

key words

Air separation

Membrane technology

Polymeric membranes

Oxygen

Nitrogen

Investigation of different methods of increasing membrane performance for oxygen/nitrogen separation

Saba Raveshiyan¹, Seyed Saied Hosseini^{1,2*}, Javad Karimi-Sabet³, and Parya Amirabedi⁴

1 Membrane Science and Technology Research Group, Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2 Nanotechnology and Water Sustainability Research institute, College of Science, Engineering and Technology, University of South Africa, Johannesburg, South Africa

3 Material and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

4 Faculty of Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

Abstract

In recent years, air separation using membranes has received much attention as a cost-effective technology for producing relatively pure streams of nitrogen and oxygen. The results of studies show that the design and fabrication of new polymers with the desired structure for the industrialization of polymer membrane technology in the field of oxygen separation from nitrogen are very important. The results obtained from various research works show that polymer membranes based on aromatic polyimides and PIMs are suitable options for separation of oxygen and nitrogen due to high selectivity, suitable mechanical, thermal and chemical properties and also benefiting from different structures owing to polymer substitutions. Moreover, the membrane modification process can greatly increase the mechanical, chemical and selectivity of the membranes and be an effective way to improve the separation of oxygen from nitrogen. The results indicate that the fabrication of blended membranes has increased the selectivity and permeability of the membranes, and the creation of transverse connections in most cases has increased the selectivity of the membranes. Meanwhile, carbon molecular sieve membranes that are made by thermal decomposition of the polymeric raw material under controlled temperature and pressure conditions due to their properties such as high selectivity and permeability, stability in corrosive environments and applicability at high temperatures are suitable options for separation of oxygen and nitrogen. Moreover, by carefully paying attention to the results obtained from various research works, it can be observed that the use of driving force and magnetic particles in the polymer simultaneously improves the permeability and selectivity of membranes. As predicted, this method is one of the efficient methods in improving the performance of polymer membranes in the field of oxygen and nitrogen separation.

*To whom correspondence should be addressed: tow:
J_karimi@alumi.sharif.edu

کلمات کلیدی

جداسازی هوا

فناوری غشایی

غشاهای پلیمری

اکسیژن

نیتروژن

بررسی روش‌های مختلف افزایش عملکرد غشاها در فرایند جداسازی اکسیژن از

نیتروژن

صبا روشیان^۱، سید سعید حسینی^{۱*}، جواد کریمی ثابت^۲ و پریا امیرعابدی^۳

۱- گروه تحقیقاتی علوم و فناوری غشایی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس تهران،

ایران

۲- انستیتو تحقیقاتی نانوفناوری و پایداری آب، دانشکده علوم، مهندسی و فناوری دانشگاه آفریقای جنوبی، ژوهانسبورگ، آفریقای جنوبی.

۳- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده چرخه سوخت هسته‌ای، تهران، ایران

۴- دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، ایران

چکیده

در سال‌های اخیر جداسازی هوا با استفاده از غشا به‌عنوان فناوری مقرون‌به‌صرفه برای تولید جریان‌های نسبتاً خالص اکسیژن و نیتروژن مورد توجه زیادی قرار گرفته است. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که طراحی و ساخت پلیمرهای جدید با ساختار مطلوب برای صنعتی شدن فناوری غشاهای پلیمری در زمینه جداسازی اکسیژن از نیتروژن امری بسیار مهم تلقی می‌شود. نتایج به‌دست آمده از کارهای تحقیقاتی مختلف نشان می‌دهند که غشاهای پلیمری ساخته شده بر پایه پلی‌ایمیدهای آروماتیک و PIMs به‌علت گزینش‌پذیری بالا، خواص مکانیکی، حرارتی و شیمیایی مناسب و نیز بهره‌مندی از ساختارهای متفاوت ناشی از استخلاف‌های پلیمری گزینه مناسبی برای جداسازی اکسیژن و نیتروژن هستند. از سوی دیگر، فرایند اصلاح غشا نیز می‌تواند مقاومت مکانیکی، شیمیایی و گزینش‌پذیری غشاها را تا حد زیادی افزایش داده و روشی مؤثر در راستای بهبود عملکرد جداسازی اکسیژن از نیتروژن باشد. نتایج به‌دست آمده حاکی از این است که ساخت غشاهای آمیزه پلیمری گزینش‌پذیری و تراوایی غشاها را افزایش داده، همچنین ایجاد اتصالات عرضی نیز در اغلب موارد موجب افزایش گزینش‌پذیری غشاها شده است. در این میان غشاهای غربال مولکولی کربنی که توسط تجزیه حرارتی ماده اولیه پلیمری در شرایط کنترل شده دمایی و فشاری ساخته می‌شوند، به‌دلیل داشتن خواصی نظیر گزینش‌پذیری و تراوایی بالا، پایداری در محیط‌های خورنده و قابلیت کاربرد در دماهای بالا گزینه مناسبی برای جداسازی اکسیژن و نیتروژن محسوب می‌شوند. همچنین با دقت در نتایج به‌دست آمده از کارهای تحقیقاتی مختلف می‌توان دریافت که استفاده از نیروی محرکه و ذرات مغناطیسی در پلیمر بهبود همزمان تراوایی و گزینش‌پذیری غشاها را در پی دارد. به‌طوری‌که پیش‌بینی می‌شود این روش در بهبود عملکرد غشاهای پلیمری در زمینه جداسازی اکسیژن و نیتروژن یکی از روش‌های کارآمد باشد.

*مسئول مکاتبات:

J_karimi@alumi.sharif.edu

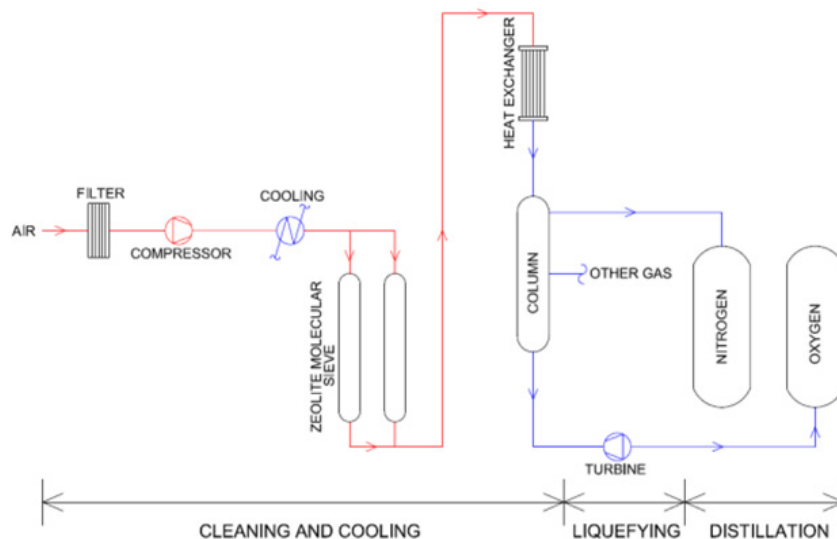
مقدمه

با توجه به کاربرد گسترده دو گاز اکسیژن و نیتروژن در صنایع مختلف، تأمین این دو گاز از هوا به عنوان بزرگترین منبع طبیعی موجود در جهان مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. اکسیژن حدود ۲۱٪ حجمی هوا را تشکیل داده و در ساخت سلول های سوختی، پرورش ماهی، میگو، خرچنگ و صدف، تخمیر و تولید پراکسیدها، تولید فلزات، مواد شیمیایی و تبدیل زغال سنگ به گاز، خاک رس، شیشه، بتن، پالایشگاه نفت، جوشکاری، پزشکی، غواصی زیردريا، احتراق گاز طبیعی و تصفیه پساب کاربرد دارد [۸-۱]. از سوی دیگر، نیتروژن حدود ۷۸٪ حجمی هوا را تشکیل داده و کاربردهای صنعتی زیادی از جمله در تولید آمونیاک، بسته بندی و انجماد مواد غذایی و به عنوان مبرد در چرخه های برودتی دارد. علاوه بر این، نیتروژن به عنوان ماده خنثی در راکتورهای شیمیایی و به منظور جلوگیری از خوردگی در خطوط لوله استفاده می شود [۹].

فناوری های اصلی برای جداسازی اکسیژن و نیتروژن از هوا عبارتند از: تقطیر برودتی (Cryogenic distillation)، جذب سطحی با تناوب فشار (PSA-

بسیار پایین (۱۹۰- تا ۱۷۰-) انجام می شود [۷، ۱۴]. جداسازی هوا با فرایند تقطیر برودتی روشی مؤثر، کارآمد و مقرون به صرفه برای تولید مقادیر زیادی از اکسیژن، نیتروژن و آرگون به صورت محصول گازی شکل یا مایع است. واحد جداسازی هوا به طور معمول شامل چند ستون تقطیر برودتی است که محصول اصلی آن اکسیژن با خلوص بالا است و نیتروژن با خلوص بالا نیز به عنوان محصول جانبی تولید می شود. در این روش، مرحله ی فرآوری بعد از فشرده سازی هوا انجام می شود و پس از سرد کردن، آلاینده هایی نظیر دی اکسید کربن، آب و هیدروکربن ها حذف می شوند. در مرحله بعد، هوا وارد ستون تقطیر می شود که نیتروژن به دلیل داشتن نقطه جوش پایین تر در مقایسه با اکسیژن از بالای ستون تقطیر خارج شده و در نهایت، اکسیژن از پایین ستون خارج می شود [۱۰]. شکل ۱ طرحواره ای از اجزای فرایند تقطیر برودتی به منظور تولید اکسیژن و نیتروژن را نشان می دهد.

فرایند جذب سطحی با نوسان فشار، روش عملیاتی پر کاربرد برای جداسازی و خالص سازی گازهاست که بر پایه قابلیت جذب برخی مواد بر روی سطح استوار



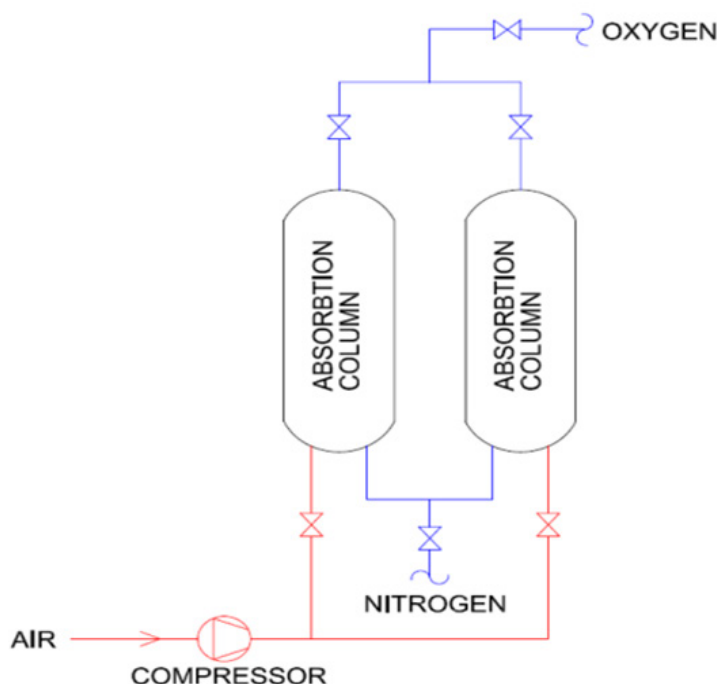
شکل ۱ طرحواره فرایند تقطیر برودتی [۱۵]

Fig. 1. Schematic diagram of cryogenic distillation process [15]

است. هر ماده با توجه به توانایی جذب سطحی، به طور انتخابی یک تا چند جزء از مخلوط گازی را جذب می کند. بیشتر واحدهای عملیاتی در دمای محیط یا دمایی نزدیک به آن عمل می کنند و فشار، مهم ترین متغیر عملیاتی در سامانه جذب سطحی آن ها به شمار می رود [۱۱]. فرایند جذب سطحی با نوسان فشار معمولاً در بسترهای ثابت انجام شده و شامل دو مرحله ی جذب و دفع است. عملیات دفع توسط بالا بردن دما (جذب سطحی با نوسان دما) یا کاهش فشار

(Pressure swing adsorption) و جداسازی غشایی (Membrane separation) [۱۰-۱۲]. با وجود قدمت بیش از ۷۰ ساله به کارگیری این فناوری ها در صنعت، هزینه ی عملیاتی و مصرف انرژی آن ها همچنان بالا است. به نظر می رسد با توسعه ی فرایند غشایی بتوان ۲۵-۱۰ تن اکسیژن در روز با خلوص ۵۰-۳۰٪ تولید کرد [۱۳].

در فرایند تقطیر برودتی، جداسازی هوا به اجزای سازنده آن براساس اختلاف نقطه جوش و در دماهای



شکل ۲ خالص سازی اکسیژن با استفاده از فرایند جذب سطحی با نوسان فشار [۱۳]
Fig. 2. Purification of oxygen using pressure swing adsorption [13]

به کمک فناوری غشایی به آسانی امکان پذیر است. اما از آنجایی که همواره مقداری نیتروژن با اکسیژن تراوش می کند، جداسازی و تولید اکسیژن بسیار مشکل است. این فرایند به لحاظ تجاری در سال ۱۹۸۰ با استفاده از غشاهای لاستیکی سیلیکون و اتیل سلولز توسعه یافت، اما عملکرد این غشاها در رقابت با فناوری های دیگر به دلیل تراوایی پایین رضایت بخش نبود.

هوای حاوی ۲۱٪ اکسیژن به عنوان خوراک از سطح غشا عبور می کند؛ به طوری که، بیش تر اکسیژن از آن می گذرد. اختلاف فشار در عرض غشا برای عبور اکسیژن ضروری بوده و بدین منظور از پمپ خلأ در سمت تراوش گاز استفاده می شود. محاسبات نشان می دهد که استفاده از این روش به دلیل مصرف زیاد انرژی الکتریکی، مقرون به صرفه نیست. از طرفی، تمام خوراک بایستی متراکم شود، اما تنها بخش کوچکی از آن از میان غشا به عنوان محصول تراوش می کند. انرژی مصرفی پمپ خلأ نیز در سمت تراوش غشا برابر با نصف انرژی مصرفی برای متراکم کردن خوراک است. از آنجایی که اختلاف فشار در غشا کمتر از یک اتمسفر است، سطح زیادی از غشا برای تولید محصول گازی با همان شدت جریان مورد نیاز است. در این میان، اقتصادی کردن این سامانه به کمک غشاهایی با شار و گزینش پذیری بالا و قیمت پایین امکان پذیر است. همچنین در بسیاری از فرایندها، اکسیژن خالص مورد نیاز است که این امر می تواند با اضافه کردن دومین مرحله میسر شود. از آنجایی که حجم گاز فرستاده شده به دومین مرحله جداسازی ۰/۲۵ تا ۰/۳۳ درصد حجم

کل (جذب سطحی با نوسان فشار) صورت می گیرد. در مواردی که سرعت فرایند مهم باشد، جذب سطحی با نوسان فشار مناسب تر به نظر می رسد، زیرا عملیات نوسان فشار سریع تر از نوسان دما انجام می گیرد [۱۲]، [۱۵]. شکل ۲ طرحواره ای از اجزای فرایند جذب سطحی با نوسان فشار به منظور تولید اکسیژن و نیتروژن را نشان می دهد.

در سال های اخیر فناوری جداسازی گاز توسط غشا توسعه چشم گیری یافته و به یکی از واحدهای عملیاتی مهم تبدیل شده است. این فرایند به عنوان مکملی برای جذب سطحی و تقطیر دما پایین مورد استفاده قرار می گیرد [۱]. در حال حاضر جداسازی هوا با استفاده از غشا به طور گسترده به عنوان فناوری مقرون به صرفه برای تولید جریان های نسبتاً خالص نیتروژن و اکسیژن پذیرفته شده است [۱۶]. با استفاده از این فناوری می توان محصولاتی با خلوص بیش از ۹۵٪ نیتروژن و ۵۰-۳۰ درصد اکسیژن تهیه کرد که با توجه به کاربرد مورد نظر، خلوص هر یک از جریان ها یا هر دو تعیین می شود [۶، ۱۷].

اولین واحد غشایی جداسازی هوا توسط شرکت TPX با استفاده از پلیمر پلی متیل پنتین (۴-methyl-Poly (pentylene): PMP ساخته شد. این نوع از غشاها که از گزینش پذیری بالای اکسیژن نسبت به نیتروژن برخوردار بودند مورد توجه بسیاری از واحدهای صنعتی قرار گرفتند [۱۸، ۱۹]. با توجه به حجم عظیم نیتروژن در هوا به عنوان جریان خوراک و نیز قابلیت تراوایی بالای اکسیژن، دستیابی به نیتروژن خالص در جریان ناتراویده

گاز ورودی به مرحله اول است، بنابراین مرحله دوم کوچک تر و کم هزینه تر است [۲۰].

با توجه به اهمیت جداسازی اکسیژن و نیتروژن، پیشرفت روزافزون موارد کاربردی و نیز عدم وجود مطالعات جامع در خصوص جداسازی اکسیژن از نیتروژن با استفاده از فناوری غشایی، مقاله پیش رو سعی دارد تا تحولات پژوهشی و پیشرفت های حاصل شده در سال های متمادی را مورد بررسی قرار دهد. همچنین، به دلیل مزایای رقابتی متعدد و جذابیت های فناوری غشایی در مقایسه با روش های دیگر، علاوه بر معرفی کامل این فناوری، روش های به کار رفته در راستای بهبود عملکرد غشاها در جداسازی اکسیژن و نیتروژن اعم از انتخاب مواد، طراحی و تغییر ساختار و ... به تفصیل بررسی شده است. پژوهش حاضر اولین کار مروری در زمینه معرفی کامل جداسازی اکسیژن از نیتروژن با استفاده از فناوری غشایی بوده که در آن به بررسی عمیق تأثیر ساختارهای مختلف پلیمری در فرایند جداسازی اکسیژن از نیتروژن پرداخته شده است. همچنین در این کار تحقیقی روش های مختلف اصلاح غشاها پلیمری به منظور بهبود عملکرد آن ها در زمینه جداسازی این دو گاز مورد بررسی قرار گرفته و به معرفی روش های مناسب و کارا پرداخته شده است.

