Applied Research in Chemical - Polymer Engineering

Vol. 3, No.3
page 61-79 ,fall 2019

Effect of MIL-53 metal organic frameworks on performance of Pebax/PEG mixed matrix membrane for CO_2/CH_4 separation

Gholamreza Alizadeh, Reza Abedini*, Ahmad Rahimpour, Mina Kheirtalab

Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, P.O.Box 484, Babol, Iran

Abstract

Research Subject: natural gas sweetening is one of the conventional and vital processes in gas industry, in which the CO_2 and H_2S separation is considered. A traditional methods such as absorption is employed for natural gas sweetening. High operational cost and also high energy consuming caused that these methods replaced by novel ones. Gas separation using membrane processes is one of the new methods that can be used in gas industry.

Research Approach: In this study, the three phase mixed matrix membranes comprising Pebax®1657, PEG-200 and MIL-53(AL) nanoparticles were evaluated for CO_2 gas separation. The effect of various PEG-200 and MIL-53(AL) concentration within the Pebax polymeric matrix on the structure, gas permeability, and selectivity of the membranes was investigated. To study the cross-sectional morphology, crystallinity and thermal properties of the synthesized membranes, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) were utilized, respectively. Fourier transform infrared (FT-IR), was also carried out to identify the formation of the chemical bonds in the membrane.

Main Results: SEM images demonstrated a uniform cross-section and admissible dispersion of nanoparticles. The results of the thermal analyses indicated an increase in crystallinity and Tg in presence of MIL-53 particles. Permeation of pure gases (i.e., CO_2, CH_4) through the prepared neat Pebax®1657, the blended Pebax/PEG-200 and the Pebax/PEG-200/MIL-53(AL) mixed matrix membrane was measured at the pressure of 10–2 bar and temperature of 30 °C. The results showed that at the pressure 10 bar, the CO2 gas permeation from 133.36 Barrer in pure membrane increased to 311.7 Barrer (%134) in a membrane containing %10wt MIL-53.

key words

Mixed matrix membrane
Pebax®1657
Polyethylene glycol
Metal organic framework
Gas separation

*To whom correspondence should be addressed:

Email: abedini@nit.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

پژوهش های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال سوم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۳۹۸ ، صفحه ۷۹-۶۱

اثر چارچوب های فلزی- آلی MIL-53 بر عملکرد غشا شبکه ترکیبی Pebax/PEG در جداسازی CH_4/CO_2

غلامرضا علیزاده، رضا عابدینی*، احمد رحیم پور، مینا خیرطلب

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۸۴

چکیـــده

شـیرین سـازی گاز طبیعـی از جملـه فرایندهـای مرسـوم و حیاتـی در صنعـت گاز اسـت کـه در آن جداسـازی CO_2 و H_2S مـد نظـر قـرار مـی گیـرد. روش هـای متداولـی نظیـر جـذب بـه منظـور شـیرین سـازی گاز طبیعـی مـورد اسـتفاده قـرار مـی گیرنـد کـه بـه دلیـل هزینـه بـالای عملیاتـی و مصـرف قابـل توجـه انـرژی در حـال جایگزیـن شـدن بـا روش هـای نویـن هسـتند. جداسـازی گاز بوسـیله فرایندهـای غشـایی از جملـه روش هـای نویـن در حـوزه صنایـع گاز اسـت. در ایـن مطالعـه بـه بررسـی غشـاهای شـبکه ترکیبـی سـه جزئـی متشـکل از Pebax®1657 و PEG200 و چارچـوب هـای MIL-53(Al) در جداسـازی گاز CO_2 پرداختـه شـد و اثـرات ناشـی از درصدهـای وزنـی متفـاوت PEG200 و MIL-53(Al) در شـبکه پلیمـر Pebax بـر سـاختار، تراوایـی گاز و انتخاب‌پذیـری غشـاها مـورد بررسـی قـرار گرفـت. جهـت بررسـی سـاختاری، میـزان بلورینگـی و خـواص حرارتـی غشـاهای سـاخته شـده، بـه ترتیـب از میکروسـکوپ الکترونـی روبشـی (SEM)، آزمـون گرماسـنجی روبشـی تفاضلـی (DSC) و آزمـون گرمـاوزن سـنجی (TGA) اسـتفاده شـد. همچنیـن آزمـون طیـف سـنجی مـادون قرمـز (FTIR) جهـت بررسـی پیوندهـای ایجـاد شـده در سـاختار غشـاها مـورد اسـتفاده قـرار گرفـت. در تصاویـر میکروسـکوپی، پخـش مناسـب ذرات در شـبکه پلیمـر و سـطح یکپارچـه غشـاها قابـل رویـت بـوده کـه نشـان از سـاختاری مناسـب و تـا حـد امـکان عـاری از عیـوب مـی باشـد. نتایـج آزمون‌هـای حرارتـی حاکـی از افزایـش بلورینگـی و دمـای گـذر شیشـه‌ای در ازای افـزودن ذرات MIL-53 بـوده اسـت. تراوایـی گازهـای خالـص دی‌اکسـید کربـن و متـان در دمـای ۳۰ °C و در محـدوده فشـاری ۲ تـا ۱۰ bar در غشـاهای Pebax خالـص، Pebax/PEG و Pebax/PEG/MOF مـورد اندازه‌گیـری قـرار گرفـت. نتایـج گازتراوایـی نشـان داد، در فشـار ۱۰ bar، تراوایـی گاز دی‌اکسـید کربـن از ۱۳۳/۶ Barrer در غشـای خالـص بـه ۳۱۱/۷ Barrer (بـه میـزان ۱۳۴٪) در غشـای حـاوی ۱۰ درصـد وزنـی MIL-53 افزایـش یافـت.

کلمـات کلیـدی

غشا شبکه ترکیبی
Pebax®1657
پلی اتیلن گلایکول
چارچوب آلی-فلزی
جداسازی گاز

***مسئول مکاتبات:**
Email: abedini@nit.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

مقدمه

اهمیت جداسازی دی‌اکسید کربن از جریان‌های گازی بسیاری از پژوهشگران را بر این داشته تا تحقیقاتی در این زمینه و طراحی فرآیندهایی در جهت سهولت و بهینه‌سازی این امر انجام دهند. برخلاف روش های مرسوم به منظور جداسازی CO_2 نظیر جذب توسط حلال، سرد کردن و استفاده از جاذب‌های جامد، جداسازی به کمک غشاها به دلیل مصرف انرژی کمتر، انعطاف پذیری فرآیند و پیچیدگی فرایندی کمتر از توجه چشمگیری برخوردار شده است[۱]. تاکنون غشاهای متعددی برای جداسازی دی‌اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفته است که در میان آن‌ها اغلب غشاهای پلیمری نتایج مطلوب‌تری را بدست داده اند[۲]. با این وجود غشاهای پلیمری در مواجهه با نیازهای کنونی در جداسازی گازها دارای ضعف هایی هستند که یکی از آن‌ها کاهش انتخاب‌پذیری(selectivity) در ازای افزایش تراوایی (permeability) (و بالعکس) می‌باشد. جهت رفع این مشکل نسل جدیدی از غشاها، به نام غشاهای شبکه ترکیبی (Mixed Matrix Membrane) معرفی شد. در ساخت این نوع غشا معمولاً از مواد پلیمری به‌عنوان شبکه غشا استفاده می‌شود و مواد دیگری مانند نانو ذرات معدنی و مایعات یونی برای اصلاح ساختار پلیمر در جهت افزایش تراوایی و انتخاب‌پذیری غشا به آن اضافه می‌گردد. بدین ترتیب می‌توان خواص ویژه‌ی جداسازی مواد غیر آلی را با خواص مکانیکی و بهصرفهبودن اقتصادی مواد پلیمری ادغام کرد[۳]. زئولیت‌ها (zeolites)، کربن‌های غربال مولکولی و چارچوب‌های آلی-فلزی(Metal-organic framework) از پرکاربردترین مواد مورد استفاده در ساخت غشاهای شبکه ترکیبی هستند[۴]. در بسیاری از موارد به دلیل ضعیف بودن پیوند پلیمر- پرکن، مشکلاتی نظیر تجمع ذرات پرکن در غشا به همراه ایجاد حفره‌های غیر گزینشی (Non-Selective voids) در فصل مشترک پلیمر/ذره ایجاد می گردد که موجب افت عملکرد غشا بویژه در گزینش پذیری می شود. در این میان، چارچوب‌های آلی فلزی به دلیل برهمکنش های مناسب با پلیمر، انعطاف‌پذیری ابعاد حفره‌ها و سطح ویژه بالا مورد توجه محققان قرار گرفته است[۵]. اثر MOFهای مختلف بر کارایی غشاهای شبکه ترکیبی از سوی محققین ارزیابی شده است. درستی و همکاران[۶] به بررسی غشا شبکه ترکیبی متشکل از پلیمر ماتریمید (Matrimid) و نانوذرات MIL-53 (از ترکیب درصد وزنی ۰ تا ۲۰ درصد) پرداختند. آن‌ها از این غشا برای جداسازی دی‌اکسید کربن از متان استفاده کردند. نتایج آزمایش‌های گاز تراوایی در دمای ۳۵ درجه و فشار ۳ بار حاکی از آن بود که بهترین عملکرد در درصد وزنی ۱۵٪ از ذرات نسبت حاصل شد به طوری که انتخاب‌پذیری برای این دو گاز از ۲۸/۱۸ به ۵۱/۷۹ افزایش می‌یابد. عابدینی و همکاران [۷] با ساخت غشای شبکه ترکیبی متشکل از پلی متیل پنتن (PMP) به عنوان پلیمری تراوا با حجم آزاد بالا و ذرات MIL-53- NH_2 به بررسی خواص گاز تراوایی آن در جداسازی دی‌اکسید کربن و متان پرداختند. تصاویر میکروسکپی نشان داد این ذرات به خوبی در سطح این پلیمر پخش شده اند و آثاری از تجمع ذرات و یا ایجاد حفره‌های بزرگ در سطح غشا مشاهده نشد. همچنین نفوذ دی‌اکسید کربن با افزودن نانوذرات در غشا افزایش یافت به‌طوری که با افزایش درصد وزنی این ذرات از ۰ تا ۳۰ درصد، تراوایی گاز دی‌اکسید کربن از ۹۸ به ۲۲۶ Barrer افزایش پیدا کرد. همچنین انتخاب‌پذیری برای این غشا از ۸/۷ به ۲۲/۳۶ افزایش یافت.

مظفری و همکاران [۸] با ساخت غشا شبکه ترکیبی‌ای متشکل از پلیمر Pebax®1657 و ذرات UiO-66 به عنوان لایه نازک انتخاب‌گر روی لایه ساپورت تراوا PMP به مطالعه و بررسی خواص گاز تراوایی این غشا پرداختند. آزمون تراوایی در فشارهای ۲ تا ۷ bar، برای غشاهای حاوی ذرات پرکن UiO-66 و ذرات UiO- 66 NH_2، انجام گرفت. نتایج نشان داد که افزایش فشار تا ۷ bar بیشترین تراوایی و انتخاب‌پذیری را برای غشا با درصد وزنی ۱/۵ از UiO-NH_2 -66 به همراه دارد.

Perez و همکاران[۹] عملکرد غشای شبکه ترکیبی Matrimid/MOF-۵ را در تراوایی CO_2 و CH_4 ارزیابی نمودند. تراوایی CO_2 از ۹ Barrer به ۲۰/۲ Barrer افزایش یافت. در حالی که این بهبود تراوایی در CH_4 ضعیف تر بوده و از ۰/۲۲ Barrer به ۰/۴۵ Barrer رسید. نتایج نشان داد، با افزایش درصد وزنی MOF-5، گزینش پذیری CO_2/CH_4 کاهش یافته است. تجمع ذرات در غلظت های بیشتر در مواردی منجر به ایجاد حفره ها در فصل مشترک پلیمر و ذره شده که دلیلی بر کاهش گزینش پذیری CO_2/CH_4 است.

