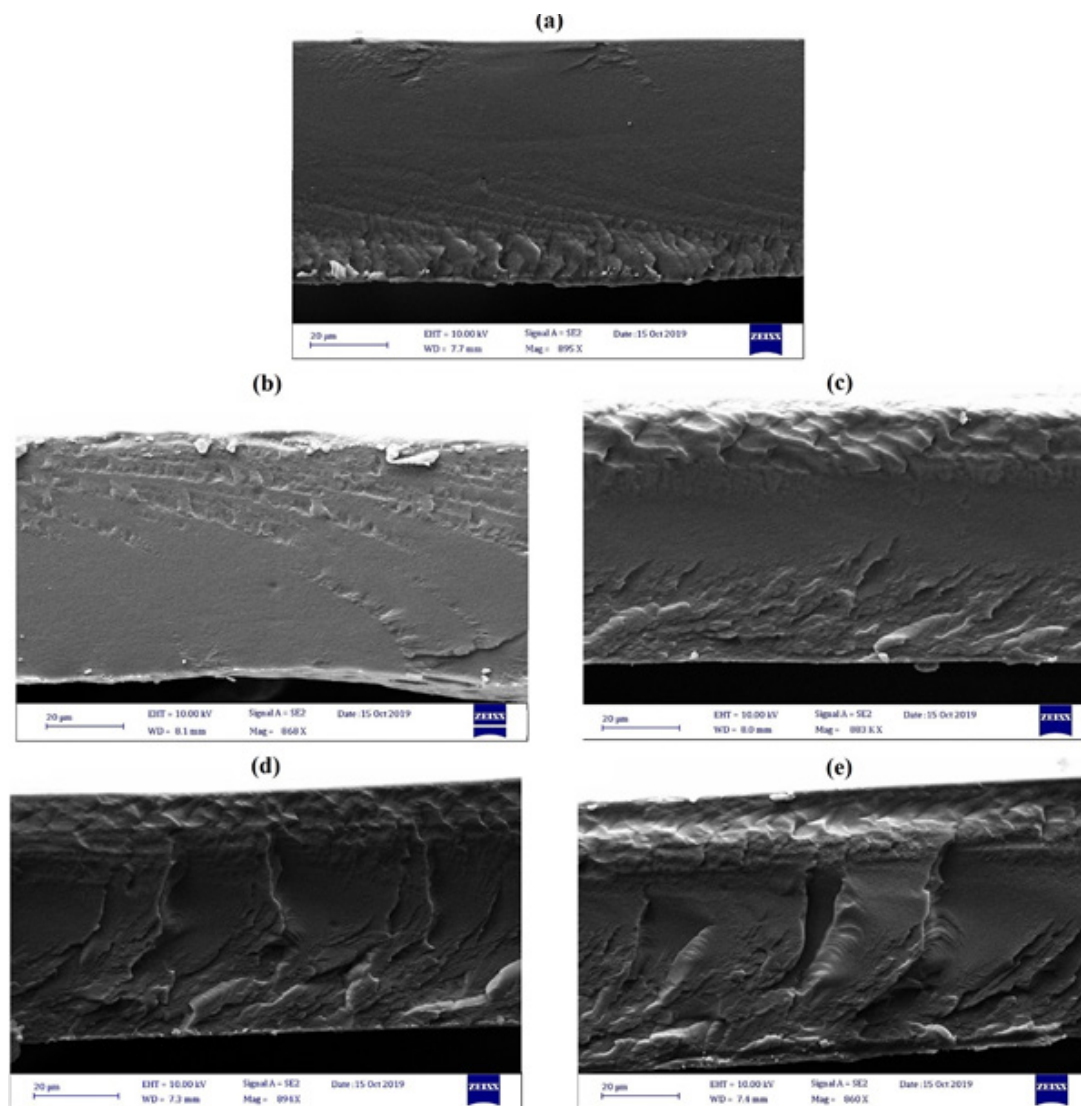
پیکس را مختل نماید. میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) رفتار گاز تراوایی غشاهای پلیمری وابسته به ساختار و مورفولوژی آن‌ها بوده و هر گونه نقص در ساختار غشا می‌تواند موجب اختلال در عملکرد گاز تراوایی غشاها شود. در نتیجه عکس‌برداری FESEM به منظور مطالعه دقیق مورفولوژی غشاها مورد استفاده قرار گرفت.