روش های جداسازی اکسیژن از نیتروژن

در روش تقطیر برودتی، اکسیژن و نیتروژن در حالت مایع و با خلوص بالا به دست می آید و از این رو، مقدار انرژی و هزینه سرمایه گذاری بالاتری در مقایسه با سایر روش ها نیاز دارد. علاوه بر این، در روش تقطیر برودتی تجهیزات زیادی نظیر توربین، کمپرسور، مبدل حرارتی، برج های تقطیر و نیز شرایط عملیاتی مانند فشار بسیار بالا و دمای خیلی پایین مورد نیاز است. قبل از شروع فرایند جداسازی بایستی از خوراک (هوا) نم زدایی شود تا از تشکیل یخ در خطوط لوله جلوگیری شود [۹].

خلوص اکسیژن به دست آمده از فرایند تقطیر برودتی بیش از ۹۹٪ بوده و عموماً در مقادیر تولید بالا (۳۰۰-۱۰۰ تن در روز) استفاده می شود. در صورتی که، خلوص اکسیژن تولیدی در فرایند جذب سطحی با تناوب فشار تقریباً ۹۵٪ بوده و برای تولید مقادیر متوسط (۱۰۰-۲۰۰ تن در روز) مناسب است. در طول دهه گذشته روش جداسازی غشایی با وجود تولید اکسیژن با خلوص ۴۰-۲۵٪ و در مقادیر کم (۲۵-۱۰ تن در روز) به عنوان روشی جایگزین رشد قابل توجهی داشته است [۸]. عواملی نظیر مصرف پایین انرژی، عدم افزودن هرگونه ترکیب شیمیایی ثانوی برای انجام فرایند جداسازی، قابلیت نصب آسان در کنار سایر واحدهای فرایندی، سهولت انجام عملیات، عدم ایجاد آلودگی یا محصول جانبی در حین فرایند، انعطاف پذیری بالا در انطباق با واحدهای فرایندی، قابلیت تعویض سریع ماژول، تغییر سطح

انتقال جرم با تغییر تعداد غشاها و هزینه های نصب، راه اندازی و عملیاتی پایین نسبت به سایر روش های معمول موجب اقبال هرچه بیشتر این فناوری مدرن در میان صنایع مختلف شده است [۲۱-۲۳]. مهم ترین انواع غشاها مورد استفاده در فرایند جداسازی اکسیژن از نیتروژن از منظر جنس مواد تشکیل دهنده غشا عبارتند از: غشاها مایع، سرامیکی و پلیمری که در ادامه به بررسی آن ها پرداخته می شود [۲۰].

غشاها مایع

غشاها مایع به سه صورت غشاها امولسیون، پایه ای و جریان یافته هستند. در غشاها امولسیون از عوامل فعال کننده سطحی برای تولید امولسیون استفاده می شود، در حالی که در غشاها پایه ای از مایعی در داخل جامد متخلخل با حفره های میکرونی استفاده می شود. در غشاها جریان یافته، نیز، جریان مایع - مایع به صورت پیوسته برقرار بوده و حفره ها را همواره پر نگه می دارد. محققان با استفاده از غشای مایع موفق به جداسازی اکسیژن - نیتروژن شدند [۱]. مایع به کار رفته در این غشا پرفلوروتری بوتیل آمین (Perfluorotributylamine) بود که در داخل آلومینای متخلخل (نگهدارنده) قرار داشت. در ابتدا که نگهدارنده از مایع اشباع است، به دلیل مقاومت مایع در برابر انتقال جرم گاز به علت ضخامت بالای مایع، شار نفوذ گاز بسیار ناچیز است، ولی با گذشت زمان ضخامت مایع کاهش می یابد. با کاهش وزن مایع، نفوذ اکسیژن افزایش یافته در حالی که نفوذ نیتروژن تغییری نمی کند و در نتیجه، گزینش پذیری افزایش می یابد. با افزایش کاهش وزن، نفوذ نیتروژن نیز کاهش می یابد که به علت حلالیت کمتر نیتروژن نسبت به اکسیژن در مایع است و به تبع آن گزینش پذیری نیز به میزان قابل توجهی افزایش پیدا می کند. بعد از تمام شدن مایع، سازوکار نفوذ گاز بر اساس نفوذ نادرین انجام می شود. دوره زمانی کوتاه مشکل عمده این نوع از غشاها به شمار می رود که با استفاده از جریان برگشتی پرفلوروکربن بهبود می یابد. علی رغم این که ضریب نفوذ و انتشار اکسیژن و نیتروژن در مایع تقریباً نزدیک به هم است، ولی جذب اکسیژن بیشتر از نیتروژن است. بنابراین، می توان به این نکته اشاره کرد که عامل ضریب جذب ماده، بیشترین تأثیر را بر روی تراوایی دارد. افزایش دمای عملیات نیز در این نوع از غشاها منجر به افزایش گزینش پذیری می شود [۱].

غشاها سرامیکی

این غشاها شامل اکسیدهای آلومینیوم، زیرکونیوم، تیتانیوم و سیلیسیوم بوده و دارای مزایایی مانند مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بالا، طول عمر زیاد، مقاومت در برابر خوردگی، قابلیت احیا، تمیز کردن و کنترل مطلوب اندازه حفره های هستند. در این نوع

در جداسازی هوا با غشاهای پلیمری، انتخاب پلیمر پارامتری کلیدی در افزایش بازدهی فرایند است. در انتخاب پلیمر مناسب نیز عوامل متعددی نقش دارند که از جمله آن ها می توان به تراوایی، گزینش پذیری، خواص مکانیکی، دمای ذوب، دمای انتقال شیشه ای (Glass transition temperature: T_g)، در دسترس بودن، فرایندپذیری و هزینه اشاره کرد.

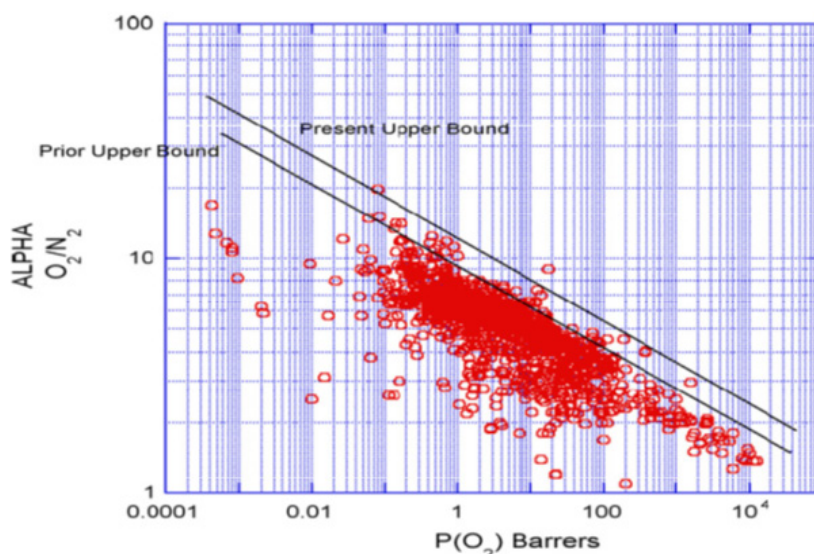
دمای انتقال شیشه ای پلیمر یکی از مهم ترین متغیرهایی است که عملکرد جداسازی گازها توسط پلیمر را تحت تأثیر قرار می دهد. پلیمرها بر اساس دمای انتقال شیشه ای به دو دسته لاستیکی (Rubbery) و شیشه ای (Glassy) تقسیم می شوند. پلیمرهای لاستیکی مواد پلیمری آریخت (Amorphous) هستند که در دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه ای خود مورد استفاده قرار می گیرند. در صورتی که پلیمرهای شیشه ای در دمای پایین تر از دمای انتقال شیشه ای خود استفاده می شوند. تحرک زنجیرهای مولکولی درون پلیمرهای شیشه ای در مقایسه با پلیمرهای لاستیک محدودتر است که موجب گزینش پذیری بالاتر غشاهای ساخته شده با پلیمرهای شیشه ای در مقایسه با پلیمرهای لاستیکی می شود. به همین دلیل معمولاً از پلیمرهای شیشه ای در ساخت غشا برای جداسازی گاز استفاده می شود [۱۹، ۲۶].

غشاهای ساخته شده از پلیمرهای شیشه ای سخت بوده و تراوایی متوسط و گزینش پذیری بالایی دارند درحالی که، غشاهای ساخته شده از پلیمرهای لاستیکی انعطاف پذیر بوده و تراوایی بالا و گزینش پذیری پایینی در جداسازی اکسیژن و نیتروژن از خود نشان می دهند. از آنجایی که پلیمرهایی با خواص تراوایی و گزینش پذیری بالا جهت جداسازی اکسیژن از نیتروژن مطلوب هستند، بنابراین، با توجه به خط رابسون (شکل ۳) پلیمرهای

غشاها هیچ افزودنی ای مورد نیاز نبوده و محدودیتی نیز در دمای فرایند وجود ندارد. صافش به کمک غشاهای سرامیکی، فرایندی با گزینش پذیری بالاست که بدون تبدیل فاز انجام می شود. اما در کنار این مزایا، معایبی مانند هزینه ساخت بالا و دشواری انجام اصلاح های بعدی بر روی غشا وجود دارد [۲۴]. در این میان غشاهای سرامیکی تماس یونی به دلیل گزینش پذیری بالایی که در جداسازی اکسیژن از هوا و تولید اکسیژن با درجه خلوص بالا دارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۱۸].

غشاهای پلیمری

در سال های اخیر تحقیقات زیادی برای ساخت غشاهایی با عملکرد بهتر برای عبور از حد بالایی رابسون (Robeson upper bound) انجام شده است. غشاهای پلیمری به دلیل داشتن انعطاف پذیری بالا و شکل گیری آسان به صورت ماژول های ایف توخالی یا حلزونی، اقتصادی تر از غشاهای دیگر بوده و به همین دلیل مورد توجه زیادی قرار گرفته اند. با توجه به اینکه قطر سینتیکی گازهای اکسیژن ($3/\text{\AA}$) و نیتروژن ($3/\text{\AA}$) نزدیک به هم است، غشاهای متخلخل توانایی جدا کردن آن ها را از یکدیگر ندارند. بنابراین، غشاهای غیرمتخلخل گزینه مناسبی برای جداسازی هستند و انتقال گاز از میان این نوع غشاها، با سازوکار انحلال-نفوذ (Solution-diffusion) انجام می شود [۸]. مراحل انتقال در این سازوکار به صورت جذب و حلالیت جز نفوذکننده در قسمت بالایی غشا، نفوذ گاز از درون شبکه غشایی و سرانجام دفع مولکول های گازی در طرف دیگر غشاست. عملکرد غشاها در جداسازی گاز با دو متغیر تراوایی (Permeability) و گزینش پذیری (Selectivity) مشخص می شود [۲۵].



شکل ۳ حد بالای رابسون (۲۰۰۸) برای جداسازی اکسیژن و نیتروژن [۲۹]
Fig. 3. Upper bound correlation for O_2/N_2 separation [29]

شیشه‌ای عملکرد بهتری نسبت به پلیمرهای لاستیکی در جداسازی اکسیژن از نیتروژن از خود نشان داده‌اند [۲۷، ۲۸].

در این میان، برای افزایش بازده غشاهای پلیمری روش‌های مختلفی نظیر تغییر ساختار پلیمر، طراحی و ساخت پلیمرهای جدید، استفاده از مواد غیرآلی در ماتریس پلیمر، مخلوط کردن پلیمرها و استفاده از نیروی محرکه مغناطیسی (با توجه به خواص مغناطیسی متفاوت اکسیژن و نیتروژن) به کار گرفته شده است.

بررسی ساختارهای مختلف پلیمری در افزایش بازده فرایند جداسازی

انتخاب نوع پلیمر براساس ساختار و تحرک اجزای پلیمر یکی از مهم‌ترین بخش‌ها در جداسازی اکسیژن از نیتروژن با کمک فناوری غشایی به‌شمار می‌رود. باید به این نکته توجه کرد که در جداسازی گازها، تعاملات ترمودینامیکی بین پلیمر و جذب‌شونده به ساختار شیمیایی پلیمر بستگی دارد [۳۰]. ازجمله عواملی که نفوذپذیری و گزینش‌پذیری نفوذی پلیمرها را تحت تأثیر قرار می‌دهد، تراکم (Packing density) و تحرک زنجیرهای پلیمری است. تراکم زنجیرها به‌سختی زنجیرهای پلیمر، تعاملات بین آن‌ها و بزرگی زنجیرها بستگی دارد. پلیمرهایی که زنجیرهای سخت‌تری دارند درجه آزادی چرخش کمتری داشته و در نتیجه تراکم زنجیرها کمتر اتفاق می‌افتد. به‌همین دلیل، پلیمرهایی با دمای انتقال شیشه‌ای بالاتر، زنجیرهای سخت‌تری در مقایسه با پلیمرهای با دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر دارند. تعاملات قوی بین زنجیرهای پلیمری موجب تراکم زنجیرها شده و در نتیجه کسر حجم آزاد (Fractional Free Volume: FFV) کاهش می‌یابد که کاهش تراوایی گاز و افزایش گزینش‌پذیری غشا را در پی دارد. تحرک زنجیرهای پلیمر و گروه‌های جانبی (Side groups) نقش مهمی در به وجود آمدن حجم‌های آزاد یا تغییر در اندازه آن‌ها دارد. ممانعت از تحرک زنجیرها امکان نفوذ جهشی ذرات بزرگ‌تر را کاهش داده و موجب افزایش گزینش‌پذیری نفوذی می‌شود. همچنین، وجود گروه‌های حجیم در ساختار پلیمر از تراکم زنجیرها جلوگیری کرده و موجب افزایش FFV و تراوایی می‌شود [۲۶، ۳۱-۳۳]. انعطاف‌پذیری و تعامل زنجیرهای پلیمری نیز تأثیر زیادی بر عملکرد غشاهای پلیمری دارد که توسط ویژگی‌های زنجیره اصلی و حضور گروه‌های جانبی تعیین می‌شود. در بسیاری از پلیمرها، زنجیره اصلی تنها شامل پیوندهای کربن-کربن است که چرخش حول این پیوندها امکان‌پذیر است. زمانی که زنجیره اصلی اشباع نشده باشد (پیوندهای دوگانه کربن-کربن)، زنجیره اصلی سخت شده و چرخش امکان‌پذیر نیست. همچنین وجود گروه‌های حلقوی

در زنجیره اصلی پلیمر موجب کاهش انعطاف‌پذیری شده و پایداری شیمیایی و حرارتی را بهبود می‌بخشد. ماهیت گروه‌های جانبی تأثیر قابل‌توجهی بر تعاملات بین زنجیرها و نیز انعطاف‌پذیری زنجیرها دارد. ساده‌ترین گروه جانبی هیدروژن است که هیچ تأثیری بر آزادی چرخش پیوندها ندارد؛ ولی گروه‌های جانبی نظیر فنیل (زنجیره حلقوی دارای فرمول کلی C_6H_5) آزادی چرخش را کاهش و فاصله بین زنجیرها را افزایش می‌دهد [۳۴].

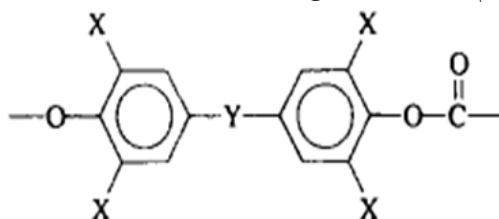
سازوکار جداسازی گازها در غشاهای پلیمری براساس ساختار و ماده تشکیل‌دهنده پلیمر به دو صورت گزینش‌پذیری نفوذی و گزینش‌پذیری حلالیتی است. در گزینش‌پذیری نفوذی تحرک زنجیرهای پلیمری ناچیز بوده و جداسازی براساس اختلاف در اندازه مولکول‌های گاز انجام می‌گیرد. به‌طوری‌که مولکول‌های گازی با قطر سینتیکی کوچک‌تر، تراوایی بیشتری دارند. نوع دوم غشاهای پلیمری مولکول‌های گاز را بر اساس حلالیت و چگالش‌پذیری گاز جدا می‌کنند. در این حالت، گزینش‌پذیری حلالیتی متغیر غالب بوده و مولکول‌های دارای حجم بحرانی بالا و چگالش‌پذیر را از خود عبور می‌دهند [۱۹]. کنترل نفوذ گاز و گزینش‌پذیری نفوذی در پلیمرهای شیشه‌ای به تراکم و تحرک زنجیرهای پلیمر بستگی دارد. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های غشاهای پلیمری مورد استفاده در جداسازی اکسیژن از نیتروژن، فشردگی زنجیرهای پلیمر است که به‌طور قابل‌توجهی بر گزینش‌پذیری نفوذی و تا حدودی بر گزینش‌پذیری بر مبنای حلالیت تأثیرگذار است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که برای بهبود گزینش‌پذیری پلیمرهای شیشه‌ای بدون کاهش چشمگیر در تراوایی بایستی به‌طور هم‌زمان از فشردگی زنجیرهای پلیمری و تحرک ستون اصلی جلوگیری کرد. باید توجه داشت که استفاده از گروه‌های بزرگ از فشردگی زنجیرهای پلیمری ممانعت کرده و در نتیجه حجم آزاد افزایش پیدا می‌کند. افزایش مقدار FFV موجب افزایش جهش نفوذ گازها شده و نفوذپذیری افزایش پیدا می‌کند. در این صورت گزینش‌پذیری حلالیتی کاهش خواهد یافت زیرا هر دو گاز در فضای آزاد غیرانتخابی حل می‌شوند [۲۸، ۳۳، ۳۵، ۳۶]. همچنین استفاده از جایگزین‌های قطبی مانند هالوژن‌ها به‌منظور اصلاح ساختار اصلی پلیمر تأثیری همانند افزودن گروه‌های جانبی بزرگ دارد. جایگزینی مولکول‌های بزرگ‌تر فلئوئور به‌جای هیدروژن موجب افزایش FFV شده و حلالیت و تراوایی افزایش می‌یابد. با جایگزینی هالوژن‌ها به‌جای هیدروژن نیروی جاذبه بین زنجیرها افزایش یافته که منجر به کاهش تراوایی و افزایش گزینش‌پذیری می‌شود [۳۷].