از میان انواع MOF ها که در ساخت غشاهای شبکه ترکیبی کاربرد دارند، ذرات MIL-53 به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی به همراه مقاومت در برابر رطوبت مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. وجود قابلیت تنفس یعنی تاثیر افزایش یا کاهش فشار بر ساختار و ابعاد منافذ ذرات MIL-53 ، بر قابلیت جداسازی گازی این ذرات افزوده است؛ به‌طوری که در فشارهای کمتر از ۲ bar و بیشتر از ۱۰ bar ابعاد این منافذ در محدوده ۱۰۰۰ Å تا ۱۱۰۰ Å قرار می‌گیرد و در محدوده بین ۲ bar و ۱۰ bar ابعاد این منافذ به ۱۵۲۲ Å خواهد رسید. بر این اساس با بهینه‌سازی فشار عملیاتی، می‌توان توسط این پدیده جداسازی گازهای بهتری را رقم زد [۱۱, ۱۲].

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

نکته قابل توجه دیگر در عملکرد غشاهای شبکه ترکیبی، نوع پلیمر مورد استفاده است. پلیمر Pebax®1657 از یک گروه پلی آمیدی (PA) و یک گروه پلی اتری (PE) آمورف تشکیل شده است. گروه پلی آمیدی دارای ساختار شکننده و سخت است که در برابر انتقال گاز از خود مقاومت نشان می‌دهد و همچنین سهم مهمی از پایداری مکانیکی پلیمر به این گروه نسبت داده شده است. این بخش از پلیمر Pebax شامل یک پلی‌آمید آلیفاتیک مثل نایلون ۶ یا ۱۲ می‌شود.

گروه پلی اتری ، به دلیل تمایل بالا به جذب مولکول قطبی دی‌اکسید کربن، موجب انتقال سریعتر گاز و و به دنبال آن افزایش گزینش پذیری را منجر می شود و شامل یک پلی اتر آمورف مثل پلی اتیلن اکسید (PEO) یا پلی تترا متیلن اکسید (PTMO) است [۱۳-۱۵].

در ساخت غشاهای شبکه ترکیبی ممکن است از ترکیب یک یا چند پلیمر جهت افزایش بازدهی پلیمر پایه و اصلاح ساختار آن استفاده شود. این اصلاح ساختار می‌تواند در جهت افزایش تراوایی و گزینش پذیری، بهبود برهمکنش ذرات و پلیمر و افزایش مقاومت فیزیکی غشا به کار گرفته شود. پلی اتیلن گلایکول (PEG) به علت جذبکنندگی دی‌اکسید کربن، بی‌خطر بودن و قیمت نسبتاً مناسب، می‌تواند گزینه قابل قبولی برای اصلاح ساختار پلیمر پایه در غشا شبکه ترکیبی باشد[۱۶].

مورالی (Murali) و همکارانش [۱۷] غشایی بر پایه Pebax®1657 و نانو لوله‌های کربنی (MWNT) به عنوان پرکن، برای بررسی تراوایی گازهای هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن و دی‌اکسید کربن سنتز کردند. آن‌ها برای اصلاح ساختار پلیمر از TDI استفاده نمودند که منجر به این اصلاح کاهش اندازه حفره‌های موجود در زنجیره‌های پلیمر شد و خاصیت غربال‌گری غشا را افزایش داد. همچنین غشاهایی با درصد وزنی ۲ و ۵ درصد از نانوذرات بر پایه پلیمر ساده و اصلاح‌شده نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج گاز تراوایی در دمای محیط برای گازهای هیدروژن و دی‌اکسید کربن به ترتیب مقادیر ۳۲/۱ و ۵۵/۸ Barrer را نشان می‌داد که برای گاز نیتروژن این مقدار بسیار پایین‌تر و در حدود ۱/۴ Barrer بود.

دای(Dai) و همکارانش[۱۸] در سال ۲۰۱۶ عملکرد گاز تراوایی غشای شبکه ترکیبی بر پایه پلیمر Pebax و نانوذرات اکسید گرافن را مورد بررسی قرار دادند. بررسی‌ها نشان داد که گاز دی‌اکسید کربن به دلیل قطر سینتیکی کمتر نسبت به سایر گازها تراوایی بیشتری از خود نشان می‌دهد؛ علاوه بر این گاز دی‌اکسید کربن برهم‌کنش نسبتاً خوبی با گروه ایمیدازول (Imidazole) داشته است و جذب آن در گرافن موجب افزایش انتخاب‌پذیری این گاز نسبت به سایر گازها می‌شود.

عزیزی و همکارانش[۱۹] به مطالعه روی غشاهای شبکه ترکیبی با استفاده از پلیمر Pebax®1074 و نانوذرات ZnO با درصدهای وزنی ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد پرداختند. نتایج گاز تراوایی این مطالعات در دمای ۲۵ °C و فشار ۳ bar نشان داد که با افزایش درصد نانوذرات در شبکه پلیمر، تراوایی گاز دی‌اکسید کربن به‌طور چشمگیری افزایش یافته، در حالیکه در مورد دو گاز نیتروژن و متان این افزایش بسیار کمتر بود که در نهایت افزایش انتخاب‌پذیری گاز دی‌اکسید کربن نسبت به دو گاز دیگر را سبب شد.

هداف این پژوهش ارتقا عملکرد غشای پلیمری Pebax به واسطه ترکیب آن با PEG و سپس افزودن ذرات MIL-53 می باشد. آزمون‌هایی جهت بررسی ساختار، پایداری و همچنین عملکرد جداسازی گاز غشاها انجام شد که از جمله آن‌ها می‌توان به آزمون گرماوزن سنجی، طیف سنجی مادون قرمز، میکروسکپ الکترونی و گازتراوایی اشاره کرد.

تجربی

مواد

پلیمر Pebax®1657 به عنوان پلیمر پایه غشا وپلی اتیلن گلایکول(PEG-۲۰۰) به عنوان پلیمر اصلاح کننده و ذرات MIL-53(Al) به عنوان افزودنی به ترتیب از شرکت های Merck، Arkema و Sigma-Aldrich خریداری شدند. اتانول نیز با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت Merck تهیه و به همراه آب دی یونیزه و به عنوان حلال پلیمر استفاده شد.

تهیه غشا

برای ساخت غشای Pebax خالص با ۳ درصد وزنی، ابتدا محلول با نسبت ۳۰٪ آب و۷۰٪ اتانول تهیه شد. سپس نیمی از مقادیر مشخص گرانول Pebax، که از قبل اندازه گیری شد به محلول از پیش ساخته شده (آب و اتانول) اضافه گشت؛ محلول حاصل به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی و درون حمام روغن با دمای ۷۸ °C قرار گرفت. در گام بعدی مقدار باقی‌مانده پلیمر به محلول اضافه شد و با هم‌زدن آن به مدت ۶ ساعت و حل شدن پلیمرها محلولی رقیق، نیمه‌شفاف و یک دست حاصل شد. محلول به دست آمده به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط برای آزادسازی گازها و حباب‌های به وجود آمده قرار گرفت و سپس داخل پتری دیش پلاستیکی ریخته شد. غشای حاصل به مدت ۲۴ ساعت درون آون در دمای ۴۰ °C خشک شد. برای ساخت غشاهای شبکه ترکیبی دو جزیی Pebax/PEG ابتدا محلول Pebax خالص آماده شد و سپس

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

جدول۱-ترکیب درصد ذرات افزودنی و نام گذاری غشاهای سنتز شده
Table 1.The composition of additive particles and the names of synthesized membranes

Membrane code	PEG (wt.%)	MIL 53 (Wt.%)
PP0	0	0
PP2.5	2.5	0
PP5	5	0
PP7.5	7.5	0
PP10	10	0
PPM2	10	2
PPM4	10	4
PPM6	10	6
PPM8	10	8
PPM10	10	10

PEG بـه آن اضافـه گشـت و بـه مـدت ۱۲ سـاعت روی همـزن مغناطیسـی قـرار گرفـت. پـس از آن، محلـول شـفاف و همگـن حاصـل بـرای خـروج گازهـا و حبابهـا در دمـای محیـط و در حالـت سـکون قـرار گرفـت و سـپس داخـل پتـری دیـش ریختـه و در دمـای ۴۰ °C درون آون بـه مـدت ۲۴ سـاعت خشـک شـد.

بـرای سـاخت غشـاهای شـبکه ترکیبی سـه جزیـی Pebax/ PEG/MOF بـا درصـد وزنـی هـای متفـاوت از ذرات افزودنـی، مقـدار مشـخصی از ذرات MIL-53 بـه محلـول آب و اتانـول اضافـه شـد و بـه مـدت ۶ سـاعت بـرروی همـزن مغناطیسـی قـرار گرفـت؛ سـپس پلیمـر Pebax در دو مرحلـه بـه آن اضافـه شـد و محلـول بـه مـدت ۸ سـاعت بـرروی همـزن مغناطیسـی قـرار گرفـت. در گام بعـدی مقـدار مشـخص PEG بـه محلـول اضافـه شـد و بـه مـدت ۲۴ سـاعت بـرروی همـزن مغناطیسـی قـرار گرفـت و پـس از آن محلـول حاصـل بـه پتـری دیـش انتقـال یافـت و جهـت خشـک شـدن در داخـل آون قـرار گرفـت. جـدول شـماره ۱ ترکیـب درصـد PEG و MOF را در هـر یـک از غشـاهای مـورد نظـر را نشـان مـی دهـد.

شناسایی غشاها

بـرای عکس‌بـرداری از سـطح مقطـع غشـاهای ساختهشـده از میکروسـکوپ الکترونـی روبشـی اسـتفاده گردیـد. غشـاهای مـورد بررسـی ابتـدا در نیتـروژن مایـع شکسـته شـدند تـا سـطح مقطـع مناسـب و بـدون عیـب جهـت بدسـت آیـد. میکروسـکوپ‌های الکترونـی مـورد اسـتفاده در ایـن آزمـون، میکروسـکوپ Vega-LMU و XMU-Mira3 سـاخت شـرکت Tescan بودنـد. بـه منظـور تعییـن دمـای گـذر شیشـه‌ای در غشـاها، دمـای ذوب و درصـد بلورینگـی از آزمـون DSC و دسـتگاه Hitachi مـدل ۷۰۰۰ اسـتفاده شـد. نـرخ تغییـرات دمـا در ایـن آزمـون برابـر بـا ۱۰ °C بـر دقیقـه بـود. پایـداری حرارتـی غشـاهای سـاخته شـده بـه کمـک آزمـون TGA و بـا اسـتفاده از دسـتگاه Linseis مـدل L81A1750 مـورد ارزیابـی قـرار گرفـت. محیـط گازی مـورد اسـتفاده در ایـن آزمـون نیتـروژن و نـرخ تغییـرات دمـا ۱۰ °C بـر دقیقـه و محـدوده دمایـی از محیـط تـا ۸۰۰ °C در نظـر گرفتـه شـد. بـرای بررسـی پیوندهـا و گـروه هـای عاملـی در سـاختار شـیمیایی غشـاها از طیـف سـنج FTIR مـدل TENSOR27 در محـدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-1} و در حالـت عبـور اسـتفاده شـد.

