

# مطالعه غشای آلیاژی پلی آکریلونیتریل - پلی سولفون و اثر نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید برای جداسازی گاز

سجاد همایون، نادیا اسفندیاری\*<sup>+</sup>

گروه مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

**چکیده:** وجود برتری‌های فراوان سامانه‌های غشایی باعث گسترش استفاده از آن‌ها شده است. از غشا برای جداسازی گاز نیز استفاده می‌شود. در این پژوهش، بهبود ویژگی‌های جداسازی گاز در غشای آلیاژی پلی آکریلونیتریل (PAN) و پلی سولفون (PSF) با افزودن نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید مورد مطالعه قرار گرفته است. با افزودن پلی سولفون به غشای پلی آکریلونیتریل، بهترین ترکیب درصد غشای آلیاژی به دست آمد و سپس روش سل - ژل برای ساخت غشاهای نانو کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. همه غشاها با استفاده از روش تخیخ حلال آماده شدند. نسبت پلیمرها در غشاهای ماتریس مخلوط به میزان  $PAN/100, PSF/100$ ،  $PAN/95-PSF/5$ ،  $PAN/90-PSF/10$ ،  $PAN/85-PSF/15$  در نظر گرفته شد. نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید با درصد‌های وزنی ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ بر روی غشا قرار گرفت. برای بررسی غشا از آنالیزهای SEM و FT-IR استفاده شد. با افزودن نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید به غشا به میزان ۱۰ درصد وزنی و اندازه گیری مقدار تراوش پذیری، دیده شد که میزان تراوش پذیری این غشا برای گازهای کربن دی اکسید، اکسیژن، نیتروژن و متان به میزان به ترتیب ۱۶۶٪، ۱۵۹٪، ۱۶۶٪ و ۵۴٪ نسبت به غشاهای بدون نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید افزایش داشت. آزمایش‌ها نشان داد که مقدار بهینه افزودن آلومینیوم اکسید برای بهبود ویژگی‌های غشا مقدار ۱۰ درصد وزنی است.

**واژه‌های کلیدی:** غشا؛ جداسازی؛ پلیمر؛ پلی سولفون؛ پلی آکریلونیتریل؛ آلومینیوم اکسید.

**KEYWORDS:** Membrane; Separation; Polymer; Polysulfone; Polyacrylonitrile; Aluminum Oxide.

## مقدمه

مهم‌ترین عیب روش جداسازی گازها، رابطه وارون بین تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیری بوده که غشاهای نانوکامپوزیت با بهبود هم‌زمان تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیری تا حد زیادی این مشکل را برطرف ساخته‌اند. جداسازی غشایی بر پایه عبور انتخابی گاز، به طور مستقیم با دیگر روش‌های جداسازی گاز رقابت می‌کند. غشاها در مقایسه با دیگر روش‌ها دارای کارایی بالاتر است [۲].

در دو دهه گذشته پیشرفت‌های چشمگیری در زمینه عملکرد

امروزه فناوری غشایی به دلیل برخورداری از برتری‌های بسیار در مقایسه با دیگر فناوری‌های جداسازی جایگاه ویژه‌ای در صنایع گوناگون پیدا نموده است. کاربرد روز افزون این فناوری در صنایع گوناگون به ویژه صنایع نفت، گاز و پتروشیمی دیده می‌شود [۱]. فرایند جداسازی گازها توسط غشا بدون تغییر فاز اتفاق می‌افتد، به همین دلیل باعث کاهش هزینه‌ها می‌شود. در مقایسه با سایر روش‌های مرسوم جداسازی، غشاها دارای فرایند ساده‌تری هستند و همچنین هزینه تعمیر و نگهداری کمتری دارند.

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: esfandiari\_n@miau.ac.ir

مربوط به غشا با ۱۵/۲٪ وزنی از پرکننده های سیلیکا و فشار خوراک ۲ تا ۱۰ بار می باشد که باعث شکل گیری دوباره زنجیرهای پلیمری می شود تا بهتر بسته بندی شوند و در نتیجه ی آن احتمال نرم شدن غشا را کاهش می دهد [۸].