غشاهای پلی‌کربنات (Polycarbonate) از خواص

تولید انبوه پلی سولفون ها (Polysulfone:PSF) و پلی کربنات ها بر پایه ی بیس فنل A، از دهه ی ۱۹۶۰ آغاز شده است. این دو ماده خواص مشابهی را در عبوردهی اکسیژن و نیتروژن نشان می دهند. پلی سولفون ها نسبت به پلی کربنات ها از اهمیت بالاتری برخوردار هستند. این اهمیت ناشی از پایداری حرارتی و شیمیایی بیشتر پلی سولفون نسبت به حلال ها است. در جدول ۲، برخی گونه های پلی سولفون به همراه اطلاعات مربوط به FFV و دمای انتقال شیشه ای آن ها ارائه شده است. با جایگزینی گروه متیل به جای هیدروژن

مکانیکی بالایی برخوردار بوده و تحت شرایط با دما و فشار بالا نیز عمل می کنند. پلی کربنات تحت واکنش بین دیول و فوسژن (Phosgene) ساخته می شود. به علت در دسترس بودن انواع ساختاری بیس فنول A، به تعداد زیادی از ساختارهای پلی کربنات می توان دست یافت [۳۸]. در شکل ۴، ساختار استاندارد واحد تکراری پلی کربنات نشان داده شده است.

در جدول ۱ خصوصیات پلی کربنات هایی که در آن ها گروه عاملی Y (شکل ۵)، $C(CH_3)_2$ و گروه عاملی X یکی از اتم های Cl یا Br یا گروه CH_3 باشد، نشان داده



شکل ۴ ساختار شیمیایی واحد تکراری پلی کربنات [۳۷]
Fig. 4. Chemical structure of a repeating unit of polycarbonate [37]

شده است. در حالت استاندارد پلی کربنات با جایگزینی گروه های متیل به جای چهار هیدروژن موجود بر روی حلقه های فنیل تغییراتی مانند باز شدن چیدمان زنجیره (کاهش چگالی و افزایش حجم)، سخت شدن زنجیره و سخت شدن تحرک حلقه فنیل در گروه بیس فنل در ساختار پلیمر را در پی دارد. با جایگزینی گروه های هالوژنی به جای متیل، به علت قطبیت بیشتر این عناصر، نیروهای چسبندگی بین زنجیره ها بیشتر شده و دمای انتقال شیشه ای افزایش می یابد. از طرفی دیگر افزایش تعاملات بین اجزا توسط هالوژن های

موجود بر روی حلقه های فنیل، ساختار زنجیره ها بازتر شده و زنجیره ها سخت تر می شوند و در نتیجه، تحرک حلقه فنیل در گروه به بیس فنل کاهش می یابد [۱۹]. همچنین نتایج مربوط به جایگزینی گروه های مختلف در پلی سولفون نشان داده است که با تغییر دمای انتقال شیشه ای و حجم آزاد پلیمر نیز همراه است [۳۷]. بررسی ها حاکی از این است که مواد پلیمری با توجه به تقارن و عدم تقارن ساختاری، خواص متفاوتی از خود نشان می دهند. در جدول ۳، نتایج مربوط به تقارن و عدم تقارن ساختار بر تراوایی غشاها ی پلی سولفون

جدول ۱ تغییر خواص فیزیکی گونه های پلی کربنات حاوی استخلاف های مختلف و نتایج عملکرد جداسازی اکسیژن/ نیتروژن غشاها ی بر پایه پلی کربنات (در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد) [۳۰]

Table 1. Physical properties of structurally related polycarbonate pertinent to use in O₂/N₂ separation application (at 35 °C) [30]

Membrane	X	Density (g/cm ³)	(°C)T _g	Permeability of O ₂ (Barrer)	Selectivity (O ₂ /N ₂)
Polycarbonate	H	1.2	150	1.484	5.13
Tetramethyl polycarbonate	CH ₃	1.083	193	5.59	5.13
Terachloro polycarbonate	Cl	1.415	230	2.29	6.36
Tetrabromo polycarbonate	Br	1.953	263	1.36	7.47

ارائه شده است و بیانگر این است که به دلیل عدم تقارن در مونومر، پلیمرهایی که زنجیره آن ها شامل حلقه آروماتیک است، تراوایی، دمای انتقال شیشه ای و حجم ویژه کمتری دارند. پلیمرهای با ساختار نامتقارن، ضرایب حلالیت و نفوذ کمتری را نسبت به غشاها ی پلیمری متقارن نشان می دهند. همچنین، با جایگزینی گروه متا به جای پارا، ضریب حلالیت

قطبی، فضای باز ایجاد شده با اضافه کردن گروه های قطبی را تا حدودی خنثی می کند [۳۹]. همچنین نتایج جدول ۱ نشان می دهد که با جایگزینی برم به جای هیدروژن گزینش پذیری اکسیژن به نیتروژن تا ۵۰٪ افزایش یافته در صورتی که تراوایی اکسیژن بدون تغییر ماند. این در حالی است که با جایگزینی کلر حالت متوسطی به وجود می آید [۳۹].

جدول ۲ ساختار شیمیایی، کسر حجمی آزاد و دمای انتقال شیشه‌ای غشاهای پلی‌سولفون [۱۹]

Table 2. Chemical structure, fractional free volume and glass transition temperature of polysulfone membranes

Membrane	Fractional free volume (FFV)	T _g (°C)
Polysulfone	0.156	186
Tetramethyl polysulfone	0.171	242
Dimethyl polysulfone	0.149	180
Tetramethylhexafluoro polysulfone	0.196	248

کاهش و ضریب نفوذ افزایش یافت. در مجموع، افزایش گزینش‌پذیری غشا را می‌توان به افزایش در ضریب نفوذ نسبت داد [۴۰].

امروزه از پلی‌ایمیدها به دلیل خواصی نظیر پایداری در دمای بالا در کنار مقاومت مکانیکی و شیمیایی زیاد به‌طور گسترده در جداسازی گازها استفاده می‌شود. این پلیمرها دمای ذوب و انتقال شیشه‌ای بالایی داشته و چهار گروه کربونیل در ساختار خود دارند. محدوده گسترده‌ای از پلی‌ایمیدها بر اساس تغییر دی‌آمین

دارند گزینش‌پذیری و تراوایی بالایی را فراهم می‌کنند. حضور گروه ۶FDA موجب می‌شود تا گروه CF₃ به‌طور قابل توجهی سختی زنجیرهای پلیمر را افزایش داده و موجب افزایش دقت غشا در جداسازی مولکول‌ها بر اساس اندازه شود. علاوه‌براین، چیدمان زنجیره‌ها به‌علت حجیم بودن گروه‌های CF₃ بازتر شده و افزایش تراوایی را در پی دارد. غشاهای پلی‌ایمیدی بر اساس گروه‌های ۶FDA برای جداسازی اکسیژن - نیتروژن به‌طور گسترده با پلیمرهای متراکم حاوی

جدول ۳ تأثیر اتصالات پارا و متا بر خواص پلی سولفون ها و غشاهای حاصل از آن ها [۴۰]

Table 3. Permeability and Selectivity Coefficients for Para and Meta Linked Polysulfones [40]

Membrane	Permeability of O ₂ (Barrer)	Selectivity (O ₂ /N ₂)	Tg (°C)	Density (g/cm ³)	Fractional free volume (FFV)	d-Spacing (Å)
Polysulfone	1.4	5.6	186	1.24	0.156	4.9
4,3'-Polysulfone	0.39	5.9	156	1.25	0.149	4.9
Para- Polysulfon	1.8	5.6	191	1.191	0.156	4.9
Meta- Polysulfon	0.69	6.3	140	1.201	0.151	4.7
Para- Tetramethyl polysulfone	0.32	5.6	214	1.127	0.168	5.2
Meta- Tetramethyl polysulfone	1.8	6.4	175	1.141	0.158	5.1
Tetramethyl polysulfone	5.6	5.3	230	1.151	0.171	5.2

بخش‌های دی‌آمیننی مختلف مطالعه شده‌اند [۴۱]. در جدول ۴ ساختار برخی از پلی‌ایمیدها به‌همراه ساختار مونومرهای تشکیل‌دهنده آن‌ها نشان داده شده است. نتایج مربوط به چگالی و فضای بین زنجیرها (d-spacing) (جدول ۴) نشان‌دهنده افزایش مقاومت در برابر متراکم شدن با تغییر ساختارها از PMDA-ODA به PMDA-MDA و به PMDA-IPDA است. با افزایش مقاومت در مقابل تراکم، تراوایی افزایش پیدا می‌کند. با تغییر گروه‌ها از ODA به IPDA مقاومت چرخش در اطراف اتصال ایزوپروپیلیدن افزایش می‌یابد، اما این مقاومت برای بالا نگه‌داشتن گزینش‌پذیری نفوذی کافی نیست. از این‌رو موجب تغییرات نامطلوب در توزیع

(Diamine) و دی‌انیدریدها (Dianhydride) ساخته می‌شوند که خواص عملکردی مناسبی در جداسازی اکسیژن - نیتروژن از خود نشان می‌دهند. بین دو بخش دی‌انیدرید و دی‌آمین علاوه بر داشتن تعاملات واندروالسی و قطبی، کمپلکس انتقال بار (Charge Transfer Complex: CTC) نیز وجود دارد. مقدار CTC بستگی به الکترون‌خواهی بخش دی‌انیدرید و پتانسیل یونیزاسیون بخش دی‌آمین دارد و وجود گروه‌های حجیم موجب کاهش CTC می‌شود.

برخی از پلی‌ایمیدها به‌ویژه پلیمرهایی که گروه هگزافلوروایزوپروپیلیدن - بیس فتالیک‌انیدرید (phthalic) Hexafluoroisopropylidene-bis ۶FDA

جدول ۴ ساختار برخی از پلی ایمیدها به همراه ساختار مونومرهای تشکیل دهنده آنها [۳۰]
Table 4. Systematically varied series of polyimide structures [30]

Dianhydride	Diamine	Polymer	Density (g/cm ³)	d-Spacing (Å)
Pyromellitic dianhydride (PMDA)	Oxydianiline (ODA)	PMDA-ODA	1.4	4.6
	Methylenedianiline (MDA)	PMDA-MDA	1.35	4.9
	Isopropylidenedianiline (IPDA)	PMDA-IPDA	1.28	5.5
Hexafluoroisopropylidene-bis (phthalic anhydride) (6FDA)	Oxydianiline	6FDA-ODA	1.43	5.6
	Methylenedianiline	6FDA-MDA	1.4	5.6
	Isopropylidenedianiline	6FDA-IPDA	1.35	5.7

افزایش فضای بین زنجیره‌ها تأیید می‌شود. به‌علاوه با این جایگزینی، به‌علت چگالی بالای گروه‌های فلئور در بخش ۶FDA چگالی کل پلیمر افزایش پیدا می‌کند و تا حدودی اثر مخالف بر هم زدن تراکم و کاهش چگالی را جبران می‌کند. بنابراین اثر بر هم خوردن تراکم زنجیره‌های پلیمری و افزایش تحرک بخش‌ها موجب افزایش تراوایی و کاهش گزینش‌پذیری می‌شود. تاناکا (Tanaka) و همکاران [۴۳] تأثیر حضور گروه‌های فلئور را بر تراوایی و حلالیت پلیمرهای پلی ایمیدی مورد بررسی قرار داده و مشاهده کردند که در پلی ایمیدهای حاوی فلئور تراکم زنجیره‌های پلیمر کم‌تر شده و تراوایی افزایش پیدا کرد. در پلی ایمیدهای حاوی اتصالات -C(CF₃)₂- اکسیژن تراوایی بالایی داشته و گزینش‌پذیری (اکسیژن به نیتروژن) نسبتاً بالا است. پلی ایمید ۲و۲- بیس (۴و۳- دی‌کربوکسی‌فنیل) هگزا فلئورو پروپان دی‌ایندرید/۲و۲- بیس (۴- آمینو فنیل) (۶FDA-BAHF) با دو گروه -C(CF₃)₂- در گروه تکرار شونده پلیمر، عملکرد بسیار خوبی در جداسازی اکسیژن و نیتروژن نشان دادند.

پلی اتر اتر کتون (Poly ether ether keton :PEEK) از دیگر مواد پلیمری استفاده شده برای جداسازی اکسیژن و نیتروژن است که ساختار بلوری با دمای انتقال شیشه‌ای ۱۴۳ °C دارد [۴۴]. کامازاوا (Kumazawa) و همکاران [۴۴] تراوایی اکسیژن و گزینش‌پذیری اکسیژن به نیتروژن در این پلیمر را در دمای ۲۵ °C و فشار ۴ اتمسفر به‌ترتیب ۰/۱۱ بار و ۶/۵ گزارش کردند. جانسن (Jansen) و همکاران [۴۵] با استفاده از پلیمر اصلاح شده پلی اتر اتر کتون (PEEKWC) جداسازی اکسیژن و

فضاهای آزاد موقت (نظیر FFV) شده که کنترل‌کننده‌ی گزینش‌پذیری نفوذی است و در نتیجه گزینش‌پذیری در پلیمر بر اساس IPDA کاهش پیدا می‌کند.

نتایج مربوط به مقایسه غشاها ی پلی ایمیدی ۶FDA-ODA و PMDA-ODA برای اکسیژن و نیتروژن در جدول ۵ ارائه شده است. تراوایی به‌طور قابل توجهی با جایگزینی گروه ۶FDA به جای PMDA افزایش یافت. تفاوت‌های ضرایب نفوذ پلیمرها برای گازهای معین یکی از دلایل اصلی برای تغییر تراوایی گازها است. مطالعات نشان می‌دهد که با تغییر پلیمرها تغییرات کمی در حلالیت نسبی گازهای مشخص مشاهده می‌شود، مگر این‌که یکی از گروه‌های عاملی پلیمر با یکی از اجزای گازی تعامل قوی داشته باشد. از آنجاکه واحدهای ۶FDA و PMDA پلیمر هیچ‌گونه تعامل قوی با اکسیژن و نیتروژن ندارند، با توجه به داده‌های مربوط انتظار می‌رود که گزینش‌پذیری حلالیت برای هر دو گروه پلیمر یکسان باشد. در پلیمر PMDA-ODA، بخش PMDA مسطح، قابل تراکم و سخت است. وقتی زنجیره PMDA به‌طور مستقیم در کنار زنجیره PMDA قرار می‌گیرد تحرک کمتری برای نفوذ مولکول‌های گازی نسبت به حالتی که بخش PMDA در کنار بخش ODA قرار می‌گیرد، ایجاد می‌کند. بنابراین حضور بخش ODA موجب افزایش فاصله بین اجزا و تحرک آن‌ها در جداسازی گاز با پلیمر PMDA-ODA می‌شود. جایگزینی بخش ۶FDA با PMDA با ثابت ماندن بخش ODA موجب برهم زدن تراکم زنجیره‌ها و افزایش تحرک اتصالات ایمیدی می‌شود. بنابراین، براساس نتایج جدول ۵، فرض بر هم خوردن تراکم زنجیره‌ها در اثر

جدول ۵ مقایسه اثر گروه‌های ۶FDA و PMDA بر تراوایی و گزینش‌گری غشاها ی پلی ایمیدی ODA [۳۰]
Table 5. Comparison of the effect of 6FDA and PMDA groups on permeability and selectivity of polyamide membranes [30]

Membrane	Permeability of O ₂ (Barrer)	Selectivity (O ₂ /N ₂)	d-Spacing (Å)
PMDA-ODA	0.61	6.1	4.6
6FDA-ODA	4.34	5.2	5.6

که دمای انتقال شیشه‌ای بالایی ($T_g = 211^\circ\text{C}$) دارند این پلیمر بیشترین تراوایی را دارد که احتمالاً به علت عدم وجود گروه‌های قطبی در زنجیره اصلی آن است. PPO جز پلیمرهای آب‌گریز با گزینش‌پذیری متوسط محسوب می‌شود. نتایج تراوایی و گزینش‌پذیری این پلیمر برای اکسیژن و نیتروژن به ترتیب ۱۶/۷ بارر و ۴/۵ گزارش شده است [۴۷].

پلی بنزایمیدازول (PBI: Polybenzimidazole) مقاومت حرارتی (بیش از ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد)، مکانیکی و شیمیایی بالایی دارد. این پلیمر دمای انتقال شیشه‌ای بالا ($T_g = 420^\circ\text{C}$) و پایداری دمایی خیلی خوبی دارد. همچنین PBI چگالی بالایی (1.27 g/cm^3 و 1.34) در مقایسه با سایر پلیمرهای شیشه‌ای نظیر پلی کربنات (1.2 g/cm^3)، پلی‌سولفون (1.24 g/cm^3) و پلی‌آریلات (1.21 g/cm^3) دارد که نشان‌دهنده تراکم بیشتر زنجیره‌ها در این پلیمر است [۴۸]. در پژوهش انجام شده توسط کومبارکار (Kumbharkar) و همکاران [۴۸] تراوایی اکسیژن و گزینش‌پذیری اکسیژن به نیتروژن در غشای PBI در دمای 35°C و فشار ۲۰ اتمسفر به ترتیب ۰/۱۵ بارر و ۳/۱۳ گزارش شد.

