



Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Performance evaluation of Pebax/ deep eutectic solvent supported liquid membrane in carbon dioxide separation

Abolfazl Ghavami¹, Reza Abedini^{1,*}

¹ EOR and Gas Processing Research Lab., Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

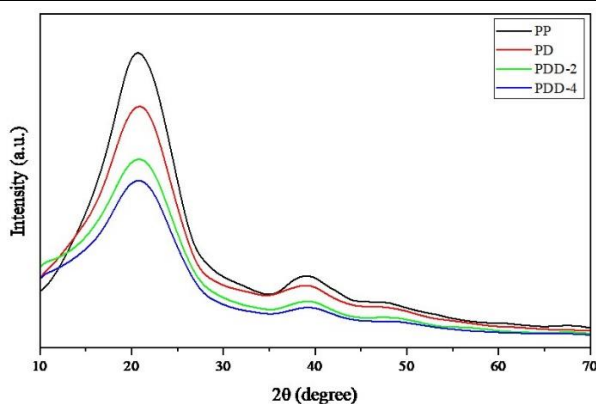
ARTICLE INFO

Received 2024-11-30
Accepted 2024-12-28
Available online 2025-04-27
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Supported liquid membrane
Carbon dioxide separation
Permeability
Selectivity
Deep eutectic solvent

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research Subject: The use of deep eutectic solvents (DES) as an effective approach to enhance the performance of polymer membranes in CO₂ gas separation has gained significant attention. Membranes modified with DES are referred to as supported liquid membranes (SLMs).

Research Approach: In this study, two-component (choline chloride/urea) and three-component (choline chloride/urea/DBU) DES were used to improve the efficiency of Pebax-1657 (poly(ether-block-amide)) membranes for separating CO₂ from CH₄ and N₂ gases. Gas permeability tests conducted at 2 bar pressure and 30 °C compared pure membranes with membranes enhanced by 10 wt.% of the two-component DES and 10 wt.% of the three-component DES.

Main Results: Results showed that the CO₂ permeability increased from 3.77 barrer for the pure membrane to 4.96 barrer for the 10 wt.% DES two-component membrane, and to 7.101 barrer for the 10 wt.% DES-DBU three-component membrane. The CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities improved from 20.32 and 11.36 for the pure membrane to 38.56 and 13.77 for the DES two-component membrane, and to 40.68 and 14.32 for DES-DBU three-component membrane, respectively. Moreover, with an increase in feed pressure from 2 bar to 6 and 10 bar, the membrane performance improved. At 10 bar, the CO₂ permeability for the 10 wt.% DES three-component membrane increased to 16.28 barrer, while the CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities rose to 56.13 and 20.60, respectively. Since the DES-DBU three-component membrane showed better performance than the DES two-component membrane and the pure membrane, various weight percentages of this composition were used to further enhance the Pebax polymer membrane. The results indicated that the membrane containing 20 wt.% of the DES-DBU three-component exhibited the best performance among all tested membranes. At 2 bar pressure and 30 °C, this membrane increased CO₂ permeability to 13.88 barrer and CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities to 51.46 and 18.80, respectively. Furthermore, at 10 bar pressure, the CO₂ permeability reached 21.25 barrer, while the CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivities improved to 40.66 and 60.25, respectively. Ultimately, this membrane, compared to other studies, has successfully surpassed the Robeson limit, demonstrating its high potential for applications related to CO₂ gas separation.

* Corresponding author: abedini@nit.ac.ir



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی- پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

بررسی عملکرد غشای مایع پشتیبانی‌شده پیکس / حلال‌های یوتکتیک عمیق در جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن

ابوالفضل قوامی^۱، رضا عابدینی^{*۱}

^۱ آزمایشگاه ازدیاد برداشت نفت و فرآورده‌های گاز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران.

چکیده

موضوع تحقیق: استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES) برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری در جداسازی گاز CO₂ مورد توجه قرار گرفته است. غشاهایی که با استفاده از DES اصلاح می‌شوند، به عنوان غشاهای مایع پشتیبانی‌شده (SLM) شناخته می‌شوند. **روش تحقیق:** در این پژوهش، حلال‌های دوجزئی کولین کلرید/اوره و سه‌جزئی کولین کلرید/اوره/DBU به عنوان DES برای بهبود کارایی غشای پلی(اتر-قطعه-آمید) (Pebax-1657) در جداسازی گاز CO₂ از CH₄ و N₂ استفاده شده است. غشاها به روش تبخیر حلال ساخته شده، با روش‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج اصلی: نتایج آزمون گاز تراوایی در فشار ۲ بار و دمای ۳۰ °C نشان داد که تراوایی گاز CO₂ از ۷۷/۳ barrer در غشای خالص به ۹۶/۴ barrer در غشای حاوی ۱۰٪ DES دوجزئی و ۱۰۱/۷ barrer در غشای حاوی ۱۰٪ DES-DBU سه‌جزئی افزایش یافته است. گزینش‌پذیری‌های CO₂/CH₄ و CO₂/N₂ به ترتیب از ۳۲/۲۰ و ۱۱/۳۶ در غشای خالص به ۳۸/۵۶ و ۱۳/۷۷ در غشای ۱۰٪ DES دوجزئی و ۴۰/۶۸ و ۱۴/۳۲ در غشای ۱۰٪ DES سه‌جزئی بهبود یافت. با افزایش فشار خوراک عملکرد غشاها ارتقا یافت؛ به طوری که در فشار ۱۰ بار در غشای ۱۰٪ DES سه‌جزئی تراوایی CO₂ به ۱۶۲/۸ barrer و گزینش‌پذیری CO₂/CH₄ و CO₂/N₂ به ۵۶/۱۳ و ۲۰/۶۰ افزایش یافته است. با توجه به اینکه غشای DES سه‌جزئی عملکرد بهتری داشته است، در نهایت درصد‌های وزنی مختلفی از DES-DBU در غشای Pebax مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که غشای حاوی ۲۰ درصد وزنی DES سه‌جزئی، بهترین عملکرد را در مقایسه با سایر غشاها داشته است. این غشا در فشار ۲ بار و دمای ۳۰ °C، تراوایی گاز CO₂ را به ۱۳۸/۸ barrer و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ را به ترتیب به ۵۱/۴۶ و ۱۸/۸۰ افزایش داده است. با افزایش فشار به ۱۰ بار، تراوایی CO₂ به مقدار ۲۱۲/۵ barrer و گزینش‌پذیری گازهای CO₂/CH₄ و CO₂/N₂ به ترتیب به ۴۰/۶۶ و ۶۰/۲۵ ارتقا یافت که در نهایت این غشا در مقایسه با سایر مطالعات انجام شده موفق به عبور از حد رایسون شده است که نشان‌دهنده پتانسیل بالای این غشا در کاربردهای مرتبط با جداسازی گاز CO₂ است.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۱۰