#### عملکرد گاز تراوایی غشاهای آمیخته

به منظور بررسی مقدار PVA در غشای آمیخته و فشار خوراک بر تراوایی گازهای  $CO_2$  و  $N_2$  و همچنین انتخاب پذیری  $CO_2/N_2$ ، آزمون گاز تراوایی غشاهای آمیخته ساخته‌شده به وسیله سامانه حجم‌ثابت در دمای ۳۰°C انجام شد. با توجه به مدل انحلال- نفوذ، تراوایی هر کدام از گازهای مورد آزمایش متأثر از نفوذ و انحلال‌پذیری آن‌ها در غشا است. مشخصات گازهای مورد آزمایش در جدول ۳ گزارش شده است. نفوذ و انحلال‌پذیری دو عامل اصلی اثرگذار بر انتقال گازها در غشاهای پلیمری هستند. اندازه مولکولی و میعان‌پذیری (Condensability) گازها دو پارامتر اساسی

پیکس را مختل نماید. میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) رفتار گاز تراوایی غشاهای پلیمری وابسته به ساختار و مورفولوژی آن‌ها بوده و هر گونه نقص در ساختار غشا می‌تواند موجب اختلال در عملکرد گاز تراوایی غشاها شود. در نتیجه عکس‌برداری FESEM به منظور مطالعه دقیق مورفولوژی غشاها مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۴ تصاویر FESEM غشای پیکس خالص و آمیخته با درصد‌های مختلف PVA را نشان می‌دهد. غشای پیکس خالص از سطح مقطعی یکنواخت و تقریباً عاری از هر نقصی برخوردار است که مؤید روش مناسب تهیه این غشای پلیمری خالص است. با توجه به تصاویر FESEM می‌توان دریافت که با افزودن PVA به پیکس، مورفولوژی سطح مقطع غشا دچار تغییر و با افزایش درصد وزنی PVA بر شدت این تغییرات نیز افزوده می





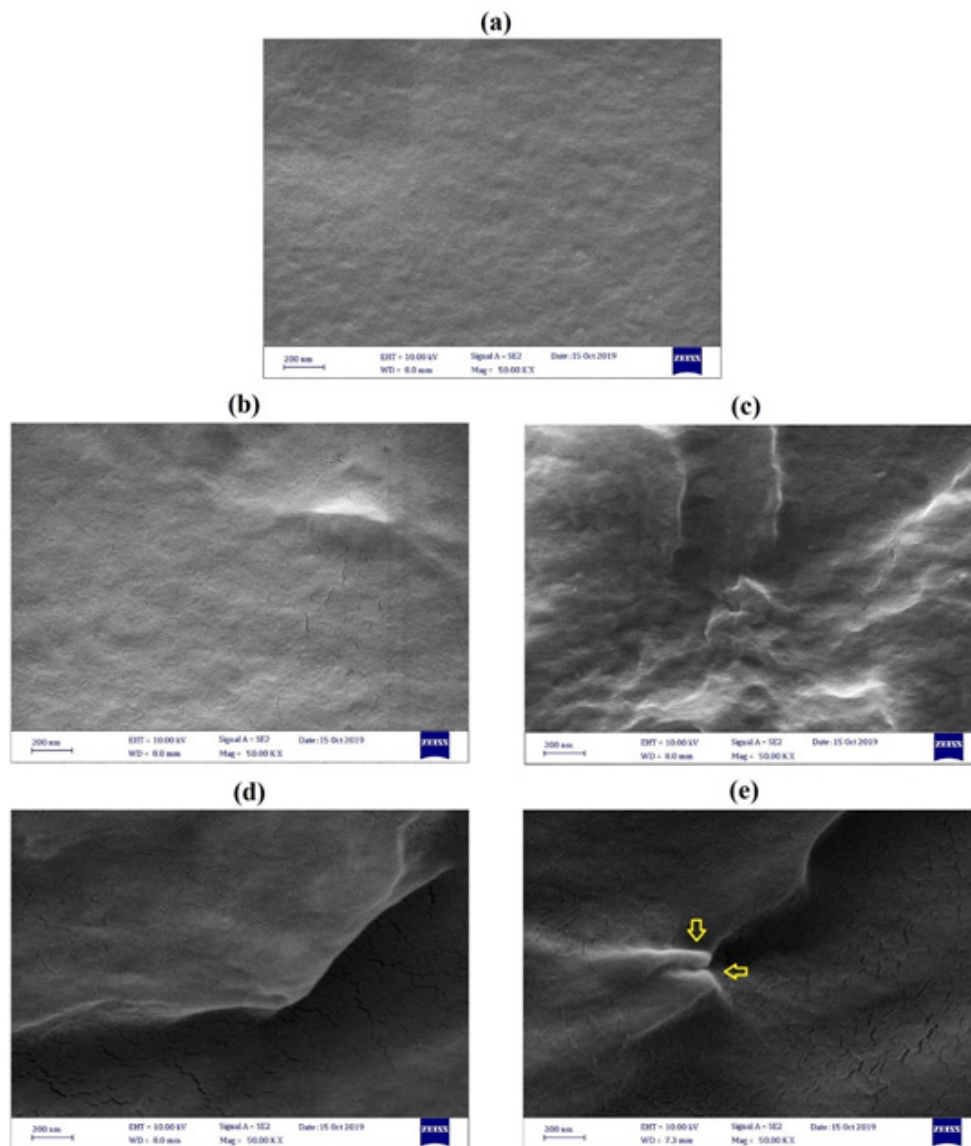
شکل ۴. تصاویر FESEM از سطح مقطع غشاهای (a) Pebax 1657، (b) Pebax/PVA حاوی ۵ درصد وزنی PVA، (c) Pebax/PVA حاوی ۱۰ درصد وزنی PVA، (d) Pebax/PVA حاوی ۱۵ درصد وزنی PVA و (e) Pebax/PVA حاوی ۲۰ درصد وزنی PVA  
 Figure 4. The cross-sectional FESEM images of (a) Pebax 1657, (b) Pebax/PVA 10/90, (c) Pebax/PVA 5/95, (d) Pebax/PVA 15/85, and (e) Pebax/PVA 20/80 membranes

