Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 7, No.1
page 73-85 ,spring 2023

Fabrication of nanocomposite membrane based on poly(ether-block-amide)/polyvinyl alcohol filled with magnesium oxide nanoparticles in order to investigate selective permeability properties

Sanaz Ebrahimi[1], Hassan Ebadi-Dehaghani[*2], Majid kolahdoozan[1], Elham Ameri [3]

1.Department of Polymer Chemistry, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran
2.Department of Chemical Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran
3.Department of Chemical Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Abstract

Research subject: One potential method for improving nanocomposite mixed matrix membranes is through the incorporation of nanoparticles and compounds containing hydroxyl and carboxyl groups. These components are believed to facilitate the penetration of CO_2 gas. In this study, we aimed to investigate the selectivity and permeability of a nanocomposite membrane composed of poly(ether-block-amide)/polyvinyl alcohol (Pebax/PVA) and magnesium oxide (MgO) nanoparticles. Previous research has indicated that the addition of MgO to the Pebax/PVA matrix can enhance CO_2 permeability by creating intermolecular spaces.

Research approach: A Pebax/PVA nanocomposite membrane was prepared using a solution casting method, with a weight ratio of 80:20 and a 10% content of MgO nanoparticles. The performance of the Pebax/PVA/MgO nanocomposite membrane was evaluated for the separation of CH_4 and CO_2 gases using various tests.

Main results: The membranes were characterized through Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and field emission scanning electron microscopy (FESEM) tests. FESEM images showed an increase in surface roughness with the addition of nanoparticles, and the nanoparticles were observed to be well dispersed within the polymer matrix. XRD analysis indicated that MgO nanoparticles exhibited stronger interactions with PVA chains compared to Pebax chains. Peaks observed in the 42° and 62° regions were attributed to the positioning of MgO nanoparticles within the polymer chains. Various parameters, including polyvinyl alcohol and MgO nanoparticle content, pressure, and temperature, were studied as independent variables to assess their effects on the permeability of CH_4 and CO_2 gases. The permeability of the constructed membranes was measured, and it was observed that the addition of MgO significantly enhanced the permeability of both CH_4 and CO_2 gases.

key words

Poly(ether-block-amide)

CO_2/CH_4 separation

Magnesium oxide

Permeability

Selectivity

*To whom correspondence should be addressed:
ebadi@iaush.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

پژوهش های کاربردی
مهندسی شیمی- پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال هفتم، شماره ۱، نسخه ۱
بهار ۱۴۰۲ ، صفحه ۸۵-۷۳

ساخت غشای نانوکامپوزیتی برپایه پلی(اتر–قطعه–آمید) /پلی‌وینیل الکل پرشده با نانوذرات اکسیدمنیزیم به‌منظور بررسی خواص عبورپذیری انتخابی

ساناز ابراهیمی[۱]، حسن عبادی دهاقانی[۲*]، مجید کلاهدوزان[۱]، الهام عامری[۳]

گروه شیمی پلیمر، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران
گروه مهندسی شیمی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران
گروه مهندسی شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

چکیـــده

موضـــوع تحقیـــق: یکـــی از روش‌هـــای بهبـــود غشـــاهای ماتریـــس مخلـــوط نانوکامپوزیتـــی اســـتفاده از نانوذره‌هـــا و ترکیبـــات حـــاوی گروه‌هـــای هیدروکســـیل و کربوکســـیل اســـت کـــه می‌توانـــد انتخابـــی مناســـب بـــرای کمـــک بـــه نفـــوذ بیشـــتر گاز CO_2 باشـــد. در پژوهـــش حاضـــر، گزینش-پذیـــری و نفـــوذ پذیـــری پلی(اتر-قطعـــه-آمید)/پلی‌وینیـــل الـــکل (Pebax/PVA) در مجـــاورت نانـــوذره اکســـیدمنیزیم (MgO) بررســـی شـــد. طبـــق تحقیقـــات پیشـــین حضـــور MgO در ماتریـــس Pebax/PVA بـــا ایجـــاد فضـــای بیـــن مولکولـــی، می‌توانـــد نفوذپذیـــری CO_2 را افزایـــش دهـــد.

روش تحقیـــق: در ایـــن پژوهـــش، غشـــای نانوکامپوزیتـــی پلی(اتر-قطعه-آمیـــد)/ پلی‌وینیـــل الـــکل (Pebax/PVA) بـــا نســـبت وزنـــی ۸۰ بـــه ۲۰ حـــاوی ۱۰٪ نانـــوذره اکســـیدمنیزیم (MgO) بـــه روش ریخته‌گـــری محلـــول ســـاخته شـــد. عملکـــرد نانوکامپوزیـــت Pebax/PVA/MgO به‌منظـــور جداســـازی گازهـــای CH_4 و CO_2 بـــا آزمون‌هـــای مختلـــف مـــورد ارزیابـــی قـــرار گرفـــت.

نتایـــج اصلـــی: مشـــخصه‌یابی غشـــاهای ساخته‌شـــده به‌وســـیله آزمون‌هـــای تبدیـــل فوریـــه فروســـرخ (FTIR)، پـــراش پرتـــو ایکـــس (XRD) و میکروســـکوپ الکترونـــی روبشـــی گســـیل میدانـــی (FESEM) مـــورد بحـــث قـــرار گرفـــت. تصاویـــر FESEM نشـــان داد زبـــری ســـطح بـــا افـــزودن نانـــوذرات افزایش‌یافتـــه و نانـــوذرات به‌خوبـــی در ماتریـــس پلیمـــری پراکنـــده شـــده‌اند. براســـاس تجزیه‌وتحلیـــل نتایـــج XRD نانـــوذره MgO برهم‌کنـــش بیشـــتری بـــا زنجیره‌هـــای PVA نســـبت بـــه زنجیره‌هـــای Pebaxدارد. همچنیـــن قله‌هایـــی در نواحـــی ۴۲° و ۶۲° به‌دلیـــل قرارگرفتـــن نانـــوذره اکســـیدمنیزیم در میـــان زنجیره‌هـــای پلیمـــر تشـــکیل می‌شـــود. پارامترهـــای مختلفـــی شـــامل محتـــوای پلی‌وینیل‌الـــکل و محتـــوای نانـــوذره MgO، فشـــار و دمـــا به‌عنـــوان متغیرهـــای مســـتقل انتخـــاب و اثـــرات آن‌هـــا بـــر نفوذپذیـــری گازهـــای CH_4 و CO_2 مطالعـــه شـــد. اندازه‌گیـــری میـــزان نفوذپذیـــری غشـــاهای ساخته‌شـــده مـــورد بررســـی قـــرار گرفـــت. نتایـــج نشـــان داد میـــزان نفوذپذیـــری CH_4 و CO_2 بـــا افـــزودن MgO به‌طـــور قابل‌توجهـــی افزایـــش می‌یابـــد.

کلمـــات کلیـــدی

پلی(اتر-قطعه-آمید)