پذیرش: ۱۴۰۳/۱۰/۰۸

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۲/۰۷

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

کلیدواژه‌ها

غشای مایع پشتیبانی‌شده

جداسازی دی‌اکسیدکربن

تراوایی

گزینش‌پذیری

حلال‌های یوتکتیک عمیق

* نویسنده مسئول: abedini@nit.ac.ir

۱ مقدمه

پس از انقلاب صنعتی، افزایش استفاده از سوخت‌های فسیلی موجب انتشار گازهای گلخانه‌ای، به‌ویژه CO₂ و پیامدهایی نظیر گرمایش زمین و تغییرات اقلیمی شده است [۱]. جداسازی CO₂ از گازهای طبیعی برای ارتقای ارزش گرمایی و بهره‌وری سوخت ضروری است [۲]. در میان روش‌های مختلف جداسازی CO₂، استفاده از فناوری غشایی به‌دلیل مزایای اقتصادی، انعطاف‌پذیری، ساختار ساده و سازگاری با محیط‌زیست مورد توجه قرار گرفته است [۳]. در این میان، غشاهای مایع پشتیبانی‌شده (Supported Liquid Membrane) (SLM)، به‌ویژه غشاهای مایع یونی پشتیبانی‌شده (Supported Ionic Liquid Membrane) (SILM)، به‌دلیل مزیت‌های ترکیبی بین غشا و مایعات یونی (Ionic Liquid) (IL)، گزینه‌های مناسب جداسازی CO₂ هستند. در این غشاها SLM‌ها با اشباع حلالی مناسب به‌عنوان پشتیبانی غشاهای پلیمری متخلخل ساخته می‌شوند. این حلال‌ها در درون ساختار متخلخل غشاها توسط نیروی موئینگی نگه داشته می‌شوند. مایعات یونی به‌عنوان اولین حلال‌ها در غشاهای SLM به کار گرفته شده‌اند؛ زیرا این مایعات دارای مزایایی همچون فشار بخار کم، فراریت پایین، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا هستند [۴، ۵]. ینگ و همکاران (Pang et al.) [۶] برای اولین بار غشاهای پلیمری WS₂ (Tungsten Disulfide) را با استفاده از مایع یونی برای جداسازی CO₂ مورد بررسی قرار دادند که نتایج بیانگر بهبود عملکرد غشای پلیمری به واسطه حضور مایع یونی بود. در کنار تمام مزایایی که برای IL‌ها می‌توان برشمرد، چالش‌هایی نیز در استفاده از آن‌ها وجود دارد که شامل ویژگی‌هایی همچون گرانشی بالا، سمیت، مخرب محیط‌زیست، هزینه سنتز بالا و قابلیت احتراق است [۷-۹]. در این میان، حلال‌های یوتکتیک عمیق (Deep Eutectic Solvent) (DES)، جایگزینی مناسب برای IL‌ها هستند. این ترکیبات اغلب از مخلوطی از دو یا سه جزء تشکیل شده‌اند که با تغییر ترکیب نسبت‌های مولی بین گیرنده پیوند هیدروژنی (Hydrogen Bond Acceptor) (HBA) و دهنده پیوند هیدروژنی (Hydrogen Bond Donor) (HBD)، قابلیت تنظیم و بهبود خواص شیمیایی و فیزیکی مانند کشش سطحی، گرانشی و فشار بخار را دارند. به‌علاوه، یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد DES‌ها، ایجاد نقطه انجماد پایین‌تر نسبت به اجزای جداگانه است [۱۰]. در سال ۲۰۰۳، آبوت و همکارانش (Abbott et al.) [۱۱] برای اولین بار موفق به تهیه (DES) شدند. این حلال‌ها بر پایه کولین کلرید و اوره با نسبت مولی ۱ به ۲ تولید شدند و به‌عنوان ریلین شناخته می‌شوند. برخی دیگر از ویژگی‌های منحصر به فرد DES‌ها شامل هزینه کم، فرایند آماده‌سازی ساده بدون نیاز به مراحل تصفیه پیچیده و قابلیت سنتز از اجزای زیست‌تخریب‌پذیر است [۱۲]. فرمول شیمیایی کلی برای DES به شکل زیر است:



که در آن، Cat⁺ کاتیونی آلی، معمولاً آمونیوم، X⁻ یون مقابل باز لوئیس، به‌طور کلی یون هالید و Y⁻ اسید لوئیس یا برونستد است که در تشکیل کمپلکس آنیونی با X⁻ مشارکت دارد [۱۳]. با توجه به اجزای ترکیب سازنده حلال‌های یوتکتیک عمیق، آن‌ها به پنج نوع مختلف طبقه‌بندی می‌شوند که در جدول ۱ نشان داده شده است.

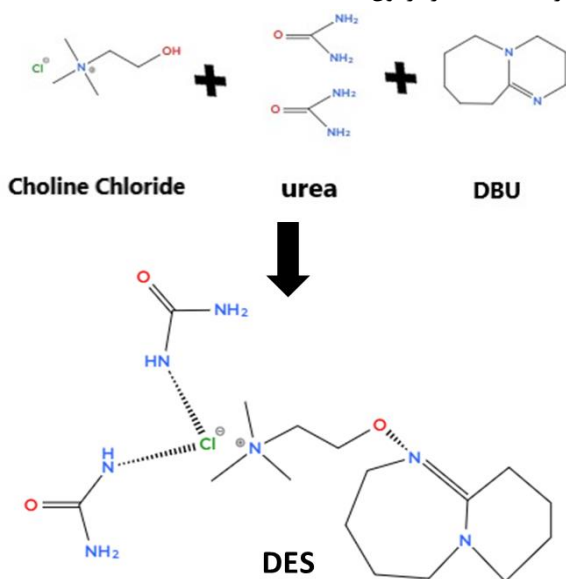
جدول ۱ طبقه‌بندی حلال‌های یوتکتیک عمیق [۱۴]

Table 1 Classification of deep eutectic solvents [14]

DES Classification	General Formula	Terms
Type I	Cat ⁺ X ⁻ · MCl _x	M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga
Type II	Cat ⁺ X ⁻ · MCl _x · yH ₂ O	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
Type III	Cat ⁺ X ⁻ · RZ	Z = CONH ₂ , COOH, OH
Type IV	MCl _x · RZ	M = Al, Zn; Z = CONH ₂ , COOH, OH
Type V	nNon ionic	COOH, OH

حلال‌های یوتکتیک عمیق نوع I و نوع II از ترکیب نمک آمونیوم چهارگانه و کلرید فلزی تشکیل می‌شوند. در نوع I، کلرید فلزی به‌صورت بی‌آب و در نوع II به‌صورت هیدراته وجود دارد. حلال‌های یوتکتیک عمیق می‌توانند از ترکیب نمک آمونیوم چهارگانه با HBD ساخته شود. برای مثال، در حلال‌های یوتکتیک عمیق مبتنی بر کولین کلرید (ChCl)، یک نوع HBD عمل می‌کند و معمولاً این مولکول آلی کوچک در دسته‌بندی نوع III قرار می‌گیرند. نوع IV شامل مخلوط‌های یوتکتیک عمیقی است که از کلرید فلزی هیدراته و HBD آلی تشکیل می‌شود. به‌تازگی، نوع پنجم نیز به این دسته‌بندی اضافه شده که شامل یوتکتیک‌های عمیقی است که تنها از پذیرنده‌ها و دهنده‌های پیوند هیدروژنی مولکولی غیر یونی ساخته می‌شود [۱۵]. نتایج نشان داده است افزودن DES‌ها به‌عنوان عامل ارتقادهنده در غشاهای SLM نتایج مثبتی در جداسازی الفین/پارافین و استخراج اسیدهای آمینه داشته است [۱۶]. از این رو حلال‌های DES برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری توجه محققان را به خود جلب کرده است. چوی و همکاران (Choi et al.) [۱۷] دسته‌ای از DES‌ها را با استفاده از ۱-هیدروکسی اتیل-۱،۴-دی متیل-پیرازینیوم برومید (PPZBr, 1-(2-Hydroxyethyl)-1,4-dimethylpiperazinium bromide) به‌عنوان HBA و گلیسرول (Gly) به‌عنوان HBD با نسبت‌های مولی مختلف سنتز کردند. بررسی‌ها نشان داد DES با نسبت یک مول PPZBr به شش مول Gly دارای ظرفیت جذب بالاتری بود و توانست ۴/۲۸ مول SO₂ به ازای هر مول DES جذب کند. پرکینز و همکاران (Perkins et al.) [۱۸] با استفاده از روش‌های محاسباتی به بررسی و تحلیل تعاملات پیوند هیدروژنی در DES ساخته شده از کولین کلرید پرداختند. اسلام و همکارانش (Islam et al.) [۱۹] از غشاهای پلی‌پروپیلن همراه با حلال DES (ریلین) استفاده کردند تا CO₂ را از مخلوط گازی حاوی ۵۰٪ CO₂ و ۵۰٪ N₂ جدا کنند. این غشا توانست CO₂ را با خلوص ۹۶/۹٪ جدا کند و شار CO₂ بازیابی‌شده در فشار ۴ بار، ۶۷/۴۳ میلی‌مول بر متر مربع بر ساعت بوده است. سعید و همکارانش (Saeed et al.) [۲۰] از غشاهای میکرومتخلخل پلی‌وینیلیدن فلورید (Polyvinylidene Fluoride) (PVDF) و با ترکیب DES‌هایی از نوع کولین کلرید و سه مدل اسید مختلف (اسید مالیک، اسید تارتاریک و اسید گزالیک) استفاده کردند. نتایج نشان داد که تراوایی CO₂ در این غشاها به ترتیب ۳۴/۰۰، ۳۰/۳۲ و ۳۷/۳۰ بار بود. اسحاق و همکارانش (Ishaq et al.) [۲۱] با ترکیب

آب و اتانول در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد اضافه شد و پس از ۶ ساعت هم‌زدن و انحلال پلیمر، محلولی رقیق، نیمه‌شفاف و یکنواخت به‌دست آمد [۲۳]. برای ساخت غشاهای دوجزئی و سه‌جزئی DES و Pebax، مقادیر مشخصی از DES به‌منظور تهیه غشاهای حاوی ۱۰ درصد وزنی DES دوجزئی و ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی DES سه‌جزئی، به حلال اولیه آب و اتانول اضافه شدند. سپس گرانول‌های پلیمر به‌تدریج به مخلوط حلال و DES افزوده شدند تا محلولی رقیق، نیمه‌شفاف و یکنواخت به‌دست آید. جدول ۲ فرمول‌بندی محلول‌های تهیه‌شده برای ساخت غشاهای موردنظر را نشان می‌دهد. محلول‌های پلیمری خالص و ترکیب‌شده جداگانه در پتری‌دیش پلاستیکی ریخته شدند و برای تبخیر حلال و خشک‌شدن به مدت یک روز در دمای اتاق قرار داده شدند. با تبخیر حلال، غشا برای استفاده در آزمون‌ها آماده شد.