پلی‌تری‌متیل‌سیلیل‌پروپین (PTMSP:Poly) (۱-Trimethylsilyl-۱-propyne) جز پلیمرهای شیشه‌ای با تراوایی بالا برای اکسیژن محسوب می‌شود و خواص مشابهی با پلیمرهای لاستیکی دارد. همچنین، پلیمرهایی با تراوایی بالاتر نظیر پلی‌متیل‌پنتین (PMP:Poly) (۴-methylpentene) و پلی‌فنیل‌پاراتری‌متیل‌سیلیل فنیل‌استیلن (۱-phenyl-۲-(p-trimethylsilyl)-phenyl) acetylene:PTMSP نیز وجود دارند. ویژگی مشترک پلیمرهایی با تراوایی بالا براساس استیلن، حضور گروه‌های حجیم است که از متراکم شدن زنجیرها جلوگیری می‌کند. پلیمرهای پلی آلکین‌ها به‌عنوان پلیمر با حجم آزاد بالا شناخته شده‌اند. در جدول ۶FFV و خواص تراوایی پلیمرهای PTMSP، PMP و پلیمرهایی با حفره‌های ذاتی (Polymers of intrinsic microporosity:PIMs) ارائه شده است.

فرسایش سریع (Physical aging) غشا PTMSP و حلالیت بالای بسیاری از ترکیبات آلی موجب محدودیت استفاده از این غشا شده است. با این حال، این پلیمر در طول ۲۰ سال گذشته به‌علت تراوایی بالای ناشی از نفوذ سریع گازها از میان میکروحفره‌ها و حجم آزاد شبکه پلیمری، مورد توجه قرار گرفته است [۳۸]. از این پلیمر به‌دلیل تراوایی زیاد می‌توان در غشاهای مرکب به‌عنوان لایه میانی نیز استفاده کرد. پیتز و پینمن (Peter and Peinemann) [۵۱] غشای مرکب چندلایه‌ای را با پلی-اکریلونیتریل به‌عنوان پایه (Support) متخلخل غشا، PTMSP به‌عنوان لایه میانی (Gutter layer) و ماتریمید به‌عنوان لایه گزینش‌پذیر

نیتروژن را مورد بررسی قرار دادند که تراوایی اکسیژن و گزینش‌پذیری اکسیژن به نیتروژن در این پلیمر در فشار ۱ بار و دمای 25°C به ترتیب ۵۶/۰ و ۶ بود. این پلیمر اصلاح شده برخلاف PEEK پلیمر شیشه‌ای آریختی است که در بسیاری از حلال‌ها نظیر کلروفرم، دی‌کلرومتان و تتراهیدروفوران قابل حل است. این پلیمر مقاومت شیمیایی، گرمایی و مکانیکی مناسبی دارد و به هر دو شکل تخت و ایاف نازک توخالی ساخته می‌شود. دمای انتقال شیشه‌ای این پلیمر 225°C است [۴۵].

علاوه بر پلیمرهای یاد شده، پرفلورو پلیمرها (Perfluoropolymer) نیز در جداسازی اکسیژن و نیتروژن استفاده شده‌اند. این پلیمرها مقاومت ویژه‌ای نسبت به مواد شیمیایی و دما دارند که به‌علت انرژی بالای پیوند C-F موجود در گروه‌های استخلافی زنجیره اصلی است. متداول‌ترین پلیمر این گروه پلی تترافلورواتیلن (PTFE: Poly (tetrafluoroethylene)) است. PTFE و پلیمرهای مشابه نظیر پلی (هگزا فلوروپروپیلن-تترا فلورواتیلن) (Poly(hexafluoropropylene-tetrafluoroethylene)) به‌علت درجه بالای بلورینگی خواص عملکردی ضعیفی در جداسازی گازها دارند. در پرفلورو پلیمرهای آریخت نظیر Cytop، Teflon AF و Hyflon AD از گروه‌های حجیم فلورو در گروه‌های استخلافی این پلیمرها استفاده شده است [۳۸].

پلی وینیلیدین فلورواید (Polyvinylidene fluoride: PVDF) و پلی وینیلیدین‌دی‌فلوراید جز پلیمرهای فلئوئودار هستند که از پلیمری شدن وینیلیدین‌دی‌فلوراید تولید می‌شوند. دمای انتقال شیشه‌ای این پلیمر 35°C است. PVDF پلیمری نیمه‌بلورین است و ۵۰ تا ۶۰ درصد ساختار بلوری دارد که پایداری حرارتی و فاز آریخت انعطاف‌پذیری پلیمر را فراهم می‌کند. شن و لوا (Shen and Lua) غشای PVDF و غشا شبکه آمیخته این پلیمر را با سه ذره زئولیت MCM-41A و سیلیکا ساختند. نتایج نشان داد که تراوایی‌های غشاهای شبکه آمیخته بالاتر از غشاهای خالص است. همچنین برای غشای شبکه آمیخته PVDF/SiO₂ ۲۴٪ بیشترین مقدار انتخاب‌پذیری اکسیژن به نیتروژن نسبت به گونه‌های غشایی دیگر به‌دست آمد [۴۶].

پلیمرهای پلی‌دی‌متیل دی‌فنیل اکسید (PPO: Poly(۲,۶-dimethyl-۱,۴-diphenyl oxide)) عملکرد مناسبی در جداسازی اکسیژن و نیتروژن و مقاومت بالایی در مقابل بسیاری از مواد شیمیایی و اسیدهای قوی و بازها دارند. همچنین، دمای انتقال شیشه‌ای و پایداری دمایی بالا از دیگر خصوصیات این پلیمرها هست. PPO یک نمونه از پلیمرها با تراوایی بالاست که حلقه‌های آروماتیک و اتصالات C-O در زنجیره اصلی آن مشاهده می‌شود. در میان پلیمرهای آروماتیکی

بررسی روش های بهبود عملکرد غشاهای پلیمری

غشاهای شبکه آمیخته (Mixed matrix membrane)

برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری و دستیابی به حد بالای رابسون می توان از ذرات غیرآلی در ماتریس پلیمر استفاده کرد. غشاهای شبکه آمیخته (MMMs) یا مرکب به غشاهایی هستند که شبکه پلیمری حاوی ترکیب های معدنی با اندازه نانو یا میکرو باشد [۵۶]. غشاهای شبکه آمیخته خواص گزینش پذیری و تراوایی بالای غشاهای غیرآلی را با خاصیت فرایندپذیر بودن غشاهای پلیمری ترکیب می کنند. علاوه بر این، غشاهای شبکه آمیخته از لحاظ مکانیکی انعطاف پذیری بیشتری نسبت به غشاهای غیرآلی دارند. مهم ترین

ایده اولیه PIMS اولین بار توسط باد و مک کیون (McKeown) در سال ۱۹۸۸ مطرح شد. میکرو حفره های ذاتی در این پلیمرها ناشی از ساختار مولکولی بسیار سخت آن بوده و در نتیجه از تراکم زنجیره های پلیمری ممانعت می کند. این پلیمرها تراوایی بالا و گزینش پذیری مناسبی برای جداسازی اکسیژن و نیتروژن ارائه می دهند. یکی از ویژگی های قابل توجه این پلیمرها قابلیت حل شدن در بیشتر حلال ها است که به راحتی در ساخت غشاهای پلیمری قابل استفاده هستند. عملکرد این پلیمرها در جداسازی اغلب گازها در مقایسه با دیگر پلیمرهای با تراوایی بالا مانند PTMSP

جدول ۶ کسر حجمی آزاد و خواص تراوایی پلیمرهای با حجم آزاد زیاد
Table 6. Fractional free volume and permeability of polymers with high FFV

Membrane	Permeability of O ₂ (Barrer)	Selectivity (O ₂ /N ₂)	FFV	Ref.
PTMSP	6100	1.8	32-34	[24]
PMP	2700	2	28	[49]
PIM-1	370	4	22-24	[50]
PIM-7	190	4.5	-	[50]

ویژگی این نوع از غشاها این است که هزینه ساخت پایینی در مقایسه با غشاهای غیرآلی دارند [۵۷، ۵۸]. افزایش ذرات به ساختار غشا به دو طریق می تواند عملکرد غشاها را در جداسازی گازها بهبود بخشد: الف) کاهش تراکم زنجیره های پلیمری و افزایش حجم آزاد پلیمر و نفوذپذیری گازها که در نتیجه برهم کنش بین قطعه های زنجیره های پلیمری و نانوذرات است، ب) گروه های عاملی موجود بر روی سطح فاز غیرآلی (مانند گروه های هیدروکسیل) ممکن است با گازهای قطبی مثل دی اکسید کربن برهم کنش داشته باشند و حلالیت گازها را بهبود بخشند. مواد غیرآلی به دو دسته متخلخل و غیرمتخلخل تقسیم می شود که برخی از متداول ترین آن ها به طور مختصر در جدول ۷ آورده شده است [۵۹].

بررسی روند کاهش یا افزایش تراوایی و گزینش پذیری غشاها پس از ساخت غشاهای شبکه آمیخته به عوامل زیادی بستگی دارد. در مورد ذرات غیرمتخلخل SiO₂ وضعیت سطح مشترک ذره- پلیمر دارای نقش کلیدی است. اگر اضافه کردن این ذرات موجب باز شدن تراکم زنجیره های پلیمری در سطح مشترک و در نتیجه افزایش حجم آزاد شود، تراوایی افزایش پیدا می کند. اما در ذرات متخلخل نظیر زئولیت، علاوه بر تراکم زنجیره های پلیمری، قطر حفره ها، اندازه

بهتر است. غشاهای PIM به علت مقاومت مناسب در مقابل فرسایش عملکرد بهتری نسبت به PTMSP دارند. زنجیره های این پلیمر انعطاف پذیری بالایی در مقایسه با سایر پلیمرهای به کاررفته در جداسازی گاز دارد. همچنین، این پلیمرها مساحت سطحی بالایی دارند؛ به طوری که، مساحت سطح پلیمر PIM-۱ برابر با ۸۵۰ g/m² است که در مقایسه با سایر پلیمرها و بسیاری از زئولیت ها بزرگ تر است [۵۲، ۵۳]. آهن (Ahn) و همکاران [۵۴] تراوایی اکسیژن از غشاهای PIM-۱ را ۱۳۴۰ بارر و گزینش پذیری اکسیژن به نیتروژن را ۳/۳ گزارش کردند.

در سال های اخیر، ساخت پلیمرهای پلی ایمیدی میکرومتخلخل (PIM-PIs) مورد توجه قرار گرفته است. این پلیمرها نیز شامل دو بخش دی انیدرید و دی آمین هستند. علاوه بر دی انیدرید سختی بخشی دی آمین نیز بر سختی زنجیره کل پلیمر تأثیر می گذارد. در اکثر تحقیقات انجام شده بر طراحی پلیمرهای میکرو متخلخل در بخش دی انیدرید تمرکز شده و کمتر ساختار دی آمین بررسی شده است. ویژگی PIM در ممانعت از فشردگی زنجیره های پلیمری موجب می شود که PIM-PI مساحت سطح و تراوایی بالایی در مقایسه با پلی ایمید خالص داشته باشد [۲۸، ۵۵].

جدول ۷ پرکننده های متداول مورد استفاده در غشاها و خواص هر یک
Table 7. Conventional fillers used in membrane and their properties

Filler	Properties
Carbon molecular sieve (CMS)	Effective for gas separation in adsorption application. Good adsorptivity for some particular gases. Narrow pore size; mean pore size of 3–6 Å [59, 60].
Zeolite	High diffusivity and selectivity as compared to polymer material, but expensive; difficult fabrication of defect-free membranes [61, 62].
Mesoporous silica	Different pore diameter, shape, and particle size; pore size in the range of 2–50 nm. The large pore size is the reason of better wetting and dispersion of particles. Excellent mechanical and thermal stability and good adhesion [56, 59]. Common types of this molecular sieve: MCM-41, MCM-48, SBA-15 [63-65]. Limitations: e.g., the large pores may be blocked with polymer chains [56].
Silica	Able to change gas separation properties, can affect the polymer chain packing in glassy polymers. The addition of this filler can modify the molecular packing of polymer chains; permeability and selectivity can be improved [59, 63].
Metal organic framework (MOF)	High surface area, controlled porosity, good affinity with particular gases, strong chemical bonding, rigid framework, finite pore size. The pore walls of MOF can be functionalized. High permeability, but low selectivity [6, 23, 57, 59, 66, 67].
Zeolitic imidazolate framework (ZIF)	Similar sieving property to zeolite; thermal and chemically stable. Advantage over zeolite and sol-gel silica: hydrophobic surface [69, 70].
Carbon nanotubes (CNTs)	Able to meet the Robeson upper bound, but hazardous and expensive. Uniform dispersion difficult [59, 71].
Metal oxide	Nano-scale diameter, high specific area; due to this property the particle distribution can be improved and the chance of nonselective void formation is reduced [63, 72]

افزایش حجم آزاد و فضای بین ذرات تأثیر زیادی بر ضریب نفوذ دارد.

سمسارزاده و همکاران [۷۴] تأثیر ذرات سیلیکای اصلاح شده با پلی وینیل الکل (Polyvinylalcohol :PVA) با قابلیت قطبیت، آبدوستی و مقاومت شیمیایی بالا را در پلیمر پلی یورتان (PU) به عنوان پلیمری الاستومر با خواص تراوایی بالا و گزینش پذیری پایین بررسی کردند. آن‌ها از ذرات سیلیکای جدید به شکل کروی در حضور PVA در غشای پلی یورتان و از گروه های هیدروکسیل PVA برای افزایش چگالی گروه های قطبی در سطح ذرات سیلیکا استفاده کردند. نانوذرات ساخته شده آبدوستی و قطبیت بالایی را در مقایسه با نانوذرات خالص نشان دادند. نتایج تراوایی و گزینش پذیری غشاها نشان داد که با اضافه کردن نانوذرات سیلیکا، ضریب نفوذ گازها کاهش می یابد. کاهش ضریب نفوذ با توجه به محدود شدن حرکت مولکول ها در غشای پلی یورتان و پیچیده تر شدن مسیرهای عبور گاز توجیه می شود. ضریب حلالیت گازها به ویژه در مورد گازهایی که چگالش بالایی دارند، با افزایش نانو ذرات افزایش می یابد. بنابراین، کاهش تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن مربوط به کاهش ضریب نفوذ آن ها است. حضور PVA در ساختار ذرات سیلیکا موجب افزایش

مولکول های گاز و نیز برهم کنش حفره های ذره و مولکول های گازی نیز مهم است [۵۷]. نتایج تحقیقات انجام شده در زمینه افزودن نانوذرات سیلیکا به شبکه پلیمرهای شیشه ای نشان داد که افزایش نانوذرات حجم آزاد کل غشا را افزایش می دهد [۲۴]. در یکی از مطالعات، ذرات سیلیکا TS-۵۳۰ در داخل غشای PMP، تفلون و AF قرار گرفتند که منجر به افزایش نفوذ پذیری اکسیژن و نیتروژن و کاهش جزئی گزینش پذیری شد [۴].

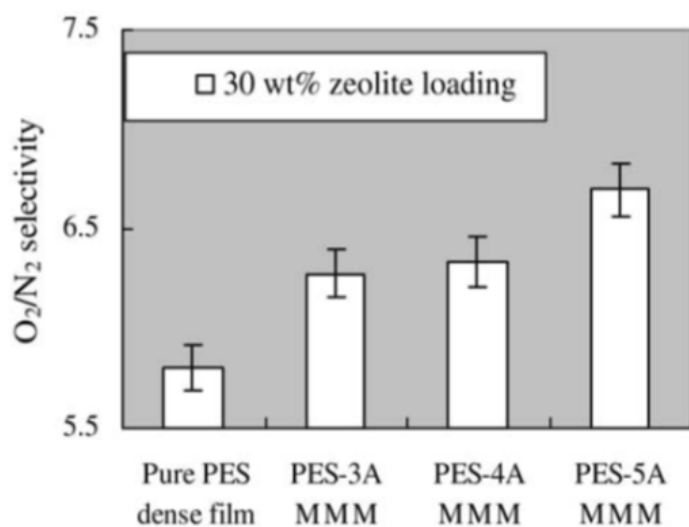
اهن و همکاران [۷۳] تأثیر درصدهای مختلف نانوذرات سیلیکا را بر تراوایی و گزینش پذیری غشاهای پلی سولفون بررسی کردند. نتایج مطالعات آن ها نشان داد که تراوایی غشای پلی سولفون پس از اضافه کردن نانوذرات سیلیکا از ۱/۴ به ۵ بارر افزایش پیدا کرده و گزینش پذیری غشاها با افزایش مقدار نانو ذرات از ۵/۶ به ۴/۵ کاهش یافت. در این تحقیق برای توجیه خواص گازها در غشاهای شبکه آمیخته حاوی نانو ذرات سیلیکا از تغییرات حجم آزاد ایجاد شده توسط نانو ذرات استفاده شد. آن ها دریافتند که تأثیر گزینش پذیری نفوذی بر این کاهش بیش از گزینش پذیری حلالیت است. با افزایش نانوذرات حجم آزاد پلیمر افزایش پیدا کرده و تراوایی نیتروژن زیاد می شود که براین اساس می توان دریافت که اضافه کردن نانوذرات به دلیل

بر اساس مسدود شدن حفره های (Pore blockage) زئولیت ها توسط زنجیره های پلیمری توجیه شد. در شکل ۵ نتایج مربوط به تأثیر اندازه حفره های زئولیت در گزینش پذیری غشاها نشان داده شده است.