مؤثر بر گاز تراوایی در غشا است. عامل نفوذ، تحت تأثیر میعان پذیری بیشتر، دمای بحرانی بیشتری نیز خواهد داشت. از طرف دیگر، هر چقدر یک گاز میعان پذیرتر باشد، انحلال آن در پلیمر راحت تر است [۲۸]. با توجه به موارد ذکر شده، دی اکسید کربن با قطر سینتیکی کوچک تر و نقطه بحرانی بالاتر (میعان پذیری آسان تر) مؤثر بر گاز تراوایی در غشا است. عامل نفوذ، تحت تأثیر ابعاد مولکولی گاز است و جداسازی را بر اساس اندازه انجام می دهد و انحلال نیز به طور عمده به ماهیت گاز نفوذ کننده و خواص آن وابسته است. میعان پذیری یک گاز به طور مستقیم با دمای بحرانی آن در ارتباط

جدول ۳. خواص گازهای دی اکسید کربن و نیتروژن [۲۶]  
 Table 3. Properties of carbon dioxide and nitrogen gases [26]

Gas	Quadrupole torque (*10 <sup>35</sup> C.M)	Critical Temperature (°C)	Kinetic diameter (Å)	Molecular weight (g/mol)
CO <sub>2</sub>	-1.4	31	3.30	44.01
N <sub>2</sub>	-0.2	-147.1	3.64	16.04

است. به این ترتیب که دمای میعان پذیری طبق مدل های مختلف ترمودینامیکی نظیر مدل Joback متناسب با دمای بحرانی است [۲۷] و ماده دارای دمای



شکل ۵. تصاویر FESEM از سطح مقطع غشاهای (a) Pebax 1657، (b) Pebax/PVA حاوی ۵ درصد وزنی PVA، (c) Pebax/PVA، (d) Pebax/PVA حاوی ۱۰ درصد وزنی PVA، (e) Pebax/PVA حاوی ۲۰ درصد وزنی PVA و (e) Pebax/PVA حاوی ۱۵ درصد وزنی PVA با بزرگنمایی ۵۰ هزار برابر  
Figure 5. The cross-sectional FESEM images of (a) Pebax 1657, (b) Pebax/PVA 5/95, (c) Pebax/PVA 10/90, (d) Pebax/PVA 15/85, and (e) Pebax/PVA 20/80 membranes with the magnification of  $\times 50k$

PVA رسید. این پدیده می‌تواند به دلیل افزایش درصد بلورینگی غشای پیکس حاوی ۵ درصد وزنی PVA باشد که با کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمر موجب کاهش گاز تراوایی شد. اما افزایش بیشتر PVA (بیش از ۵ درصد وزنی) منجر به حلالیت بالای  $CO_2$  در حضور گروه‌های  $CO_2$  دوست مانند کربونیل، اتر و هیدروکسیل و افزایش تراوایی  $CO_2$  شد. به عبارت دیگر برهم‌کنش مناسب اسید و باز لوئیس بین گروه‌های هیدروکسیل دارای اکسیژن الکترون دهنده در PVA با اتم کربن گاز  $CO_2$ ، که به دلیل وجود بار مثبت چهارقطبی لحظه‌ای و خصلت قطبش‌پذیری، الکترون‌گیرنده مناسبی است، شرایط را برای عبور بهتر  $CO_2$  از غشاهای Pebax/PVA از طریق افزایش انحلال‌پذیری فراهم کرد. بنابراین می‌توان