شکل ۱ طرح‌واره ساختار مولکولی DES سه‌جزئی

Figure 1 The molecular structure diagram of the three-component DES

جدول ۲ ترکیب درصد هر یک از غشاهای ساخته شده

Table 2 The composition of each synthesized membranes

Membrane	Polymer (5 wt.%)		Membrane Code Membrane Code	Solvent (95 wt.%) Solvent (95 wt.%)
	DES	Pebax		
Pure pebax	0	100	PP	95
Pebax/10% DES	10	90	PD	
Pebax/5% (DES+DBU)	5	95	PDD-1	
Pebax/10% (DES+DBU)	10	90	PDD-2	
Pebax/15% (DES+DBU)	15	85	PDD-3	
Pebax/20% (DES+DBU)	20	80	PDD-4	

کلریدکولین با پلی‌آکرلیک اسید و پلی‌آکریل‌آمید در نسبت‌های مولی مختلف، DES سنتز کردند و سپس این ترکیبات را به غشای PVDF اضافه کردند. نتایج نشان داد که SLM به‌دست‌آمده، دارای گزینش‌پذیری بالایی برای جداسازی گازهای CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ بود که به‌ترتیب مقادیر ۵۵/۵ و ۶۰ را نشان دادند.

در این پژوهش، از DES بر پایه کولین کلرید و اوره به همراه جزء سوم به نام DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) به‌عنوان ارتقادهنده یا اصلاح‌کننده DES پایه استفاده شد. این جزء سوم نوعی از آبرازها (Super Base) است و خود به‌منظور بهبود عملکرد DES در جذب CO₂ به کار گرفته شد. از پلی‌(اتر-قطعه-آمید) (Pebax) که کوپلیمر حاوی ۶۰٪ بخش سخت PA (پلی‌آمید) است، استفاده شد. این بخش به‌دلیل ساختار بلورین باعث ایجاد استحکام مکانیکی بالایی در غشا می‌شود. علاوه بر این، ۴۰٪ این کوپلیمر را بخش نرم PEO (پلی‌اتیلن‌اکسید) تشکیل می‌دهد که به‌عنوان پلی‌اتری آمورف شناخته می‌شود و به‌دلیل تحرک بالای زنجیرهای پلیمری و تمایل آن به جذب مولکول‌های قطبی موجب افزایش تراوایی CO₂ می‌شود [۲۲]. غشاهای Pebax/Modified DES و Pebax/DES در این پژوهش به روش تبخیر حلال ساخته شدند و از روش‌های مختلف خواص ساختاری و ریختار آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین آزمون‌های گاز تراوایی در فشارهای مختلف برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته‌شده در جداسازی گازهای CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ انجام و نتایج آن نسبت به حد رابسون مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد

کلریدکولین با خلوص ۹۸٪، اوره با خلوص ۹۸٪ و DBU به‌عنوان مواد اولیه برای سنتز DES، از شرکت Sigma Aldrich (آلمان) و پلیمر Pebax®1657 به‌عنوان پایه پلیمری برای ساخت غشا از شرکت Arkema (فرانسه) تهیه شد. اتانول با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت Merck و آب یون‌زدوده نیز به‌منظور استفاده به‌عنوان حلال پلیمر به کار رفت.

۲-۲ ساخت DES

برای تهیه DES دوجزئی، یک مول کولین کلرید و دو مول اوره روی همزن مغناطیسی در دمای ۸۰ °C مخلوط شد. پس از ۲ ساعت، محلول همگن و شفاف تشکیل شد. برای تهیه DES سه‌جزئی، DES دوجزئی تشکیل شده و DBU با نسبت مولی یک به هشت به‌مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ °C مخلوط شد و در نتیجه مایع همگن و شفاف به‌دست آمد. پس از آن هر دو DES دوجزئی و DES سه‌جزئی تشکیل‌شده در خشک‌کن خلأ خشک شد تا عاری از هرگونه رطوبت باشند. شکل ۱ طرح‌واره ساختار مولکولی DES سه‌جزئی را نشان می‌دهد.

۲-۳ ساخت غشای پلیمری/DES

برای ساخت غشاها از روش تبخیر حلال استفاده شد. ابتدا غشای خالص Pebax با ترکیب ۵ درصد وزنی پلیمر و ۹۵ درصد وزنی حلال که شامل آب و اتانول به نسبت وزنی ۷۰ به ۳۰ بود، تهیه شد. گرانول‌های Pebax به حلال

۲-۴ شناسایی ساختار غشاها

برای ارزیابی تأثیر بارگذاری DES بر خواص فیزیکی و شیمیایی غشا، از روش‌های مختلفی استفاده شد. به‌همین منظور، مشخصه‌یابی ساختار شیمیایی DESها و غشاها، طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) به کار گرفته شد. این آزمایش توسط دستگاه Nicolet 6700 ساخت شرکت ترموفیشر (آمریکا) انجام شد. محدوده طیف اندازه‌گیری شده در این آزمون بین 650 تا 4000 cm^{-1} بود. تحلیل گرموزن‌سنجی (TGA) غشاها با استفاده از دستگاه DTG-60H شرکت شیمادزو (ژاپن) انجام شد. تمام نمونه‌ها از دمای اتاق تا 600°C در جو نیتروژن با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ آزمایش شدند. برای بررسی بلورینگی، الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) غشاها با استفاده از دستگاه پراش پرتوی ایکس SmartLab (با توان ۹ کیلووات) از شرکت Rigaku (ژاپن) ثبت شدند. این الگوها در محدوده 2θ از 5 تا 75 درجه با نرخ پایش 10 درجه بر دقیقه تهیه شدند. تراوایی و گزینش‌پذیری دو عامل کلیدی برای سنجش کارایی غشا در فرایند جداسازی گاز به‌شمار می‌روند. در نتیجه از یک سامانه حجم ثابت/فشار متغیر برای اندازه‌گیری نفوذپذیری گازهای CO_2 ، N_2 و CH_4 بهره گرفته شد. در این فرایند، ابتدا نمونه غشا با ابعاد مناسب درون سلول از جنس فولاد ضدزنگ قرار گرفت.

دمای سلول با استفاده از عنصر گرمایی تنظیم و با دماسنج تنظیم می‌شود. جریان گاز از مخزن به سلول غشا وارد می‌شود. گازی که از غشا عبور می‌کند، از سلول خارج شده و به مخزن ذخیره پایین‌دستی وارد می‌شود. نرخ تغییرات فشار در مخزن پایین‌دستی نسبت به زمان ثبت شد. آزمایش‌های تراوایی در دمای 30°C و فشارهای ۲، ۶ و ۱۰ bar برای همه غشاها انجام شد. تراوایی گاز با استفاده از معادله ۲ محاسبه شد:

$$P(\text{barrer}) = \frac{213 \times 10^{10} \text{ LV}}{760 \times \left(\frac{76 \times \text{ATP}_0}{14.7} \right) dt} \quad (2)$$

در این رابطه، V حجم مخزن پس از سلول cm^3 ، L ضخامت غشا cm ، A سطح غشا cm^2 ، T دمای عملیاتی (K) ، P_0 فشار مطلق ورودی گاز (psia) و dp/dt تغییرات فشار بر حسب زمان (bar/s) است [۲۴]. انتخاب‌پذیری ایده‌آل گازها با استفاده از معادله ۳ محاسبه شد:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3)$$

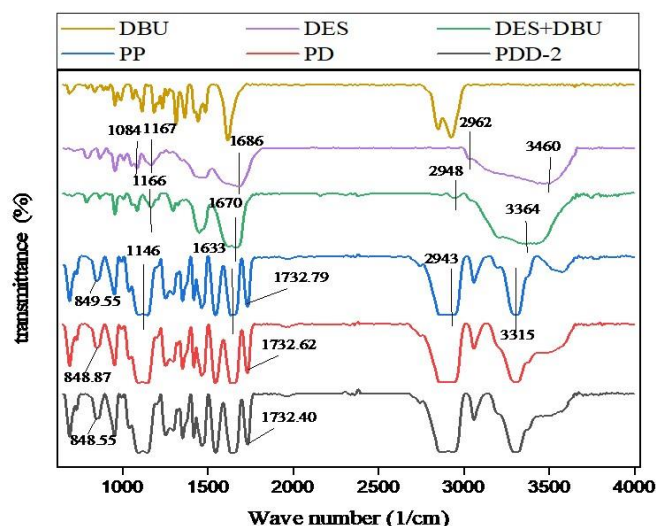
که P_A و P_B به ترتیب تراوایی گازهای A و B است [۲۵].