احمد و همکاران [۷۶] تأثیر درصدهای مختلف زئولیت (ZSM-۵) و دمای عملیاتی را بر تراوایی و گزینش پذیری غشاها ماتریمید بررسی کردند. مطالعات آن ها نشان داد که با افزایش مقدار ذرات تا ۳۰ درصد وزنی، تراوایی غشا افزایش یافته ولی گزینش پذیری آن کاهش می یابد که ناشی از وجود میکرو حفره ها در سطح مشترک ذره و پلیمر است. احمد و همکارانش به منظور بهبود گزینش پذیری غشاها، آن ها را در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار دادند که نتایج نشان داد که گزینش پذیری غشاها به طور قابل توجهی بهبود یافت. با افزایش زئولیت، بلورینگی پلیمر و گزینش پذیری غشا کاهش و تراوایی افزایش پیدا کرد. مطابق مدل ماکسول با افزایش ذرات زئولیت بایستی تراوایی به میزان ناچیزی کاهش و گزینش پذیری به طور قابل توجهی افزایش یابد. این مورد زمانی اتفاق می افتد که حفره های زئولیت باز

گروه های OH در ماتریس غشایی و تشکیل مکان های قطبی در سطح مشترک پلیمر و ذرات می شود که به حل شدن گازها در غشا کمک می کند. محاسبه کاهش مقدار تراوایی برای غشا های حاوی ۱۰ درصد نانوذره در مقایسه با غشای خالص نشان می دهد که تراوایی اکسیژن ۴۱ درصد و تراوایی نیتروژن ۵۰ درصد کاهش یافته است. با کاهش حجم آزاد پلیمر، گازهایی با اندازه مولکولی کوچک تر سریع تر از مولکول هایی با اندازه بزرگ تر عبور می کنند که در نتیجه منجر به کاهش بیشتر تراوایی مولکول های بزرگ تر می شود. بنابراین می توان به این نتیجه دست یافت که کاهش تراوایی نیتروژن در مقایسه با اکسیژن به دلیل بزرگی اندازه مولکول های آن است.

زئولیت ها آلومینا سیلیکات های بلوری میکرومتخلخل با حفره هایی به اندازه مولکول هستند. با توجه به این که زئولیت های ۴A قفس هایی با قطر روزه ۳/۸ آنگستروم دارد بنابراین، گزینه مناسبی در جداسازی اکسیژن و نیتروژن محسوب می شود. اما در صورتی که حفره های این نوع از زئولیت ها مسدود شوند به شدت گزینش پذیری آن ها کاهش می یابد [۴]. لی (Li) و



شکل ۵ تأثیر اندازه حفره های زئولیت در گزینش پذیری غشای شبکه آمیخته [۷۵]
Fig. 5 effect of different pore sizes of zeolite on O₂/N₂ selectivity of mixed matrix membranes [75]

همکاران [۷۵] غشا های شبکه آمیخته با زئولیت های مختلف ۳A، ۴A و ۵A در داخل شبکه پلی اترسولفون ساختند. آن ها در این پژوهش به مطالعه تأثیر درصد زئولیت موجود در ساختار غشا و اندازه حفره های زئولیت ها بر روی عملکرد جداسازی گاز پرداختند. انتظار می رفت که ذرات زئولیت ۴A به دلیل داشتن خاصیت غربال گری مولکولی گزینش پذیری اکسیژن/نیتروژن بالاتری در مقایسه با دو ذره دیگر داشته باشد، در حالی که گزینش پذیری غشا های حاوی زئولیت های ۳A و ۴A نزدیک به هم بوده و غشا های حاوی زئولیت ۵A گزینش پذیری بالایی را از خود نشان دادند که

کیده می و همکاران [۷۷] غشا های شبکه آمیخته

همکاران [۷۵] غشا های شبکه آمیخته با زئولیت های مختلف ۳A، ۴A و ۵A در داخل شبکه پلی اترسولفون ساختند. آن ها در این پژوهش به مطالعه تأثیر درصد زئولیت موجود در ساختار غشا و اندازه حفره های زئولیت ها بر روی عملکرد جداسازی گاز پرداختند. انتظار می رفت که ذرات زئولیت ۴A به دلیل داشتن خاصیت غربال گری مولکولی گزینش پذیری اکسیژن/نیتروژن بالاتری در مقایسه با دو ذره دیگر داشته باشد، در حالی که گزینش پذیری غشا های حاوی زئولیت های ۳A و ۴A نزدیک به هم بوده و غشا های حاوی زئولیت ۵A گزینش پذیری بالایی را از خود نشان دادند که

با ترکیب درصدهای مختلف از نانوالیاف کربنی را در غشای پلی سولفون ساختند. نتایج مربوط به تراوایی و گزینش پذیری این غشاها نشان داد که با افزایش مقدار نانوالیاف در شبکه پلیمر تراوایی گاز اکسیژن از ۰/۳۱ به ۲/۲۴ بارر افزایش پیدا کرد. قطر داخلی نانوالیاف استفاده شده در این مطالعه ۱۰۰ نانومتر بوده که از قطر سینتیکی اکسیژن و نیتروژن بالاتر است. در نتیجه، این ذرات خاصیت غربال مولکولی نداشته اما با افزایش درصد نانوالیاف، گروه های هیدروکسیل غشا به دلیل برهم کنش بالای گروه های هیدروکسیل با گازهای قطبی مانند اکسیژن و دی اکسید کربن نسبت به گازهای غیر قطبی مثل نیتروژن و متان افزایش می یابد. بنابراین، گزینش پذیری غشا به علت وجود گروه های هیدروکسیل از ۱/۶۱ به ۳/۸۶ افزایش می یابد. مطالعه دیگری در زمینه نانوالیاف نشان داد که برهم کنش میان زنجیره های پلیمری و نانوالیاف که منجر به کاهش فشردگی زنجیره های پلیمری، افزایش حجم آزاد بین زنجیره ها و نیز شکاف های ایجاد شده در فصل مشترک پلیمر - نانوالیاف می شود افزایش تراوایی را در پی دارد. علاوه بر این، برخی از نانوالیاف کربن (CNFs) در ماتریس پلیمر به صورت عمودی قرار گرفته شده و موجب افزایش تعداد مسیرهای عبوری شده اند [۷۷]. اگر پلیمر خالص قابلیت تراوایی بالایی داشته باشد، اضافه کردن نانوذرات تأثیر قابل توجهی بر روی تراوایی ندارد. در حالی که، در پلیمرهایی با تراوایی پایین مانند ماتریمید و PBI روند متفاوت است. مقدم و همکاران [۷۲] درصد های مختلف نانوذرات تیتانیوم دی اکسید را در پلیمر ماتریمید ۵۲۱۸ به کار بردند و خواص جداسازی گازها را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که به دلیل برهم خوردن تراکم زنجیره های پلیمری و وجود حفره های بین پلیمر و ذرات، تراوایی گاز اکسیژن از ۱/۲۹ به ۳/۲۵ بارر افزایش یافته و گزینش پذیری نیز به دلیل وجود حفره های غیرانتخابی در سطح مشترک ذره با پلیمر از ۵/۸۶ به ۲/۴۳ کاهش پیدا کرد.

در پژوهشی دیگر کیادهی و همکاران [۷۸] برای بهبود پراکندگی ذرات در ماتریس پلیمر، ابتدا نانوذرات تیتانیوم دی اکسید را با اتیلن دی آمین (EDA: Ethylenediamine) عامل دار کرده و سپس غشاهای شبکه آمیخته با پلی سولفون تهیه کردند. مقایسه غشاهای شبکه آمیخته حاوی نانوذرات در حالت خالص و در حالت اصلاح شده نشان داد که تراوایی پس از اصلاح نانوذرات به طور قابل توجهی افزایش می یابد. با اصلاح نانوذرات، برهم کنش (Interaction) زیاد بین زنجیره های پلیمری و نانوذرات منجر به کاهش تراکم زنجیره ها و افزایش حجم آزاد می شود. گروه های آمین برهم کنش خوبی با گازهای قطبی مانند اکسیژن و دی اکسید کربن در مقایسه با گازهای غیر قطبی مانند نیتروژن دارند. نتایج نشان داد که

اصلاح ذرات تغییر زیادی در تراوایی نیتروژن ایجاد نکرده است اما تأثیر زیادی بر روی تراوایی اکسیژن داشته است. گزینش پذیری نیز در درصد های بالای ذرات به علت افزایش حفره های غیرانتخابی کاهش می یابد. با توجه به این که قطر سینتیکی اکسیژن و نیتروژن به ترتیب ۳/۴۶ و ۳/۶۴ آنگستروم است و ساختار ZIF-۸ دارای حفره هایی با قطر ۳/۴ آنگستروم است، لذا این ماده می تواند با خاصیت غربال مولکولی خود گزینه مناسبی برای استفاده در ساختار غشا در جداسازی اکسیژن و نیتروژن به شمار رود. هم چنین، این مواد به دلیل داشتن سطح زیاد (۱-m²g⁻¹ ۱۷۰۰-۴۵۰)، پایداری شیمیایی و گرمایی بالا (تا بیش از ۴۵۰ درجه سانتی گراد) در مقایسه با دیگر مواد با شبکه ای - فلزی، گزینه خوبی برای استفاده در ساختار غشا هستند [۷۹].

بوشل (Bushell) و همکاران [۷۹] غشاهای شبکه آمیخته با درصد های مختلف از نانوذرات ZIF-۸ و پلیمر PIM-۱ ساختند. نتایج آزمایش های تراوایی نشان داد که با افزایش نانوذرات، تراوایی گازهای اکسیژن از ۵۸۰ به ۱۶۸۰ بارر و گزینش پذیری اکسیژن به نیتروژن از ۳/۲ به ۴/۸ افزایش پیدا کرد. افزایش تراوایی غشا مربوط به تغییر ساختار غشا و ساختار غربال مولکولی ZIF-۸ موجب افزایش گزینش پذیری غشا می شود. حسینی و همکاران [۸۰] از منیزیم اکسید با درصد های مختلف وزنی برای بهبود عملکرد غشاهای ماتریمید استفاده کردند. نتایج مطالعات آن ها نشان داد که تراوایی اکسیژن با افزایش مقدار ذرات به غشاها افزایش می یابد. افزایش تراوایی گازها و کاهش انتخاب گری غشاها به ساختار متخلخل منیزیم اکسید (اندازه حفره های منیزیم اکسید نسبت به قطر سینتیکی گازها بزرگ تر است) و هم چنین وجود حفره های غیرانتخابی بین ذره و پلیمر نسبت داده شد.

مواد غربال مولکولی کربن (CMS) از گرما کافت پلیمرهایی مانند پلی آمید ساخته می شوند. غشاهای شبکه آمیخته ساخته شده از این مواد، موجب افزایش عملکرد جداسازی گازها و پایداری شیمیایی و فیزیکی غشاها می شوند [۴]. با افزودن نانوذرات معمولاً فاصله بین زنجیره های پلیمری و حجم آزاد پلیمر افزایش یافته و در نتیجه تراوایی گازها افزایش می یابد. از طرفی با توجه به نوع، ساختار و اندازه ذره و نیز برهم کنش بین نانوذرات و شبکه پلیمر، گزینش پذیری غشا ممکن است افزایش یا کاهش یابد. علاوه بر این، اگر ذرات متخلخل بوده و خاصیت غربال مولکولی داشته باشند یا چسبندگی بین ذرات و پلیمر مناسب باشد، گزینش پذیری غشا افزایش می یابد، اما در صورتی که چسبندگی بین دو فاز کافی نباشد، حفره های ایجاد شده بین فاز پلیمر و ذرات گزینش پذیر نبوده و

به منظور افزایش گزینش پذیری غشا، آن را داخل حمام محلول پارا زایلین دی آمین (P-xylylenediamin) قرار دادند که با ایجاد اتصالات عرضی در مخلوط تراوایی کاهش یافت. با استفاده از این روش، پیوندهای جدیدی مانند پیوند دوگانه کربن با اکسیژن ($C=O$)، پیوند کربن با نیتروژن ($C-N$) و پیوند نیتروژن با هیدروژن ($N-H$) تشکیل شد که از تحرک زنجیره های پلیمری مانع کرد و در نتیجه فضای خالی بین زنجیره های پلیمری کاهش و گزینش پذیری افزایش یافت. افزایش گزینش پذیری بعد از ایجاد اتصالات عرضی به دلیل وجود پیوندهای کربن با نیتروژن ($C-N$) و نیتروژن با هیدروژن ($N-H$) در گروه آمید است که موجب کاهش نفوذ نیتروژن شده است.

عزیز (Aziz) و همکاران [۸۲] از پارازایلین دی آمین (PPD) برای ایجاد اتصالات عرضی در غشای ماتریمید استفاده کردند. غشاها در زمان های مختلف ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه در محلول متانول / PPD غوطه ور شدند. نتایج خواص انتقالی گازها نشان داد که تراوایی گازها پس از ۳۰ دقیقه به طور قابل توجهی افزایش یافت، زیرا متانول موجب متورم شدن (Swelling) ساختار غشا شده و بر فرایند ایجاد اتصالات عرضی غالب شده است. با افزایش زمان غوطه وری به ۶۰ دقیقه سرعت تراوایی گاز کاهش پیدا کرد که این پدیده به علت اتفاق افتادن همزمان متورم شدن و ایجاد اتصالات عرضی است. بعد از ۱۲۰ دقیقه، تراوایی گاز نیتروژن به طور پیوسته کاهش یافت که نشان دهنده غالب بودن تأثیر اتصالات عرضی بر متورم شدن غشا بود.

اصلاح سطحی غشاها

سطح غشاها را می توان با پرتوافکنی گروه های فلئور، کرم و برم و پرتوی ماورای بنفش اصلاح کرد. در طول این فرایند، لایه نازکی از سطح غشاهای پلیمری اصلاح شده و تراوایی و گزینش پذیری آن ها بهبود می یابد. در صورت اصلاح سطح غشاهای پلیمری با گروه های فلئور، اتم های هیدروژن با فلئور جایگزین شده و پیوندهای دوگانه نیز از فلئور اشباع می شوند [۸۵].

خاریتونوف (Kharitonov) در پژوهشی سطح غشاهای پلیمر را با گروه های فلئور اصلاح کرده و تأثیر مخلوط فلئور ($HF-O_2-He-N_2-F_2$)، فشار جزئی فلئور، زمان و مدت زمان فلئوردار کردن سطح غشا را مورد بررسی قرار داد [۸۶-۸۸]. نتایج فلئوردار کردن پلیمر PTMSP نشان داد که گزینش پذیری اکسیژن به نیتروژن از ۱/۵ به ۴/۹ افزایش پیدا کرده است. با توجه به مطالعات انجام شده می توان دریافت که فلئوردار کردن سطح غشا موجب افزایش گزینش پذیری و همچنین بهبود مقاومت گرمایی و شیمیایی غشاها می شود.

غشاهای آمیزه پلیمری

آلیاژ پلیمرها روشی اقتصادی برای ساخت غشاهایی

گزینش پذیری کل غشا کاهش می یابد.

اخیراً رودریگوس (Rodrigues) و همکارانش [۶] با استفاده از ذره های MOF، $UiO-66(Zr)$ و $MIL-101(Cr)$ غشاهای شبکه آمیخته ساخته و سپس نحوه توزیع این ذرات را در پلی یورتان (پلیمر ماتریس) و نیز عملکرد غشاها را در جداسازی اکسیژن / نیتروژن و دی اکسید کربن / نیتروژن مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که در غشاهای پلی یورتان حاوی $UiO-66$ تراوایی اکسیژن از ۲/۸ به ۶/۱ بارر افزایش یافته و گزینش پذیری غشاها در جداسازی اکسیژن / نیتروژن از ۴ به ۵/۵ در مقایسه با غشاهای پلی یورتان افزایش یافته است. در صورتی که، در غشاهای پلی یورتان حاوی ذرات $MIL-101(Cr)$ تراوایی اکسیژن از ۲/۸ به ۹/۷ بارر افزایش یافته و گزینش پذیری غشاها در جداسازی اکسیژن / نیتروژن تغییر چندانی نکرده است. با توجه به این که اندازه حفرات $MIL-101(Cr)$ در مقایسه با ذرات $UiO-66(Zr)$ بزرگ تر است بنابراین توانایی عبور مقادیر زیادی از گازها را دارد، به همین دلیل تراوایی اکسیژن و نیتروژن در غشاهای حاوی ذرات $MIL-101(Cr)$ بیشتر بوده و گزینش پذیری غشاها نیز تغییر چندانی نکرده است.

ایجاد اتصالات عرضی

در فرایند اصلاح غشا با ایجاد اتصالات عرضی، تشکیل پیوندهای کووالانسی و یونی موجب افزایش فشردگی زنجیره های پلیمری و محدود کردن تحرک زنجیرها می شود. این پدیده، مزیت مهمی برای بهبود گزینش پذیری غشاها محسوب می شود. علاوه بر این، اصلاح شیمیایی، پایداری حرارتی و مکانیکی غشا را افزایش می دهد [۴، ۸۱]. برای ایجاد اتصالات عرضی روش های مختلفی نظیر گرما دادن، پرتو یون، تابش UV یا فروبردن غشا در یک حمام حاوی ماده ایجاد کننده اتصالات عرضی در بازه زمانی خاص وجود دارد [۸۲]. نتایج مطالعات نشان می دهد که در روش اتصالات عرضی گزینش پذیری افزایش پیدا می یابد. اما مشکل این روش کاهش تراوایی است که به فشرد شدن زنجیره ها از طریق واکنش های ناشی از اتصال عرضی با پلیمر نسبت داده می شود. ایجاد اتصالات عرضی به روش غوطه وری روش ساده و مؤثری برای تغییر ساختار غشا و بهبود گزینش پذیری در مقایسه با روش UV است. علاوه بر این، روش اتصالات عرضی موجب افزایش مقاومت غشا نیز می شود [۳۱، ۸۳، ۸۴].

وینگ (Weng) و همکاران [۸۴] مخلوط پلیمری پلی (فنیل سولفون) (PPSU) و پلی (بیس فنول ۴-نیتروفتالیک آنهیدرید ۱،۳-فنیلن دی آمین) (PBNPI) را در ترکیب درصدهای مختلف وزنی با روش ریخته گری محلول به منظور افزایش تراوایی اکسیژن و نیتروژن ساختند. نتایج نشان داد که تراوایی به طور قابل توجهی افزایش ولی گزینش پذیری غشا کاهش پیدا کرد.