اکسیدمنیزیم

جداسازی CH_4 /CO_2

تراوایی

انتخاب‌پذیری

***مسئول مکاتبات:**
ebadi@iaush.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

۱ مقدمه

امروزه انتشار گاز CO_2 از احتراق سوخت‌های فسیلی به یکی از نگرانی‌های اساسی گرمایش جهانی تبدیل شده است. نیروگاه‌ها، پالایشگاه‌های نفت و کارخانه‌های سیمان از مهم‌ترین منابع تولید کننده CO_2 هستند. CO_2 موجود در گاز طبیعی، باعث مشکلات خاصی از جمله خوردگی در تجهیزات حمل‌ونقل است که باید تصفیه شود تا کیفیت مورد نیاز فراوری صنعتی را برآورده کند [۱و۲]. روش‌های متعددی برای جداسازی CO_2 از جریان‌های گاز، مانند جذب، شستشوی آمینی و تقطیر از سوی محققان بررسی شده است؛ اما این روش‌ها معمولاً با چالش‌هایی مانند نیاز به حلال، بازیابی حلال، شرایط عملیاتی سخت و هزینه‌های عملیاتی بالا همراه بوده‌اند. در دهه ۱۹۶۰ لوئب و همکارانش به ساخت فرایندهای جداسازی غشایی با توانایی عبوردهی بالا به‌منظور تصفیه آب دست یافتند [۳]. در اواخر دهه ۱۹۷۰ اولین واحد صنعتی جداسازی غشایی برای بازیافت هیدروژن از گاز طبیعی مورد استفاده قرار گرفت [۴]. با پیشرفت فناوری، امروزه استفاده از غشاها در طیف گسترده‌ای از کاربردها، جایگاه خاصی پیدا کرده‌اند. غشاهای هیبریدی آلی-معدنی، که به‌عنوان غشاهای ماتریس مخلوط (Mixed matrix membrane, MMMs) شناخته می‌شوند، دسته‌ای از نانوکامپوزیت‌ها را تشکیل می‌دهند که به‌طور فعال برای تمام غشاها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در واقع، MMMها به‌طور موثر خواص مواد مختلف را ترکیب کرده و امکان بهره‌گیری از موادی مانند نانوذرات را در جداسازی‌های مولکولی فراهم می‌کنند [۵]. استفاده از MMMها در زمینه جداسازی مخلوط گازی از قبیل شیرین‌سازی گاز طبیعی، بازیابی و خالص‌سازی هیدروژن، نمک‌زدایی از آب شور، جداسازی هوا و حذف ترکیبات آلی فرار به‌دلیل مزایای منحصربه‌فرد آن از جمله مصرف انرژی کم، جداسازی در دمای محیط، دستیابی به تمامی فازهای جداسازی شده، انعطاف‌پذیری در نحوه عملکرد و سادگی فرایند در سال‌های اخیر رشد چشم‌گیری یافته است [۶و۷]. اساس فرایند جداسازی گازها تراوش گاز بر مبنای میزان اختلاف جذب گازها در ماده غشا و نفوذ و جریان آن‌ها از درون غشا است. در سال‌های اخیر انواع مختلفی از غشاهای ماتریس مخلوط برای جداسازی CO_2 مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۸و۹].

پلیمرهای مورد استفاده در جداسازی گازها به‌عنوان غشاهای غیرمتخلخل شناخته می‌شوند و به دو نوع شیشه‌ای و لاستیکی طبقه‌بندی می‌شوند. غشاهای لاستیکی از پلیمرهایی با قابلیت استفاده در دمایی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای مانند پلی‌دی‌متیل پلی‌اتیلن‌اکسید (Polyethylene oxide, PEO) تهیه می‌شوند که بسیار نرم و انعطاف‌پذیر هستند. این غشاها دارای تراوایی پایین و انتخاب‌پذیری بالایی هستند که جداسازی در این غشاها بر مبنای اختلاف انحلال‌پذیری اجزا انجام می‌گیرد. غشاهای شیشه‌ای از مواد پلیمری آریخت (Amorphous) در دمای پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای مانند پلی‌آمید (Polyimide, PI) تهیه می‌شوند. این پلیمرها در مقایسه با پلیمرهای لاستیکی به‌دلیل محدود بودن تحرک قطعه‌های مولکولی درونی، انتخاب‌پذیری نفوذی بیشتری دارند [۱۰]. از مهم‌ترین پلیمرها در جداسازی گاز می‌توان به پلی‌آمیدها، پلی‌ایمیدها، پلی‌متاکریلات، پلی-فنیلن‌اکسید، پلی‌بنزایمیدازول و پلی‌سولفون‌ها اشاره کرد.

تاکنون تحقیقات متعددی در راستای بهبود خواص گزینش‌پذیری پلیمرها با افزودن نانوذرات به بستر پلیمری انجام شده است. پلی(اتر-قطعه-آمید)ها (Poly(ether-block-amide) PEBA) از نوع الاستومرهای گرمانرم (Thermoplastic elastomers, TPE) بدون نیاز به نرم‌کننده‌ها هستند [۱۱]. درشت‌مولکول‌های آن‌ها شامل بخش‌های انعطاف‌پذیر پلی‌اتری است که با استفاده از گروه‌های استری به بخش‌های پلی‌آمید خطی و سخت متصل می‌شوند. با تغییر انواع و نسبت‌های قطعه‌های مونومر، می‌توان طیف وسیعی از خواص فیزیکی و مکانیکی را به‌دست آورد. این کوپلیمرها در اوایل دهه ۱۹۸۰ تولید شده‌اند و امروزه با نام تجاری Pebax در دسترس هستند. پلی(اتر-قطعه-آمید)ها به‌دلیل خواصی مانند مقاومت خوب در برابر مواد شیمیایی، انعطاف‌پذیری و استحکام بالا به‌طور گسترده برای جداسازی غشا مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۲و۱۳]. در همین حال، از کوپلیمرهایی مانند پلی(اتر-قطعه-آمید) یا Pebax در جداسازی گاز استفاده می‌شود. Pebax از بخش پلی‌اتر نرم (PE) و پلی‌آمید (Polyamide, PA) سخت تشکیل شده است. در میان ساختارهای مختلف Pebax، Pebax با ۶۰ درصد وزنی PEO و ۴۰ درصد وزنی PA، گزینش CO_2 برتری نسبت به گازهای سبک، مانند N_2 و CH_4 نشان داده است. علاوه بر این، عملکرد جداسازی گاز Pebax را می‌توان با کامپوزیت کردن ترکیباتی که دارای گروه‌های هیدروکسیل در ساختار خود هستند بهبود داد[۱۴-۱۶]. در ادامه برخی از تحقیقات مطالعه شده در این زمینه آورده شده است.

رضا و همکاران [۴] در سال ۲۰۲۳ عملکرد جداسازی گاز CO_2 با غشا مخلوط Pebax/maltitol/ZIF-8 با کارایی بالا را گزارش کردند. نتایج TGA نشان داده است که دمای تجزیه غشاها با افزایش بارگذاری ZIF-8 در ماتریس Pebax افزایش می‌یابد. علاوه بر این، تجزیه‌وتحلیل نفوذپذیری گاز در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰ بار نشان داده است که غشای Pebax/maltitol/ZIF-8 بالاترین نفوذپذیری CO_2 را در ۴۲۹/۵۷ بارر دارد. همچنین، بالاترین مقادیر انتخابی برای

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

جداسازی CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 به‌ترتیب ۶۹/۳۱ و ۲۶/۵۹ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰ بار گزارش شده بود. طبق نتایج گزارش‌شده نفوذپذیری CO_2، CO_2/N_2 و گزینش CO_2/CH_4 با افزایش فشار بهبود یافته است.

سنایی‌پور و همکاران [۱۷] اثر ترکیب استات‌سلولز با Pebax را برای افزایش خواص جداسازی CO_2 به روش ریخته‌گری تهیه و عملکرد آن در جداسازی گاز را بررسی کردند. نتایج نفوذپذیری نشان داد که نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری CO_2 برای غشای کامپوزیتی استات‌سلولز/Pebax در مقایسه با استات‌سلولز خالص به‌ترتیب ۲۵٪ و ۵۹٪ افزایش یافته است. عزیزی و همکاران [۱۸] در سال ۲۰۱۸ عملکرد جداسازی CO_2/CH_4 را با غشای مخلوط Pebax/PEG-۲۰۰ گزارش دادند. اثر بارگذاری‌های مختلف PEG-۲۰۰ بر نفوذپذیری CH_4 و CO_2 و مقادیر انتخابی CO_2/CH_4 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد غشای مخلوط Pebax/PEG-۲۰۰ با بارگذاری ۴۰ درصد وزنی میزان نفوذپذیری CO_2 و گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 به‌ترتیب ۳۵۱/۶۵ و ۹/۱۷ در مقایسه با Pebax خالص بسیار بالاتر بود. در سال ۲۰۱۹ حاتمی و همکاران [۱۹] از غشای کامپوزیتی پلی(اتر-قطعه-آمید)/پلی‌سولفون، انتقال گاز N_2، CH_4 و CO_2 در حضور نانو ذره ZIF-۹۰ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزودن پلی‌سولفون به غشای پلی(اتر-قطعه-آمید) انتخاب‌پذیری CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 را به میزان قابل‌توجهی افزایش می‌دهد. در مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۹، غشای نانوکامپوزیت Pebax با درصدهای وزنی مختلف اکسیدآلومینیوم (Al_2O_3) به‌منظور جداسازی گازهای CH_4 و CO_2 تهیه نرخ نفوذ آن‌ها بررسی شد. نتایج، میزان نفوذپذیری CO_2 و گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 غشاهای نانوکامپوزیت Pebax/ Al_2O_3 در فشار ۳ بار به‌ترتیب ۱۵۹/۲۷ و ۲۴/۷۳ نشان داد. بررسی‌های تصاویر FESEM توزیع نانوذرات Al_2O_3 را در ماتریس پلیمری به‌صورت یکنواخت و غشا را با ساختارهای بدون نقص نشان دادند. همچنین بررسی مقاومت حرارتی غشای نانوکامپوزیتی Pebax/ Al_2O_3 افزایش پایداری حرارتی قابل‌توجهی را با افزودن نانوذره Al_2O_3 به ماتریس Pebax نشان داد [۶]. مطالعه‌ای با بررسی غشای مخلوط بر پایه پلی‌وینیل الکل (Polyvinyl alcohol, PVA) و مایع یونی ۱-اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم دی‌سیانامید (PVA-IL۲۴) به‌روش ریخته‌گری محلول تهیه و عملکرد آن در جداسازی گاز CO_2/H_2 گزارش شد. انتقال گاز در مخلوط‌های PVA خالص و PVA-IL با محتوای مایع یونی کم و افزودن مایع یونی منجر به افزایش نفوذپذیری گاز و انتخاب‌پذیری CO_2/H_2 شد. غشاهای حاوی مایع یونی بالای ۲۰ درصد وزنی به‌دلیل سازوکار غالب کنترل‌شده با حلالیت، برای CO_2 نفوذپذیرتر بودند. غشا کامپوزیتی PVA-IL با ۵۳ درصد وزنی مایع یونی افزایش قابل‌توجهی در نفوذپذیری گاز برای هر دو گاز، H_2 حدود ۱۵۰ برابر به میزان ۸/۶۵ بارر و نفوذپذیری CO_2 حدود ۲۴۰۰ برابر تا ۶۶/۹ بارر را نشان داد [۲۰].