۳ نتایج و بحث

۳-۱ شناسایی گروه‌های عاملی

تحلیل FTIR برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در DESهای دوجزئی و سه‌جزئی، Pebax®1657 خالص و غشاها اصلاح‌شده حاوی ۱۰ درصد وزنی DES دوجزئی و ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی DES سه‌جزئی در محدوده انتقال بین 650 تا 4000 cm^{-1} در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲، گروه‌های عاملی شاخص کولین کلرید و اوره مانند O-H، C=O، N-H، C-N، C-H به ترتیب در 3460 ، 2962 ، 2948 ، 2943 ، 1686 ، 1670 ، 1633 ، 1732.79 ، 1732.62 ، 1732.40 ، 1166 ، 1146 ، 1084 ، 1167 ، 849.55 ، 848.87 و 848.55 cm^{-1} مشاهده شدند [۲۶]. حضور این قله‌ها در DESها نشان داد که

ساختار کولین کلرید هنگام تشکیل DES تخریب نشده است. قله‌های شاخص DBU در حدود 1700 – 1520 cm^{-1} به گروه‌های عاملی C=N و C=C نسبت داده شد. نکته قابل توجه این است که با افزودن DES به DBU منجر به جابه‌جایی DES به سمت عددموجی‌های پایین‌تر شد. این جابه‌جایی قله‌ها را می‌توان به فرایند از دست دادن پروتون (H^+) توسط DBU که به‌عنوان باز بسیار قوی عمل کرده نسبت داد که در نتیجه منجر به تقویت پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های DES می‌شود [۲۷]. همچنین در شکل ۲، طیف غشای پیکس خالص مشاهده می‌شود که در آن قله‌های 1686 و 1670 cm^{-1} به ترتیب ناشی از ارتعاشات کششی گروه O-H و ارتعاشات کششی متقارن گروه C-O-C در گروه عاملی اتر در بخش PEO پلیمر پیکس است. گروه‌های C=O، C-N-H و H-N در بخش PA با قله‌های 1633 ، 1670 ، 1732.79 و 1732.62 cm^{-1} نمایش داده شده است [۲۸، ۲۹]. همچنین قله $2943/0.8$ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات متقارن C-H در پلیمر پیکس است. با افزودن حلال DES به غشای پلیمری پیکس هیچ قله جدیدی مشاهده نشده است که نشان‌دهنده مخلوط فیزیکی بین حلال DES با پلیمر Pebax®1657 است. در این راستا، ارتعاشات کششی گروه O-H از 1686 و 1670 cm^{-1} به 1633 و 1670 cm^{-1} و برای غشای اصلاح‌شده حاوی ۱۰ درصد وزنی DES دوجزئی و ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی DES سه‌جزئی منتقل شد. همچنین برای گروه C=O نیز از 1732.79 و 1732.62 cm^{-1} به 1732.40 cm^{-1} کاهش یافته است. درواقع، افزودن حلال سبب جابه‌جایی قله‌های جذب به‌سامد پایین‌تر شده است که این تغییرات به دلیل تعاملات متقابل بین پلیمر و حلال است. البته کاهش پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی بین فازهای PEO و PA در Pebax®1657 خالص و توسعه پیوندهای هیدروژنی جدید بین گروه‌های عاملی Pebax®1657 و حلال DES می‌تواند علت این تغییرات جزئی نیز باشد [۳۰].



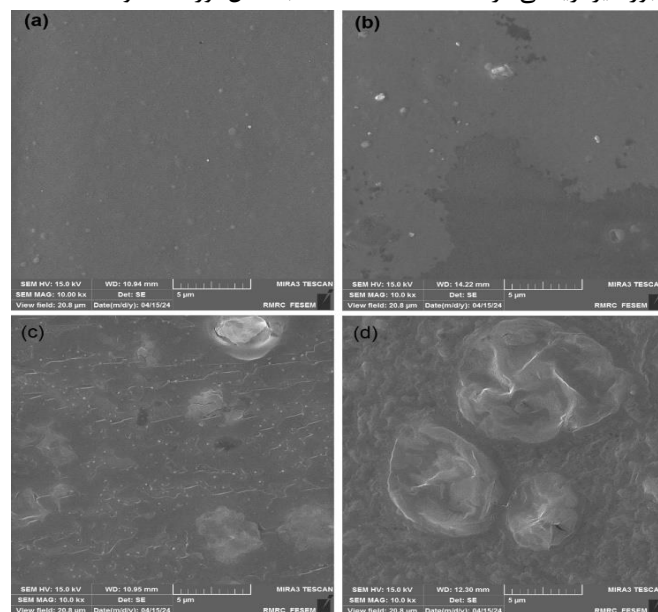
شکل ۲ طیف‌های FTIR حلال‌های DES، DES+DBU، DBU، و غشاها

PDD-4، PDD-2، PD، PP

Figure 2 FTIR spectra of solvents DES, DES+DBU, DBU, and the membranes PP, PD, PDD-2, and PDD-4

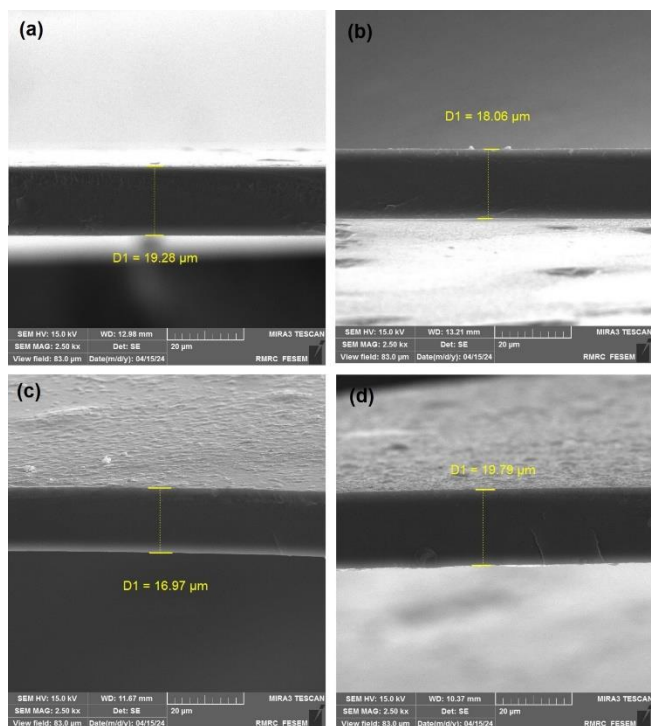
۲-۳ ریختار

عملکرد غشاهای پلیمری در تراوایی گازها به‌طور قابل‌توجهی تحت تأثیر ریختار آن قرار دارد و هرگونه عیب یا نقصی در ساختار غشا مانند الگوهای نامنظم یا کیفیت پایین در سطح میانی پلیمر/په‌بکس، موجب افت عملکردی در جداسازی گاز می‌شود. بنابراین، تصویربرداری FE-SEM برای بررسی دقیق ریختار غشاها بسیار ضروری است. شکل ۳ و ۴ ریختار مقطع عرضی و سطحی غشاهای PDD-4، PDD-2، PD، PP را نشان می‌دهد. در شکل ۳ غشای Pebax خالص (PP) دارای ریختار سطحی صاف، همگن و تقریباً بدون نقص است که نشان می‌دهد غشا به‌طور صحیح ساخته شده است. اما با توجه به غشاهای PD، PDD-2 و PDD-4 می‌توان دریافت که با افزودن DES‌های دوجزئی و سه‌جزئی به غشای پلیمری ریختار سطحی غشا نسبت به حالت خالص تغییر کرده و نواحی متراکم به واسطه برهم‌کنش میان DES و زنجیرهای Pebax ایجاد شده است. البته همچنان ساختار سطحی غشا یکپارچه بوده، تصاویر SEM جدایی فازی میان اجزای غشا نشان نمی‌دهد. در نتیجه برهم‌کنش مناسبی بین پلیمر و DES برقرار شده است که از تشکیل روزه‌های سطحی یا میان‌سطحی که در عمل نقاط غیرگزینش سطحی در عبور گازها هستند، ممانعت می‌کند [۳۱]. همچنین نواحی متراکم ایجادشده میان Pebax و DES می‌تواند به‌عنوان مکان‌های مستعد برای جذب و عبور CO₂ شناخته شود. شکل ۴ تصاویری از مقاطع عرضی غشاها را نشان می‌دهد. مطابق با تصاویر، غشاهای ساخته‌شده دارای ریختار بسیار متراکم در ساختار مقطعی و از ضخامتی میان ۱۶ (و یا ۱۷) تا ۲۰ میکرومتر برخوردار هستند. این ضخامت مناسب این امکان را به غشا می‌دهد تا گاز را با کمترین مقاومت از خود عبور دهد و در نتیجه افت تراوایی را نسبت به غشاهایی که ضخامتی بیش از ۵۰ میکرون دارند، رقم نزنند. همچنین ساختار عرضی غشا نشان می‌دهد غشاهای ساخته‌شده تا حد امکان عاری از هرگونه ترک عرضی و گسست زنجیری است که می‌تواند از عبور غیرگزینشی در ضخامت غشا ممانعت به عمل آورد [۳۱ و ۳۲].