کاهش پیدا می کند. نتایج تراوایی و گزینش پذیری نشان داد که با افزایش cPIM-1 مقدار تراوایی در مقایسه با ماتریمید خالص و مقدار گزینش پذیری در مقایسه با cPIM-1 افزایش یافته است. افزایش تراوایی به علت حجم آزاد بالای پلیمر cPIM-1 است که موجب عبور بیشتر گازها از غشا می شود و کاهش فضای بین زنجیره ها موجب افزایش گزینش پذیری غشا شده است. در جدول ۸، خلاصه تعدادی از تحقیقات غشاهای آمیزه پلیمری آورده شده است. با توجه به مطالعات انجام شده می توان نتیجه گرفت که عملکرد غشاهای آمیزه پلیمری در جداسازی گاز متأثر از پلیمرهای مورد استفاده در ساخت غشا است.

غشاهای کربنی

غشاهای غربال مولکولی کربنی توسط تجزیه حرارتی ماده اولیه پلیمری در شرایط کنترل شده دمایی و فشاری ساخته می شوند. این غشاها به دلیل داشتن خواصی نظیر گزینش پذیری و تراوایی بالا، پایداری در محیط های خورنده و قابلیت کاربرد در دماهای بالا مورد توجه قرار گرفته اند و عواملی نظیر ماده اولیه پلیمری، دما، فشار، اتمسفر (اتمیسفر یا گاز خنثی) بر عملکرد آن ها تأثیرگذار است. پلیمرهایی مانند پلی اکریلونیتریل، رزین های فنولی، پلی ایمیدها در ساخت غشاهای کربنی استفاده می شوند [۹۵-۹۷]. غشاهای کربنی شامل میکرو حفره هایی (۲۰-۶۰ انگستروم) است که توسط الترامیکرو حفره ها (کمتر از ۶ انگستروم) به یکدیگر متصل شده اند [۹۶، ۹۸].

حسینی و همکاران [۹۹] غشاهای کربنی از سه آمیزه

با خواص جداسازی بهتر از پلیمرهایی است که قابلیت امتزاج پذیری دارند. در این روش هر دو پلیمر باید حلال مشترکی داشته باشند یا حلال های هر دو پلیمر امتزاج پذیر باشند. با استفاده از غشاهای آمیزه پلیمری می توان مقادیر کمی از پلیمرهای با عملکرد بالا و گران قیمت را با پلیمرهای دیگر مخلوط و از خواص مورد نظر آن استفاده کرد. همچنین برای بهبود خواص جداسازی غشاها، افزایش مقاومت مکانیکی، شیمیایی و حرارتی نیز از این روش استفاده می شود. دمای انتقال شیشه ای آمیزه پلیمری تابعی از نسبت پلیمرهاست. اگر دو پلیمر امتزاج پذیری مناسبی داشته باشند در این صورت مخلوط یک T_g خواهد داشت [۴، ۸۹].

لی (Li) و همکاران [۹۰] تراوایی و گزینش پذیری (N_2/O_2) را در غشاهای آمیزه پلیمری پلی وینیل پیرولیدین (PVP) با اتیل سلولز (EC) بررسی کردند. آن ها دریافتند که با افزایش مقدار PVP در مخلوط، تراوایی غشا کاهش ولی گزینش پذیری افزایش یافت. یانگ (Yong) و همکاران [۹۱] برای بهبود تراوایی غشاهای ساخته شده با تورلون از پلیمر PIM-1 کربوکسیل شده (cPIM-1) به علت داشتن تراوایی بالا و قابلیت انحلال در حلال های قطبی استفاده کردند. با مخلوط کردن پلیمرها، FFV تورلون در مقایسه با پلیمر خالص افزایش پیدا کرد. نتایج مربوط به تراوایی و گزینش پذیری غشاها نشان داد که تراوایی مخلوط پلیمری نسبت به تورلون بیشتر شده و گزینش پذیری cPIM-1 بهبود یافته است. غشاهای ماتریمید تراوایی پایینی برای اکسیژن داشته ولی گزینش پذیری مناسبی در جداسازی

جدول ۸ خلاصه نتایج کارهای انجام شده در زمینه غشاهای آمیزه پلیمری

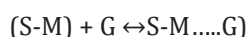
Table 8. summarizes the results of the work performed in the field of polymer blend membranes

Polymer 1	Percent (wt.%)	Polymer 2	Percent (wt.%)	Permeability of O_2 (Barrer)	Selectivity (O_2/N_2)	Ref.
PSF	80	Poly imide	20	1.266	4.75	[93]
Matrimid 5218	70	PSF	30	0.899	3.08	[94]
PBI	75	P84	25	0.037	3.6	[95]
PBI	75	UIP-R	25	0.039	2.44	[95]
PBI	75	Kapton	25	0.045	1.97	[95]

پلیمری پلی بنزیمیدازول با ماتریمید، تورلون و PA۴-HT تهیه کردند. ماکرومولکول های پلی بنزیمیدازول شامل زنجیره های آروماتیک سخت است که تأثیر زیادی بر خواص جداسازی غشایی دارد. مقایسه تأثیر پلی ایمیدها بر عملکرد غشاها در شرایط یکسان گرماکافت نشان داد که در جداسازی اکسیژن-نیتروژن، تراوایی غشاهای کربنی Matrimid-PBI نصف تراوایی غشای ماتریمید است که مربوط به برهم کنش بین

اکسیژن و نیتروژن دارند. یانگ و همکاران [۹۲] برای بهبود تراوایی ماتریمید از PIM-1 که تراوایی بالایی دارد در ساخت غشا استفاده کردند. نتایج مطالعات آن ها نشان داد که این دو ماده فقط در درصدهای خاصی (مخلوط ماتریمید-PIM-1 در درصدهای ۹۰-۱۰ و ۹۵-۵) امتزاج پذیر هستند. فضای بین زنجیره های پلیمری در ماتریمید ۵/۷ انگستروم است در صورتی که برای cPIM-1 به علت آریخت بودن ۳/۸ تا ۱۱/۹ انگستروم است که در مخلوط پلیمرها این مقدار به ۶/۵ انگستروم

دلخواه جابه‌جا کرد [۱۰۱].



به علت گرادیان‌های فشار و غلظت، مولکول‌های اکسیژن با سازوکار انتقال تسهیل‌یافته از محلی به محل دیگر جابه‌جا می‌شوند در این نوع غشاها دو سازوکار انتقال وجود دارد که یکی نفوذ محلول از میان ماتریس غشا است که به جذب نوع هنری معروف بوده و دیگری انتقال تسهیل‌یافته توسط حامل است که جذب سطحی لنگمر (Langmuir) نامیده می‌شود. غشاها انتقال تسهیل‌یافته گزینش‌پذیری بالایی برای اکسیژن دارند ولی پایداری شیمیایی حامل، چالش بزرگی برای تجاری شدن این گونه از غشاها است [۴].

غشاهای مغناطیسی

بررسی خواص مغناطیسی گازهای اکسیژن و نیتروژن نشان می‌دهد که گاز اکسیژن پارامغناطیس (گشتاور مغناطیسی $1 \times 10^{-23} \text{ JT}^{-1}$) بوده و پذیرفتاری مغناطیسی (Magnetic susceptibility) بالایی (۶- 10×10^{-9}) دارد، در صورتی که نیتروژن دیامغناطیس (گشتاور مغناطیسی $1 \times 10^{-28} \text{ JT}^{-1}$) بوده و پذیرفتاری مغناطیسی منفی دارد (۹- $6/8 \times 10^{-9}$). بنابراین از نیروی محرکه مغناطیسی در جداسازی این دو گاز می‌توان استفاده کرد [۱۰۲] که در زیر به دو روش اشاره شده است [۱۰۳]:

*پراکنده کردن ذرات مغناطیسی در شبکه پلیمر (غشای شبکه آمیخته مغناطیسی)

*انجام عملیات جداسازی در حضور میدان مغناطیسی

در سال‌های اخیر، مطالعه بر روی جداسازی اکسیژن-نیتروژن با استفاده از غشاهای پلیمری شبکه‌آمیخته حاوی ذرات مغناطیسی مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. در این غشاها جداسازی علاوه بر سازوکار انحلال-نفوذ براساس تفاوت خواص مغناطیسی اکسیژن (پارامغناطیسی: گشتاورهای مواد پارامغناطیس در حضور میدان مغناطیسی در جهت میدان قرار می‌گیرند) و نیتروژن (دیامغناطیسی: گشتاورهای مواد دیامغناطیس در حضور میدان مغناطیسی در خلاف جهت میدان قرار می‌گیرند) انجام می‌شود [۱۰۴].

در کار تحقیقی اخیر ما، غشاهای شبکه‌آمیخته پلی‌سولفون حاوی پودرهای کربونیل آهن (CIPs) در ترکیب درصدهای مختلف (۱، ۳، ۷ و ۱۰ وزنی) برای جداسازی اکسیژن/نیتروژن، ساخته شدند. برای کنترل توزیع ذرات مغناطیسی و ایجاد مسیرهای مستقیم برای عبور گاز (کانال مغناطیسی)، از میدان مغناطیسی خارجی در حین فرآیند ساخت غشا استفاده شد. مقدار میدان مغناطیسی مورد نیاز با کمک شبیه‌سازی با نرم‌افزار ماکسول و نتایج تجربی به دست آمد. نتایج

گروه‌های عاملی پلیمر می‌شود. این غشاها عملکرد مناسبی در مقایسه با سایر غشاهای کربنی ساخته شده با آمیزه پلیمرها داشتند. سودا (Suda) و همکاران [۱۰۰] از گرماکافت الیاف نازک توخالی kapton در دمای 800°C به گزینش‌پذیری ۱۱ و در دمای 1000°C به گزینش‌پذیری ۲۳ دست یافتند. در پژوهشی دیگر، حسینی و همکاران [۹۵] غشاهای کربنی از سه آمیزه پلیمری پلی‌بنزیمیدازول با Kapton، UIP-R و P84-HT تهیه کردند. نتایج مطالعات نشان داد که ساختار شیمیایی آمیزه پلیمری، ساختار پلیمرها، ترکیب درصد پلیمرها در آمیزه پلیمری و شرایط گرماکافت نقش مهمی در خواص انتقالی غشاهای ساخته شده دارند. مقایسه تأثیر پلی‌ایمیدها بر عملکرد غشاها در شرایط یکسان گرماکافت نیز نشان داد که در جداسازی اکسیژن-نیتروژن، غشاهای کربنی Kapton-PBI از حد بالای رابسون عبور کردند و با افزایش میزان خلأ محیط گرماکافت، میزان گزینش‌پذیری غشاها به دلیل کاهش تعداد حفره‌ها افزایش یافت. هم‌چنین، سرعت انتقال گرما با افزایش تعداد مولکول‌های هوا بیشتر شده و موجب افزایش تعداد حفره‌ها می‌شود. بالاترین میزان گزینش‌پذیری غشای کربنی Kapton-PBI در جداسازی اکسیژن-نیتروژن در ۷-۱۰ تور و در دمای 800°C به دست آمد.

غشاهای محتوی فلز

به منظور رقابتی کردن هزینه تولید اکسیژن با فناوری برودتی، غشایی می‌تواند کارآمد باشد که گزینش‌پذیری بالایی برای اکسیژن در مقایسه با نیتروژن داشته و استحکام حرارتی و مکانیکی مناسبی نیز داشته باشد. یکی از روش‌های افزایش نسبت شار به گزینش‌پذیری، استفاده از غشاهای انتقال تسهیل‌یافته (Facilitated transport membranes) است. جاذب‌های گاز محتوی مولکول‌های فلزدار به صورت ترجیحی مولکول‌های گاز را از طریق هماهنگی شیمیایی مولکول‌ها با اتم فلز مرکزی جذب می‌کنند. این فلز حامل نام دارد که با تشکیل پیوند سطحی سریع و برگشت‌پذیر، تسهیل‌دهنده انتقال مولکولی است. نخستین حامل، فلز کبالت بوده است که توسط سوماسکی (Tsumaski) ساخته شد. حامل دیگر کبالت فتالوسیانین است. برخی از جاذب‌های فلزی به علت خواص جذب قوی خود می‌توانند مولکول‌های گاز را به طور کامل حتی در غلظت کم مخلوط‌های گازی نیز جذب کنند. رابطه (۱) ارتباط تعادلی بین مواد فلز (S-M) و گاز (G) را نشان می‌دهد. زمانی که این رابطه به سمت چپ انتقال یابد، مولکول‌های گاز جذب شده منتشر می‌شوند و زمانی که به سمت راست انتقال داده شود مولکول‌های گاز مجدداً جذب می‌شوند. با انتخاب شرایط مناسب دما و فشار می‌توان این تعادل را کنترل و در جهت

شده انجام شده است [۱۱۱]. نتایج حاصل نشان داد که ضرایب تراوایی پلی‌ایمیدهای مغناطیسی کمتر از اتیل سلولز بوده ولی گزینش‌پذیری بالاتری داشتند و با افزایش مقدار پودر مغناطیسی در ماتریس پلیمری، تراوایی و گزینش‌پذیری افزایش یافت. پلی‌ایمید منشعب در مقایسه با پلی‌ایمید خطی تراوایی و گزینش‌پذیری بالاتری دارد که ناشی از بالابودن حجم آزاد آن در اثر انشعابات ساختاری است. ذرات مغناطیسی نئودیمیوم توده‌هایی را در شبکه پلیمر تشکیل می‌دهد که موجب ایجاد کانال‌های تراوشی شده و با کاهش تحرک مولکول‌های نیتروژن در مسیرهای پیچیده داخل غشا موجب افزایش گزینش‌پذیری غشاها می‌شوند.

مدائنی و همکارانش [۱۱۶] در مطالعه خود از پوشش‌دهی سطح غشا با ماده آبرپارامغناطیس (ماده مغناطیس آب‌دوست) استفاده کرده و به بررسی تأثیر میدان مغناطیسی خارجی بر خواص تراوایی و گزینش‌پذیری غشا پرداختند. آن‌ها از غشای متخلخل پلی-اتر سولفون به‌عنوان لایه نگه‌دارنده غشا، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان به‌عنوان لایه میانی و از ماده آبرپارامغناطیس fluid MAG-PAD برای پوشش‌دهی سطح غشا استفاده کردند. ماده مغناطیسی آب‌دوست شامل هسته مغناطیسی است که معمولاً Fe_3O_4 بوده و پوسته آن پلیمری است. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که با اعمال میدان مغناطیسی خارجی، تراوایی اکسیژن و نیتروژن به‌ترتیب افزایش و کاهش یافت که در نهایت منجر به افزایش گزینش‌پذیری ایده‌آل شد. به‌تازگی، محققین به بررسی تأثیر انواع مختلف ذرات مغناطیسی نئودیمیوم که خاصیت مغناطیسی سخت دارد را با اندازه‌های مختلف در دو ماتریس پلیمری EC و PPO پرداختند (جدول ۹) [۱۰۷]. میدان مغناطیسی وادارنده (H_c : Coercivity) به ترکیب درصد و ساختار ذرات بستگی دارد اما القای باقی‌مانده (Remanence) (B_r) وابستگی کمتری به ساختار ذرات دارد، به‌طوری‌که القای باقی‌مانده و مغناطش اشباعی ($Saturation$) (M_s : magnetization) با افزایش مقدار ذرات افزایش پیدا می‌کند. با توجه به نتایج جدول ۹ ملاحظه می‌شود که خواص مغناطیسی غشای حاوی ذراتی با اندازه ۳۶ میکرومتر H_c کمتری دارد که ممکن است به‌دلیل فرایند آماده‌سازی و ناهمسانگردی ذره باشد. پوشش‌دهی ذرات مغناطیسی با پلیمر بر روی جهت‌گیری ذرات در شبکه پلیمر تأثیر می‌گذارد. کاهش ناهمسانگردی پلیمر پس از پوشش‌دهی ذرات موجب کاهش H_c می‌شود و مغناطش اشباعی ذرات نیز پس از قرارگیری در داخل پلیمر کاهش می‌یابد. خواص مغناطیسی غشاها را شبکه‌آمیخته ساخته شده با ذرات مغناطیسی به‌طور عمده به نوع و اندازه ذره بستگی دارد و با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات H_c افزایش پیدا می‌کند که ممکن

به‌دست آمده از مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی حاکی از سنتز موفقیت‌آمیز غشاها و شبکه‌آمیخته حاوی ذرات مغناطیسی بود. از سامانه جدید جداسازی گاز مجهز به ماژول جداسازی مغناطیسی (۳۳۰ و ۵۷۰ میلی‌تسلا) به منظور بررسی اثر میدان‌های مغناطیسی مختلف بر عملکرد جداسازی گاز استفاده شد. بررسی عملکرد غشاها و شبکه‌آمیخته پلی‌سولفون ساخته شده با ذرات کربونیل آهن در غیاب میدان مغناطیسی نشان داد که گزینش‌پذیری (N_2/O_2) غشاها به دلیل وجود کانال‌های غیرانتخابی کاهش یافت. ولی با اعمال میدان مغناطیسی در حین عملیات جداسازی تراوایی اکسیژن و گزینش‌پذیری به‌طور همزمان به‌دلیل توانایی گزینش‌پذیری غشاها افزایش یافت. همچنین عملکرد غشاها با افزایش میدان مغناطیسی اعمالی و مقدار ذرات در ماتریس پلیمر به‌دلیل افزایش قدرت مغناطیسی غشاها و تعداد کانال‌ها افزایش یافت [۱۰۵].

همچنین در یک کار تحقیقی دیگر، غشاها و شبکه‌آمیخته مغناطیسی حاوی پلی‌سولفون و ذرات مغناطیسی نئودیمیوم برای جداسازی اکسیژن از نیتروژن ساخته شدند. اثر مقادیر مختلف ذرات نئودیمیوم بر ساختار غشاها، خواص مغناطیسی و پایداری حرارتی آن‌ها توسط آزمون‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده نشان داد که تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن با افزودن ذرات مغناطیسی نئودیمیوم صرف‌نظر از مقدار میدان مغناطیسی اعمالی حین فرایند جداسازی به دلیل برهم خوردن تراکم زنجیرهای پلیمر و ازدیاد حجم آزاد آن، روند افزایشی داشته است. تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن در غشاها و شبکه‌آمیخته حاوی ۵ درصد وزنی نئودیمیوم در غیاب میدان مغناطیسی به ترتیب ۱۸۲٪ و ۴۴۳٪ نسبت به غشاها و خالص پلی‌سولفون افزایش یافت. همچنین با افزایش میدان مغناطیسی از ۰ به ۵۷۰ میلی‌تسلا، گزینش‌پذیری غشاها و شبکه‌آمیخته حاوی ۵ درصد وزنی نئودیمیوم از ۲/۷۳ به ۳/۷۷ افزایش یافت [۱۰۶].