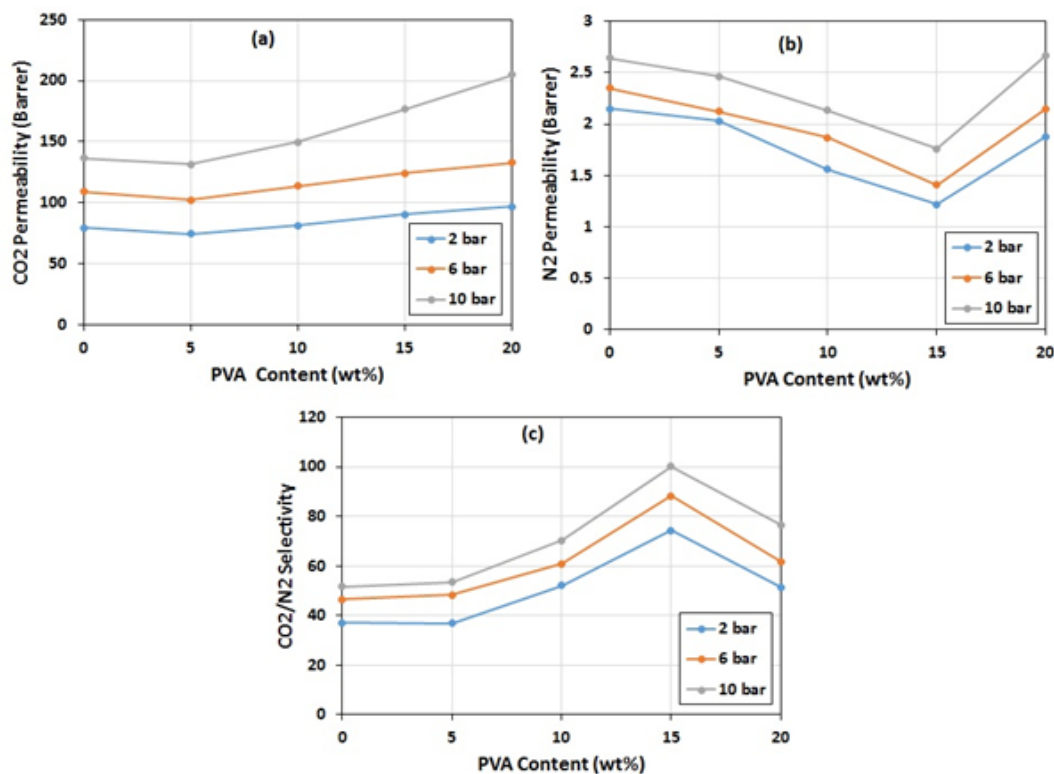
غشای پیکس را تسهیل کند [۲۹].

شکل ۶ مقادیر تراوایی دو گاز  $CO_2$  و  $N_2$  و همچنین انتخاب‌پذیری  $CO_2/N_2$  را در فشارهای مختلف برای تمامی غشاهای نشان می‌دهد. در تمامی غشاهای تراوایی  $CO_2$  به مراتب بیشتر از  $N_2$  بود که به اندازه مولکولی کوچک‌تر و میعان‌پذیری بیشتر این گاز نسبت داده شد. همانطور که شکل ۶ نشان می‌دهد افزودن PVA به زمینه پلیمری پیکس اثر قابل توجهی بر رفتار گاز تراوایی آن داشت. تراوایی گاز  $CO_2$  در ازای افزودن ۵ درصد وزنی PVA به پیکس در تمامی فشارهای ۲، ۶ و ۱۰ bar کاهش یافت. به عنوان مثال در فشار ۲ bar تراوایی  $CO_2$  از ۷۹/۴۲ barrer در غشای پیکس خالص به ۷۴/۵۷ Barrer در غشای آمیخته حاوی ۵ درصد وزنی

برای بررسی عملکرد جداسازی غشا در فشارهای مختلف، تمامی غشاهای ساخته شده، در دمای ۳۰ °C و فشارهای ۲، ۶ و ۱۰ bar مورد آزمایش گاز تراوایی قرار گرفتند (شکل ۶). روند تغییرات تراوایی و انتخاب پذیری در فشارهای ۲، ۶ و ۱۰ bar نیز مانند فشار ۲ bar بود. افزایش فشار عملکرد غشای پلیمری را به سه طریق تحت تأثیر قرار می دهد [۳۰]:

- کاهش حجم آزاد غشا به واسطه فشردگی زنجیرهای پلیمر
- افزایش نیرو محرکه برای انتقال گاز و در نتیجه افزایش تراوایی

نتیجه گرفت که با افزایش گروه های هیدروکسیل، در غشای آمیخته در اثر افزایش بیشتر مقدار PVA، انحلال پذیری گاز دی اکسید کربن افزایش یافت که در عین افزایش بلورینگی غشا منجر به افزایش تراوایی CO<sub>۲</sub> شد. در مقابل، تراوایی N<sub>۲</sub> در غشاهای آمیخته تا مقدار ۱۵ درصد وزنی PVA کاهش یافت. تراوایی N<sub>۲</sub> متأثر از نفوذ آن در غشا بوده و به دلیل افزایش بلورینگی غشای آمیخته ناشی از برهم کنش بین گروه های هیدروکسیل PVA و کربونیل پیکس، کاهش یافت. همانطور که در بخش تحلیل حرارتی توضیح داده شد، افزودن ۲۰ درصد وزنی PVA، عدم امتزاج پذیری مناسب