شکل ۳ تصاویر FE-SEM از سطح غشاهای (a) PP، (b) PD، (c) PDD-2 و (d) PDD-4

Figure 3 The surface FE-SEM micrographs of (a) PP, (b) PD, (c) PDD-2, and (d) PDD-4 membranes



شکل ۴ تصاویر FE-SEM سطح مقطع غشاهای (a) PP، (b) PD، (c) PDD-2 و (d) PDD-4

Figure 4 The cross-sectional surface FE-SEM micrographs of (a) PP, (b) PD, (c) PDD-2, and (d) PDD-4 membranes

۳-۳ پایداری گرمایی سامانه‌های غشایی

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، برای بررسی تأثیر افزودن حلال DES بر پایداری گرمایی پلیمر Pebax-1657 از تجزیه گرمایی (TGA) استفاده شد و دمای تخریب گرمایی (Temperature, T_d) همان‌طور که مشخص است، پروفایل کاهش وزن نمونه‌ها در منحنی‌های TGA غشاها شامل سه ناحیه حذف رطوبت و حلال‌ها، تخریب زنجیرهای پلیمری و در نهایت، مرحله کربنی‌شدن است که هر ناحیه به‌ترتیب در محدوده دمایی ۵۰-۱۵۰، ۱۵۰-۳۵۰، و ۳۵۰-۵۰۰ °C رخ می‌دهند. غشای خالص (PP) از پایداری گرمایی بسیار خوبی برخوردار است؛ به‌طوری‌که تخریب گرمایی آن در دمای تقریبی ۳۶۰ °C رخ داده که به دمای تخریب پلیمر مرتبط است [۳۲]. غشاهای PD، PDD-2 و PDD-4 تقریباً مشابه با غشای PP عمل کرده و پایداری گرمایی بسیار خوبی را از خود نشان داده‌اند. تنها مورد قابل‌توجه برای کاهش جزئی از درصد وزن غشاهایی PDD-2 و PDD-4 در محدوده دمایی ۵۰-۱۵۰ °C بوده است که به علت از دست دادن رطوبت حلال منجر به کاهش وزنی بسیار کمی در غشا شده است. اما به‌طور کلی افزودن DES منجر به کاهش قابل‌توجهی در پایداری گرمایی نشده است. این پدیده به پایداری گرمایی بالای DES نسبت داده می‌شود.

۳-۵ عملکرد گاز تراوایی غشاهای DES-SLM

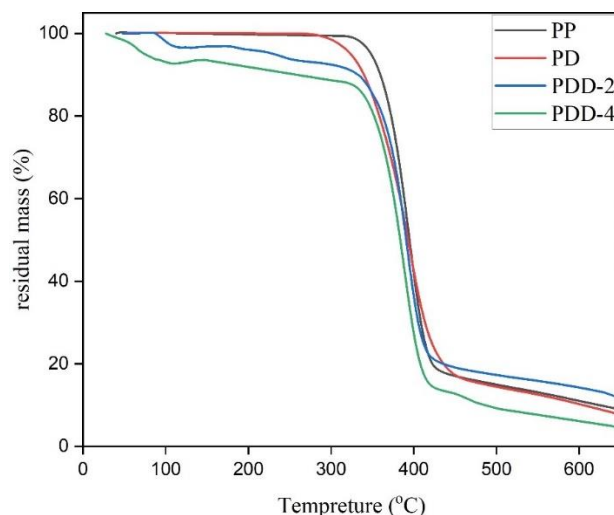
آزمون‌های گاز تراوایی به منظور بررسی تأثیر افزودن DES به Pebax-1657 بر تراوایی گازهای CH_4 و N_2 ، CO_2 در دمای 30°C انجام شده است. این مطالعه همچنین به بررسی انتخاب‌پذیری CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 در فشار خوراک گازی (۲، ۶ و ۱۰ بار) پرداخته است. در جدول ۳، خواص گازهای مورد مطالعه آورده شده است. انتقال گاز از طریق غشا با سازوکار انحلال-نفوذ (Solution-Diffusion) انجام شده است. این سازوکار سه مرحله را شامل می‌شود. در ابتدا گاز در سطح غشا جذب می‌شود. این جذب به تراکم‌پذیری گاز بستگی دارد که با دمای بحرانی آن مرتبط است. گازهایی با دمای بحرانی بالاتر، تراکم‌پذیری بیشتری دارند و در نتیجه راحت‌تر در غشا جذب می‌شوند. در مرحله دوم، گازها بر اساس اندازه مولکولی تفکیک و از طریق غشا انتقال می‌یابند. در نهایت، در مرحله سوم از سمت دیگر غشا در فشار پایین‌تر دفع می‌شوند [۳۵، ۳۶]. از این دیدگاه، CO_2 به دلیل قطر سینتیکی کوچک‌تر و تراکم‌پذیری بالاتر، نسبت به N_2 و CH_4 با سهولت بیشتری از غشا عبور می‌کند. با اینکه قطر سینتیکی بزرگ‌تری نسبت به N_2 دارد، اما تراوایی گازها تنها به نفوذ مولکولی بستگی ندارد؛ بلکه حلالیت نیز نقش مهمی در این فرایند ایفا می‌کند. در حقیقت، دلیل تراوایی بالاتر CH_4 در مقایسه با N_2 به حلالیت بیشتر آن مربوط می‌شود. CH_4 به دلیل تراکم‌پذیری بالاتر، با وجود اندازه مولکولی بزرگ‌تر، حلالیت بیشتری در غشا دارد که عبور آن را نسبت به N_2 آسان‌تر می‌سازد. مطالعات دیگر نیز به تراوایی بیشتر CH_4 نسبت به N_2 اشاره کرده‌اند که این یافته‌ها را تأیید می‌کند [۳۷-۳۹].

جدول ۳ خواص گازهای دی‌اکسیدکربن، نیتروژن و متان

Table 3 Properties of carbon dioxide, nitrogen, and methane gases

Gas	Molecular weight (g/mol)	Kinetic diameter (Å)	Critical Temperature (K)	Condensability (K)
CO_2	41.01	3.3	31.2	195
N_2	16.04	3.6	-147.1	71
CH_4	28.01	3.8	-82.1	149

شکل ۷ به خوبی تأثیر افزودن حلال DES بر تراوایی گازها در غشاهای Pebax®1657 تحت فشار ۲ بار را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با ترکیب حلال‌های DES دوجزئی و سه‌جزئی در ساختار غشای پلیمری، تراوایی گازها افزایش یافته است. به‌طور دقیق، تراوایی CO_2 ، CH_4 و N_2 در غشای PP از ۰/۷۷، ۲/۴ و ۶/۸ barrar به ترتیب به ۹۶/۴، ۷ و ۱۰ barrar در غشای PD افزایش یافته است. این افزایش را می‌توان به ایجاد پیوند هیدروژنی بین پلیمر Pebax و حلال DES نسبت داد که یافته‌های FTIR نیز این سازوکار را تأیید می‌کنند. همچنین افزودن DBU به عنوان جزء سوم در ترکیب سه‌جزئی، تأثیر به‌سزایی بر افزایش تراوایی گازها داشته است.

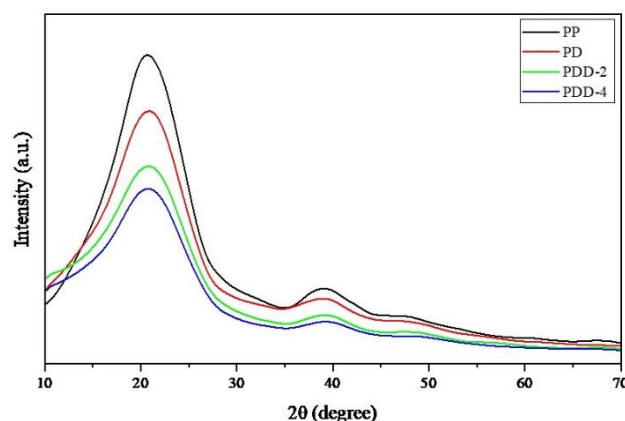


شکل ۵ منحنی‌های TGA مربوط به غشاهای PP، PD، PDD-2 و PDD-4

Figure 5 The TGA curve of PP, PD, PDD-2, and PDD-4 membranes

۳-۴ تحلیل ساختار غشاها

شکل ۶ الگوی XRD مرتبط به غشاهای PP، PD، PDD-2 و PDD-4 را نشان می‌دهد. قله تیز و باریکی که در زاویه 2θ برابر با 22° در تمام طیف‌ها ظاهر شده، به بخش بلوری (PA) از Pebax منتسب است. علاوه بر این، قله پهن و کوچکی که در زاویه 40° درجه مشاهده می‌شود، نشان‌دهنده ساختار کم بلوری قطعه PEO در غشای Pebax و غشاهای اصلاح‌شده است [۳۳]. با افزودن حلال DES به پلیمر Pebax، شدت قله‌های بلوری و آمورف به‌طور قابل توجهی کاهش پیدا کرده است. همچنین با افزایش میزان حلال DES، ساختار بلوری غشاهای اصلاح‌شده به تدریج ضعیف‌تر و بلورینی کمتر می‌شود. این کاهش بلورینی می‌تواند به دلیل کاهش انرژی پیوندی ناشی از تداخل و اختلال در پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های کربونیل در بخش‌های PA باشد. به‌طور معمول، بخش PA وظیفه ایجاد و تقویت پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری را بر عهده دارد که این پیوندها نقش مهمی در حفظ ساختار بلوری دارند. اما با ورود حلال DES، این پیوندهای هیدروژنی تحت تأثیر قرار گرفته و تضعیف می‌شوند که در نهایت منجر به کاهش بلورینی غشا می‌شود [۳۴].