ریباک (Rybak) و همکاران غشاها و پلیمری حاوی ذرات مغناطیسی با پلیمرهای اتیل سلولز (EC)، پلی‌ایمیدها و پلی‌فنیلن اکسید (PPO) و ذرات مغناطیسی مختلف مانند نئودیمیوم (Nd-Fe-B) و پراسئودیمیوم (Nd) (Pr-Fe-B) با اندازه‌های مختلف ساختند. این غشاها با ضخامت‌های ۲۰۵-۸۰ میکرومتر (بسته به مقدار ذرات اضافه شده به ماتریس پلیمر) ساخته شدند. همچنین، آن‌ها اثر نوع پلیمر، اندازه و نوع ذرات مغناطیسی را بر عملکرد جداسازی غشاها مورد بررسی قرار دادند [۱۰۷-۱۱۵].

علاوه‌براین، مطالعاتی بر روی ساخت غشاها شامل سه شبکه پلیمری اتیل سلولز، پلی‌ایمید خطی و منشعب که با پودر مغناطیسی نئودیمیوم مخلوط

در حضور میدان مغناطیسی، این نانولوله ها به سمت میدان جهت گیری کردند و عملکرد غشاها به دلیل جهت گیری ذرات به طور قابل توجهی بهبود یافت. با هیدروکسیل دار کردن ذرات و هم چنین سولفوردار کردن PPO، بین ذرات و پلیمر پیوند هیدروژنی ایجاد شد. با ساخت این غشاها در حضور میدان مغناطیسی به دلیل جهت گیری ذرات در ماتریس پلیمر، تراوایی غشاها به طور قابل توجهی افزایش یافته و گزینش پذیری غشاها به دلیل کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری افزایش پیدا کرد.

است به علت نقص های سطحی کمتر ذرات کوچک تر باشد. با کوچک تر شدن اندازه ذرات، ضریب نفوذ، تراوایی و گزینش پذیری افزایش می یابد، در صورتی که ضریب حلالیت به مقدار ناچیزی کاهش یافته است. هم چنین، متغیر Br بستگی به مقدار ذرات دارد و به مقدار ناچیزی به ساختار آن ها بستگی دارد. با کاهش اندازه ذرات این متغیر افزایش یافته و خواص انتقالی مانند تراوایی، نفوذ، حلالیت و گزینش پذیری نیز رفتاری مشابه با Hc داشته است. علاوه بر این، با افزایش مقدار ذرات، Br افزایش یافته و خواص انتقالی به طور

جدول ۹ تأثیر نوع و اندازه ذرات و نوع پلیمر بر خواص مغناطیسی غشاهای شبکه آمیخته [۱۰۷]

Table 9. Effect of particle size and type and polymer type on magnetic properties of mixed matrix membranes [107]

Membrane	Coercivity [kA/m]	Remanence [emu/g]	Saturation magnetization [emu/g]
EC,1.5g MQFP12-14-, dm=11 μ m	960	45.25	63.21
EC,1.5g MQFP12-14-, dm=20 μ m	947	45.59	63.89
EC,1.5g MQFP12-14-, dm=22 μ m	950	35.43	50.07
EC,1.5g MQFP12-14-, dm=36 μ m	911	34.84	49.87
EC,1.5g MQFP16-, dm=9 μ m	551	43.49	75.83
PPO,1 g MQFP16-, dm=9 μ m	555	29.09	51.45
PPO,1.5 g MQFP16-, dm=9 μ m	551	42.86	75.31
PPO,1.75 g MQFP16-, dm=9 μ m	568	44.83	75.54
PPO,0.8 g MQFP-B, dm=7 μ m	747	45.67	67.75
PPO,1.1 g MQFP-B, dm=7 μ m	744	47.69	70.46
PPO,1.3 g MQFP-B, dm=7 μ m	737	48.03	71.53
PPO,1.5 g MQFP-B, dm=7 μ m	730	48.49	74.43

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر به بررسی تأثیر ساختار پلیمرها در افزایش بازده عملکرد جداسازی اکسیژن و نیتروژن پرداخته شده است. همچنین روش های مختلف اصلاح غشاهای پلیمری به منظور بهبود عملکرد آن ها در زمینه جداسازی این دو گاز مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج مطالعات حاکی از این است که غشاهای پلیمری ساخته شده برپایه پلی ایمیدهای آروماتیک و PIMs به علت گزینش پذیری بالا، خواص مکانیکی و حرارتی مناسب، مقاومت شیمیایی خوب و هم چنین بهره مندی از ساختارهای متفاوت به دلیل بهره مندی از استخلاف های مختلف، گزینه مناسبی برای جداسازی اکسیژن و نیتروژن هستند. برخی از پلی ایمیدها به ویژه پلیمرهایی که گروه FDA دارند، گزینش پذیری و تراوایی بالایی را در جداسازی اکسیژن و نیتروژن فراهم

نمایی افزایش می یابد و افزایش چشم گیری برای گاز پارامغناطیسی اکسیژن مشاهده می شود. مطالعات نشان می دهد که با افزایش Br و مغناطش اشباعی ضریب رانش به خصوص برای گاز اکسیژن افزایش می یابد، در صورتی که برای گاز دیامغناطیسی نیتروژن تقریباً ثابت باقی می ماند. این ضریب در خصوص نیتروژن و در حالتی که خوراک به صورت گاز مخلوط (هوا) باشد تغییر کمی داشته که به علت تعاملات اجزای مخلوط گازی در حین عبور از غشاهای مغناطیسی است [۱۰۷].

همچنین ریباک و همکارانش [۱۱۷] عملکرد غشاهای شبکه آمیخته پلی (۲ و ۶ دی متیل و ۴ فنیلن اکسید) (PPO) / نانولوله های کربنی چنددیواره حاوی آهن کپسوله شده (Fe@MWCNTs) را در جداسازی اکسیژن / نیتروژن بررسی کردند. این غشاها در حضور و عدم حضور میدان مغناطیسی ساخته شدند. در غشاهای تولید شده

حرارتی ماده اولیه پلیمری در شرایط کنترل شده دمایی و فشاری ساخته می شوند به دلیل داشتن خواصی نظیر گزینش پذیری و تراوایی بالا، پایداری در محیط های خورنده و قابلیت کاربرد در دماهای بالا یکی از گزینه های مناسب در زمینه جداسازی اکسیژن از نیتروژن محسوب می شوند. در این میان، استفاده از نیروی محرکه و ذرات مغناطیسی در پلیمر در اغلب موارد موجب بهبود همزمان تراوایی و گزینش پذیری غشاها شده است که این امر نشان دهنده قابلیت بالای این نوع غشاها در زمینه جداسازی اکسیژن از نیتروژن است؛ به طوری که پیش بینی می شود در آینده غشاهای مغناطیسی به یکی از کارآمدترین غشاها در این زمینه تبدیل شوند.

می-کنند. از سوی دیگر برای بهبود عملکرد غشاها از روش های مختلفی مانند ساخت غشاهای شبکه آمیخته، غشاهای آمیزه پلیمری، غشاهای محتوی فلز، غشاهای غربال مولکولی کربنی، غشاهای مغناطیسی و نیز ایجاد اتصالات عرضی در پلیمرها استفاده شده است.

غشاهای شبکه آمیخته خواص گزینش پذیری و تراوایی بالای غشاهای غیرآلی را با خاصیت فرایندپذیر بودن غشاهای پلیمری ترکیب کرده و در اغلب موارد باعث بهبود عملکرد جداسازی اکسیژن از نیتروژن شده است. نتایج حاکی از بررسی غشاهای آمیزه پلیمری نیز نشان می دهد که ساخت این نوع غشاها برای آمیزه های خاصی از پلیمرها می تواند گزینش پذیری و تراوایی غشاها را تا حد زیادی افزایش دهد. همچنین غشاهای غربال مولکولی کربنی که توسط تجزیه

فهرست علائم و اختصارات

PSA	Pressure swing adsorption
PMP	Poly (4-methylpentyne)
Tg	Glass transition temperature
FFV	Fractional Free Volume
PC	Polycarbonate
CT	Charge Transfer
P84-HT	Copolyimide of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride and 80% methylphenylenediamine+ 20% methylenediamine
UIP-R	Poly(N,N'-oxydiphenylenebiphenyltetracarboxylimide)
PEI	Polyetherimide
PEEK	Poly ether ether keton
PTFE	Poly (tetrafluoroethylene)
PPO	Poly(2,6-dimethyl-1,4-diphenyl oxide)
PBI	Polybenzimidazole
PTMSP	Poly (1-Trimethylsilyl-1-propyne)
PMP	Poly (4-methylpentyne)
PTMSP	Poly (1-phenyl-2-(p-trimethylsilylphenyl) acetylene)
PIMs	Polymers of intrinsic microporosity
MMMs	Mixed matrix membranes
CMS	Carbon molecular sieve
MOF	Metal organic framework
CNFs	Carbon nanofibers
PVA	Polyvinylalcohol
EDA	Ethylenediamine
PAN	Polyacrylonitrile
PPSU	Poly(phenyl sulfone)
PBNPI	poly(bisphenol A-co-4-nitrophthalic anhydride-co-1,3-phenylenediamine)
pPD	P-xylylenediamine
PVP	Polyvinylpyrrolidone
EC	Ethyl cellulose
Hc	Coercivity
Br	Remanence
Ms	Saturation magnetization

مراجع

1. Castro-Domínguez B., Leelachaikul P., Takagaki A., Kikuchi R., and Oyama S.T., Perfluorocarbon-based Supported Liquid Membranes for O₂/N₂ Separation, *Separation and Purification Technology*, 116, 19-24, 2013.
2. Vinson D.R., Air Separation Control Technology, *Computers & Chemical Engineering*, 30, 1436-1446, 2006.
3. Campo M., Magalhães F. and Mendes A., Separation of Nitrogen from Air by Carbon Molecular Sieve Membranes, *Journal of Membrane Science*, 350, 139-147, 2010.
4. Murali R.S., Sankarshana T., and Sridhar S., Air Separation by Polymer-based Membrane Technology, *Separation & Purification Reviews*, 42, 130-186, 2013.
5. Kansha Y., Kishimoto A., Nakagawa T., and Tsutsumi A., A Novel Cryogenic Air Separation Process based on Self-heat Recuperation, *Separation and Purification Technology*, 77, 389-396, 2011.
6. Rodrigues M.A., SouzaRibeiro J., De, SouzaCosta E., deMiranda J., and ConceiçãoFerraz H., Nanostructured Membranes Containing UiO-66 (Zr) and MIL-101 (Cr) for O₂/N₂ and CO₂/N₂ Separation, *Separation and Purification Technology*, 192, 491-500, 2018.
7. Aneke M. and Wang M., Potential for Improving the Energy Efficiency of Cryogenic Air Separation Unit (ASU) using Binary Heat Recovery Cycles, *Applied Thermal Engineering*, 81, 223-231, 2015.
8. Shafiei K. and Hosseini S. S., Investigation the Performance of Polysulfone-based Membranes Developed in the Air Separation Process, *Farayed No*, 52, 126-148, 2016.
9. Emrani S. A., Saber M., and Farhadi F., A Decision Tree for Technology Selection of Nitrogen Production Plants, *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 45, 1-11, 2011.
10. Belaisaoui, B., Moullec Y. L., Hagi H., and Favre E., Energy Efficiency of Oxygen Enriched Air Production Technologies: Cryogeny vs Membranes, *Separation and Purification Technology*, 125, 142-150, 2014.
11. Cornelissen R. and Hirs G., Exergy Analysis of Cryogenic Air Separation, *Energy Conversion and Management*, 39, 1821-1826, 1998.
12. Fu, Q., Kansha Y., Song C., Liu Y., Ishizuka M., and Tsutsumi A., A Cryogenic Air Separation Process based on Self-heat Recuperation for Oxy-combustion Plants, *Applied Energy*, 162, 1114-1121, 2016.
13. Chong, K., Lai S., Thiam H., and Teoh H., Recent Progress of Oxygen/Nitrogen Separation Using Membrane Technology, *Journal of Engineering Science and Technology*, 11, 1016-1030, 2016.
14. Tul Muntha S., Kausar A., and Siddiq M., Progress in Applications of Polymer-based Membranes in Gas Separation Technology, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55, 1282-1298, 2016.
15. Kianfar E. and Cao V., Polymeric Membranes on base of PolyMethyl methacrylate for Air Separation: A Review, *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 1437-1461, 2021.
16. Himma N.F., Wardani A. K., Prasetya N., Aryanti P. T., and Wenten I. G., Recent Progress and Challenges in Membrane-based O₂/N₂ Separation, *Reviews in Chemical Engineering*, 35, 591-625, 2019.
17. Bozorg M., Addis B., Piccialli V., Ramírez-Santos Á. A., Castel C., Pinnau I., and Favre E., Polymeric Membrane Materials for Nitrogen Production from Air: A Process Synthesis Study, *Chemical Engineering Science*, 207, 1196-1213, 2019.
18. Matteucci S., Kusuma V. A., Swinnea S., and Freeman B. D., Gas Permeability, Solubility and Diffusivity in 1,2-polybutadiene containing Brookite Nanoparticles, *Polymer*, 49, 757-773, 2008.
19. Ghosal K. and Freeman B.D., Gas Separation using Polymer Membranes: an overview, *Polymers for Advanced Technologies*, 5, 673-697, 1994.
20. Perry J.D., Nagai K., and Koros W.J., Polymer Membranes for Hydrogen Separations, *MRS bulletin*, 31, 745-749, 2006.
21. Hosseini S.S., Najari S., Kundu P.K., Tan N.R. and Roodashti S.M., Simulation and Sensitivity Analysis of Transport in Asymmetric Hollow Fiber Membrane Permeators for Air Separation, *RSC Advances*, 5, 86359-86370, 2015.
22. Hosseini S.S., Dehkordi J.A., and Kundu P.K., Gas Permeation and Separation in Asymmetric Hollow Fiber Membrane Permeators: Mathematical Modeling, Sensitivity Analysis and Optimization, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33, 3085-3101, 2016.
23. Castarlenas S., Téllez C., and Coronas J.,

- based on PVDF and Three Inorganic Fillers (Fumed Nonporous Silica, Zeolite 4A and Mesoporous MCM-41) for Gas Separation, *Chemical Engineering Journal*, 192, 201-210, 2012.
47. Hamad F. and Matsuura T., Performance of Gas Separation Membranes Made from Sulfonated Brominated High Molecular Weight Poly (2, 4-dimethyl-1, 6-phenylene oxide), *Journal of Membrane Science*, 253, 183-189, 2005.
48. Kumbharkar S.C., Karadkar P.B., and Kharul U.K., Enhancement of Gas Permeation Properties of Polybenzimidazoles by Systematic Structure Architecture, *Journal of Membrane Science*, 286, 161-169, 2006.
49. Woo M., Choi J., and Tsapatsis M., Poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)/MFI Composite Membranes for Butane Separations, *Microporous and Mesoporous Materials*, 110, 330-338, 2008.
50. Consolati G., Pegoraro M., Quasso F., and Severini F., Chlorinated PTMSP Membranes: Permeability, Free volume and Physical Properties, *Polymer*, 42, 1265-1269, 2001.
51. Peter J. and Peinemann K.-V., Multilayer Composite Membranes for Gas Separation based on Crosslinked PTMSP Gutter Layer and Partially Crosslinked Matrimid® 5218 Selective Layer, *Journal of Membrane Science*, 340, 62-72, 2009.
52. Swaidan R., Al-Saedi M., Ghanem B., Litwiller E., and Pinnau I., Rational Design of Intrinsically Ultramicroporous Polyimides Containing Bridgehead-Substituted Triptycene for Highly Selective and Permeable Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, 47, 5104-5114, 2014.
53. Wu X., Tian Z., Wang S., Peng D., Yang L., Wu Y., and Jiang Z., Mixed Matrix Membranes Comprising Polymers of Intrinsic Microporosity and Covalent Organic Framework for Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, 528, 273-283, 2017.
54. Ahn J., Chung W.-J., Pinnau I., Song J., Du N., Robertson G.P., and Guiver M.D., Gas Transport Behavior of Mixed-Matrix Membranes Composed of Silica Nanoparticles in a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1), *Journal of Membrane Science*, 346, 280-287, 2010.
55. Jue M.L. and Lively R.P., Targeted Gas Separations through Polymer Membrane Functionalization, *Reactive and Functional Polymers*, 86, 88-110, 2015.
56. Chung T.-S., Jiang L. Y., Li Y., and Kulprathipanja S., Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation, *Progress in Polymer Science*, 32, 483-507, 2007.
57. Perez E.V., Balkus K.J., Ferraris J.P., Musselman I.H., Mixed-Matrix Membranes Containing MOF-5 for Gas Separations, *Journal of Membrane Science*, 328, 165-173, 2009.
58. Jusoh N., Yeong Y. F., Lau K. K., and Shariff A. M., Enhanced Gas Separation Performance using Mixed Matrix Membranes containing Zeolite T and 6FDA-durene Polyimide, *Journal of Membrane Science*, 525, 175-186, 2017.
59. Nasir R., Mukhtar H., Man Z., and Mohshim D.F., Material Advancements in Fabrication of Mixed-Matrix Membranes, *Chemical Engineering & Technology*, 36, 717-727, 2013.
60. Vu D.Q., Koros W.J. and Miller S.J., Mixed Matrix Membranes using Carbon Molecular Sieves: I. Preparation and Experimental Results, *Journal of Membrane Science*, 211, 311-334, 2003.
61. Pandey P. and Chauhan R., Membranes for Gas Separation, *Progress in Polymer Science*, 26, 853-893, 2001.
62. Caro J. and Noack M., Zeolite Membranes-Recent Developments and Progress, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 215-233, 2008.
63. Goh P.S., Ismail A.F., Sanip S.M., Ng B.C., and Aziz M., Recent Advances of Inorganic Fillers in Mixed Matrix Membrane for Gas Separation, *Separation and Purification Technology*, 81, 243-264, 2011.
64. Chew T.-L., Ahmad A.L., and Bhatia S., Ordered Mesoporous Silica (OMS) as an Adsorbent and Membrane for Separation of Carbon Dioxide (CO₂), *Advances in Colloid and Interface Science*, 153, 43-57, 2010.
65. Weng T.-H., Tseng H.-H., and Wey M.-Y., Effect of SBA-15 Texture on the Gas Separation Characteristics of SBA-15/Polymer Multilayer Mixed Matrix Membrane, *Journal of Membrane Science*, 369, 550-559, 2011.
66. Ordoñez M.J.C., Balkus Jr, Ferraris K.J., and Musselman I.H., Molecular Sieving Realized with ZIF-8/Matrimid® Mixed-Matrix Membranes, *Journal of Membrane Science*, 361, 28-37, 2010.
67. Boroglu M.S. and Yumru A.B., Gas Sep-