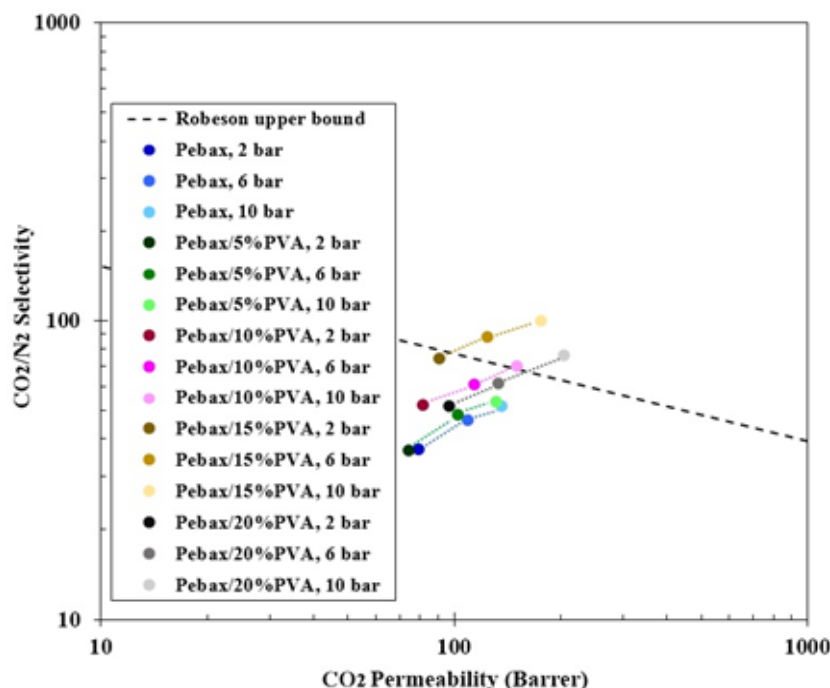


شکل ۶. اثر افزودن PVA و تغییرات فشار بر (a) تراوایی CO<sub>۲</sub>، (b) تراوایی N<sub>۲</sub> و (c) انتخاب پذیری CO<sub>۲</sub>/N<sub>۲</sub>  
 Figure 6. The effect of PVA content and pressure changes on (a) CO<sub>2</sub> permeability, (b) N<sub>2</sub> permeability, and (c) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity

۳) اثر نرم‌شوندگی به دلیل افزایش غلظت گازهای میعان‌پذیر در شبکه پلیمر با افزایش فشار، نیرومحرکه برای عبور جریان گاز از بالادست به پایین دست افزایش پیدا می کند. بر این اساس، افزایش تراوایی هر دو گاز CO<sub>۲</sub> و N<sub>۲</sub> با افزایش فشار دور از ذهن نیست. همچنین با افزایش فشار، میعان‌پذیری گازهای قطبی، در پلیمرها افزایش می‌یابد. خصلت نرم‌کنندگی گاز دی‌اکسید کربن در فشارهای بالاتر سبب تحرک بیشتر زنجیرهای پلیمر و در نهایت نفوذ بیشتر این گاز در غشا می شود. به‌طور کلی می‌توان گفت حضور بیشتر مولکول‌های گاز CO<sub>۲</sub> در فشارهای بالا در غشا، سبب نرم‌شوندگی و

دو پلیمر پیکس و PVA و امتزاج پذیری جزئی و در نتیجه کاهش بلورینگی غشا و افزایش تراوایی N<sub>۲</sub> را به همراه داشت.

انتخاب پذیری CO<sub>۲</sub>/N<sub>۲</sub> با افزایش درصد وزنی PVA تا ۱۵ درصد وزنی افزایش یافت به طوری که در فشار ۲ با افزودن ۱۵ درصد وزنی PVA، از ۳۶/۹۳ در غشای خالص پیکس به ۷۴/۳۴ رسید. با افزایش مقدار PVA به ۲۰ درصد وزنی و افزایش تراوایی N<sub>۲</sub>، انتخاب پذیری به ۵۱/۵۱ کاهش یافت. بنابراین در میان غشاهای مورد بررسی، غشای پیکس حاوی ۱۵ درصد وزنی PVA بهترین عملکرد را در انتخاب‌پذیری CO<sub>۲</sub>/N<sub>۲</sub> از خود نشان داد.



شکل ۷. مقایسه عملکرد غشای پیکس خالص و غشاهای آمیخته Pebax/PVA برای جفت گاز CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> با حد بالای رابسون  
 Figure 7. Comparison of performance of neat Pebax membrane and Pebax/PVA blend membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas pair with Robeson upper bound

عملکرد غشای پیکس خالص با افزودن پلیمر PVA بهبود یافت و به حد بالای رابسون نزدیک شد.