شکل ۶ طیف‌های XRD مربوط به غشاهای PP، PD، PDD-2 و PDD-4

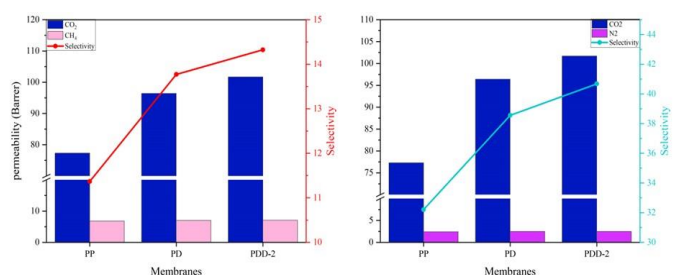
Figure 6 XRD spectra of PP, PD, PDD-2, and PDD-4 membranes

شکل ۹ تأثیر فشار خوراک بر گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 و همچنین تراوایی گاز CO_2 در غشاهای PP و DES-SLM را در بازه ۲ تا ۱۰ بار نمایش می‌دهد. نتایج نشان داد که با افزایش فشار خوراک، تراوایی گاز CO_2 به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. به‌ویژه در غشای PDD-4، تراوایی CO_2 از ۱۳۳/۴ barrer در فشار ۲ بار به ۲۱۲/۵ barrer در فشار ۱۰ بار ارتقا یافته است. اگرچه تراوایی گازهای N_2 و CH_4 نیز اندکی افزایش یافته است، اما وابستگی آن‌ها به فشار خوراک به نسبت ناچیز بوده و تنها حدود ۱ barrer افزایش داشته است. این تفاوت‌ها منجر به بهبود گزینش‌پذیری CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 شده و مقادیر آن‌ها در غشای PDD-4 از فشار ۲ بار به‌ترتیب معادل ۵۱/۴۶ و ۱۸/۰۸ به ۶۶/۰۴ و ۲۵/۶۰ در فشار ۱۰ بار افزایش یافته است. افزایش تراوایی گاز CO_2 در غشاهای در اثر تعامل مطلوب میان این گاز و ساختار پلیمری غشا رخ می‌دهد. این در حالی است که گازهای غیرقطبی مانند N_2 و CH_4 تأثیر کمتری از تغییرات فشار خوراک می‌پذیرند و به‌طور عمده تراوایی این گازها تحت تأثیر سازوکار نفوذ است. در نتیجه، افزایش فشار خوراک منجر به تغییرات اندکی در تراوایی گازهای N_2 و CH_4 می‌شود. گازهایی مانند CO_2 که قطبیت بالایی دارند و تراکم‌پذیرتر هستند، با افزایش فشار، تراوایی بیشتری از خود نشان می‌دهند. تأثیر فشار خوراک بر تراوایی گازها در غشاهای پلیمری را می‌توان با مدل جذب دوگانه (DSM, Dual-Site Model) توجیه کرد. در این مدل، افزایش فشار خوراک سبب فشردگی زنجیرهای پلیمری می‌شود که در نهایت، عبور مولکول‌های گاز را محدود می‌کند. اما در مقابل، افزایش فشار نیروی محرکه را برای تراوایی گاز تقویت می‌کند. به‌ویژه، در گازهای تراکم‌پذیر مانند CO_2 ، جذب آن در فشارهای بالاتر به‌دلیل برهم‌کنش قوی‌تر با گروه‌های قطبی غشا بهبود می‌یابد. این برهم‌کنش منجر به پلاستیسیت بیشتر پلیمر و در نتیجه، افزایش تراوایی گاز می‌شود. همچنین، افزایش فشار خوراک به تشدید اثرات متقابل میان CO_2 و گروه کربونیل و هیدروکسیل در غشا کمک می‌کند که نتیجه آن بهبود حلالیت و افزایش تراوایی CO_2 است [۴۲].

۳-۶ مقایسه عملکرد غشا با مطالعات پیشین

عملکرد جداسازی غشاهای خالص Pebax و غشاهای اصلاح‌شده با DES در جداسازی CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 نسبت به حد رابسون در شکل ۱۰ نشان داده شده است. بر اساس این نمودار غشاهایی که نزدیک یا فراتر از این مرز قرار می‌گیرند، به‌عنوان غشاهای مناسب و غشاهایی که امکان استفاده در جداسازی در مقیاس‌های صنعتی و نیمه‌صنعتی را دارند، شناخته می‌شوند. همان‌طور که شکل ۱۰ نشان می‌دهد غشاهای اصلاح‌شده با DES-DBU در فشار عملیاتی ۱۰ bar عملکردی فراتر از حد رابسون نشان می‌دهند که نشان‌دهنده جداسازی مناسب CO_2 نسبت به CH_4 و N_2 است. همچنین شکل ۱۰ عملکرد غشاهای دیگر را نسبت به حد رابسون نشان می‌دهد که گویای عملکرد بهتر غشاهای ساخته‌شده در این پژوهش است. البته این مقایسه حاکی از آن است که عملکرد هر یک از غشاهای تابعی از نوع ماده اصلاحی ترکیب‌شده با پلیمر Pebax است و بنابراین می‌توان DES را به‌عنوان اصلاح‌کننده‌ای مناسب برای Pebax در جداسازی CO_2 دانست.

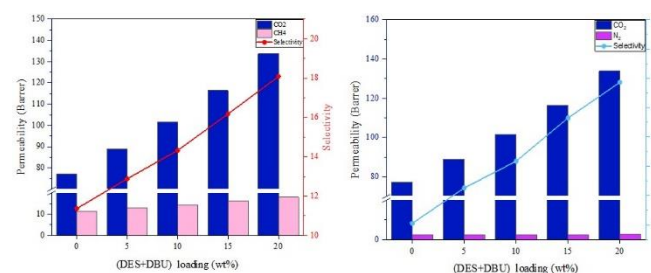
به‌گونه‌ای که تراوایی CO_2 ، CH_4 و N_2 به‌ترتیب به ۱/۷، ۱۰/۱ و ۷/۱ barrer رسیده است. نقش DBU به‌عنوان بازی‌کردمند، باعث تقویت پیوندهای هیدروژنی در DES شده، مطابق با مفهوم اسید-باز لوئیس، CO_2 را به‌عنوان گاز اسیدی به‌شدت جذب می‌کند [۴۰، ۴۱]. به همین دلیل، موجب افزایش تراوایی گازها می‌شود. نفوذپذیری گازها در DES-SLM را می‌توان بر اساس نظریه حفره (Hole Theory) تبیین کرد که به وجود فضای خالی بین گونه‌های یونی DES اشاره دارد. این فضاهای خالی به مولکول‌های گاز اجازه می‌دهند تا از میان شبکه یونی عبور کنند [۱۳]. همان‌طور که در تصاویر FE-SEM مشاهده شد، افزودن DBU سبب تنظیم فضای آزاد بیشتر در ساختار حفره‌ای غشا می‌شود که امکان حرکت CO_2 را آسان‌تر می‌کند.



شکل ۷ تأثیر محتوای DES و DES+DBU بر غشاهای ترکیبی Pebax/DES و Pebax/DES+DBU در فشار ۲ بار دمای ۳۰ °C

Figure 7 Effect of DES and DES+DBU content on Pebax/DES and Pebax/DES+DBU blend membranes at 2 bar and 30 °C

همان‌طور که در شکل ۸ مشخص است، افزایش درصد وزنی DES سه‌جزئی تحت فشار ۲ بار و دمای ۳۰ °C منجر به افزایش تراوایی گازها شده است. به‌ویژه، در غشای PDD-4، تراوایی CO_2 به مقدار ۱۳۳/۸ barrer رسیده است. اگرچه تراوایی گازهای N_2 و CH_4 نیز افزایش یافته، اما تراوایی CO_2 به‌طور قابل‌توجهی بیشتر بوده، این امر موجب افزایش گزینش‌پذیری CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 شده است. به‌طور دقیق‌تر، گزینش‌پذیری از ۳۲/۲ و ۱۱/۳ در غشای PP به‌ترتیب به ۶۶/۴ و ۲۵/۶ در غشای PDD-4 افزایش یافته است. در واقع برخلاف افزودنی‌های جامد، حلال DES به‌جای محدود کردن حرکت زنجیرهای پلیمری، موجب افزایش تحرک آن‌ها و گسترش حجم آزاد شده است، در نتیجه بلورینگی کاهش یافته است. این کاهش بلورینگی منجر به افزایش حلالیت CO_2 در DES شده است که نتایج حاصل از تحلیل‌های XRD نیز این یافته را تأیید می‌کند.