آزمون گازتراوایی

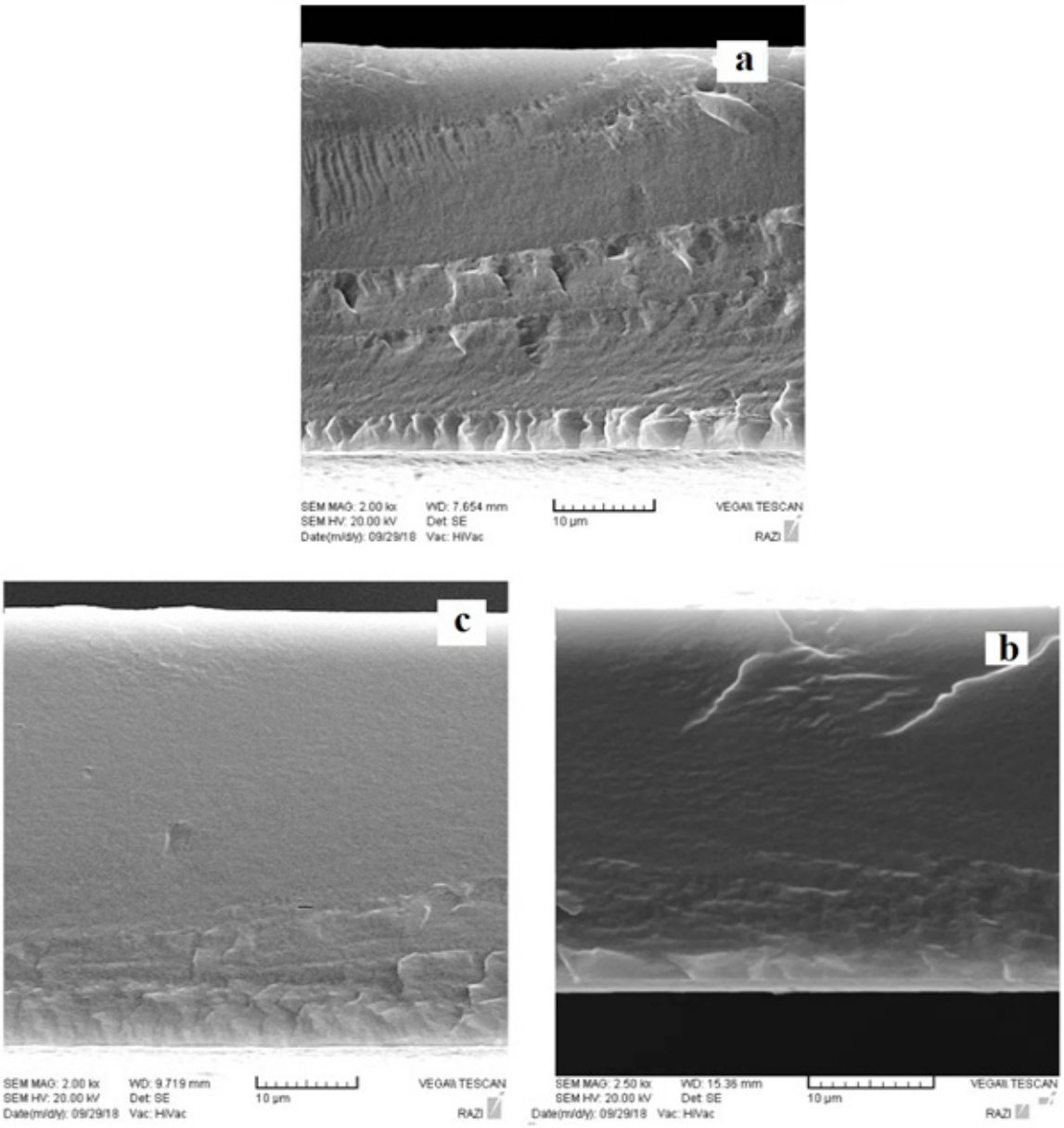
تراوایـی گازهـا بـا سـامانه حجـم ثابـت انـدازه گیـری شـد. در ایـن سـامانه گاز موردنظـر ازسـمت خـوراک بـه سـلول تراوایـی وارد می‌شـود و پـس از نفـوذ در غشـا و عبـور از سـلول تراوایـی، وارد محفظـه‌ای بـا حجـم ثابـت می‌گردنـد. بـه مـرور زمـان فشـار داخـل محفظـه افزایـش می‌یابـد و ایـن افزایـش فشـار توسـط حسـگرهای دقیـق فشـار ثبـت شـده و میـزان تغییـرات فشـار بـر حسـب زمـان محاسـبه مـی گـردد.

بـه کمـک تغییـرات فشـار بـر حسـب زمـان می‌تـوان تراوایـی گازهـای CO_2 و CH_4 را بـه کمـک معادلـه (۱) محاسـبه کـرد:

$$P(Barrer) = \frac{213/15 \times 10^{10} LV}{760 \times 76(AT\frac{P_0}{14.7})}\frac{dP}{dt} \quad (۱)$$

در ایـن معادلـه P تراوایـی گاز (Barrer)، V حجـم محفظـه (cm^3)، L ضخامـت غشـا (cm)، A مسـاحت سـطح غشـا (cm^2)، T دمـای آزمـون (K)، P_0 فشـار خـوراک گازی بـه سـامانه (psia) و dp/dt شـیب تغییـرات فشـارگاز تـراوا بـر حسـب زمـان اسـت.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]



شکل۱- تاثیر افزودن PEG به شبکه پلیمر Pebax (a) غشا خالص Pebax®1657 ، (b) غشا حاوی ۵٪ وزنی PEG (c) غشا حاوی ۱۰٪ وزنی PEG

Figure 1. Effect of adding PEG into Pebax matrix (a) pure Pebax®1657 (b) membrane contains %5wt PEG (c) membrane contains %10wt PEG

نتایج و بحث

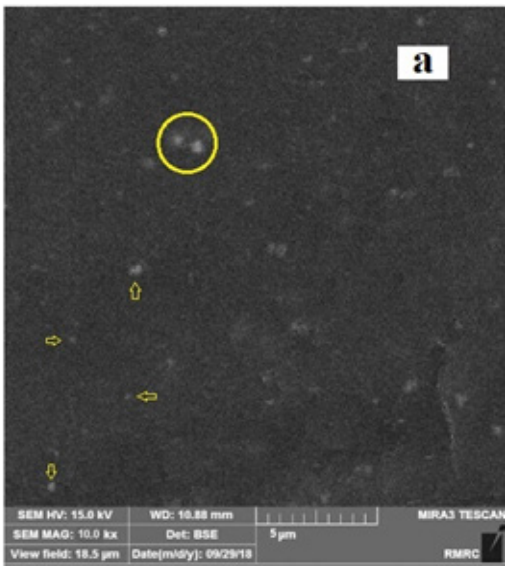
ریخت شناسی

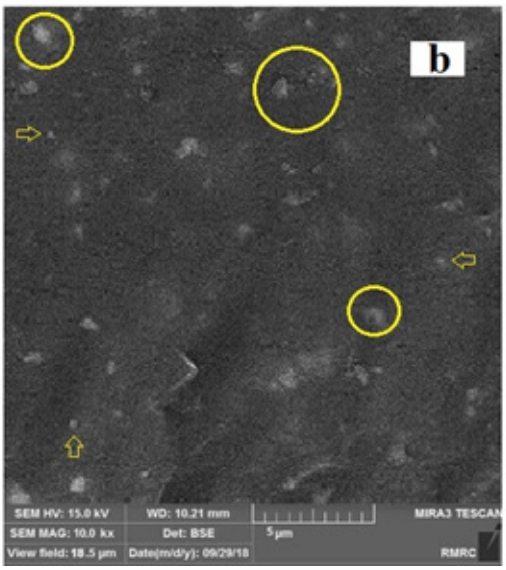
برای بررسی ساختار غشاها، کیفیت پخش نانوذرات و تاثیر PEG بر ساختار شبکه پلیمر Pebax آنالیز FE-SEM مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱ برش عرضی برخی از غشاهای ساخته‌شده را نشان می‌دهد. این تصاویر شامل برش‌های عرضی غشاهای P0، PP5 و PP10 با بزرگ‌نمایی ۲۵۰۰ برابر می‌باشد. با مقایسه شکل‌های۱-الف، ب و ج می‌توان دریافت با اضافه شدن PEG به شبکه پلیمر Pebax، میزان شکستگی و زبری آن کاهش می‌یابد و با افزایش درصد وزنی آن، سطحی یکپارچه و یکنواخت ایجاد می‌شود. همچنین وجود سطح مقطعی یکنواخت حاکی از امتزاج مناسب Pebax و PEG در یکدیگر می‌باشد. این یکپارچگی سطح را می‌توان حاصل خاصیت نرم‌کنندگی PEG و کاهش خصوصیت شیشه ای غشای حاصله دانست.

در شکل های۲-الف و ب میزان پخش پرکن‌ها در غشا PPM6 و PPM10 در بزرگ‌نمایی بالاتر مشهود است. تصاویر نشان دهنده پخش نسبتا یکنواخت ذرات MOF در ماتریس پلیمری غشا هستند. همچنین مشاهده می‌شود که در ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات، این تجمعات بیشتر شدند و ابعاد بزرگ‌تری به خود

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

گرفتند. ابعاد این تجمعات در غشا PPM10 به‌طور تقریبی در محدوده بین ۱۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر می‌باشد و وجود آن‌ها درون شبکه پلیمر می‌تواند بازدهی غشا را کاهش دهد. با توجه به زمان‌بندی مناسب و کافی برای هم‌زدن و خشک کردن غشاها بر اساس مطالعات پیشین، می‌توان گفت علت اصلی این تجمعات نیروی جاذبه بین ذرات پرکن می‌باشد.





شکل۲- ساختار غشاها و کیفیت پخش ذرات افزودنی در (a) غشا حاوی ۶ درصد وزنی نانوذرات، (b) غشا حاوی ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات

Figure 2. The structure of membranes and the dispersion quality of additive particles (a) the membrane contains %6wt of nanoparticles (b) the membrane contains %10wt nanoparticles

آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی

T_g تابعی از تحرک زنجیره‌های پلیمر و T_m تابع برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی است. حضور پلی‌اتیلن گلایکول به عنوان نرم‌کننده شبکه پلیمر، با تغییر در حجم آزاد پلیمر و انرژی آزاد بلورها بر T_g و T_m تاثیر می‌گذارد. دمای T_m وابسته به درجه بلورینگی پلیمر و توزیع اندازه بلورها است. درصد بلورینگی بخش‌های سخت و نرم پلیمر با استفاده از رابطه ۲ محاسبه می‌شود:

$$X_{Crystallinity} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 10 \qquad (۲)$$

در این رابطه ΔH_m مقدار گرمای مورد نیاز برای ذوب بلورها می‌باشد و ΔH^0_m گرمای ذوب پلیمر در حالت ۱۰۰٪ بلورینگی است که براساس مطالعات پیشین برای پلی‌اتیلن اکسید و نایلون-۶ به ترتیب برابر با J/gr ۱۶۶/۴ و J/gr ۲۳۰ می‌باشد. درصد بلورینگی کل، از رابطه ۳ قابل محاسبه است[۲۰, ۲۱].

$$X_{total,crystallinity} = 0.6 \times X_{PEO,crystallinity} + 0.4 \times X_{PA,crystallinity} \qquad (۳)$$

نتایج حاصل از آزمون DSC در جدول ۲ گزارش شده است. با توجه به ساختار دو بخشی پلیمر Pebax، دو دمای ذوب °C ۲۰۸/۶ و °C ۱۴/۵ مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به بخش‌های نایلون-۶ و پلی‌اتیلن اکسید می‌باشد.

نیروهای پیوندی ثانویه، مانند پیوند هیدروژنی، عامل اتصالات بین‌مولکولی در پلیمرها هستند و عموماً در فواصل کوتاه تاثیرگذارند. بر این اساس برای افزایش این نیروها و تجمع به شکل جامدهای بلورین، مولکول‌ها باید تا جای ممکن به یکدیگر نزدیک شوند. بنابراین درجه بلورینگی در پلیمرها وابسته به اندازه نیروهای بین‌مولکولی است. با افزایش میزان PEG در غشاها، دمای ذوب برای هر دو فاز کاهش می‌یابد. برای تفسیر این موضوع می‌توان گفت PEG، که پلیمری سبک (با وزن مولکولی کم) و با طول زنجیره کوتاه است، با قرار گرفتن در میان زنجیره‌های پلیمر Pebax، سبب افزایش حجم آزاد پلیمر، تخریب ساختار بلوری و افزایش فاز آمورف می‌گردد. با افزایش میزان PEG در میان زنجیره‌ها، مولکول‌های Pebax که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی هستند، این قابلیت را از دست می‌دهند. با کاهش پیوندهای هیدروژنی از میزان بلورینگی کاسته می‌شود که می تواند منجر به افزایش تراوایی غشا نیز گردد[۲۲, ۲۳]. برای انواع مختلف Pebax مقادیر T_g در محدوده دمایی °C ۵۳- تا °C ۷۷- گزارش شده است. این امر به ترکیب درصد بخش پلی‌اتیلن اکسید در شبکه غشا

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

وابسته است. در این مطالعه دمای T_g برای غشای Pebax خالص برابر با ۵۳/۸ °C- به‌دست آمد که با سایر مطالعات مطابقت دارد. مطابق با جدول۲ با افزایش میزان پلی‌اتیلن گلایکول، دمای انتقال شیشه‌ای کاهش می‌یابد؛ بدین معنا که حضور PEG سبب افزایش تحرک زنجیره‌ها، انعطاف‌پذیری و در نتیجه کشسان‌تر شدن پلیمر می‌گردد. همچنین وجود تنها یک دمای انتقال شیشه‌ای بیانگر اختلاط مناسب دو پلیمر و همگن بودن غشا می‌باشد. با افزایش ذرات MIL-53در شبکه غشا، دمای انتقال شیشه‌ای و درصد بلورینگی غشا بیشتر می‌شود. به‌طوری در ۱۰٪ وزنی از این ذرات (غشا PPM10)، دمای انتقال شیشه‌ای °C ۴/۳۸ افزایش پیدا می‌کند. این افزیش T_g در غشاهای شبکه ترکیبی را می‌توان حاصل برهم‌کنش مناسب میان زنجیره‌های پلیمر و ذرات MIL-53 دانست [۲۴].