#### مقایسه عملکرد غشا با مطالعات پیشین

متداول‌ترین روش بررسی عملکرد و بازدهی غشاهای پلیمری، مقایسه غشاهای ساخته‌شده با مطالعات پیشین است. در این بخش با جمع‌آوری داده‌هایی از مطالعات پیشین، به مقایسه آن‌ها با این مطالعه می‌پردازیم. حد بالای رابسون نشان‌دهنده میزان بازدهی یک غشا می‌باشد و نواحی بالاتر از این محدوده، به منطقه جذاب صنعتی مشهور است. بر این اساس محققان در تلاش هستند تا با اصلاح ساختار غشاها این محدوده را پشت سر بگذارند و غشاهایی با بازدهی بالا و قابل جایگزینی با دیگر روش‌های جداسازی گاز تولید کنند. همانطور که در شکل ۷ مشهود است، غشای آمیخته Pebax/PVA حاوی ۱۵ درصد وزنی PVA در فشار ۱۰ bar بهترین عملکرد را در بین تمامی غشاهای ساخته‌شده داشت. نتایج عملکرد غشای مذکور در این مطالعه و مشخصات برخی از غشاهای ساخته‌شده توسط دیگر محققان، همراه با میزان جداسازی گاز آن‌ها در جدول ۴ گزارش شده است.

#### نتیجه‌گیری

در این مطالعه عملکرد غشای پیکس در جداسازی N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> در اثر آمیزه‌سازی با PVA مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون DSC نشان داد که T<sub>g</sub> غشاهای آمیخته حاصل از ترکیب پیکس با ۵ و ۱۵ درصد وزنی PVA

تورم بیشتر زنجیرهای پلیمر می‌شود که این امر، عبور این گاز را در فشارهای بالا تسهیل می‌کند. با افزایش فشار مقدار CO<sub>2</sub> موجود در سطح غشا افزایش می‌یابد. افزایش حضور این مولکول‌ها در سطح غشا سبب می‌شود بین اتم اکسیژن موجود در مولکول‌های دی‌اکسید کربن و هیدروژن گروه‌های آمیدی (موجود در سطح پلیمر) پیوند هیدروژنی بیشتری ایجاد شود. همه این موارد در انتخاب‌پذیری انحلالی غشا برای این گاز تأثیرگذار بوده و به‌طور کلی موجب افزایش تراوایی این گاز می‌شود [۳۱].

در فشارهای بالاتر به دلیل تقویت نیرومحرکه و اثر نرم‌شوندگی تراوایی و انتخاب‌پذیری جفت گاز CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> افزایش یافت. مطابق شکل بالاترین انتخاب‌پذیری N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> در حدود ۱۰۰/۲ (فشار ۱۰ bar و دمای ۳۰ °C) برای غشای آمیخته حاوی ۱۵ درصد وزنی PVA بود. در شکل ۷ عملکرد غشاهای پیکس خالص و آمیخته Pebax/PVA در فشارهای ۲، ۶ و ۱۰ bar در مقایسه با حد بالای رابسون قابل مشاهده است. همانطور که پیش‌تر گفته شد، افزایش فشار سبب بهبود تراوایی و همچنین انتخاب‌پذیری غشاهای خالص و آمیخته شده است. با افزایش فشار خوراک به ۱۰ bar، عملکرد غشاها به سمت حد بالای رابسون نزدیک‌تر شد. در این بررسی، غشای آمیخته Pebax/PVA حاوی ۱۵ درصد وزنی PVA با قرار گرفتن بر حد بالای رابسون، بهترین عملکرد جداسازی دی‌اکسید کربن از نیتروژن را در بین سایر غشاها نشان داد. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد،

جدول ۴. خلاصه ای از عملکرد غشاهای آمیخته برای جداسازی دی اکسیدکربن از نیتروژن

Table 4. Summary of blend membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation

Membrane	Loading (wt/wt %)	Pressure (bar)	Temperature (°C)	CO <sub>2</sub> Permeability (Barrer)	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> Selectivity	Ref
Pebax/PEG	50:50	2	30	51.23	47	31
Pebax/PDMS-PEG	50:50	4	35	532	36.1	32
CA/Pebax	92:8	2	25	2.71	27.76	16
Pebax/PVA	85:15	10	30	176.28	100.22	This study

نسبت به T<sub>g</sub> غشای پیکس خالص تغییرات نامحسوسی

داشت که نتیجه ی امتزاج پذیری مطلوب و مناسب

پیکس با ۵ و ۱۵ درصد وزنی PVA بود. اما افزایش

درصد وزنی PVA به ۲۰ درصد وزنی در پیکس منجر به

عدم امتزاج پذیری مناسب و تشکیل ساختار غشا از دو

فاز غنی از پیکس و غنی از PVA شد. همچنین با توجه

به نتایج به دست آمده از این آزمون مشاهده شد که

در اثر ترکیب پیکس با PVA، بلورینگی و به تبع آن

پایداری حرارتی غشا افزایش یافت که این امر ناشی

از برهم کنش مناسب میان اتم های هیدروژن PVA با

اتم های کربن و نیتروژن موجود در پیکس بود. نتایج

میکروسکوپی FESEM نشان داد که در اثر افزودن PVA

به ساختار پیکس، اثرات متقابلی بین مولکول های

پیکس و PVA برقرار شده که به تبع آن در مورفولوژی

سطح مقطع غشا شیارها و ساختار های غارگونه ایجاد

شده است. این ساختارهای ناهمگون در غشای حاوی

۲۰ درصد وزنی از PVA به حداکثر مقدار خود رسیده

اند. توانایی غشاهای ساخته شده در جداسازی CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