شکل ۸ تأثیر بارگذاری DES+DBU (درصد وزنی) بر غشاهای ترکیبی در فشار ۲ بار و دمای ۳۰ °C

Figure 8 Effect of DES+DBU loading (wt.%) on blend membranes at 2 bar and 30 °C

۴ نتیجه‌گیری

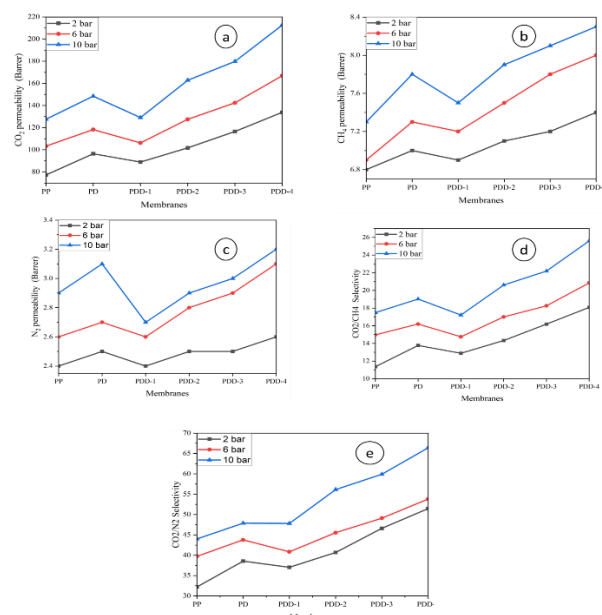
در این مطالعه، حلال‌های یوتکتیک عمیق (DES) دوجزئی و سه‌جزئی سنتز شده و با غشای پلیمری Pebax-1657 ترکیب شدند تا غشای DES-SLM برای جداسازی CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 تهیه شوند. عملکرد این غشا در دمای 30°C درجه سانتی‌گراد و فشارهای ۲، ۶ و ۱۰ بار مورد بررسی قرار گرفت. برای ارزیابی غشای تهیه‌شده، تحلیل‌های FTIR ، FE-SEM و XRD انجام شد. تصاویر FE-SEM نشان دادند که غشاهای Pebax-1657 به‌طور یکنواخت و بدون نقص تشکیل شده‌اند، درحالی‌که ریختار غشاهای ترکیب‌شده با حلال DES به‌دلیل برهم‌کنش‌های موجود بین زنجیرهای Pebax و حلال تغییر در سطح غشاها ایجاد شده است. وجود برهم‌کنش فیزیکی بین اجزای غشا توسط طیف‌های FTIR تأیید شد. تحلیل XRD نشان داد که درصد بلورینگی غشاهای ترکیبی در مقایسه با غشای خالص Pebax-1657 کاهش یافته است که به‌دلیل افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری است. نتایج تراوایی گاز نشان داد که تراوایی CO_2 با ترکیب کردن Pebax-1657 و حلال DES افزایش یافته است. علاوه بر این، با توجه به نتایج، افزایش فشار موجب بهبود عملکرد غشاها شد. بهترین عملکرد متعلق به غشای PDD-4 در دمای 30°C و فشار ۱۰ بار بود که تراوایی CO_2 را $108/75$ و انتخاب‌پذیری CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 به‌ترتیب برابر با $106/17$ و $125/37$ نسبت به Pebax-1657 خالص افزایش یافت.

۵ تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل برای حمایت مالی از این پژوهش اعلام می‌دارند (Grant No. BNUT 393054/2023).

مراجع

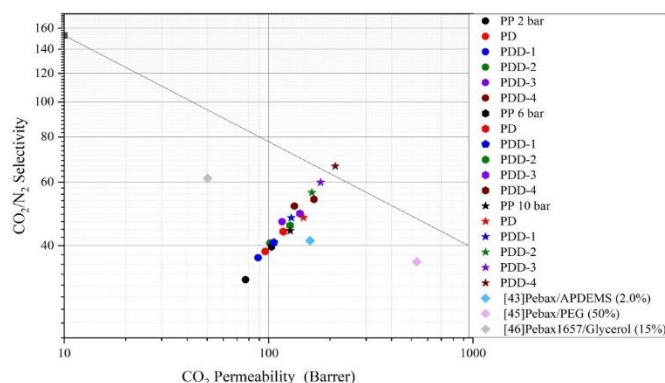
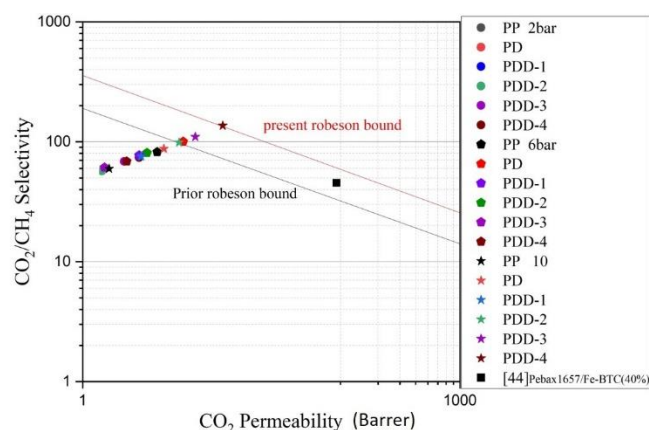
1. Nematollahi M.H., Babaei S. and Abedini R., CO_2 Separation over Light Gases for Nano-Composite Membrane Comprising Modified Polyurethane with SiO_2 Nanoparticles, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36, 763-779, 2019.
2. Salestan S.K., Pirzadeh K., Rahimpour A. and Abedini R., Poly (ether-block amide) Thin-Film Membranes Containing Functionalized MIL-101 MOFs for Efficient Separation of CO_2/CH_4 , *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105820, 2021.
3. Fakoori M., Azdarpour A., Abedini R. and Honarvar B., Effect of Cu-MOFs Incorporation on Gas Separation of Pebax Thin film Nanocomposite (TFN) Membrane, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38, 121-128, 2021.
4. Uchytel P., Schauer J., Petrychovyck R., Setnickova K. and Suen S.Y., Ionic Liquid Membranes for Carbon Dioxide–Methane Separation, *Journal of Membrane Science*, 383(1-2), 262-271, 2011.
5. Malik M.A., Hashim M.A. and Nabi F., Ionic Liquids in Supported Liquid Membrane Technology, *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 242-254, 2011.
6. Chen D., Wang W., Ying W., Guo Y., Meng D., Yan Y., Yan R. and Peng X., CO_2 -Philic WS2 Laminated Membranes with a Nanoconfined Ionic Liquid, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(34), 16566-16573, 2018.
7. Paduszynski K. and Domanska U., Viscosity of Ionic liquids:



شکل ۹ تأثیر فشار بر (a) تراوایی CO_2 ، (b) تراوایی N_2 ، (c) تراوایی CH_4 ،

(d) گزینش‌پذیری CO_2/N_2 و (e) گزینش‌پذیری CO_2/CH_4

Figure 9 Effect of pressure on the (a) CO_2 permeability, (b) N_2 permeability, (c) CH_4 permeability, (d) CO_2/N_2 selectivity, and (e) CO_2/CH_4 selectivity



شکل ۱۰ مقایسه عملکرد غشای پیکس خالص با غشاهای DES-SLM برای

جفت گازهای CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 با حد بالای رابسون

Figure 10 Comparison of the performance of pure Pebax membranes with DES-SLM membranes for the CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 gas pairs against the Robeson upper bound