می‌رفت، تغییرات شدیدی در دمای تخریب غشاها حاصل نشده است. با توجه شکل۳ تا دمای تقریبی °C ۱۰۰ کاهش جرم ناچیزی برای تمامی غشاها قابل مشاهده است. این کاهش جرم مربوط به تبخیر بخشی از حلال‌های موجود در غشا و رطوبت جذب‌شده توسط پلیمر می‌باشد. پس از آن، منحنی برای تمامی غشاها تا محدوده دمایی °C ۲۷۰ با شیب نسبتاً یکنواختی پیشروی می‌کند. این تغییرات وزنی اندک در این محدوده، می‌تواند ناشی از تبخیر حلال‌های محبوس در خلل و فرج غشا باشد. با توجه به شکل۳ برای غشا Pebax خالص، تخریب حرارتی در °C ۳۰۵ رخ می‌دهد. با اضافه شدن PEG به شبکه غشا، فروپاشی در دمای پایین‌تری اتفاق می‌افتد؛ به‌طوری که برای غشاهای PP5 و PP10 دمای فروپاشی به ترتیب °C ۳۰۲ و °C ۲۹۶ می‌باشد. بدین ترتیب می‌توان گفت که با افزایش میزان PEG، مقاومت حرارتی غشا کاهش می‌یابد. این کاهش مقاومت را می‌توان به اثر نرم‌کنندگی و سست

جدول۲- خواص حرارتی و درصد بلورینگی غشاهای ساخته شده

Table 2 Thermal properties and crystallinity degree of synthesized membranes

Membrane	ΔH_m,PEO (J/g)	ΔH_m,PA (J/g)	T_g (°C)	T_m,PEO (°C)	T_m,PA (°C)	X_c,PEO (%)	X_c,PA (%)
PP0	30.26	78.41	-53.81	15.53	207.68	18.18	34.10
PP2.5	27.85	73.18	-56.32	13.24	203.16	16.73	31.81
PP5	25.64	63.08	-58.52	10.22	198.74	15.40	27.42
PP7.5	22.76	55.95	-62.74	7.93	192.31	13.67	24.32
PP10	18.65	47.63	-65.12	5.46	188.52	11.20	20.70
PPM2	20.12	50.23	-63.31	6.10	193.44	12.10	21.84
PPM6	23.54	54.45	-62.11	7.05	196.35	14.14	23.67
PPM10	24.72	56.22	-60.74	7.68	198.15	14.85	24.44

آزمون گرما وزن سنجی

برای بررسی رفتار حرارتی غشاهای ساخته‌شده و تغییرات پایداری حرارتی آن‌ها در ترکیب درصدهای متفاوت از ذرات افزودنی، از آزمون گرماوزن سنجی استفاده شده است. نتایج این آزمون به صورت یک نمودار در شکل ۳ قابل مشاهده است. این نمودار شامل سه بخش تبخیر رطوبت و حلال (در محدوده دمایی صفر تا °C ۱۰۰ و شیب ملایم از °C ۱۰۰ تا °C ۲۸۰)، فروپاشی زنجیره‌های پلیمری (درمحدوده °C ۳۰۰) و در آخر فروپاشی بخش آلی (ترفتالیک اسید) چارچوب‌های آلی-فلزی می‌باشد.

با توجه به حضور درصدهای پایین ازذرات افزودنی نسبت به پلیمر پایه (Pebax)، همان‌طور که انتظار

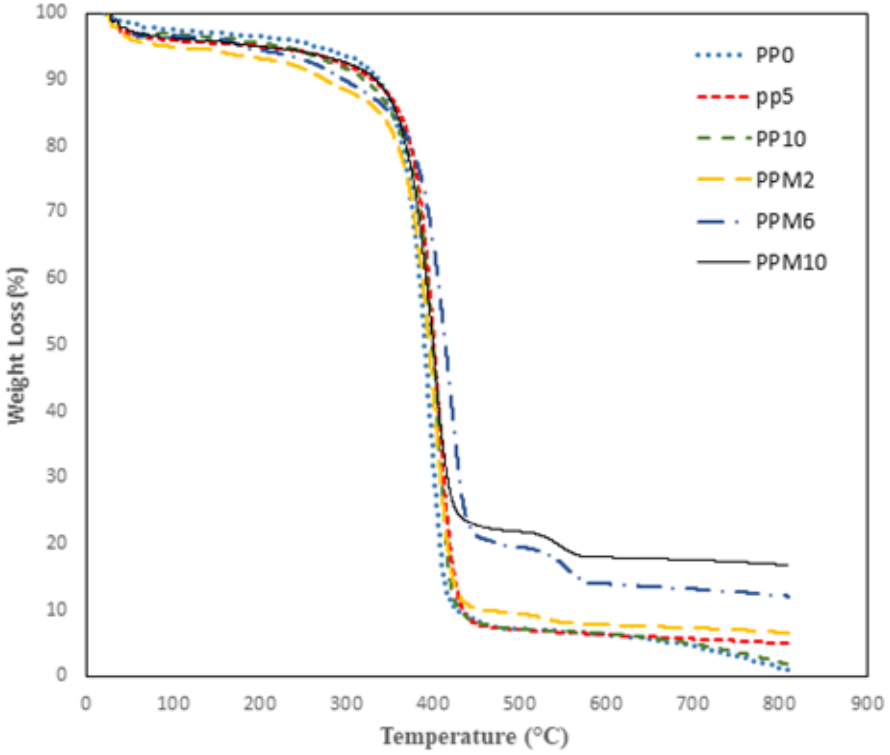
شدن زنجیره‌های پلیمر و همچنین کاهش پیوندهای هیدروژنی، که خود تامین‌کننده بخشی از مقاومت حرارتی می‌باشند، ارتباط داد.

برای غشاهای حاوی نانوذرات روند تغییرات دمای فروپاشی برخلاف PEG، افزایشی است. با اضافه شدن ۲٪ وزنی از ذرات MIL-53، دمای فروپاشی شبکه از °C ۲۹۶ به °C ۲۹۹ افزایش می‌یابد و برای درصدهای وزنی ۶ و ۱۰ به ترتیب برابر با °C ۳۰۳ و °C ۳۰۷ می‌باشد. دلیل این امر برهم‌کنش مناسب میان پلیمر و نانوذرات و همچنین پایداری گرمایی، نانوذرات MIL-53 می‌باشند.

با افزایش دما و عبور از مرحله تخریب حرارتی پلیمر، در غشاهای PPM2، PPM6 و PPM10، در بازه دمای

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

°C ۵۲۰ تا °C ۵۴۰، یک شکستگی یا کاهش شیب دیگر مشاهده می‌گردد. در این مرحله بخش آلی ذرات MIL-53 دچار فروپاشی می‌شود و پس از این فروپاشی کاهش وزن قابل ملاحظه‌ای در منحنی رخ می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود این پدیده فقط در غشاهای حاویذرات MOF قابل مشاهده است. در ادامه با افزایش دما تا °C ۸۰۰ ، تغییرات چشم‌گیری در وزن نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود و در غشاهای بدون نانوذرات کاهش جرم تا کمتر از ۱۰٪ وزنی پیشروی می‌کند. اما در غشاهای حاوی نانوذرات به دلیل مقاومت بالای حرارتی، بخش عمده این ذرات تا °C ۸۰۰ دچار کاهش وزن نمی‌شوند. بنابراین بخش پایانی نمودارها نماینده ترکیب درصد نانوذرات موجود در غشاهای شبکه ترکیبی می‌باشد.



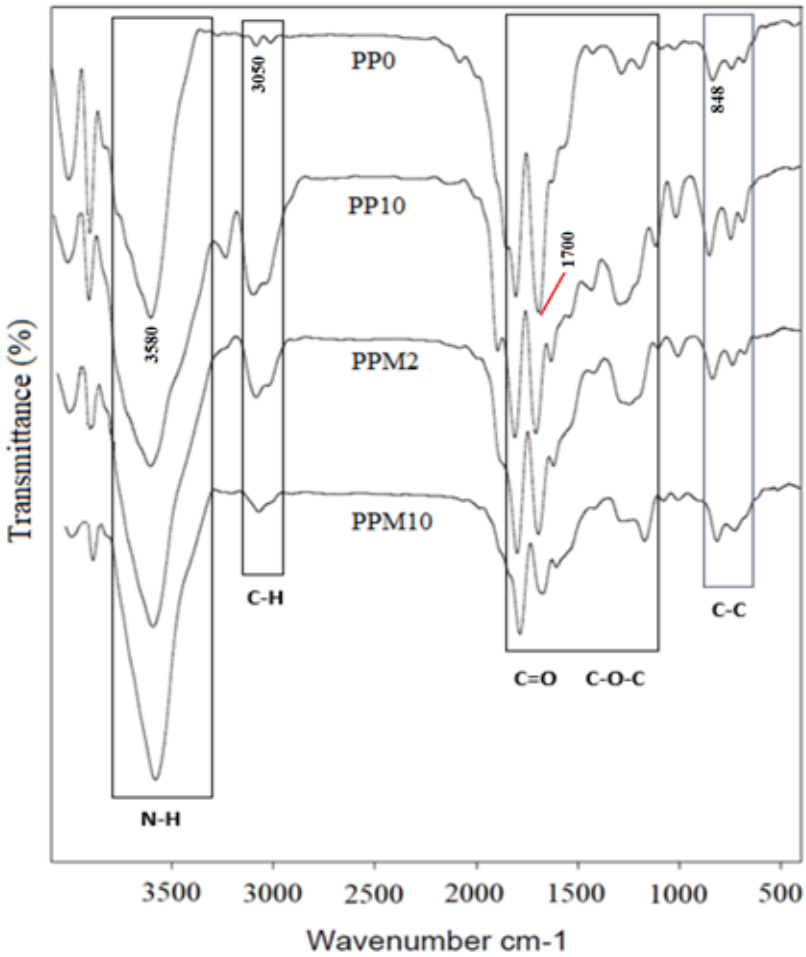
شکل۳- منحنی گرماوزن‌سنجی برای غشاهای خالص، Pebax/PEG و Pebax/PEG/MOF

Figure 3. Thermogravimetry curve for pure membranes, Pebax/PEG and Pebax/PEG/MOF

طیف سنجی مادون قرمز

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز برای بررسی غشاهای ساخته‌شده انجام و نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است. با توجه به شکل ۴ پیک‌هایی در ناحیه cm-۱ ۸۴۸ و cm^{-1} ۱۱۰۲ مشاهده می‌شود که مربوط به گروه عاملی اتری می‌باشد. این گروه در بخش پلی‌اتیلن اکسید از پلیمر Pebax موجود می‌باشد. پیک‌هایی در محدوده cm^{-1} ۳۲۰۰ تا cm^{-1} ۳۵۸۰ معرف گروه N-H و پیک‌هایی در محدوده cm^{-1} ۱۶۴۰ تا cm^{-1} ۱۷۰۰ معرف پیوند C=O می‌باشد که هر دو در بخش آمیدی (نایلون-۶) Pebax قرار می‌گیرند. در نواحی ۲۸۵۰ تا cm^{-1} ۳۰۵۰ پیک‌های مربوط پیوند C-H مشاهده می‌شود که در عدد موج‌های پایین‌تر پیوندهای متقارن و در عدد موج‌های بزرگ‌تر پیوندهای نامتقارن از C-H را نشان می‌دهد. در مقایسه دو غشا PP0 و PP10 مشاهده می‌شود که با افزایش میزان پلی‌اتیلن گلایکول در شبکه، وسعت این پیک افزایش می‌یابد که خود تاییدی بر افزایش گروه‌های پلی‌اتیلن اکسید می‌باشد. با توجه به ناحیه cm^{-1} ۱۳۰۰ تا cm^{-1} ۱۷۰۰ با افزایش میزان پلی اتیلن گلایکول در شبکه، پیک‌های مربوط به پیوند C=O تا حدودی کوچک‌تر و پیک‌های مربوط به پیوند C-O-C کاملا وسیع‌تر شده‌اند. این امر نیز نشان‌دهنده افزایش واحدهای پلی‌اتیلن اکسید در شبکه می‌باشد[۱۷]. کاهش طول پیک‌ها در محدوده cm^{-1} ۳۵۰۰ با افزایش درصد پلی‌اتیلن گلایکول بیانگر کاهش پیوندهای هیدروژنی و درنتیجه ایجاد خاصیت نرم‌کنندگی این ماده است. در محدوده عدد موج cm^{-1} ۳۷۵۰ پیک‌های باریک و بلندی مشاهده می‌شوند که مربوط به پیوند هیدروژنی O – H در بخش آمیدی پلیمر Pebax می‌باشد. با توجه به شکل ۴ با افزایش درصد پلی‌اتیلن گلایکول طول این پیک‌ها کاهش پیدا کرده است. این امر در اثر افزایش فواصل مولکولی با حضور پلی‌اتیلن

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]



شکل۴- نمودار طیف سنجی FTIR ب غشاهای ساخته شده

Figure 4. The FTIR spectrophotometric for synthesized membranes

گلایکول در میان زنجیره‌های پلیمر، سست شدن و کاهش پیوندهای هیدروژنی موجود در شبکه غشا رخ می‌دهد. افزایش درصد وزنی نانوذرات در شبکه غشا نیز همین نتیجه را به همراه دارد.