از طریق اندازه گیری تراوایی و محاسبه انتخاب پذیری

ارزیابی شد. نتایج حاکی از تراوایی بیشتر گاز دی اکسید

کربن نسبت به نیتروژن در تمامی غشاهای ساخته شده

بود. انتخاب پذیری CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> با افزایش درصد وزنی PVA

تا ۱۵ درصد وزنی افزایش یافت، اما با افزایش مقدار

PVA به ۲۰ درصد وزنی و افزایش تراوایی N<sub>2</sub> انتخاب

پذیری کاهش یافت. به منظور بررسی اثر فشار بر

عملکرد غشاها، آزمون تراوایی غشاها در فشارهای ۲، ۶

و ۱۰ bar انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش فشار،

عملکرد و بازدهی همه غشاهای ساخته شده بهبود

می یابد. این بدان معنی است که با افزایش فشار،

تراوایی گاز نیتروژن به دلیل فشردگی زنجیرهای پلیمر

افزایش چندانی نداشت. اما افزایش فشار گاز دی اکسید

کربن به دلیل پدیده نرم شونده گی افزایش تراوایی را به

دنبال داشت. از این رو انتخاب پذیری جفت گاز CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

افزایش یافت و برای غشای آمیخته حاوی ۱۵ درصد

وزنی PVA به حدود ۱۰۰/۲ در فشار ۱۰ bar و دمای

۳۰ °C رسید.

### تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از دانشگاه صنعتی

نوشیروانی بابل برای حمایت مالی از این پژوهش اعلام

می دارند (Grant NO. BNUT 393054/2018).



## مراجع

- [1] Wang Q, Chen X, Jha AN, Rogers H. Natural Gas from Shale Formation—the Evolution, Evidences and Challenges of Shale Gas Revolution in United States. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 1-28: 30, 2014.
- [2] Nematollahi MH, Babaei S, Abedini R. CO<sub>2</sub> Separation over Light Gases for Nano composite Membrane Comprising Modified Polyurethane with SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering* 779-763:36,2019 .
- [3] Jomekian A, Behbahani RM, Mohammadi T, Kargari A. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation by High Performance Co casted ZIF 8/Pebax 1657/PES Mixed Matrix Membrane. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 562-574: 31, 2016.
- [4] Shahrezaei K, Abedini R, Lashkarbolooki M, Rahimpour A. A Preferential CO<sub>2</sub> Separation using Binary Phases Membrane Consisting of Pebax®1657 and [Omim][PF<sub>6</sub>] Ionic Liquid. *Korean Journal of Chemical Engineering*.2085-2094: 36, 2019.
- [5] Freeman B, Pinnau I. Separation of Gases Using Solubility Selective Polymers. *Trends in Polymer Science*. 167-173: 5, 1997.
- [6] Robeson LM, Liu Q, Freeman BD, Paul DR. Comparison of Transport Properties of Rubbery and Glassy Polymers and the Relevance to the Upper Bound Relationship. *Journal of Membrane Science*. 421-431: 476, 2015.
- [7] Mannan HA, Mukhtar H, Murugesan T, Nasir R, Mohshim DF, Mushtaq A. Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes. *Chemical Engineering & Technology*. 1838-1846: 36, 2013.
- [8] Shirvani H, Sadeghi M, Afarani HT, Bagheri R. Polyurethane/Poly (vinyl alcohol) Blend Membranes for Gas Separation. *Fibers and Polymers*. 1119-1127: 19, 2018.
- [9] Ismail AF, Rahim RA, Rahman WA. Characterization of Polyethersulfone/Matrimid® 5218 Miscible Blend Mixed Matrix Membranes for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation. *Separation and Purification Technology*. 200-206: 63, 2008.
- [10] Robeson LM. Polymer Blends in Membrane Transport Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 11859-11865: 49, 2010.
- [11] Mustaq A, Mukhtar H, Shariff AM. Performance of Enhanced Polymeric Blend Membranes for the separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures. *Afinidad*. 70-75: 585, 2019.
- [12] Deng L, Kim TJ, Hägg MB. Facilitated Transport of CO<sub>2</sub> in Novel PVAm/PVA Blend Membrane. *Journal of Membrane Science*. 154-163: 340, 2009.
- [13] Abedini R, Mosayebi A, Mokhtari M, Improved CO<sub>2</sub> Separation of Azide Cross Linked PMP Mixed Matrix Membrane Embedded by Nano CuBTC Metal Organic Framework. *Process Safety and Environmental Protection*. 229-239: 114, 2018.
- [14] Asghari M, Mahmudi A, Zargar V, Khanbabaei G. Effect of Polyethyleneglycol on CH<sub>4</sub> Permeation through Poly (amide [b] -ethylene oxide) Based Nanocomposite Membranes. *Applied Surface Science*. 218-222: 318, 2014.
- [15] Zhao L, Riensche E, Menzer R, Blum L, Stolten D. A Parametric Study of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation Membrane Processes for Post Combustion Capture. *Journal of Membrane Science*. 284-294: 325, 2008.
- [16] Sanaeepur H, Ahmadi R, Sinaei M, Kargari A. Pebax Modified Cellulose Acetate Membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation. *Journal of Membrane Science and Research*. 25-32: 5, 2019.
- [17] Li M, Zhang X, Zeng S, Gao H, Deng J, Yang Q, Zhang S. Pebax Based Composite Membranes with High Gas Transport Properties Enhanced by Ionic Liquids for CO<sub>2</sub> Separation. *RSC Advances*. 6422-6431: 7, 2017.
- [18] Ghasemi Estahbanati E, Omidkhah M, Ebadi Amooghin A. Interfacial Design of Ternary Mixed Matrix Membranes Containing Pebax 1657/Silver -Nanopowder/[BMIM][BF<sub>4</sub>] for Improved CO<sub>2</sub> Separation Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 10094-10105: 9, 2017.
- [19] Hosseinzadeh Beiragh H, Omidkhah M, Abedini R, Khosravi T, Pakseresht S. Synthesis and Characterization of Poly (ether-block-amide) Mixed Matrix Membranes Incorporated by Nanoporous ZSM-5 Particles for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 522-532: 11, 2016.
- [20] Jamshidi M, Pirouzfard V, Abedini R, Pedram MZ. The Influence of Nanoparticles on Gas Transport Properties of Mixed Matrix Membranes: An Experimental Investigation and Modeling. *Korean Journal of Chemical*