در این پژوهش غشای ماتریس مخلوط با افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم به‌منظور جداسازی CO_2 تهیه شد. از Pebax به‌عنوان پلیمر پایه برای ساخت غشا با ۸۰٪ وزنی و از پلی‌وینیل الکل (PVA) با ۲۰٪ وزنی به‌دلیل داشتن گروه هیدروکسیل استفاده شد. از نانوذره اکسیدمنیزیم به‌عنوان نانوذره با بارگذاری ۱۰٪ وزنی به ماتریس مخلوط به‌منظور بالابردن گزینش‌پذیری و نفوذ پذیری استفاده شد. شناسایی غشاهای ساخته‌شده به‌وسیله آزمون‌های FTIR، XRD وFESEM مورد بحث قرار گرفت. پارامترهای مختلف شامل محتوای پلی‌وینیل الکل و محتوای نانوذره MgO، فشار و دما به‌عنوان متغیرهای مستقل انتخاب و اثرات آن‌ها بر نفوذپذیری گازهای CH_4 و CO_2 مطالعه شد. همچنین اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری غشاهای ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد اولیه شیمیایی

از پلی(اتر-قطعه-آمید) با نام تجاری Pebax-۱۶۵۷، پلی‌وینیل الکل برای ساخت غشاهای پلیمری استفاده شد که به‌ترتیب از شرکت‌های Arkema فرانسه و Merk آلمان خریداری شدند. همچنین برای ساخت غشای نانوکامپوزیتی از نانوذره اکسیدمنیزیم (Magnesium oxide) با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر و خلوص ۹۵ درصد از شرکت USNANO تهیه و استفاده شد. مشخصات شیمیایی مواد در جدول ۱ آورده شده است. از دی‌متیل‌استامید (Dimethylacetamide) به‌شکل مایع بی‌رنگ، به‌عنوان حلال قطبی استفاده شد.

۲-۲ شناسایی (Characterization) و بررسی

جدول ۱ مشخصات شیمیایی مواد استفاده شده.

Table -1 Chemical characteristics of the materials used.

	Magnesium oxide	Polyvinyl alcohol	Poly(ether-block-amide)
Molecular weight (g/mol)	3044/40	09/86	-
Melting point (°C)	-	230	134-174
Density (g/cm³)	58/03	19/01	303/01

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

نانـــوذرات و غشـــاهای ساخته‌شـــده

از دســتگاه تبدیــل فوریــه فروســرخ (FT-IR) ســاخت شـرکت ترمـو (Thermo) بـا مـدل دسـتگاهی Avatar بـرای شناسـایی خـواص و ترکیبـات گروه‌هـای عاملـی غشـای کامپوزیتـی ساخته‌شـده در محـدوده cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۵۰ مـورد اسـتفاده قـرار گرفـت. به‌منظـور بررسـی ماهیـت بلورینگـی و انـدازه بلورهـای غشـاهای ساخته‌شـده از دسـتگاه پـراش پرتـو X (XRD) فیلیپـس (Philips) (بـا مـدل دسـتگاهی PW۱۷۳۰) الگـوی XRD ثبـت شـد. بـا توجـه بـه منحصربه‌فردبـودن طیـف غشـاها سـاختار بلـوری نمونه‌هـا قبـل و بعـد از اضافه‌کـردن نانـوذره مـورد بررسـی قـرار گرفـت. به‌منظـور بررسـی و مطالعـه پراکندگـی و همچنیـن سـاختار غشـاهای سـاخته شـده از میکروسـکوپ الکترونـی پویشـی گسـیل میدانـی (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) بـا اسـتفاده از مـدل دسـتگاهی MIRA III سـاخت شـرکت TESCAN اسـتفاده شـد. همچنیـن از روش زمـان تأخیـر بـرای بررسـی تراوایـی گازهـای CO_2 و CH_4 اسـتفاده شـد. ایـن روش معمول‌تریـن آزمـون بـرای تراوایـی گاز در غشـاهای پلیمـری اسـت. در ایـن روش نفـوذ گاز در پلیمـر از زمـان صفـر تـا زمانـی کـه سـرعت تراوایـی پلیمـر بـه یـک عـدد ثابـت برسـد، اندازه‌گیـری و مـورد بررسـی قـرار می‌گیـرد. بـرای بررسـی میـزان گاز تراوش‌یافتـه از غشـا و ثبـت دبـی گاز عبـوری از روش فشـار ثابـت اسـتفاده شـد.

زمان تأخیر از طریق رابطه (۱) محاسبه شد:

$$\Theta = l^2/6D \qquad (۱)$$

کـه در آن θ زمـان تأخیـر (s)، ضخامـت غشـا (cm) و ضریـب نفـوذ گاز در غشـا (cm^2/s) اسـت کـه بـا اندازه‌گیـری شـیب خـط در حالـت پایـا، دبـی گاز عبـوری برحسـب زمـان(Q) به‌دسـت می‌آیـد. در ادامـه ضریـب تراوائـی گاز در پلیمـر طبـق رابطـه (۲) محاسـبه شـد:

$$P = \frac{Q.L}{(P1 - P2).A} \qquad (۲)$$

کـه در آن P ($cm^3(STP).cm/cm^2.s.cmHg$) ضریـب تراوائـی گاز در پلیمـر، Q ($cm^3(STP)/s$) دبـی گاز عبـوری از غشـا، L (cm) ضخامـت غشـا، P۱ و P۲ فشـار گاز در بالادسـت و پایین‌دسـت، A (cm^2) سـطح مقطـع غشـا هسـتند. واژه STP در واحـد بـارر بیانگرحجـم گاز در دمـا و فشـار اسـتاندارد معـادل ۱۵/ ۲۷۳ کلویـن و ۷۶۰ تـور اسـت. در دمـا و فشـار اسـتاندارد یـک مـول از هـر گاز دارای حجـم ۲۲/۴ لیتـر اسـت.