با توجه به شکل، تغییرات چشم‌گیری در نمودار کلی طیف‌سنجی غشاهای حاوی پرکن و خالص ایجاد نشده است. طیف غشاهای شبکه ترکیبی و غشا خالص تا حدود زیادی با یکدیگر تطابق دارند و به بیان دیگر می‌توان گفت که در غشاهای شبکه ترکیبی، پرکن‌ها با شبکه غشا، عمدتاً برهم‌کنش فیزیکی دارند و پیوند شیمیایی جدیدی در طیف‌ها دیده نمی‌شود.

بررسی عملکرد گازتراوایی غشاهای شبکه ترکیبی

آزمون تراوایی غشاهای ساخته‌شده با استفاده از سامانه حجم ثابت، در دمای ۳۰ °C و در فشار ۲ bar انجام شد و به دنبال آن انتخاب‌پذیری CO_2/CH_4 محاسبه شد. طبق مدل انحلال-نفوذ، مقدار تراوایی هر گاز متاثر از نفوذ و انحلال‌پذیری آن در غشا است مشخصات گازهای مورد آزمایش در جدول ۳ آورده شده‌است. با استفاده از خصوصیات هر یک از گازها، می‌توان تغییر در مقادیر تراوایی و گزینش پذیری را در ازای افزودن ذرات MIL-53 مورد بحث و بررسی قرار داد.

جدول۳- خواص گازهای دی اکسید کربن و متان [۲۴]

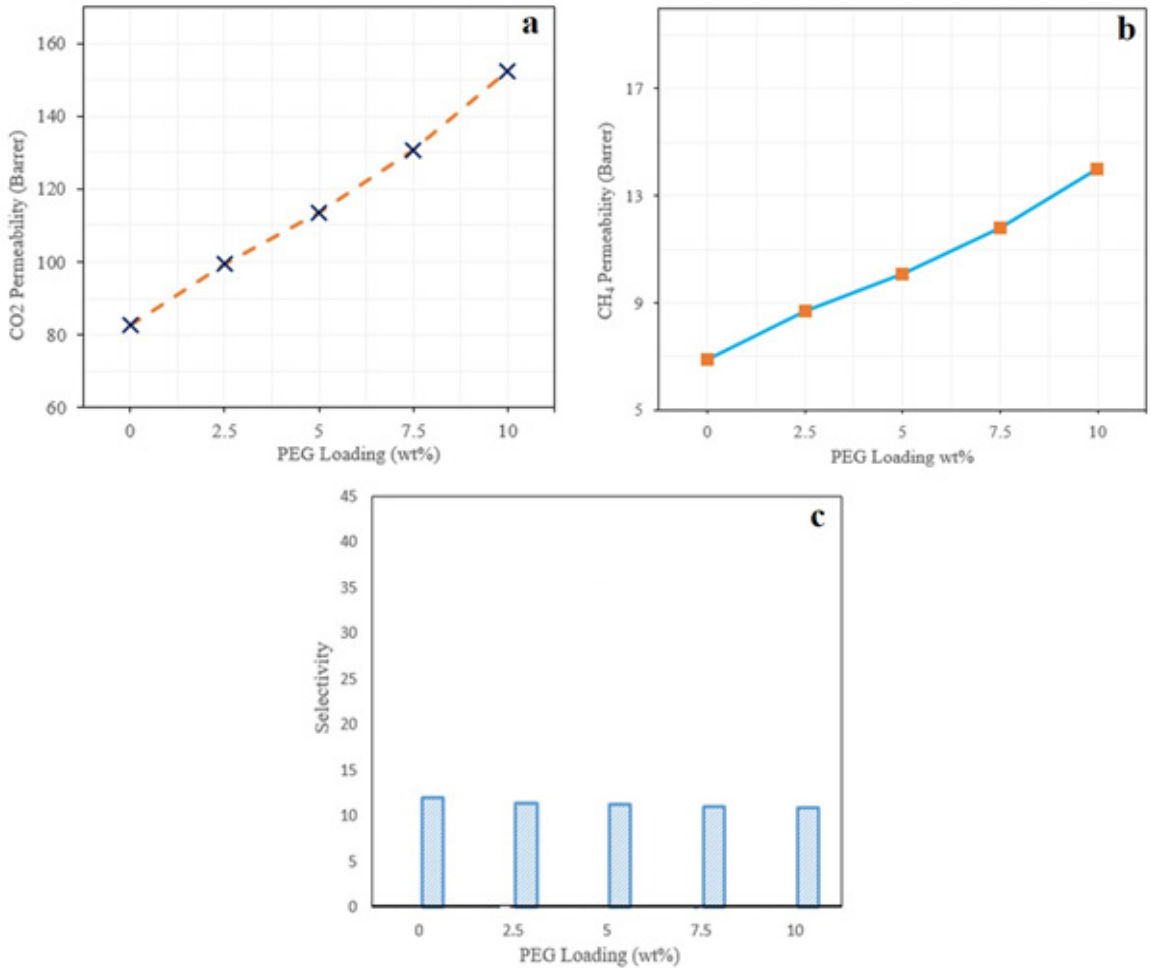
Table 3. The properties of carbon dioxide and methane gases [24]

Gas	Quadrupole torque (*1035C.M)	Critical Temperature (°C)	Kinetic diameter (Å)	Molecular weight (g/mol)
CO_2	-1.4	31	3.3	44.01
CH_4	0	-82.1	3.8	28.01

اثرافزودن پلی اتیلن گلایکول بر عملکرد غشا

با اضافه شدن PEG به شبکه پلیمری غشا، تراوایی گازها افزایش یافت و در مقابل مقادیر انتخاب‌پذیری

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]



شکل ۵- تراوایی و انتخاب پذیری گازها(a) تراوایی دی‌اکسید کربن، (b) تراوایی متان، (c) انتخاب‌پذیری جفت گاز CH_4/CO_2 در ازای افزایش درصد وزنی پلی‌اتیلن گلایکول در فشار ۲ بار

Figure 5. Permeability and selectivity of gases; (a) permeability of carbon dioxide, (b) permeability of methane, (c) selectivity of CO_2/CH_4 gas pair by increasing in the weight percentage of polyethylene glycol at a pressure of 2 bar

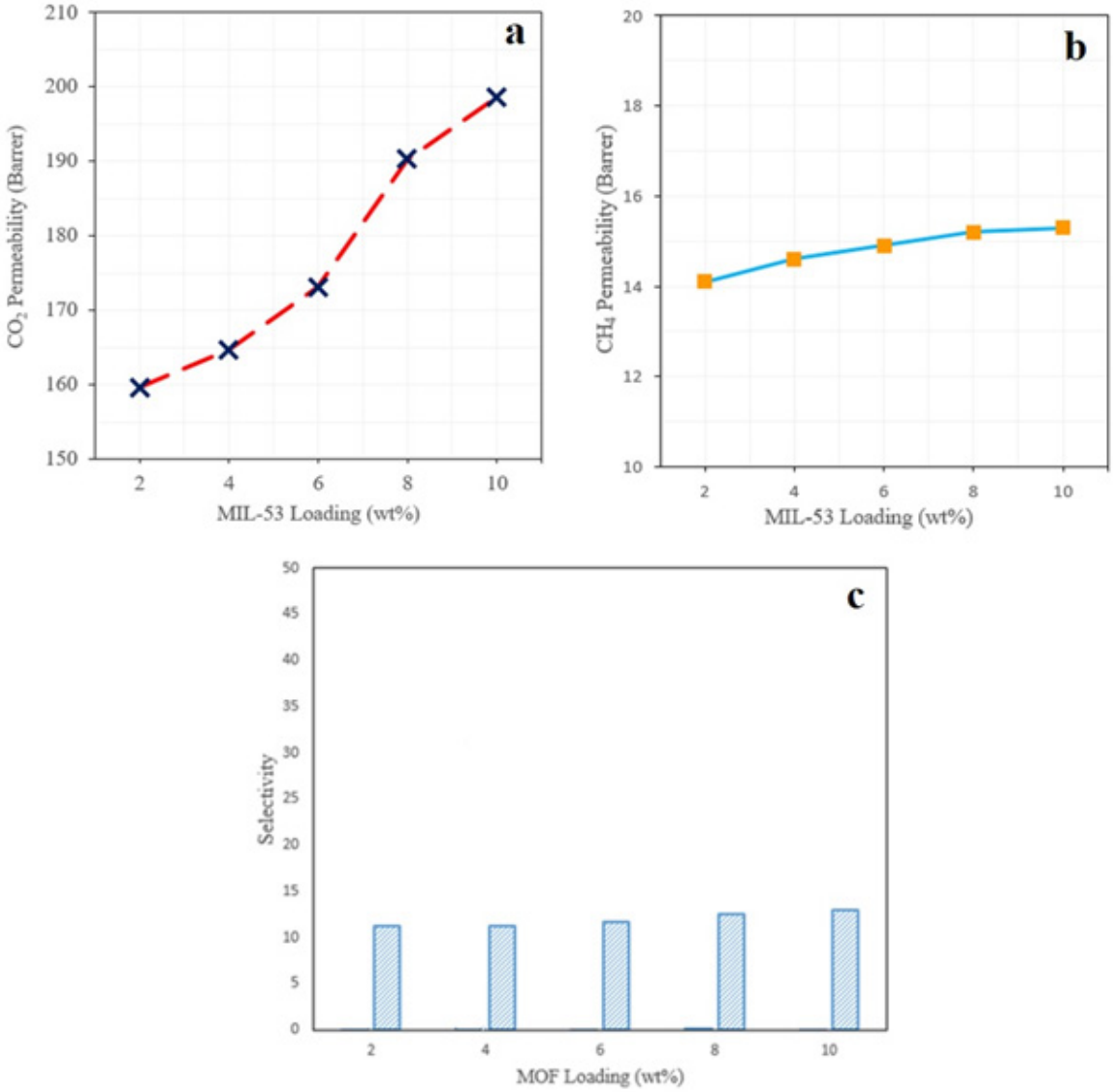
برای جفت گازی CO_2/CH_4 با شیب بسیار کمی کاهش می‌یابد. باید این نکته را مد نظر قرار داد که با اضافه شدن PEG به شبکه پلیمر، خاصیت نرم‌کنندگی این ماده تحرک زنجیره‌های پلیمر را تسهیل می‌بخشد؛ به‌طوری که درصد وزنی بخش کشسان پلیمر افزایش و دمای انتقال شیشه‌ای آن را کاهش می‌دهد. این افزایش از اثر نفوذ در رقابت عبور دو گاز از غشا می کاهد؛ بدین معنی که تحرک زیاد زنجیره‌ها از خصلت غربالگری آن‌ها کاسته و درنتیجه غشا نمی‌تواند مولکول‌های با ابعاد مختلف (نزدیک به هم) را به خوبی جداسازی کند.