- Engineering. 829-843: 34, 2017.
- [21 ] Sanaeepur H, Ahmadi R, Amooghin AE, Ghanbari D. A Novel Ternary Mixed Matrix Membrane Containing Glycerol Modified Poly (ether [block] amide)(Pebax 1657)/Copper Nanoparticles for CO<sub>2</sub> Separation. *Journal of Membrane Science*. 234-246: 573, 2019.
- [22 ] Shamsabadi AA, Seidi F, Salehi E, Nozari M, Rahimpour A, Soroush M. Efficient CO<sub>2</sub> Removal Using Novel Mixed -Matrix Membranes with Modified TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry A*. 4011-4025: 5, 2017.
- [23 ] Rahman MM, Filiz V, Shishatskiy S, Abetz C, Neumann S, Bolmer S, Khan MM, Abetz V. PEBAX<sup>®</sup> with PEG Functionalized POSS as Nanocomposite Membranes for CO<sub>2</sub> Separation. *Journal of Membrane Science*. 286-297: 437, 2013.
- [24 ] Rabiee H, Soltanieh M, Mousavi SA, Ghadimi A. Improvement in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Separation by Fabrication of Poly (ether [b] amide6)/Glycerol Triacetate Gel Membranes. *Journal of Membrane Science*. 43-58: 469, 2014.
- [25 ] Meshkat S, Kaliaguine S, Rodrigue D. Mixed Matrix Membranes Based on Amine and Non amine MIL-53 (Al) in MH-1657 Pebax<sup>®</sup> for CO<sub>2</sub> Separation. *Separation and Purification Technology*. 177-190: 200, 2018.
- [26 ] Shieh JJ, Chung TS. Gas Permeability, Diffusivity, and Solubility of Poly (4-vinylpyridine) Film. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2851-2861: 37, 1999.
- [27 ] Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell JP, *The Properties of Gases and Liquids (5th Ed.)*, McGraw -Hill, 2000.
- [28 ] Dorosti F, Omidkhah M, Abedini R. Fabrication and Characterization of Matrimid/ MIL 53- Mixed Matrix Membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. *Chemical Engineering Research and Design*. 2439-2448: 92, 2014.
- [29 ] Dorosti F, Alizadehdakhel A. Fabrication and Investigation of PEBAX/Fe-BTC, A High Permeable and CO<sub>2</sub> Selective Mixed Matrix Membrane. *Chemical Engineering Research and Design*. 119-128: 136, 2018.
- [30 ] Sridhar S, Suryamurali R, Smitha B, Aminabhavi TM. Development of Crosslinked Poly (ether [block] amide) Membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 267-274: 297, 2007.
- [31 ] Car A, Stropnik C, Yave W, Peinemann KV. PEG Modified Poly (amide [b]ethylene oxide) Membranes for CO<sub>2</sub> Separation. *Journal of Membrane Science*. 88-95: 307, 2008.
- [32 ] Reijerkerk SR, Knoef MH, Nijmeijer K, Wessling M. Poly (ethylene glycol) and Poly (dimethyl siloxane): Combining Their Advantages into Efficient CO<sub>2</sub> Gas Separation Membranes. *Journal of Membrane Science*. 126-135: 352, 2010.