واحـد ضریـب تراوائـی درسـامانه SI مطابـق رابطـه زیـر بیـان می‌شـود:

$$P = \frac{mol}{m^2 s.Pa} \qquad (۳)$$

بـا مشخص‌شـدن ضریـب نفـوذ و ضریـب تراوائـی گاز در غشـا بـا اسـتفاده از رابطـه انحـلال- نفـوذ، ضریـب حلالیـت گازهـای مـورد مطالعـه در هـر غشـا از رابطـه (۴) به‌دسـت می‌آیـد [۲۱].

$$S = P/D \qquad (۴)$$

گزینش‌پذیری ایده‌آل با رابطه زیر محاسبه شد:

$$\alpha = P_{CO2}/P_{CH4} \qquad (۵)$$

۳-۲ ساخت غشا

۱-۳-۲ ســاخت غشــای پلی(اتر-قطعه-آمیــد) - پلی‌وینیــل الــکل

به‌منظـور سـاخت پلی(اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیـل الـکل ابتـدا محلـول بـا ۳ درصـد وزنـی بـا انحـلال ۰/۳گـرم پلیمـر پلی(اتر-قطعه-آمیـد) و پلی‌وینیـل الـکل بـا نسـبت‌های وزنـی ۲۰:۸۰ (پلی‌وینیـل الـکل : پلی(اتر-قطعه-آمیـد)) در ۱۰ سی‌سـی حـلال دی‌متیل‌اسـتامید در دمـای ۱۲۰ درجـه سـانتی‌گراد بـا قرارگرفتـن در داخـل دسـتگاه فراصـوت به‌طـور کامـل پراکنـده شـدند. سـپس به‌منظـور تشـکیل محلـول همگـن و یکنواخـت بـرای ریخته‌گـری غشـا، به‌مـدت ۱۲ سـاعت بـر روی همـزن مغناطیسـی حـاوی حـرارت قـرار گرفـت. سـپس محلـول به‌دسـت‌آمده در پتری‌دیـش تفلـون قالب‌ریـزی شـد و در ادامـه در دمـای ۷۵ درجـه سـانتی‌گراد به‌مـدت ۱۲ سـاعت در داخـل آون قـرار گرفـت. پـس از تشـکیل فیلـم مـورد نظـر، عملیـات حرارتـی به‌منظـور خـروج حـلال و بهبـود خـواص غشـای حاصـل بـه مـدت ۴ سـاعت در آون خـلا قـرار گرفـت. غشـای کامپوزیتـی پلی(اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیـل الـکل بـا کـد Pebax/PVA نام‌گـذاری شـد.

۲-۳-۲ ســاخت غشــای نانوکامپوزیــت پلی(اتــر-قطعه-آمیــد)/ پلی‌وینیــل الــکل/ نانــوذره اکســید منیزیم

به‌منظـور سـاخت غشـای مرکـب پلی(اتر-قطعه-آمیـد)/ پلی‌وینیـل الـکل/ نانـوذره اکسـیدمنیزیم، ابتـدا ۱۰ درصـد وزنـی از نانـوذره اکسـیدمنیزیم در حـلال دی‌متیل‌اسـتامید در دسـتگاه فراصـوت (Ultrasonic homogenizer) بـا دمای ۴۵ درجـه سـانتی‌گراد بـه مـدت ۲ سـاعت قـرار داده شـد تـا ذرات اکسـیدمنیزیم به‌طـور یکنواخـت پراکنـده شـود. سـپس مقـدار ۰/۲ از پلی(اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیـل الـکل در دمـای ۱۲۰ درجـه سـانتی‌گراد بـه محلـول اضافـه شـد. در ادامـه به‌منظـور تشـکیل محلـول همگـن و یکنواخـت

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

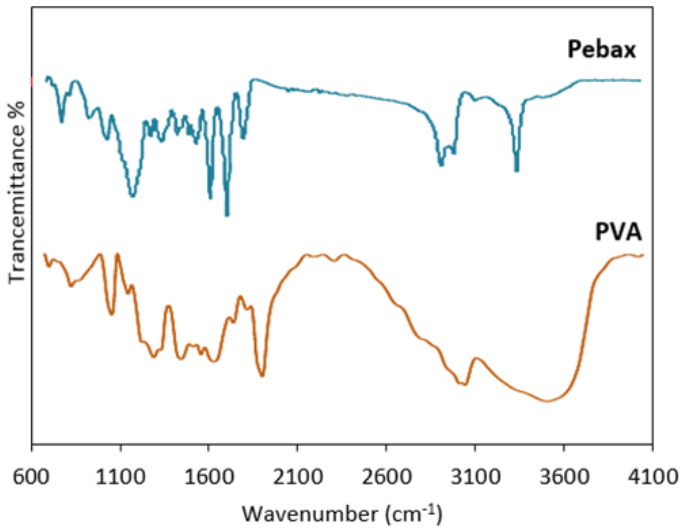
برای ریخته‌گری غشا، برای مدت زمان مشخصی بر روی همزن مغناطسی حاوی حرارت قرار گرفت. سپس محلول آماده‌شده در پتری‌دیش تفلون قالب‌ریزی شد و در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت در داخل آون قرار گرفت تا خشک شود. پس از تشکیل فیلم، عملیات حرارتی برای خروج حلال و بهبود خواص غشا به‌مدت ۴ ساعت در آون خلا قرار داده شد. غشای نانوکامپوزیتی پلی(اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل/ نانوذره منیزیم‌اکسید با کد Pebax/PVA/MgO نام‌گذاری شد.

۳ نتایج و بحث

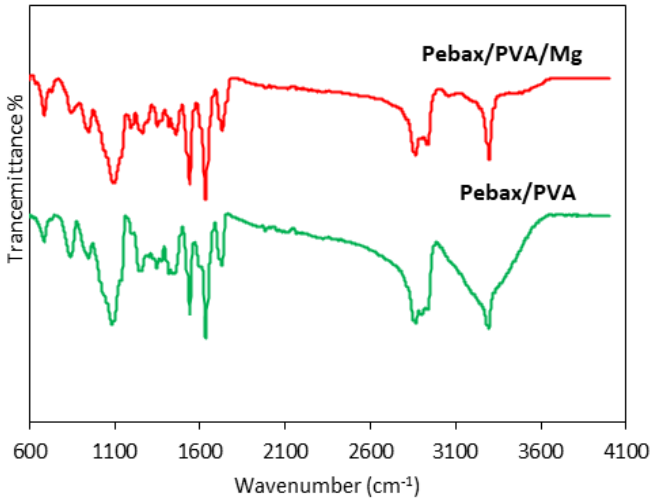
۳-۱ شناسایی

۳-۱-۱ طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)

برای بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی غشاهای کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی ساخته‌شده از طیف FTIR استفاده شد. نتایج حاصل از این بررسی برای غشای کامپوزیتی Pebax/PVA و غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO در شکل ۱ و شکل ۲ آورده شده است. با توجه به شکل ۱، قله‌های ظاهرشده برای پلی(اتر-قطعه-آمید) در $3300\ cm^{-1}$ و $2860\ cm^{-1}$ به‌ترتیب به



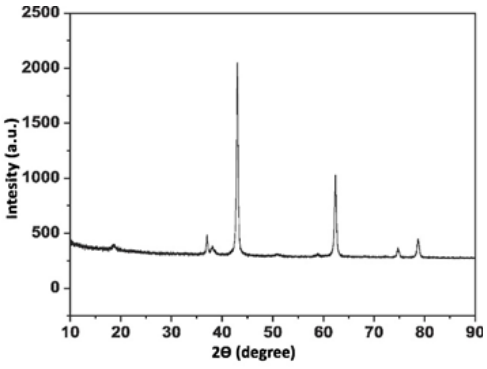
(شکل ۱ طیف تبدیل فوریه فروسرخ پلی‌وینیل الکل و کوپلیمر پلی(اتر-قطعه-آمید
Figure 1. Fourier transform infrared spectrum of PVA and Pebax copolymer



شکل ۲ طیف تبدیل فوریه فروسرخ غشاهای تهیه‌شده
Figure 2. Fourier transform infrared spectrum of prepared membranes