واحد اتیلن اکسید که دارای یک اکسیژن الکترون‌دهنده است و می‌تواند با اتم کربن گاز دی‌اکسید کربن که به دلیل وجود خاصیت دو قطبی لحظه‌ای و خصلت قطبش‌پذیری برهم‌کنشی در جهت افزایش انحلال‌پذیری این گاز در شبکه غشا داشته باشد. با افزایش واحدهای اتیلن اکسید، انحلال‌پذیری گاز دی‌اکسید کربن افزایش می‌یابد و برای گاز متان این پارامتر تغییر چندانی نمی‌کند. می توان این پدیده را محتمل دانست که با افزایش میزان PEG در غشا، پارامترهای انحلال و نفوذ برای گاز دی‌اکسید کربن نسبت به متان، در خلاف جهت یکدیگر حرکت می‌کنند؛ به بیان دیگر انتخاب‌پذیری انحلالی افزایش و انتخاب‌پذیری نفوذی برای جفت گازی CO_2/CH_4 کاهش می‌یابد. بر همین اساس در انتخاب‌پذیری کلی غشا تغییرات چندانی ایجاد نمی‌شود اما در مقابل مقادیر تراوایی بیشتری برای هردوگاز حاصل می‌شود[۲۵, ۲۶].

با توجه به نمودارهای شکل ۵-الف وب می‌توان دریافت که افزایش مقدار PEG در شبکه غشا باعث افزایش تراوایی هردو گاز می‌گردد و مقدار عددی این افزایش برای گاز دی‌اکسید کربن بسیار بیشتر از گاز متان است. یکی از دلایل این امر ایجاد پدیده پلاستیکی‌شدن در پلیمر، توسط گاز دی‌اکسید کربن می‌باشد.

نفوذ گاز دی‌اکسید کربن، با ایجاد پدیده پلاستیکی‌شدن،

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]



شکل۶- تراوایی و انتخاب پذیری گازها، (a) تراوایی دی‌اکسید کربن، (b) تراوایی متان، (c) انتخاب پذیری جفت گازی CO_2/CH_4 ، با افزایش درصد وزنی چارچوب آلی-فلزی در فشار ۲ بار

Figure 6. Permeability and selectivity of gases (a) permeability of carbon dioxide (b) permeability of methane (c) selectivity of CO_2/CH_4 gas pair by increasing in the weight percentage of metal organic framework at a pressure of 2bar

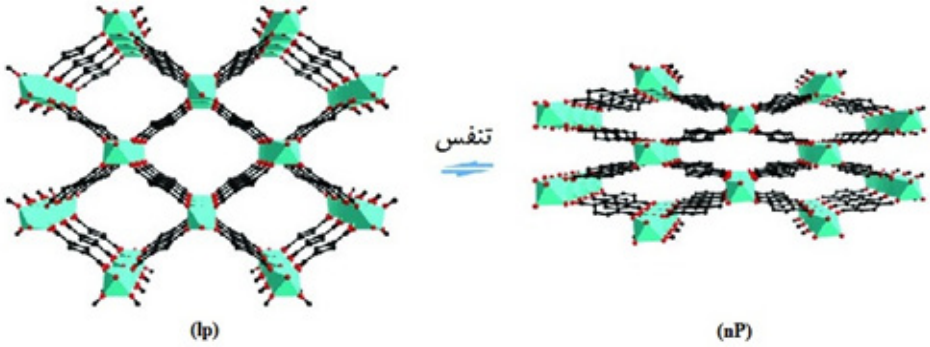
سبب متورم شدن بافت غشا و افزایش فضای آزاد بین زنجیره‌ها می‌گرددکه نهایتاً به افزایش تراوایی این گاز نسبت به گاز متان می‌انجامد. اما این نکته حائز اهمیت است که تراوایی در غشا PP10، برای گاز متان بیش از ۱۰۰٪ و برای گاز دی‌اکسید کربن، تقریبا برابر با ۸۵٪ نسبت به غشا Pebax خالص رشد کرده است. به همین دلیل شاهد کاهش انتخاب‌پذیری به ازای افزایش درصد PEG می‌باشیم.

در شکل۵-ج تغییرات انتخاب‌پذیری برای جفت گازی CO_2/CH_4 ، با افزایش درصد وزنی پلی‌اتیلن گلایکول در شبکه غشا، نمایش داده شده است. در غشا PP10، انتخاب‌پذیری برای جفت گازی CO_2/CH_4 به میزان ۸/۱ ٪ نسبت به غشا Pebax خالص،کاهش پیدا کرده است. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار تراوایی CO_2 در ازای افزودن ۱۰٪ وزنی از PEG به بیشترین مقدار رسیده در حالیکه گزینش پذیری CO_2/CH_4 به مقدار ۸/۱٪ کاهش نشان داد. لذا با توجه به اهمیت تراوایی CO_2 در تبدیل غشاهای پلیمری به نمونه های کاربردی غشای Pebax حاوی ۱۰٪ وزنی PEG به عنوان غشا پایه شبکه ترکیبی انتخاب شد تا بتوان توانایی آن را از طریق افزودن MOF ارتقا بخشید.

اثراضافه شدن ذرات برعملکرد غشا

در غشاهای حاوی ذرات و ۱۰ درصد وزنی از PEG، تغییرات تراوایی برای گازهای مختلف در شکل۶-الف و ب قابل مشاهده است. با افزایش میزان ذرات در شبکه

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]



شکل ۷- طرحی از ساختار np و lp ذرات MIL-55 [۱۱]

Figure 7. Design of the structure of np and lp particles MIL-55 [۱۱]

پلیمر، تراوایی همه گازها رو به افزایش است، اما باید به روند این افزایش توجه کرد. گاز دی‌اکسید کربن به عنوان گیرنده الکترون و واحد OH- موجود در چارچوب آلی-فلزی به عنوان دهنده الکترون، با تشکیل یک کمپلکس دهنده-گیرنده، انحلال این گاز در شبکه را تسهیل می‌بخشند. تراوایی گاز دی‌اکسید کربن با افزایش درصد وزنی ذرات تا ۸ درصد وزنی، به شکل اکیداً صعودی تغییر می‌کند و پس از آن از شیب منحنی کاسته می‌شود. افزایش سطوح صلب و همچنین افزایش میزان اثرات متقابل ایجاد شده در سطح ذرات و پلیمر در درصدهای بالای MOF سبب سخت‌تر شدن شرایط نفوذ در غشا می‌گردد. در مقابل، افزایش تراوایی در مورد گاز متان اندک است. تراوایی غشا PPM10 برای گاز دی‌اکسید کربن در فشار ۲ bar برابر با Barrer ۱۹۸/۶ می‌باشد که نسبت غشای Pebax خالص به میزان ۱۳۴/۲٪ رشد داشته است، اما افزایش تراوایی برای گاز متان در غشا PPM10 در مقایسه با غشاهای مذکور، برابر با ۸/۶٪ می‌باشد. بر این اساس می‌توان گفت رشد ۴ برابری تراوایی، برای گاز دی‌اکسید کربن نسبت به گاز متان در غشا PPM10، نشان‌دهنده عملکرد مناسب ذرات MIL-53 در فرآیند جداسازی این گاز می‌باشد. این عملکرد را می تواند در ساختار ذرات MIL-53 به هنگام جذب گاز CO_2 جستجو نمود. باید توجه داشت که ذرات MIL-53 از نظر ساختار مولکولی و هندسه فضایی خواصی مخصوص به خود دارند که آنها را از MOF های مشابه جاذب CO_2 متمایز می کند و همچنین مقادیر جذب CO_2 در فشارهای مختلف به چگونگی ساختار این مولکول ها بستگی دارد.

با توجه به شکل۶-ج می‌توان دریافت که با افزایش درصد وزنی ذرات انتخاب‌پذیری برای جفت گازی CH_4/ CO_2 شیب ملایمی رو به افزایش است. به طوری که این افزایش از ۱۰/۴۴ تا ۱۴/۰۸ بوده است. دو دلیل اصلی را می توان بر بهبود انتخاب‌پذیری تأثیرگذار دانست که عبارتند از:

۱- حضور ذرات افزودنی در غشاهای شبکه ترکیبی موجب افزایش حجم آزاد ماتریس پلیمری شده و شرایط را برای میعان پذیری گازها فراهم می نماید. حال آنکه CO_2 بواسطه میعان پذیری بیشتر نسبت به CH_4 از تراوایی بیشتری برخوردار بوده که افزایش انتخاب‌پذیری CO_2/CH_4 را موجب می شود.

۲- جذب گزینشی گاز CO_2 به وسیله ذرات MOF در هر دو نوع غشای شبکه ترکیبی باعث تسهیل در تراوایی این گاز شده که افزایش انتخاب‌پذیری را به همراه دارد.

ساختار مولکولی MIL-53 به هنگام جذب تلفیقی از دو ساختار است که به همدیگر تبدیل می شود که به آن خاصیت نوسان یا تنفس می گویند. این نوسان، دو ساختار با نام های حفرات بزرگ (lp) و حفرات باریک (np) در MIL-53 ایجاد می کند[۲۷]. شکل ۷ نشان دهنده این دو ساختار است.

در فشار محیط این دو ساختار به هم تبدیل می شوند با توجه به اینکه که ساختار lp نسبت به np غالب است . با افزایش فشار شدت تبدیل این دو ساختار بیشتر شده ولی با این تفاوت که ساختار np غالب می شود. علاوه بر اثر متقابل CO_2 و MIL-53 که منجر به جذب بیشتر CO_2 می شود، در فشارهای بالاتر یکی از دلایلی که میزان جذب CO_2 بیشتر از CH_4 می شود ممکن است تغییر ساختار MIL-53 به np باشد. اندازه کوچکتر حفرات MIL-53 مانع از نفوذ بیشتر CH_4 می شود که از اندازه بزرگتری نسبت به CO_2 برخوردار است [۱۱].

در شکل ۸ عملکرد غشاهای Pebax/PEG و شبکه ترکیبی Pebax/PEG/MIL-53 در فشار ۲ bar در مقایسه با حد بالای رابسون قابل مشاهده است. به‌طور کلی می‌توان گفت افزایش میزان PEG در شبکه غشا می‌تواند با شکستن ساختار شیشه‌ای پلیمر، سبب افزایش حجم آزاد و در پی آن افزایش تراوایی شود، اما به دلیل برهم‌کنش مناسب با گاز دی‌اکسید کربن در جداسازی این گاز ازگاز متان، عملکرد مناسبی از خود نشان می‌دهد. با مقایسه عملکرد غشاهای Pebax/PEG می‌توان بیان داشت که کاهش ناچیز انتخاب‌پذیری در برابر افزایش چشم‌گیر تراوایی امر

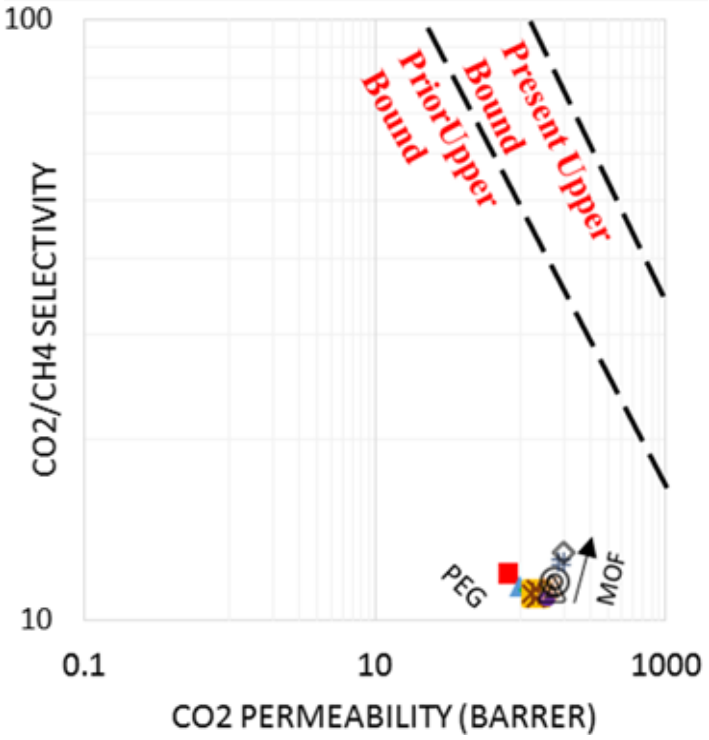
[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

مطلوبی به شمار می‌آید و عملکرد غشا را به حد بالای رابسون نزدیک‌تر می‌کند؛ به‌طوری که با استفاده از نانوذرات مناسب، می‌توان انتخاب‌پذیری را برای غشا به حد مطلوبی رساند. بر این اساس می‌توان گفت مطلوب‌ترین انتخاب در میان غشاهای ساخته‌شده برای اضافه کردن نانوذرات به شبکه آن، غشا با ۱۰ درصد وزنی از پلیمر PEG می‌باشد.

همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد، عملکرد غشا با اضافه شدن ذرات به شبکه پلیمر بهبود یافته و به حد بالای رابسون نزدیک شده است. افزایش پلیمر PEG، عملکرد غشا را به سمت تراوایی بالاتر و انتخاب‌پذیری پایین‌تر می‌برد، در حالی که افزایش چارچوب آلی-فلزی، عملکرد آن را به سمت تراوایی بالاتر و انتخاب‌پذیری بالاتر خواهد برد.

اثر فشار بر عملکرد غشا

به منظور بررسی عملکرد غشا در فشارهای مختلف، تمامی غشاهای ساخته‌شده، در دمای ۳۰ °C و فشارهای ۶ bar و ۱۰ bar، تحت آزمون گاز تراوایی قرار گرفتند. اثر افزایش فشار بر عملکرد جداسازی غشاهای ساخته‌شده در شکل ۹ قابل مشاهده است. با توجه به نمودارهای شکل ۹- الف می‌توان دریافت که در تمامی غشاها با افزایش فشار، تراوایی گاز دی‌اکسید کربن افزایش می‌یابد. در فشار ۱۰ bar و دمای ۳۰ °C تراوایی غشاهای PP0 و PPM10 برای گاز دی‌اکسید کربن، به ترتیب برابر با ۱۳۳/۶ Barrer و ۳۱۱/۷ Barrer می‌باشد که این مقادیر در مقایسه با فشار ۲ bar به ترتیب ۶۲ و ۵۸ درصد رشد داشته‌اند. بر این اساس افزایش فشار در غشاهای حاوی ذرات تاثیر مطلوب‌تری دارد و رشد

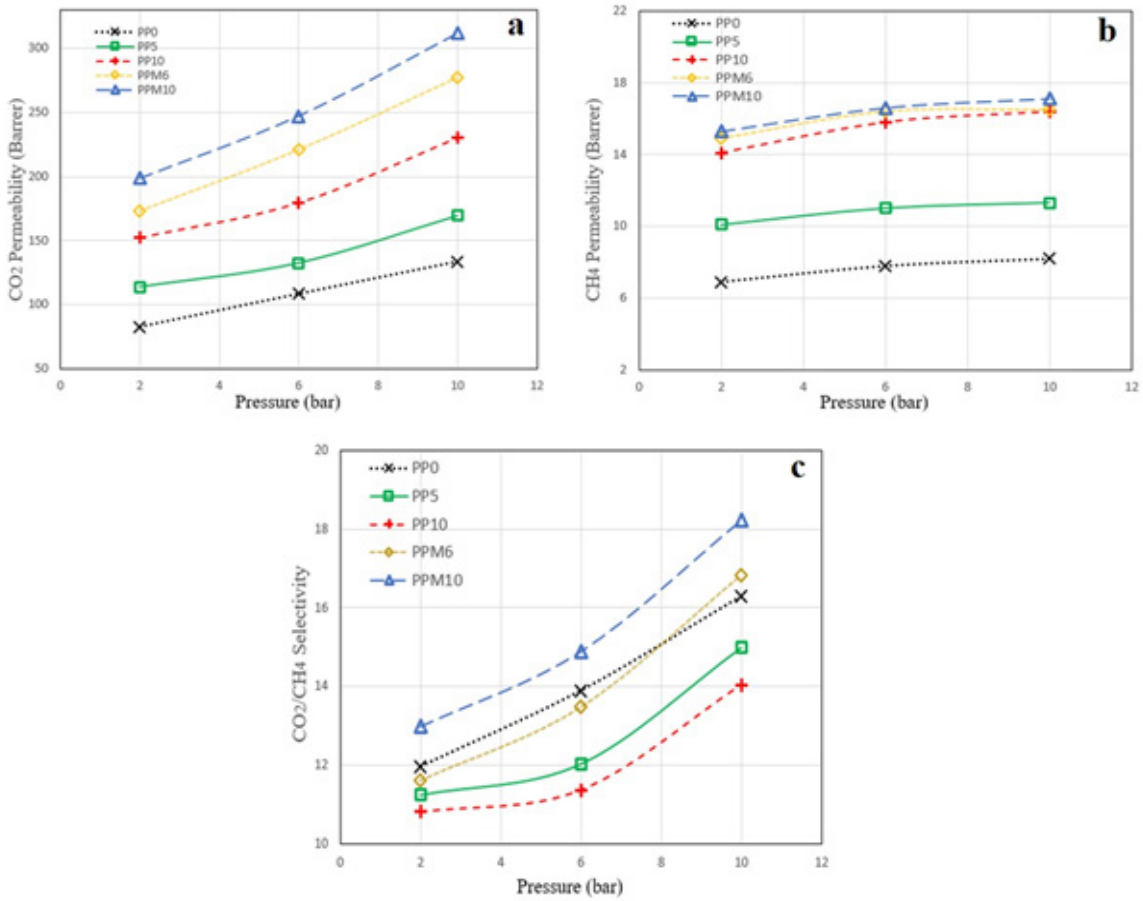


شکل ۸- مقایسه عملکرد غشاها در جداسازی CO_2/CH_4 با حد رابسون

Figure 8. Comparison of membranes performance in CO_2/CH_4 separation with Robeson bound

تراوایی در آن برای گاز دی‌اکسید کربن بیشتر است. در حقیقت افزایش فشار از دو جهت بر مقادیر تراوایی گازها تأثیرگذار است. افزایش فشار از طرفی باعث افزایش برهمکنش گاز با زنجیره پلیمری شده و جذب و به دنبال آن حلالیت گاز را در غشا افزایش می دهد. شایان ذکر است این افزایش حلالیت در مورد گازهای قطبی، دو قطبی و میعان پذیر بیشتر است. در مقابل افزایش فشار منجر به فشردگی بیشتر زنجیره های پلیمری شده که موجب مقاومت غشا در برابر نفوذ گازها می گردد. در این میان به طور قطع گازهایی که از اندازه مولکولی بزرگتری برخوردارند، مقاومت در برابر نفوذ آنها در غشا بیشتر می گردد. همچنین در مورد گازهای میعان پذیر مانند دی اکسید کربن این نکته حائز اهمیت است که در فشارهای بالاتر، غلظت گاز در بافت غشا بیشتر شده که منجر به پدیده نرم شدگی غشا شده که تحرک بیشتر زنجیره‌های پلیمر و درنهایت نفوذ بیشتر این گاز در را منجر می شود. بر خلاف روند دیده شده برای دی اکسید کربن، افزایش فشار تغییرات چشم‌گیری بر تراوایی گاز متان نداشته و در برخی موارد ازتراوایی این گاز کاسته است. دلیل این امر را می‌توان فشردگی زنجیره‌های پلیمر در فشارهای

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]



شکل ۹- تغییرات تراوایی و انتخاب پذیری گازها در ازای افزایش فشار خوراک، (a) تراوایی دی‌اکسید کربن،(b) تراوایی متان، (c) انتخاب پذیری جفت گازی CO_2/CH_4

Figure 9. Permeability and selectivity of gases by increasing feed pressure (a) permeability of carbon dioxide (b) permeability of methane (c) selectivity of CO_2/CH_4 gas pair

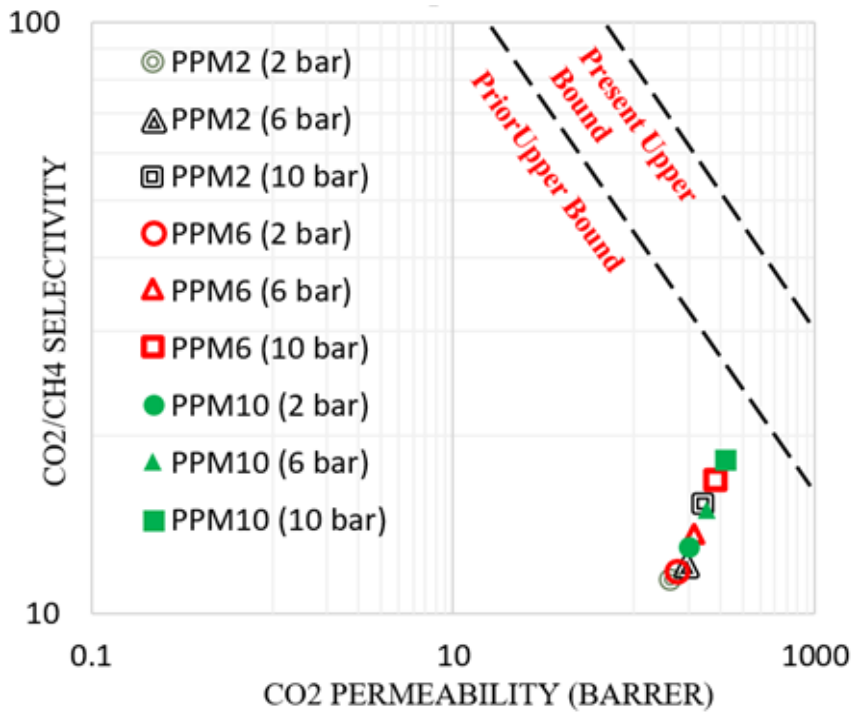
بالا دانست که مولکول‌های بزرگ‌تر را بیشتر تحت تاثیر قرار می‌دهد و در برابر آنها ممانعت بیشتری ایجاد می کند.

با توجه به شکل ۹-ج مشاهده می شود که با افزایش فشار، گزینش پذیری برای جفت گازی CO_2/CH_4 افزایش یافته است. عملکرد غشاهای ساخته‌شده در مقایسه با حد بالای رابسون برای جفت گازی CH_4/CO_2 در شکل ۱۰ قابل مشاهده است. اگرچه عملکرد غشاهای ساخته‌شده برای جداسازی جفت گازی CH_4/CO_2 حد بالای رابسون را پشت سر نگذاشته است اما افزایش بازدهی غشاهای ساخته‌شده کاملا مشهود است. با توجه به شکل ۱۰ روند پیشرفت بازدهی غشاهای ساخته‌شده به گونه‌ای است که غشای حاوی بیشترین مقدار چارچوب‌های آلی-فلزی در فشارهای بالا، بهترین عملکرد را ازخود نشان می‌دهد.