23. Li M., Zhang X., Zeng S., Gao H., Deng J., Yang Q. and Zhang S., Pebax based Composite Membranes with High Gas Transport Properties Enhanced by Ionic Liquids for CO₂ Separation, *RSC Advances*, 7, 6422-6431, 2017.
24. Ranjbar F., Ghorbani M., Abedini R. and Ghasemi M., Thin Film Nanocomposite (TFN) Membrane Comprising Pebax® 1657 and Porous Organic Polymers (POP) for Favored CO₂ Separation, *Journal of Membrane Science and Research*, 8(3), 535579, 2022.
25. Jamshidi M., Pirouzfard V., Abedini R. and Pedram M.Z., The Influence of Nanoparticles on Gas Transport Properties of Mixed Matrix Membranes: Experimental Investigation and Modeling, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 829-843, 2017.
26. Ullah R., Atilhan M., Anaya B., Khraisheh M., García G., ElKhattat A., Tariq M. and Aparicio S., A Detailed Study of Cholinium Chloride and Levulinic Acid Deep Eutectic Solvent System for CO₂ Capture via Experimental and Molecular Simulation Approaches, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(32), 20941-20960, 2015.
27. Jiang B., Ma J., Yang N., Huang Z., Zhang N., Tantai X., Sun Y. and Zhang L., Superbase/Acylamido-Based Deep Eutectic Solvents for Multiple-site Efficient CO₂ Absorption, *Energy & Fuels*, 33(8), 7569-7577, 2019.
28. Shahrezaei K., Abedini R., Lashkarbolooki M. and Rahimpour A., A Preferential CO₂ Separation Using Binary Phases Membrane Consisting of Pebax®1657 and [Omim][PF6] Ionic Liquid, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36, 2085-2094, 2019.
29. Hosseinzadeh Beiragh H., Omidkhah M., Abedini R., Khosravi S. and Pakseresh S., Synthesis and Characterization of Poly (ether-block-amide) Mixed Matrix Membranes Incorporated by Nanoporous ZSM-5 Particles for CO₂/CH₄ Separation, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 11(4), 522-532, 2016.
30. Nobakht D. and Abedini R., A New Ternary Pebax® 1657/Maltitol/ZIF-8 Mixed Matrix Membrane for Efficient CO₂ Separation, *Process Safety and Environmental Protection*, 170, 709-719, 2023.
31. Lian S., Li R., Zhang Z., Liu Q., Song C. and Lu S., Improved CO₂ Separation Performance and Interfacial Affinity of Composite Membranes by Incorporating Amino Acid-Based Deep Eutectic Solvents, *Separation and Purification Technology*, 272, 1383-5866, 2021.
32. Kheiratalab M., Abedini R. and Ghorbani M., A Novel Ternary Mixed Matrix Membrane Comprising Polyvinyl Alcohol (PVA)-Modified Poly (Ether-Block-Amide) (Pebax®1657)/Graphene Oxide Nanoparticles for CO₂ Separation, *Process Safety and Environmental Protection*, 144, 208-224, 2024.
33. Khalilnejad I., Kargari A. and Sanaeepur H., Preparation and Characterization of (Pebax 1657+ Silica Nanoparticle)/PVC Mixed Matrix Composite Membrane for CO₂/N₂ Separation, *Chemical Papers*, 71, 803-818, 2017.
34. Kheiratalab M., Abedini R. and Ghorbani M., Pebax/Poly (vinyl Alcohol) Mixed Matrix Membrane Incorporated by Amino-Functionalized Graphene Oxide for CO₂ Separation, *Journal of Polymer Science*, 62, 517-535, 2024.
35. García G., Atilhan M. and Aparicio S., A Theoretical Study on Mitigation of CO₂ through Advanced Deep Eutectic Solvents, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 39, 62-73, 2015.
36. Garcia, G., Atilhan M. and Aparicio S., Interfacial Properties of Deep Eutectic Solvents Regarding to CO₂ Capture, *The Journal of Physical Chemistry*, 119(37), 21413-21425, 2015.
37. Mozafari M., Rahimpour A. and Abedini R., Exploiting the Effects of Zirconium-based Metal Organic Framework Decorated Carbon Nanofibers to Improve CO₂/CH₄ Separation Performance of Thin Film Nanocomposite an Extensive Database and a New Group Contribution Model based on a Feed-Forward Artificial Neural Network, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 54(5), 1311-1324, 2014.
8. Smiglak M., Reichert W.M., Holbrey J.D., Wilkes J.S., Sun L., Thrasher J.S., Kirichenko K. and Singh S., Combustible Ionic Liquids by Design: Is Laboratory Safety another Ionic Liquid Myth?, *Chemical Communications*, (24), 2554-2556, 2006.
9. Peric B., Sierra J., Martí E., Cruañas R., Garau M.A., Arning J., Bottin-Weber U. and Stolte S., (Eco) Toxicity and Biodegradability of Selected Protic and Aprotic Ionic Liquids, *Journal of Hazardous Materials*, 261, 99-105, 2013.
10. García G., Aparicio S., Ullah R. and Atilhan M., Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications, *Energy & Fuels*, 29(4), 2616-2644, 2015.
11. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. and Tambyrajah V., Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures, *Chemical Communications*, 34, 70-76, 2003.
12. Sarmad S., Mikkola J.P. and Ji X., Carbon Dioxide Capture with Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents: A New Generation of Sorbents, *ChemSusChem*, 10(2), 324-352, 2017.
13. Abbott A.P., Barron J.C., KS Ryder. and Wilson D., Eutectic-based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations, *Chemistry—A European Journal*, 13(22), 6495-6501, 2007.
14. Mannu A., Blangetti M., Baldino S. and Prandi C., Promising Technological and Industrial Applications of Deep Eutectic Systems, *Materials*, 14, 2494-2508, 2021.
15. Abranches D.O., Martins M.A.R., Silva L.P., Schaeffer N., Pinho S.P. and Coutinho J.A.P., Phenolic Hydrogen Bond Donors in the Formation of Non-Ionic Deep Eutectic Solvents: The Quest for Type V DES, *Chemical Communications*, 55(69), 10253-10256, 2019.
16. Nowosielski B., Warminska D. and Cichowska-Kopczynska I., CO₂ Separation Using Supported Deep Eutectic Liquid Membranes based on 1,2-Propanediol, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11(10), 4093-4105, 2023.
17. Cui G., Liu J., Lyu S., Wang H., Li Z. and Wang J., Efficient and Reversible SO₂ Absorption by Environmentally Friendly Task-Specific Deep Eutectic Solvents of PPZBr⁺ Gly, *ACS Sustainable, Journal of Chemistry & Engineering*, 7(16), 14236-14246, 2019.
18. Perkins S.L., Painter P. and Colina C.M., Experimental and Computational Studies of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 59(11), 3652-3662, 2014.
19. Islam S.Z., Arifuzzaman M., Rother G., Bocharova V., Sacchi R.L., Jakowski J., Huang J. and Ivanov I.N., A Membrane Contactor Enabling Energy-Efficient CO₂ Capture from Point Sources with Deep Eutectic Solvents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(10), 4455-4465, 2023.
20. Saeed U., Khan A.L., Gilani M.A., Bilal M.R. and Khan A.U., Supported Liquid Membranes Comprising of Choline Chloride based Deep Eutectic Solvents for CO₂ Capture: Influence of Organic Acids as Hydrogen Bond Donor, *Journal of Molecular Liquids*, 335, 116155, 2021.
21. Ishaq M., Gilani M.A., Ahmad F., Afzal Z.M., Arshad I., Bilal M.R., Ayub K. and Khan A.L., Theoretical and Experimental Investigation of CO₂ Capture Through Choline Chloride Based Supported Deep Eutectic Liquid Membranes, *Journal of Molecular Liquids*, 335, 116234, 2021.
22. Kheiratalab M., Abedini R. and Ghorbani M., Investigation of Performance of Pebax/Poly(vinyl alcohol) Blend Membrane for Carbon Dioxide Separation from Nitrogen, *Journal of Applied Research of Chemical -Polymer Engineering*, 3, 57-71, 2020.

- Membranes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 85, 102-110, 2020.
38. Nematollahi M.H., Carvalho P.J., Coutinho J.A.P. and Abedini R., Recent Progress on Pebax-based Thin Film Nanocomposite Membranes for CO₂ Capture: State of the Art and Future Outlooks, *Energy & Fuels*, 36, 12367–12428, 2022.
 39. Nematollahi M.H., Carvalho P.J., Coutinho J.A.P. and Abedini R., Tailoring the CO₂ Permeation of Pebax-1657/Polyether Imide Thin Film Composite Membrane via Embedding Ag-based Metal-Organic Framework, *Chemical Engineering Research and Design*, 197, 109-126, 2023.
 40. Trivedi T.J., Lee J.H., Lee H.J., Jeong Y.K. and Choi J.W., Deep Eutectic Solvents as Attractive Media for CO₂ Capture, *Green Chemistry*, 18(9), 2834-2842, 2016.
 41. Ghaedi H., Ayoub M., Sufian S., Shariff A.M., Hailegiorgis S.M. and Khan S.N., CO₂ Capture with the Help of Phosphonium-Based Deep Eutectic Solvents, *Journal of Molecular Liquids*, 243, 564-571, 2017.
 42. Ranjbar F., Abedini R., Ghorbani M. and Ghasemi M., The Experimental/Theoretical Study over the Effect of Using the POP-NH₂ Nanostructures into the Membrane Selective Layer on the CO₂ Permeability and Selectivity, *Chemical Engineering Research and Design*, 187, 184-195, 2022.
 43. Sanaeepur H., Mashhadikhan S., Mardassi G., Ebadi Amooghin A., Van der Bruggen B. and Moghadassi A., Aminosilane Cross-Linked Poly Ether-Block-Amide Pebax 2533: Characterization and CO₂ Separation Properties, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36, 1339-1349, 2019.
 44. Nafisi V. and Hagg M.B., Development of Dual Layer of ZIF-8/Pebax-2533 Mixed Matrix Membrane for CO₂ Capture, *Journal of Membrane Science*, 459, 244-255, 2014.
 45. Car A., Stropnik C., Yave W. and Peinemann K.V., PEG Modified Poly (Amide-b-Ethylene Oxide) Membranes for CO₂ Separation, *Journal of Membrane Science*, 307(1), 88-95, 2008.
 46. Rodríguez L., Mar M., Iglesias M. and Maya E., Effect of Porous Organic Polymers in Gas Separation Properties of Polycarbonate based Mixed Matrix Membranes, *Journal of Membrane Science*, 619, 118795, 2021.