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

ارتعاش کششی N-H و گروه آلیفاتیک C-H مربوط می‌شوند. همچنین قله‌های جذبی ظاهرشده در نواحی ۱۷۲۰ cm^{-1}، ۱۶۳۰ cm^{-1} و ۱۱۰۰ cm^{-1} به‌ترتیب مربوط به پیوندهای H-N-C=O، C=O و C-O هستند. با توجه به منحنی شکل ۱، قله‌های مشاهده‌شده برای پلی‌وینیل الکل در نواحی ۳۳۰۰-۳۵۰۰ cm^{-1} مربوط به پیوند کششی O-H حاصل از پیوند هیدروژنی بین‌مولکولی و درون‌مولکولی هستند. همچنین قله‌های جذبی مشاهده شده در نواحی ۱۷۴۲ cm^{-1}، و ۱۱۴۰ cm^{-1} به‌ترتیب مربوط به پیوندهای C=O و C-O حاصل از گروه استات باقی‌مانده در ساختار هستند. قله جذبی ۱۶۲۷ cm^{-1} نیز بیانگر گروه‌های کربونیل است. قله ۱۱۴۷ cm^{-1} بیانگر وجود نواحی بلوری در ساختار زنجیره‌ی پلی‌وینیل‌الکل است که ناشی از کشش متقارن پیوند C-C یا C-O، که در اثر پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی تشکیل شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در طیف FTIR غشای Pebax/PVA به‌دلیل برهم‌کنش بین پلی(اتر-قطعه-آمید) و پلی‌وینیل الکل موقعیت مکانی قله‌ها اندکی تغییر یافته است. این را می‌توان به تعامل مناسب میان اتم‌های کربن و نیتروژن پلی(اتر-قطعه-آمید) و اتم هیدروژن پلی‌وینیل الکل ارتباط داد [۱۲، ۲۰، ۲۲و۲۳]. موقعیت مکانی H-N-C=O در پلی(اتر-قطعه-آمید) از ۱۶۰۰ cm^{-1} به ۱۶۳۰ cm^{-1} در غشای آمیخته Pebax/PVA تغییر یافته است. علاوه بر این پیوند کششی O-H در پلی(اتر-قطعه-آمید) از ۳۳۰۰ cm^{-1} به ۱۳۲۵ cm^{-1} در غشا آمیخته Pebax/PVA منتقل شده است. به همراه تغییرات ذکر شده از میزان شدت قله‌ها نیز کاهش یافته است.

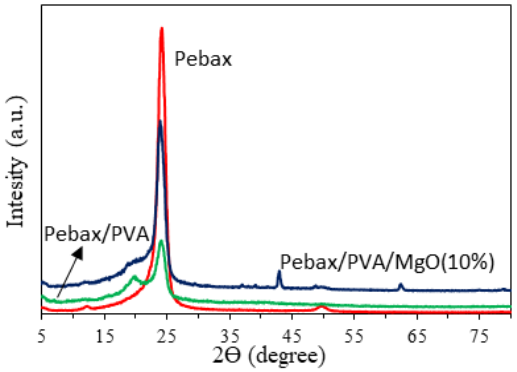


۳-۲-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

ساختارهای پلیمر Pebax ۱۶۵۷، نانوذره MgO، غشای کامپوزیتی Pebax/PVA و غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO توسط پراش پرتو X (XRD) بررسی شد. شکل ۳ پراش پرتو X غشاهای ساخته‌شده را نشان می‌دهد. بررسی ساختاری نانوذرات MgO در شکل ۳ نشان می‌دهد که هیچ فاز ناخالصی در الگوی XRD وجود ندارد و با توجه به تیزبودن قله‌ها نانوذره اکسیدمنیزیم دارای تبلور بالایی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمام پلیمرها، در محدوده ۲۴° قله شاخصی را نشان می‌دهند. قله ظاهرشده را می‌توان به بلورهای کوچک توزیع‌شده در ترکیب غشای پلیمری نسبت داد [۲۴و۲۵]. با توجه به شکل ۳ با افزودن ۱۰ درصد وزنی از نانوذره اکسیدمنیزیم به مخلوط پلیمری پلی(اتر-قطعه-آمید)/ پلی‌وینیل الکل، از شدت قله در نواحی ۲۴° کاسته شده است. روند نزولی غشاهای کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی مشاهده‌شده دلالت بر کاهش مقدار بلورینگی غشاها دارند. همچنین افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم به مخلوط پلیمری سبب ایجاد قله‌هایی در نواحی ۴۲° و ۶۲° شده است. این امر را می‌توان ناشی از قرار گرفتن نانوذرات اکسیدمنیزیم در میان زنجیره‌های پلیمر دانست که مانع از کنار هم قرار گرفتن و اتصال ذرات پلیمر به هم می‌شوند. از سویی دیگر افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم سبب پهن‌تر شدن قله‌ها شده است که نشان‌دهنده کاهش خاصیت بلوری و کمک به اَریخت‌شدن غشای نانوکامپوزیتی است. در حقیقت اکسیدمنیزیم با کاهش بخش بلوری غشاها و افزایش زنجیره اَریخت پلیمر باعث ارتقای ویژگی‌های انتقالی گاز دی‌اکسیدکربن شده است.

۳-۳-۳ میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)

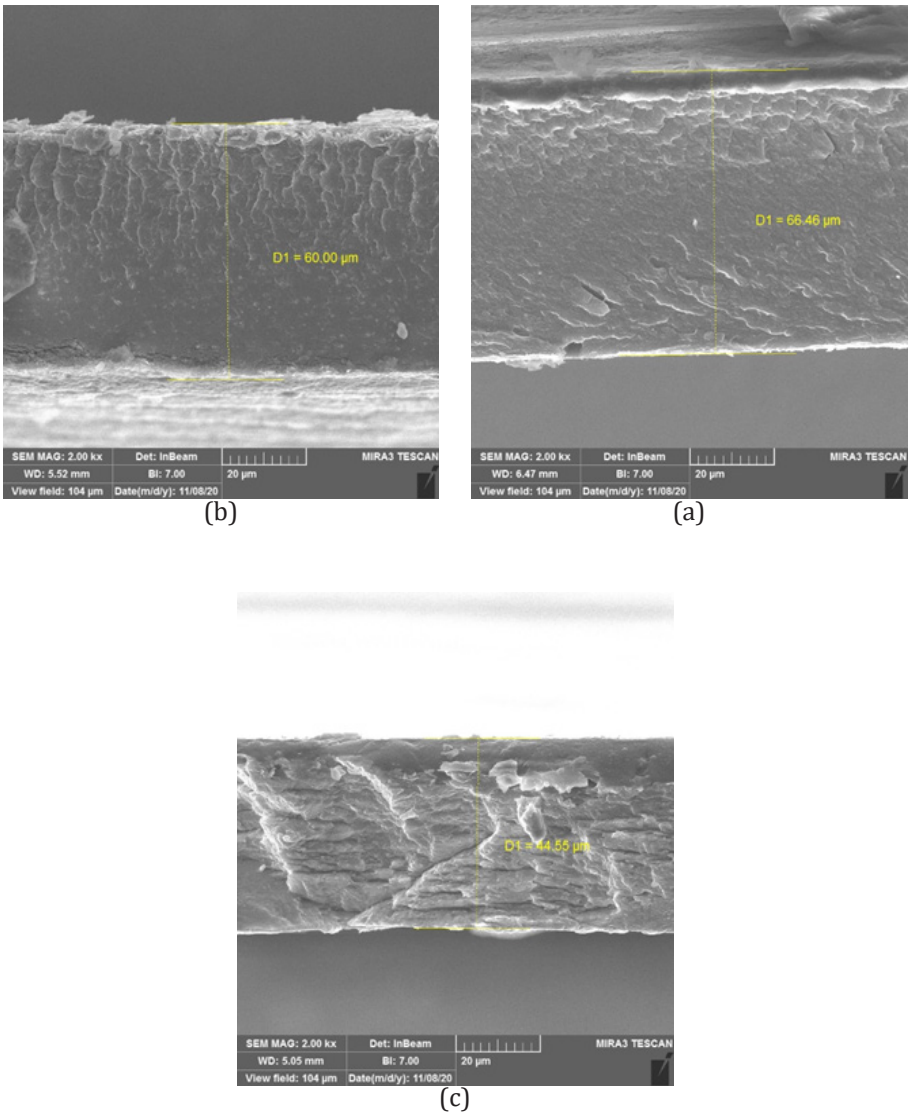
بررسی مورفولوژی غشاهای کامپوزیتی Pebax ۱۶۵۷، Pebax/PVA و نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی گسیل میدانی انجام شد.