- Gas Separation with Mixed Matrix Membranes Obtained from MOF UiO-66-graphite Oxide Hybrids, *Journal of Membrane Science*, 526, 205-211, 2017.
24. Merkel, T.C., He Z., and Pinnau I., Effect of Nanoparticles on Gas Sorption and Transport in Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *Macromolecules*, 36, 6844-6855, 2003.
25. Karim S.S., Farrukh S., Hussain A., Noor T., and Younas M., A Comprehensive Overview of Dual-Layer Composite Membrane for Air (O₂/N₂) Separation, *Polymers and Polymer Composites*, 29, 1630-1640, 2021.
26. Freeman B., Yampolskii Y., and Pinnau I., *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, 2006.
27. Stern S.A., *Polymers for Gas Separations: the Next Decade*, *Journal of Membrane Science*, 94, 1-65, 1994.
28. Wang Z., Wang D., and Jin J., Microporous Polyimides with Rationally Designed Chain Structure Achieving High Performance for Gas Separation, *Macromolecules*, 47, 7477-7483, 2014.
29. Robeson L.M., The Upper Bound Revisited, *Journal of Membrane Science*, 320, 390-400, 2008.
30. Koros, W., Fleming G.K., Jordan S.M., Kim T.H., and Hoehn H.H., *Polymeric Membrane Materials for Solution-Diffusion based Permeation Separations*, *Progress in Polymer Science*, 1988. 13, 339-401.
31. Ismail A.F., Ridzuan N., and Rahman S.A., Latest Development on the Membrane Formation for Gas Separation, *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 24, 1025-1043, 2002.
32. Yong W., Li F.Y., Xiao Y.C., Li P., Pramoda K.P., Tong Y.W., and Chung T.S., Molecular Engineering of PIM-1/Matrimid Blend Membranes for Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, 407, 47-57, 2012.
33. Luo S., Liu Q., Zhang B., Wiegand J.R., Freeman B.D., and Guo R., Pentiptycene-based Polyimides with Hierarchically Controlled Molecular Cavity Architecture for Efficient Membrane Gas Separation, *Journal of Membrane Science*, 480, 20-30, 2015.
34. Mulder J., *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer Science & Business Media, 2012.
35. Weidman J.R. and Guo R., The Use of Iptycenes in Rational Macromolecular Design for Gas Separation Membrane Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 4220-4236, 2017.
36. Zhang C., Li P., and Cao B., Effects of the Side Groups of the Spirobichroman-based Diamines on the Chain Packing and Gas Separation Properties of the Polyimides, *Journal of Membrane Science*, 530, 176-184, 2017.
37. Koros W. and Fleming G., *Membrane-based Gas Separation*, *Journal of Membrane Science*, 83, 1-80, 1993.
38. Ismail A.F., Khulbe K.C., and Matsuura T., *Gas Separation Membrane Materials and Structures in Gas Separation Membranes*, Springer, 37-192, 2015.
39. Muruganandam N. and Paul D., Evaluation of Substituted Polycarbonates and a Blend with Polystyrene as Gas Separation Membranes, *Journal of Membrane Science*, 34, 185-198, 1987.
40. Aitken C., Koros W., and Paul D., Effect of Structural Symmetry on Gas Transport Properties of Polysulfones, *Macromolecules*, 25, 3424-3434, 1992.
41. Kim K.-J., Park S.-H., So W.-W., Ahn D.-J., and Moon S.-J., CO₂ Separation Performances of Composite Membranes of 6FDA-based Polyimides with a Polar Group, *Journal of Membrane Science*, 211, 41-49, 2003.
42. Najari S., Hosseini S.S., Omidkhah M.R., and Tan N.R., Phenomenological Modeling and Analysis of Gas Transport in Polyimide Membranes for Propylene/Propane Separation, *RSC Advances*, 5, 47199-47215, 2015.
43. Tanaka K., Kita H., Okano M., and Okamoto K.-I., Permeability and Permselectivity of Gases in Fluorinated and Non-fluorinated Polyimides, *Polymer*, 33, 585-592, 1992.
44. Kumazawa H., Wang J.-S., Fukuda T., and Sada E., Permeation of Carbon Dioxide in Glassy Poly(ether imide) and Poly(ether ether ketone) Membranes, *Journal of Membrane Science*, 93, 53-59, 1994.
45. Jansen J., Macchione M., and Drioli E., High Flux Asymmetric Gas Separation Membranes of Modified Poly (ether ether ketone) Prepared by the Dry Phase Inversion Technique, *Journal of Membrane Science*, 255, 167-180, 2005.
46. Shen Y. and Lua A.C., Preparation and Characterization of Mixed Matrix Membranes

- aration Performance of 6FDA-DAM-ZIF-11 Mixed-matrix Membranes for H₂/CH₄ and CO₂/CH₄ Separation, Separation and Purification Technology, 173, 269-279, 2017.
68. Venna S.R. and Carreon M.A., Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation, Journal of the American Chemical Society, 132, 76-78, 2009.
69. Park K.S., Ni Z., Côté A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo F.J., and Yaghi O.M., Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks, Proceedings of the National Academy of Sciences, 103, 10186-10191, 2006.
70. Phan A., Doonan C.J., Uribe-Romo F.J., Knobler C.B., O'keeffe M., and Yaghi O.M., Synthesis, Structure and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks, Accounts of Chemical Research, 43, 58-67, 2010.
71. Kim S., Chen L., Johnson J.K., and Marand E., Polysulfone and Functionalized Carbon Nanotube Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: Theory and Experiment, Journal of Membrane Science, 294, 147-158, 2007.
72. Moghadam F., Omidkhah M.R., Vasheghani-Farahani E., Pedram M.Z., and Dorosti F., The Effect of TiO₂ Nanoparticles on Gas Transport Properties of Matrimid5218-based Mixed Matrix Membranes, Separation and Purification Technology, 77, 128-136, 2011.
73. Ahn J., Chung W.-J., Pinnau I., and Guiver M.D., Polysulfone/Silica Nanoparticle Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation, Journal of Membrane Science, 314, 123-133, 2008.
74. Semsarzadeh M.A. and Ghalei B., Preparation, Characterization and Gas Permeation Properties of Polyurethane-Silica/Polyvinyl Alcohol Mixed Matrix Membranes, Journal of Membrane Science, 432, 115-125, 2013.
75. Li Y., Chung T. S., Cao C., and Kulprathipanja S., The Effects of Polymer Chain Rigidification, Zeolite Pore Size and Pore Blockage on Polyethersulfone (PES)-Zeolite A Mixed Matrix Membranes, Journal of Membrane Science, 260, 45-55, 2005.
76. Ahmad J. and Hägg M.-B., Development of Matrimid/Zeolite 4A Mixed Matrix Membranes using Low Boiling Point Solvent, Separation and Purification Technology, 115, 190-197, 2013.
77. Kiadehi A.D., Rahimpour A., Jahanshahi M., and Ghoreyshi A.A, Novel Carbon Nano-Fibers (CNF)/Polysulfone (PSf) Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 22, 199-207, 2015.
78. Kiadehi A.D., Jahanshahi M., Rahimpour A., and Ghoreyshi A.A, Fabrication and Evaluation of Functionalized Nano-titanium Dioxide (F-nanoTiO₂)/Polysulfone (PSf) Nanocomposite Membranes for Gas Separation, Iranian Journal of Chemical Engineering, 11, 41-51, 2014.
79. Bushell A.F., Attfield M.P., Mason C.R., Budd P.M., Yampolskii Y., Starannikova L., and Isaeva V., Gas Permeation Parameters of Mixed Matrix Membranes based on the Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1 and the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8, Journal of Membrane Science, 427, 48-62, 2013.
80. Hosseini S.S., Li Y., Chung T.Sh., and Liu Y., Enhanced Gas Separation Performance of Nanocomposite Membranes using MgO Nanoparticles, Journal of Membrane Science, 302, 207-217, 2007.
81. Xiao Y., Low B.T., Hosseini S.S., Chung T.S., and Paul D. R., The Strategies of Molecular Architecture and Modification of Polyimide-based Membranes for CO₂ Removal from Natural Gas—A review, Progress in Polymer Science, 34, 561-580, 2009.
82. Aziz F. and Ismail A., Preparation and Characterization of Cross-linked Matrimid® Membranes using Para-phenylenediamine for O₂/N₂ Separation, Separation and Purification Technology, 73, 421-428, 2010.
83. Dudley C., Schöberl B., Sturgill G.K., Beckham H.W., and Rezac M.E., Influence of Crosslinking Technique on the Physical and Transport Properties of Ethynyl-terminated Monomer/Polyetherimide Asymmetric Membranes, Journal of Membrane Science, 191, 1-11, 2001.
84. Weng T.H., Tseng H.H., and Wey M.Y., Effects of Crosslinking Modification on the O₂/N₂ Separation Characteristics of Poly (phenyl sulfone)/Poly (bisphenol A-co-4-nitrophthalic anhydride-co-1, 3-phenylenediamine) Blend Membranes, Journal of Applied Polymer Science, 116, 1254-1263, 2010.
85. Soleimany A. and Hosseini S.S., A Review of the Development Process and Performance Improvement of Polymer Membranes in Order to Separate and Extract Helium, Nashrieh

- Shimi va Mohandesi Shimi Iran, 36, 1-36, 2017.
86. Kharitonov A., Practical Applications of the Direct Fluorination of Polymers, *Journal of Fluorine Chemistry*, 103, 123-127, 2000.
87. Kharitonov A., Taege R., Ferrier G., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., and Koops G.H., Direct Fluorination—Useful Tool to Enhance Commercial Properties of Polymer Articles, *Journal of Fluorine chemistry*, 126, 251-263, 2005.
88. Kharitonov A., Direct Fluorination of Polymers—from Fundamental Research to Industrial Applications, *Progress in Organic Coatings*, 61, 192-204, 2008.
89. Mannan H.A., Mukhtar H., Murugesan T., Nasir R., Mohshim D.F., and Mushtaq A., Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes, *Chemical Engineering & Technology*, 36, 1838-1846, 2013.
90. Li X.-G., Kresse I., Springer J., Nissen J., and Yang Y. L., Morphology and Gas Permselectivity of Blend Membranes of Polyvinylpyridine with Ethylcellulose, *Polymer*, 42, 6859-6869, 2001.
91. Yong W.F., Li F.Y., Chung T.S., and Tong Y.W., Molecular Interaction, Gas Transport Properties and Plasticization Behavior of cPIM-1/Torlon Blend Membranes, *Journal of Membrane Science*, 462, 119-130, 2014.
92. Yong W.F. and Chung T.-S., Miscible Blends of Carboxylated Polymers of Intrinsic Microporosity (cPIM-1) and Matrimid, *Polymer*, 59, 290-297, 2015.
93. Kapantaidakis G., Kaldis S.P., Dabou X.S., and Sakellaropoulos G.P., Gas Permeation through PSF-PI M Miscible Blend Membranes, *Journal of Membrane Science*, 110, 239-247, 1996.
94. Dorosti F., Omidkhah M. R., Pedram M. Z., and Moghadam F., Fabrication and Characterization of Polysulfone/Polyimide-Zeolite Mixed Matrix Membrane for Gas Separation, *Chemical Engineering Journal*, 171, 1469-1476, 2011.
95. Hosseini S.S., Omidkhah M.R., Moghaddam A.Z., Pirouzfard V., Krantz W.B., and Tan N.R., Enhancing the Properties and Gas Separation Performance of PBI-Polyimides Blend Carbon Molecular Sieve Membranes via Optimization of the Pyrolysis Process, *Separation and Purification Technology*, 122, 278-289, 2014.
96. Fu S., Sanders E.S., Kulkarni S.S., Wenz G.B., and Koros W.J., Temperature Dependence of Gas Transport and Sorption in Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Four 6FDA based Polyimides: Entropic Selectivity Evaluation, *Carbon*, 95, 995-1006, 2015.
97. Soleimany A., Hosseini S.S., and Gallucci V., Recent Progress in Developments of Membrane Materials and Modification Techniques for High Performance Helium Separation and Recovery: A Review, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 122, 296-318, 2017.
98. Fu S., Sanders E.S., Kulkarni S.S., and Koros W.J., Carbon Molecular Sieve Membrane Structure-Property Relationships for Four Novel 6FDA based Polyimide Precursors, *Journal of Membrane Science*, 487, 60-73, 2015.
99. Hosseini S.S. and Chung T.S., Carbon Membranes from Blends of PBI and Polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ Separation and Hydrogen Purification, *Journal of Membrane Science*, 328, 174-185, 2009.
100. Suda H. and Haraya K., Molecular Sieving Effect of Carbonized Kapton Polyimide Membrane, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (11), 1179-1180, 1995.
101. Toshima N. and Hara S., Gas Separation by Metal Complexes: Membrane Separations, *Encyclopedia of Separation Science*, 2000.
102. Pallapa M. and Yeow J., A Review of the Hybrid Techniques for the Fabrication of Hard Magnetic Microactuators based on Bonded Magnetic Powders, *Smart Materials and Structures*, 24, 025007, 2014.
103. Cai J., Wang L., Wu P., Li Z., Tong L., and Sun S., Study on Oxygen Enrichment from Air by Application of the Gradient Magnetic Field, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 171-181, 2008.
104. Raveshiyan S., Karimi-Sabet J., and Hosseini S.S., Influence of Particle Size on the Performance of Polysulfone Magnetic Membranes for O₂/N₂ Separation, *Chemical Engineering & Technology*, 43, 2437-2446, 2020.
105. Raveshiyan S., Hosseini S.S., and Karimi-Sabet J., Intensification of O₂/N₂ Separation by Novel Magnetically Aligned Carbonyl Iron Powders/Polysulfone Magnetic Mixed Matrix Membranes, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 150, 107866-107877, 2020.
106. Raveshiyan S., Karimi-Sabet J., and Hosseini S.S., Investigation the Performance of

- Polysulfone/Neodymium Magnetic Mixed-Matrix Membranes for O₂/N₂ Separation, *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 4, 53-68, 2020.
107. Rybak A. and Kaszuwara W., Magnetic Properties of the Magnetic Hybrid Membranes based on Various Polymer Matrices and Inorganic Fillers, *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 205-214, 2015.
 108. Krasowska M., Rybak A., Dudek G., Strzelewicz A., Pawełek K., and Grzywna Z.J., Structure Morphology Problems in the Air Separation by Polymer Membranes with Magnetic Particles, *Journal of Membrane Science*, 415, 864-870, 2012.
 109. Rybak A., Dudek G., Krasowska M., Strzelewicz A., and Grzywna Z.J., Magnetic Mixed Matrix Membranes Consisting of PPO Matrix and Magnetic Filler in Gas Separation, *Separation Science and Technology*, 49, 1729-1735, 2014.
 110. Rybak A., Grzywna Z.J., and Kaszuwara W., On the Air Enrichment by Polymer Magnetic Membranes, *Journal of Membrane Science*, 336, 79-85, 2009.
 111. Rybak A., Grzywna Z.J., and Sysel P., Mixed Matrix Membranes Composed of Various Polymer Matrices and Magnetic Powder for Air Separation, *Separation and Purification Technology*, 118, 424-431, 2013.
 112. Rybak A., Krasowska M., Strzelewicz A., and Grzywna Z.J., "Smoluchowski Type" Equations for Modelling of Air Separation by Membranes with Various Structure, *Acta Physica Polonica B*, 40, 1447-1457, 2009.
 113. Krasowska M., Strzelewicz A., Rybak A., Dudek G., and Cieśla M., Structure and Transport Properties of Ethylcellulose Membranes with Different Types and Granulation of Magnetic Powder, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 452, 241-250, 2016.
 114. Rybak A., Rybak A., Kaszuwara W., Awietjan S., Molak R., Sysel P., and Grzywna Z.J., The Magnetic Inorganic-organic Hybrid Membranes based on Polyimide Matrices for Gas Separation, *Composites Part B: Engineering*, 110, 161-170, 2017.
 115. Rybak A., Rybak A., Kaszuwara W., Awietjan S., Sysel P., and Grzywna Z.J., The Studies on Novel Magnetic Polyimide Inorganic-organic Hybrid Membranes for Air Separation, *Materials Letters*, 208, 14-18, 2017.
 116. Madaeni S., Enayati E. and Vatanpour V., Separation of Nitrogen and Oxygen Gases by Polymeric Membrane Embedded with Magnetic Nano-particle, *Polymers for Advanced Technologies*, 22, 2556-2563, 2011.
 117. Rybak A., Rybak A., Kaszuwara W., and Boncel S., Poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) Hybrid Membranes Filled with Magnetically Aligned Iron-encapsulated Carbon Nanotubes (Fe@ MWCNTs) for Enhanced Air Separation, *Diamond and Related Materials*, 83, 21-29, 2018.