نتیجه گیری

در این پژوهش توانایی غشای Pebax در جداسازی CO_2/CH_4 در ارای افزودن PEG200 و ذرات MIL-53 مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج عکسبرداری SEM نشان دهنده ساختار یکپارچه و پخش مناسب ذرات در شبکه بوده است. اگرچه در درصدهای وزنی بالای MOF دستیابی به پخش یکنواخت دشوارتر شد و میزان تجمع در شبکه، رو به افزایش رفت. با افزایش ذرات MOF به شبکه غشا، دمای تخریب غشا افزایش یافت که نشان دهنده افزایش پایداری حرارتی غشاها بوده است. نتایج آزمون DSC نشان دادکه با افزایش پلی‌اتیلن گلایکول دمای انتقال شیشه‌ای از ۵۳/۸۱ °C- به ۶۵/۱۲ °C- کاهش یافت. با افزودن ذرات MIL-53 دمای گذر شیشه ای افزایش یافت و در نهایت به ۶۰/۷۴ °C- رسید. همین روند برای درجه بلورینگی غشاها نیز رخ داد. توانایی غشاهای ساخته شده در جداسازی گازهای CH_4/CO_2 از طریق اندازه گیری تراوایی و محاسبه گزینش پذیری های مربوطه انجام پذیرفت.. نتایج حاکی از آن بود که مقدار تراوایی گاز دی‌اکسید کربن نسبت به گازهای متان و نیتروژن، در تمامی غشاهای ساخته شده بیشتر بود. بر این اساس با افزایش میزان این پرکن‌ها در شبکه پلیمر، عملکرد گازتراوایی غشاهای شبکه

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]



شکل ۱۰- اثر فشار بر عملکرد غشاهای Pebax/PEG/MOF در جداسازی جفت گاز CO_2/CH_4 در مقایسه با حد رابسون

Figure 10. Effect of pressure on Pebax/PEG/MOF membranes performance for CO_2/CH_4 gas pair separation compared to Robeson bound

ترکیبی بهبود یافت. آزمون تراوایی غشاهای شبکه ترکیبی در فشارهای ۶ bar و ۱۰ bar انجام شد تا تاثیر افزایش فشار بر عملکرد غشاها مورد بررسی قرار گیرد. زنجیره‌های پلیمر افزایش چندانی ندارد. اما برای گاز کربن دی‌اکسید به دلیل پدیده پلاستیکی‌شدن؛ افزایش فشار، افزایش تراوایی را به دنبال دارد. مقایسه

جدول ۴- مقایسه ای بین مطالعات پیشین و غشاهای شبکه ترکیبی این تحقیق در جداسازی گاز دی‌اکسید کربن از متان

Table -4 Comparison between previous studies and the MMM of this research in carbon dioxide separation from methane

Polymer	Additive	Weight Percent	P (bar)	CO_2 permeability (Barrer)	CO_2/CH_4 selectivity	Ref.
Pebax-1657	(PEG-MEA)/(GO)	50/0.03	3	601.03	-----	[29]
Pebax-1657	PCN	10	2	520.12	50.9	[30]
Pebax-1657	(PEG-400)/(ZnO)	40/4	3	94.50	24.2	[31]
CA	NH_2-MIL-53(Al)	15	3	52.60	28.7	[32]
PIM-1	NH_2-MIL-53(Al)	25	2	43.80	-----	[33]
PU	MIL-101(Cr)	28	4	83.10	-----	[34]
PC	PEG-300	5	1	6.69	40.9	[35]
Pebax-1657	PEG-200/MIL-53(Al)	10/10	10	311.70	18.1	This study

نتایج نشان داد با افزایش فشار، عملکرد و بازدهی همه غشاهای ساخته شده بهبود می‌یابد. بدین معنا که با افزایش فشار، تراوایی گاز متان به دلیل فشرده شدن عملکرد غشاهای ساخته شده با حد بالای رابسون حاکی از بهبود عملکرد غشاهای ساخته شده، با افزایش درصد وزنی پرکن‌ها در شبکه غشا می‌باشد. به‌طور

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

کلـی غشـاهای سـاخته شـده در ایـن پژوهـش، عملکـرد مناسـبی در جداسـازی گاز دی‌اکسـید کربـن از خـود بـه نمایـش گذاشـتند و نتایـج حاصـل نشـان می‌دهـد کـه بـا انتخـاب مناسـب پلیمـر، پرکـن و شـرایط عملیاتـی مناسـب می‌تـوان حـد رابسـون را پشـت سـر گذاشـت.

تقدیر و تشکر

نوسـیندگان مقالـه مراتـب سـپس خـود را از دانشـگاه صنعتی نوشـیروانی بابـل جهـت حمایـت مالـی از ایـن پژوهـش اعلام مـی دارند (Grant NO. BNUT/393054/2018).

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

مراجع

1- Zhang Y, Sunarso J, Liu S, Wang R. Current Status and Development of Membranes for CO_2/CH_4 Separation: A Review. International Journal of Greenhouse Gas Control. :12 ;2013 107-84.

2- Freeman B, Pinnau I. Separation of Gases Using Solubility-Selective Polymers. Trends in Polymer Science. 73-5:167 ;1997.

3- Robeson LM. Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes. Journal of Membrane Science. 85-62:165 ;1991.

4- Goh PS, Ismail AF, Sanip SM, Ng BC, Aziz M. Recent Advances of Inorganic Fillers in Mixed Matrix Membrane for Gas Separation. Separation and Purification Technology. ;2011 64-243 :81.

5- Adams R, Carson C, Ward J, Tannenbaum R, Koros W. Metal Organic Framework Mixed Matrix Membranes For Gas Separations. Microporous and Mesoporous Materials. ;2010 20-13 :131.

6- Dorosti F, Omidkhah M, Abedini R. Fabrication and Characterization of Matrimid/MIL-53 Mixed Matrix Membrane for CO_2/CH_4 Separation. Chemical Engineering Research and Design. 48-2439 :92 ;2014.

7- Abedini R, Omidkhah M, Dorosti F. Hydrogen Separation and Purification with Poly (4-Methyl-1-Pentyne)/MIL-53 Mixed Matrix Membrane based on Reverse Selectivity. International Journal of Hydrogen Energy. 909-7897 :39 ;2014.

8- Mozafari M, Abedini R, Rahimpour A. Zr-Mofs-Incorporated Thin Film Nanocomposite Pebax 1657 Membranes Dip-Coated On Polymethylpentyne Layer for Efficient Separation of CO_2/CH_4. Journal of Materials Chemistry A. 92-12380 :6 ;2018.

9- Perez EV, Balkus Jr KJ, Ferraris JP, Musselman IH. Mixed-Matrix Membranes Containing MOF-5 for Gas Separations. Journal of Membrane Science. 73-165 :328 ;2009.

10- Li Z, Wu YN, Li J, Zhang Y, Zou X, Li F. The Metal–Organic Framework MIL-53 (Al) Constructed From Multiple Metal Sources: Alumina, Aluminum Hydroxide, and Boehmite. Chemistry–A European Journal. :21 ;2015 6920-6913.

11- Lu W, Wei Z, Gu Z-Y, Liu T-F, Park J, Tian J, Zhang M, Zhang Q, Gentle T, Boscha M, Zhou H-C. Tuning the Structure and Function of Metal–Organic Frameworks via Linker Design. Chemical Society Reviews. 5593-5561 :43 ;2014.

12- Alhamami M, Doan H, Cheng CH. A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption. Materials. 250-3198 :7 ;2014.

13- Lin H, Freeman BD. Material Selection Guidelines for Membranes that Remove CO_2 from Gas Mixtures. Journal of Molecular Structure. 74-57 :739 ;2005.

14- Xiang L, Pan Y, Zeng G, Jiang J, Chen J, Wang C. Preparation of Poly (Ether-Block-Amide)/Attapulgite Mixed Matrix Membranes For CO_2/N_2 Separation. Journal of Membrane Science. 75-66 :500 ;2016.

15- Asghari M, Mahmudi A, Zargar V, Khanbabaei G. Effect of Polyethyleneglycol on CH_4 Permeation through Poly (Amide-B-Ethylene Oxide)-Based Nanocomposite Membranes. Applied Surface Science. ;2014 22-218 :318.

16- Yang ZZ, Song QW, He LN. Capture and Utilization of Carbon Dioxide with Polyethylene Glycol. Springer Science & Business Media; 2012 Aug 10.

17- Murali RS, Sridhar S, Sankarshana T, Ravikumar YV. Gas Permeation Behavior of Pebax-1657 Nanocomposite Membrane Incorporated with Multiwalled Carbon Nanotubes. Industrial & Engineering Chemistry Research. 8-6530 :49 ;2010.

18- Dai Y, Ruan X, Yan Z, Yang K, Yu M, Li H, Zhao W, He G. Imidazole Functionalized Graphene Oxide/PEBAX Mixed Matrix Membranes For Efficient CO_2 Capture. Separation and Purification Technology. ;2016 80-171 :166.

19- Azizi N, Mohammadi T, Behbahani RM. Synthesis of a PEBAX-1074/Zno Nanocomposite Membrane with Improved CO_2 Separation Performance. Journal of Energy Chemistry. 65-454 :26 ;2017.

20- Reijerkerk SR, Knoef MH, Nijmeijer K, Wessling M. Poly (Ethylene Glycol) And Poly (Dimethyl Siloxane): Combining Their Advantages into Efficient CO_2 Gas Separation Membranes. Journal of Membrane Science.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]

35-126 :352 ;2010.
21- Rabiee H, Soltanieh M, Mousavi SA, Ghadimi A. Improvement in CO_2/H_2 Separation by Fabrication of Poly (Ether-B-Amide6)/ Glycerol Triacetate Gel Membranes. Journal of Membrane Science. 58-43 :469 ;2014.
22- Car A, Stropnik C, Yave W, Peinemann KV. PEG Modified Poly (Amide-B-Ethylene Oxide) Membranes for CO_2 Separation. Journal of Membrane Science. 95-88 :307 ;2008.
23- Moore TT, Koros WJ. Non-Ideal Effects in Organic–Inorganic Materials for Gas Separation Membranes. Journal of Molecular Structure. 98-87 :739 ;2005.
24- Meshkat S, Kaliaguine S, Rodrigue D. Mixed Matrix Membranes Based on Amine and Non-Amine MIL-53 (Al) In Pebax®MH-1657 for CO_2 Separation. Separation and Purification Technology. 90-177 :200 ;2018.
25- Rezakazemi M, Amooghin AE, Montazer-Rahmati MM, Ismail AF, Matsuura T. State-Of-The-Art Membrane Based CO_2 Separation using Mixed Matrix Membranes (Mmms): An Overview on Current Status and Future Directions. Progress in Polymer Science. ;2014 61-817 :39.
26- Kawashima Y, Sato A, Orita Y, Hirota E. Intermolecular Interaction between CO or CO_2 and Ethylene Oxide or Ethylene Sulfide in a Complex, Investigated by Fourier Transform Microwave Spectroscopy and an Initio Calculations. The Journal of Physical Chemistry A. 36-1224 :116 ;2012.
27- Finsy V, Ma L, Alaerts L, De Vos DE, Baron GV, Denayer JF. Separation of CO_2/CH_4 Mixtures with the MIL-53 (Al) Metal–Organic Framework. Microporous and Mesoporous Materials. 7-221 :120 ;2009.
28- Stavitski E, Pidko EA, Couck S, Remy T, Hensen EJ, Weckhuysen BM, Denayer J, Gascon J, Kapteijn F. Complexity behind CO2 Capture on NH_2-MIL-53 (Al). Langmuir. -3970 :2 ;2011 6.
29- Shin JE, Lee SK, Cho YH, Park HB. Effect of PEG-MEA and Graphene Oxide Additives on the Performance of Pebax® 1657 Mixed Matrix Membranes For CO_2 Separation. Journal of Membrane Science. 308-300 :572;2019.
30- Hou J, Li X, Guo R, Zhang J, Wang Z. Mixed Matrix Membranes with Fast and Selective Transport Pathways for Efficient CO_2 Separation. Nanotechnology, :29 ;2018 125714-125706.
31- Jazebizadeh MH, Khazraei S. Investigation of Methane and Carbon Dioxide Gases Permeability through PEBAX/PEG/Zno Nanoparticle Mixed Matrix Membrane. Silicon. 784-775 :9 ;2017.
32- Mubashir M, Fong YY, Keong L, Leng T, Jusoh N. Efficient CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 Separation using NH_2-MIL-53 (Al)/Cellulose Acetate (CA) Mixed Matrix Membranes. Separation and Purification Technology. ;2018 151-140 :199.
33- Sabetghadam A, Liu X, Orsi A, Lozinska M, Johnson T, Jansen K, Wright P, Carta M, Mckeown N, Kapteijn F, Gacson J, Towards High Performance Metal–Organic Framework–Microporous Polymer Mixed Matrix Membranes: Addressing Compatibility and Limiting Aging by Polymer Doping. Chemistry–A European Journal. :24 ;2018 12800-12796.
34- Rodrigues MA, Riberio J, Costa E, Miranda J, Ferraz H. Nanostructured Membranes Containing Uio-66 (Zr) and MIL-101 (Cr) For O_2/N_2 And CO_2/N_2 Separation. Separation and Purification Technology. 500-491 :192 ;2018.
35- Hamrahi Z. Kargari . Modification of Polycarbonate Membrane by Polyethylene Glycol for CO_2/CH_4 Separation. Separation Science and Technology. 556-544 :52 ;2017.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2025-07-13]