شکل ۳ طیف پراش پرتو ایکس غشاهای تهیه‌شده
Figure 3. X-ray diffraction spectrum of the prepared membranes

تصاویر حاصل از مقطع عرضی غشاهای ساخته‌شده در شکل ۴(a-c) آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۴-c مشاهده می‌شود، تصاویر پلی(اتر-قطعه-آمید) دارای ساختار بافتی و توزیع نامنظم است و همچنین تعداد حفرات کروی شکل نیز دیده می‌شود. با توجه به تصاویر شکل ۴-a غشای کامپوزیتی پلی(اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل دارای ساختار ناهمگونی و توزیع نامنظم است. این ناهمگونی را می‌توان ناشی از عدم امتزاج‌پذیری غشاهای پلی(اتر-قطعه-آمید) و پلی‌وینیل

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی: a) Pebax/PVA b) Pebax/PVA/MgO و c) Pebax
Figure 4. Field emission scanning electron microscope images: a) Pebax/PVA, b) Pebax/PVA/MgO, and c) Pebax

الکل نسبت به یکدیگر دانست [۲۶]. از تصاویر حاصل از نانوکامپوزیت پلی(اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل/ اکسیدمنیزیم در شکل ۴-b می‌توان دریافت با افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم به پلیمر در طول مراحل تهیه غشا، بافت و ساختار غشا در مقایسه با کامپوزیت پلی(اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل تفاوت چشمگیری یافته است [۲۷و۲۸]. همانگونه که مشاهده می‌شود بافت غشا نانوکامپوزیت حاصل دارای توزیع یکنواخت با ساختار منسجم و حفراتی منظم تشکیل شده است که این امر منجر به بهبود عملکرد غشا شده است.

۳-۳-۴ بررسی تراوایی گازهای CH_4 و CO_2 توسط غشاهای ساخته‌شده

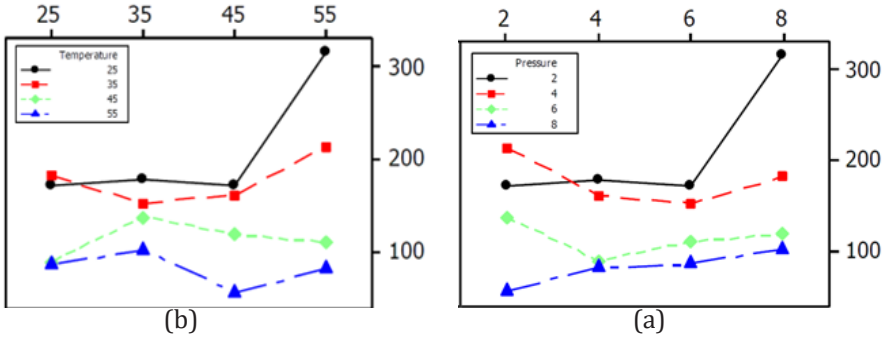
برای درک رفتار تراوایی مخلوط گاز در غشا نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO اثر پارامترهای دما و فشار مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۳-۴-۱ بررسی تراوایی گاز CO_2 و CH_4 در غشا

با توجه به مطالعات پیشین با افزایش فشار در غشاهای پلیمری، تراوایی گاز دی‌اکسیدکربن افزایش می‌یابد[۲۹]، در حالی که برای گازهای سبک مانند متان این روند به‌صورت کاهشی یا بدون تغییر است [۳۰]. با توجه به نتایج آزمایش‌ها، تراوش‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن نسبت به متان بیشتر است. میزان تراوایی بیشتر گاز دی‌اکسیدکربن در مقایسه با متان در غشا Pebax/PVA/ MgO را می‌توان ناشی از برهم‌کنش دی‌اکسیدکربن و اثر نرم‌کنندگی متان بر پلیمر دانست. علاوه بر این، یکی دیگر از دلایل تراوش‌پذیری بیشتر CO_2 در مقایسه با CH_4، بالا بودن دمای بحرانی CO_2 در مقایسه با گاز CH_4 است. دی‌اکسیدکربن از نظر اندازه مولکولی از گاز متان مورد مطالعه، کوچک‌تر و دارای میعان‌پذیری بالاتری است [۳۱و۳۲]. نتایج تراوش‌پذیری گاز CO_2 و CH_4 در فشارهای ۲ ، ۴ ، ۶ و ۸ بار و دماهای ۲۵ ، ۳۵ ،

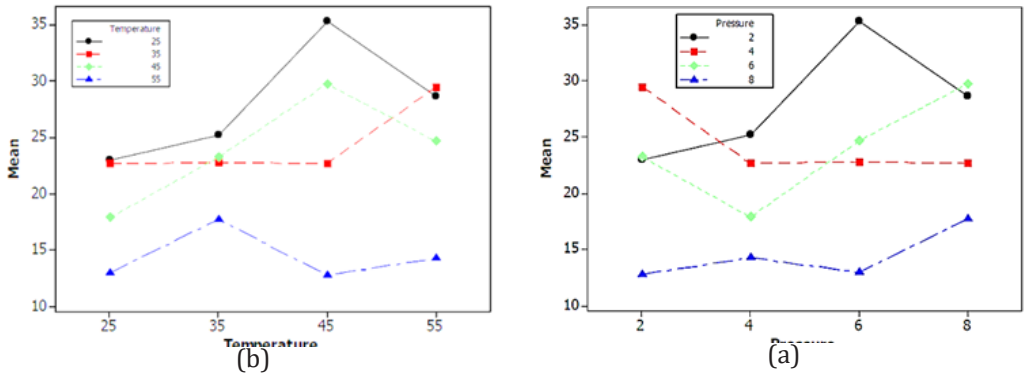
[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد توسط غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، مقادیر تراوش‌پذیری گاز از طریق غشای نانوکامپوزیتی با افزایش فشار به‌دلیل افزایش نیروی محرکه ناشی از انتقال جرم و حلالیت گازها افزایش می‌یابد. با افزایش



شکل ۵ a) اثر فشار بر میزان تراوش‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن در غشای Pebax/PVA/MgO و b) اثر دما بر میزان تراوش‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن در غشای Pebax/PVA/MgO

Figure 5. a) The effect of pressure on the permeability of CO_2 gas in Pebax/PVA/MgO membrane and b) The effect of temperature on the permeability of CO_2 gas in Pebax/PVA/MgO membrane.



شکل ۶ a) اثر فشار بر میزان تراوش‌پذیری گاز متان در غشای Pebax/PVA/MgO و b) اثر دما بر میزان تراوش‌پذیری گاز متان در غشای Pebax/PVA/MgO

Figure 6. a) The effect of pressure on the permeability of CH_4 gas in Pebax/PVA/MgO membrane and b) The effect of temperature on the permeability of CH_4 gas in Pebax/PVA/MgO membrane

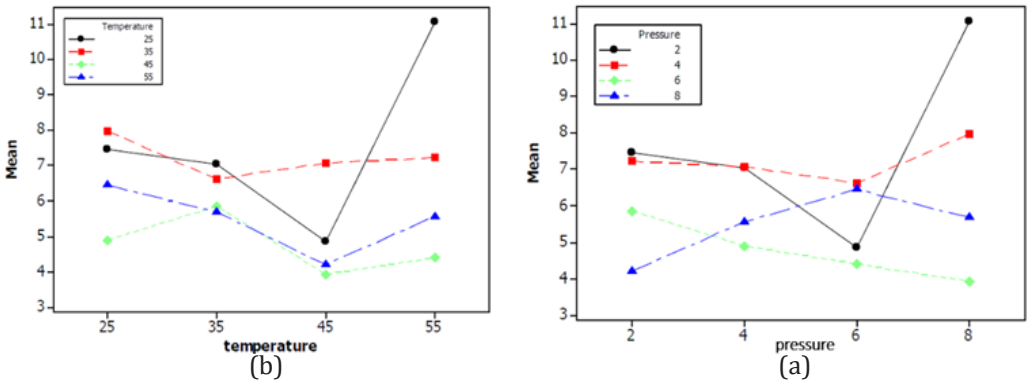
پلیمری سبب برهم‌کنش ضعیف بین زنجیره پلیمری و نانوذرات شده است که با ایجاد ازهم‌گسیختگی زنجیره پلیمری سبب افزایش میزان نفوذپذیری گاز شده است. سازگاری ضعیف بین زنجیره پلیمری و نانوذرات باعث ایجاد شکاف-های باریک پیرامون نانوذرات شده و با کوتاه کردن مسیر، میزان تراوایی افزایش می‌یابد.

فشار از ۲ به ۸ بار، تراوش‌پذیری گاز CO_2 و CH_4 افزایش یافته است. در غشای لاستیکی، تراوش‌پذیری گازهای سبک و غیرقطبی مانند متان مستقل از فشار است و با افزایش فشار تراوش‌پذیری ثابت می‌ماند، ولی تراوش‌پذیری گازهای چگالش‌پذیر با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به تمایل بیشتر CO_2 با گروه‌های اتر قطبی Pebax ارتباط داد که با افزایش فشار، میزان جذب CO_2 در غشا افزایش یافته و به دنبال آن حلالیت نیز افزایش می‌یابد [۳۳]. افزودن ۱۰ درصد وزنی نانوذره اکسیدمنیزیم به شبکه همچنین می‌توان گفت حضور نانوذره اکسیدمنیزیم در پلیمر حرکت زنجیره‌های پلیمری و نفوذ مولکول‌های بزرگ CH_4 را بین حفرات غشا محدود کرده است. محدودکردن و سخت‌شدن حرکت زنجیره‌های پلیمری سبب کاهش تراوایی گاز متان می‌شود. علاوه بر این، تنها راه نفوذ به مولکول‌های متان از طریق حجم آزاد پلیمر است. در نتیجه به‌دلیل وجود پلیمر شیشه‌ای و سخت‌شدن زنجیره‌های پلیمری، نفوذپذیری گاز CH_4 کاهش یافت. بررسی تغییرات تراوش‌پذیری با دما برای غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO در شکل

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

b-۵ و شکل b-۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما به ۵۵ درجه سانتی‌گراد تراوایی افزایش می-یابد. وابستگی دمایی تراوش‌پذیری برای گازهای CO_2 و CH_4 در غشا احتمالاً به‌دلیل تأثیر دوگانه نفوذ و حلالیت است [۳۴].

ترکیبات افزودنی برای جداسازی CO_2 و CH_4 استفاده شد. غشای پلیمری ماتریس مخلوط با موفقیت به روش ریخته‌گری تهیه شد. عملکرد غشا در فشارهای ۲ ، ۴ ، ۶ و ۸ بار و دماهای ۲۵ ، ۳۵ ، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. آزمون‌های FESEM، FTIR و XRD به‌منظور



شکل ۷ اثر نانوذره بر میزان تراوش‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن در غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO
Figure 7. The effect of nanoparticles on the permeability of CO_2 gas in Pebax/PVA/MgO nanocomposite membrane

۳-۳-۴-۲ بررسی گزینش‌پذیری گاز CO_2 و CH_4 در غشا

نتایج حاصل از بررسی گزینش‌پذیری در شکل ۷ ارائه شده است. بررسی مقادیر به‌دست‌آمده از غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO در مطالعه گزینش‌پذیری نشان داد، در نتیجه سازگاری سطح نانوذره اکسیدمنیزیم و پلیمر، زنجیره‌های پلیمر می‌توانند برهم‌کنش قوی با نانوذرات اکسیدمنیزیم داشته باشند. این برهم‌کنش قوی با ایجاد شکاف یا درزهای باریک پیرامون نانوذره اکسیدمنیزیم سبب افزایش گزینش‌پذیری گازها می‌شود. یکی دیگر از دلایل افزایش همزمان نفوذپذیری و گزینش‌پذیری، عدم وجود حفره‌های غیرانتخابی در ساختار غشاها است. نکته مهمی که باید به آن توجه داشت این است که به‌دلیل خاصیت گزینش‌پذیری پلیمرهای شیشه‌ای، وجود پلیمر پلی‌وینیل الکل در غشای Pebax باعث افزایش گزینش‌پذیری می‌شود [۲و۳۵]. از طرفی ذرات اکسیدمنیزیم تنها اجازه عبور دی‌اکسیدکربن را می‌دهند و با جذب بیشتر CO_2 به همراه خاصیت گزینش‌پذیری مولکولی پلیمر شیشه PVA، گزینش‌پذیری گاز CO_2 را نسبت به گاز متان افزایش می‌دهد [۷]. در فشارهای بالاتر به‌دلیل تقویت نیروی محرکه و اثر نرم‌شوندگی تراوایی و گزینش‌پذیری افزایش می‌یابند.

۴ نتیجه‌گیری

در این مطالعه از غشای Pebax®۱۶۵۷، به‌عنوان ماتریس پلیمری و از PVA و نانوذره اکسیدمنیزیم به‌عنوان

ارزیابی غشای تهیه‌شده استفاده شد. نتایج طیف FTIR حضور گروه‌های عاملی پلی(اتر-قطعه-آمید) و پلی‌وینیل الکل و همچنین حضور گروه‌های عاملی نانوذره اکسیدمنیزیم در غشای کامپوزیتی و غشای نانوکامپوزیتی را تأیید کرد. مطالعه حاصل از طیف XRD نشان داد افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم به بافت پلیمری پلی(اتر-قطعه-آمید)/ پلی‌وینیل الکل، شدت قله در دو تتای ۲۴° درجه کاهش می‌یابد. همچنین قله‌هایی در نواحی ۴۲° و ۶۲° به‌دلیل قرارگرفتن نانوذره اکسیدمنیزیم در میان زنجیره‌های پلیمر تشکیل می‌شود. بررسی‌های تصاویر FESEM نشان داد نانوذره اکسیدمنیزیم در شبکه پلیمری توزیع یکنواخت‌تری داشته و سازگاری مناسبی بین دو فاز پلیمری و معدنی وجود دارد. نتایج بررسی‌های مطالعه حاضر نشان داد حضور گروه‌های قطبی و اتری در ساختار پلیمری در برهم‌کنش با مولکول‌های گاز CO_2 سبب افزایش تراوش‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن می‌شوند. با افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم به غشا پلیمری تراوش‌پذیری و گزینش‌پذیری گازهای CO_2 و CH_4 نسبت به غشای خالص افزایش یافت. همچنین سبب کاهش اثرات ناشی از نرم‌شدگی غشا شد. علاوه بر این، حضور PVA در ماتریس غشای پلیمری باعث افزایش تعداد نقاط بلوری بالقوه درون غشا شد که مانع عبور گاز از غشا می‌شود. بررسی پارامتر تغییرات فشار نیز نشان داد با افزایش فشار از ۲ به ۸ بار، تراوش‌پذیری گاز CO_2 و CH_4 افزایش یافته است.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

مراجع

[1] Miri S., Omidkhah M., Ebadi Amooghin A. and Matsuura T., Membrane-Based Gas Separation Accelerated by Quaternary Mixed Matrix Membranes, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 84, 103655, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103655.

[2] Kalantari S., Omidkhah M., Ebadi Amooghin A., Matsuura T., Superior Interfacial Design in Ternary Mixed Matrix Membranes to Enhance the CO_2 Separation Performance, Journal of Applied Materials Today, 18, 100491, 2020. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100491.

[3] Cheng S.Q., Lin Q., Li S.L., Guo Y.X., Han X.L., Sun Y., Recent Advancements in Supramolecular Macrocycles for Two-Dimensional Membranes for Separations, Journal of Green Chemistry, 25, 7026-7040, 2023. https://doi.org/10.1039/d3gc01996a.

[4] Bakhtin D.S., Sokolov S.E., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V., Samoilov V.O., Mitigation of Physical Aging of Polymeric Membrane Materials for Gas Separation: A Review, Membranes (Basel), 13, 1-17, 2023. https://doi.org/10.3390/membranes13050519.

[5] Dai Y., Niu Z., Luo W., Wang Y., Mu P., Li J., A Review on the Recent Advances in Composite Membranes for CO_2 Capture Processes, Separation and Purification Technology, 307, 122752, 2023. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122752.

[6] Farashi Z., Azizi S., Rezaei-Dasht Arzhandi M., Noroozi Z., Azizi N., Improving CO_2/CH_4 Separation Efficiency of Pebax-1657 Membrane by Adding Al2O3 Nanoparticles in its Matrix, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 72, 103019, 2019. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.103019.

[7] Khoshhal Salestan S., Pirzadeh K., Rahimpour A., Abedini R., Poly (ether-block amide) Thin-Film Membranes Containing Functionalized MIL-101 MOFs for Efficient Separation of CO_2/CH_4, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 105820, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105820.

[8] Ahmad I., Alayande A.B., Jee H., Wang Z., Park Y.J., Im K.S., Nam S.Y., Bae T.H., Yang E., Recent Progress of MXene-based Membranes for High-Performance and Efficient Gas Separation, Diamond and Related Materials, 135, 109883, 2023. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109883.

[9] Yang H., Liang S., Zhang P., Zhang X., Lu P., Liu Y., Cao X., Li Y., Wang Q., Improved CO_2 Separation Performance of Mixed Matrix Membranes via Expanded Layer Double Hydroxides and Methanol Post-Treatment, Journal of Membrane Science, 670, 1–11, 2023. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121345.

[10] Zhang Y., Wang Y., Xia H., Gao P., Cao Y., Jin H., Li Y., A Hybrid ZIF-8/ZIF-62 Glass Membrane for Gas Separation, Chemical Communications, 58(68), 9548–9551, 2022. https://doi.org/10.1039/d2cc03179e.

[11] Clarizia G., Bernardo P., Polyether Block Amide as Host Matrix for Nanocomposite Membranes Applied to Different Sensitive Fields, Membranes (Basel). 12, 1096, 2022. https://doi.org/10.3390/membranes12111096.

[12] Wong K.C., Goh P.S., Ismail A.F., Enhancing Hydrogen Gas Separation Performance of Thin Film Composite Membrane through Facilely Blended Polyvinyl Alcohol and PEBAX, International Journal of Hydrogen Energy, 46(37), 19737–19748, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.079.

[13] Ebadi R., Maghsoudi H., Babaluo A.A., Fabrication and Characterization of Pebax-1657 Mixed Matrix Membrane Loaded with Si-CHA Zeolite for CO_2 Separation from CH_4, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 90, 103947, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103947.

[14] Wang Z.X., Sun W.S., Zhang W.H., Li S., Yin M.J., An Q.F., Construction of High-Performance Thin-Film Composite Membrane for CO_2 Separation via Interface Engineering, Separation and Purification Technology, 322, 124348, 2023. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124348.

[15] Cheng J., Yang C., Hou W., Liu N., Xia R., Chen Z., Zhang H., Liu J., Carbon Nanotubes Grown on ZIF-L(Zn@Co) Surface Improved CO_2 Permeability of Mixed Matrix Membranes, Journal of Membrane Science, 670, 121356, 2023. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121356.

[16] Vasileiou A.N., Theodorakopoulos G.V., Karousos D.S., Bouroushian M., Sapalidis A.A., Favvas E.P., Nanocarbon-Based Mixed Ma-

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

trix Pebax-1657 Flat Sheet Membranes for CO_2/CH_4 Separation, Membranes (Basel). 13, 470, 2023. https://doi.org/10.3390/membranes13050470.

[17] Sanaeepur H., Ahmadi R., Sinaei M., Kargari A., Pebax-Modified Cellulose Acetate Membrane for CO_2 /N2 Separation, Journal of Membrane Science and Research, 5(1), 25–32, 2019. https://doi.org/10.22079/JMSR.2018.85813.1190.

[18] Azizi N., Reza M., Mohammad H., Zarei M.. Study of CO_2 and CH_4 Permeation Properties through Prepared and Characterized Blended Pebax-2533 / PEG-200 Membranes, Silicon, 10, 1461-1467, 2018.

[19] Hatami A., Salahshoori I., Rashidi N., Nasirian D., The Effect of ZIF-90 Particle in Pebax/Psf Composite Membrane on the Transport Properties of CO_2, CH_4 and N2 Gases by Molecular Dynamics Simulation Method, Chinese Journal of Chemical Engineering, 28(9), 2267–2284, 2020. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.12.011.

[20] Klepić M., Setničková K., Lanč M., Žák M., Izák P., Dendisová M., Fuoco A., Jansen J.C., Friess K., Permeation and Sorption Properties of CO_2-Selective Blend Membranes based on Polyvinyl Alcohol (PVA) and 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide ([EMIM[[DCA[) Ionic Liquid for Effective CO_2/H2 Separation, Journal of Membrane Science, 597, 117623, 2020. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117623.

[21] Wang C., Wu J., Cheng P., Xu L., Zhang S., Nanocomposite Polymer Blend Membrane Molecularly Re-engineered with 2D Metal-Organic Framework Nanosheets for Efficient Membrane CO_2 Capture, Journal of Membrane Science, 685, 121950, 2023. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121950.

[22] Kheirtalab M., Abedini R., Ghorbani M., A Novel Ternary Mixed Matrix Membrane Comprising Polyvinyl Alcohol (PVA)-Modified Poly(ether-block-amide) (Pebax®1657)/ Graphene Oxide Nanoparticles for CO_2 Separation, Process Safety and Environmental Protection, 144, 208-224, 2020. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.027.

[23] Martínez-Izquierdo L., Malankowska M., Sánchez-Laínez J., Téllez C., Coronas J., Poly(ether-block-amide) Copolymer Membrane for CO_2/N2 Separation: The Influence of the Casting Solution Concentration on its Morphology, Thermal Properties and Gas Separation Performance, Royal Society Open Science, 6, 190866, 2019. https://doi.org/10.1098/rsos.190866.

[24] Vatani M., Raisi A., Pazuki G., Mixed Matrix Membrane of ZSM-5/Poly(ether-block-amide)/ Polyethersulfone for Pervaporation Separation of Ethyl Acetate from Aqueous Solution, Microporous and Mesoporous Materials, 263, 257–267, 2018. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.030.

[25] Sridhar S., Kalyani S., Ravikumar Y.V.L., Muralikrishna T.S.V.N., Performance of Composite Membranes of Poly(ether-block-amide) for Dehydration of Rthylene Glycol and Ethanol, Separation Science and Technology, 45(3), 322–330, 2010. https://doi.org/10.1080/01496390903409468.

[26] Nobakht D., Abedini R., Improved Gas Separation Performance of Pebax®1657 Membrane Modified by Poly-alcoholic Compounds, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(3), 107568, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107568.

[27] Ghanbari R., Marandi A., Nazarzadeh E., Development of Melamine-based Covalent Organic Framework-MOF Pearl-like Heterostructure Integrated Poly(ether-block-amide) for CO_2/CH_4 Separation, Journal of Environmental Chemical Engineering, 11, 109269, 2023. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109269

[28] Chen D., Li L., Semiat R., He X., Process Parametric Investigation of Graphene-Oxide-Embedded Composite Membranes for Boosting CO_2/N2 Separation, Energy and Fuels, 37(15), 11187–11196, 2023. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01927.

[29] Luo J., Guo R., Zhang M., Li J., Gas Permeation Properties of Polymer Membranes Containing Pendant Tertiary Amine Groups, High Performance Polymers, 28(9), 1005–1014, 2023. https://doi.org/10.1177/0954008315620287.

[30] Satilmis B., Lanč M., Fuoco A., Rizzuto C., Tocci E., Bernardo P., Clarizia G., Esposito E., Monteleone M., Dendisova M., Friess K., Budd P.M., Jansen J.C., Temperature and Pressure Dependence of Gas Permeation in Amine-Modified PIM-1, Journal of Membrane Science, 555, 483–496, 2018. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.039.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]

[31] Alizadeh G., Abedini R., Rahimpour A., Kheirtalab M., Effect of MIL-53 Metal Organic Frameworks on Performance of Pebax/PEG Mixed Matrix Membrane for CO_2/CH_4 Separation, Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering, 3, 69–79, 2019. http://arcpe.modares.ac.ir/article-38-34654-en.html.

[32] Hassanzadeh H., Abedini R., Ghorbani M., CO_2 Separation over N2 and CH_4 Light Gases in Sorbitol-Modified Poly(ether-block-amide) (Pebax 2533) Membrane, Industrial & Engineering Chemistry Research, 61(36), 13669–13682, 2022. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02760.

[33] Isanejad M., Azizi N., Mohammadi T., Pebax Membrane for CO_2/CH_4 Separation: Effects of Various Solvents on Morphology and Performance, Journal of Applied Polymer Science, 134(9), 1–9, 2017. https://doi.org/10.1002/app.44531.

[34] Feng X., Qin Z., Lai Q., Zhang Z., Shao Z.W., Tang W., Wu W., Dai Z., Liu C., Mixed-Matrix Membranes Based on Novel Hydroxamate Metal–Organic Frameworks with Two-Dimensional Layers for CO_2/N_2 Separation, Separation and Purification Technology, 305, 122476, 2023. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122476.

[35] Kheirtalab M., Abedini R., Ghorbani M., Investigation of Performance of Pebax/ Poly(vinyl alcohol) Blend Membrane for Carbon Dioxide Separation from Nitrogen, Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering, 3, 55-71, 2020. http://arcpe.modares.ac.ir/article-38-41646-en.html.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-04-29]