در سال ۲۰۱۱ میلادی، درستی و همکاران غشای ماتریس آمیخته ی پلی سولفون و پلی ایمید که با ذره های زئولیت پر شده بود را تهیه کردند و عملکرد جداسازی گاز را مورد بررسی قرار دادند. اثر بارگذاری زئولیت و نسبت دو پلیمر بر ویژگی های عبور غشاها در این مطالعه مورد بررسی گرفت. پلیمرها امتزاج پذیر بودند و تشکیل ماتریس به طور کامل همگنی دادند. در بین همه ی تست های گاز، آن ها حداقل نفوذپذیری و در نتیجه بیش تر انتخاب پذیری در بین غشاهای مخلوط را در نسبت درصد وزنی ۵۰ به ۵۰ پلی سولفون و پلی ایمید به دست آوردند. نتیجه ها نشان داد که این غشاهای ماتریس مخلوط در مقایسه با غشاهای ساده قادر به ارایه تراوش پذیری بالاتر و انتخاب پذیری قابل پذیرش تری هستند. آن ها با تکرار ساخت غشاها با ۲۰٪ وزنی زئولیت دریافتند که غشاها دارای ویژگی های به طور کامل متفاوتی می باشد و این اتفاق به علت تشکیل حفره های خالی غیر قابل کنترل بود [۹].

در سال ۲۰۰۸ میلادی، آهن و همکاران غشای ماتریس مخلوط پلی سولفون با پرکننده های نانو ذره های سیلیکا ساختند. افزودن نانو ذره های سیلیکا به طور چشمگیری تراوش پذیری را بالا برد. با افزایش نانو ذره های سیلیکا، تراوش پذیری گازهای بزرگ افزایش بیش تری داشت که این در نتیجه ی افزایش فضای خالی بود [۱۰]. صادقی و همکاران ویژگی های جداسازی گاز را توسط غشای نانوکامپوزیت اتیلن وینیل استات و سیلیکا مورد بررسی قرار دادند. اثر نانو ذره های سیلیکا بر ویژگی های جداسازی گاز توسط غشا کوپلیمر شامل ۲۸٪ وینیل استات مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه های به دست آمده نشان داد که افزایش نانو ذره های سیلیکا باعث افزایش چشمگیری در تراوش پذیری گازها شد و افزایش انتخاب پذیری  $CO_2$  نسبت به  $N_2$  و  $CH_4$  را به دنبال داشت. صادقی و همکاران این افزایش در تراوش پذیری را ناشی از افزایش نفوذ و حلالیت گازها در غشاهای ترکیبی دانستند. نتیجه های به دست آمده نشان می داد که اختلاط نانو ذره های سیلیکا در پلیمر باعث می شود که حلالیت مکانیسم غالب در عبور گازها از غشای ترکیبی باشد [۱۱].

غشاهای پلیمری برای جداسازی گاز صورت گرفته و درک ما از ارتباط بین ساختار غشاهای پلیمری و ویژگی های جداسازی گاز توسط آن ها که همان تراوش پذیری و انتخاب پذیری بالاتر می باشد، تا حد زیادی پیشرفت کرده است [۳]. در غشاهای آلی استفاده از پلیمر به عنوان ماده تشکیل دهنده غشا به دلیل فرایندپذیری بهتر و امکان بهینه سازی ویژگی های غشا برای کاربردهای گوناگون بسیار رایج می باشد. در نتیجه کاربرد این نوع غشا در جداسازی گازها مورد توجه قرار گرفته است. باستانی و همکاران بر روی غشای ماتریس های مخلوط پلیمری به همراه زئولیت برای جداسازی گاز مرور کردند. نتیجه های مرور مقاله ها نشان داد که ذره ها با اندازه نانو در غشاهای ماتریس مخلوط کارایی بهتری در مقایسه با ذره ها با اندازه میکرون داشت [۴].

پلیمرها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه هستند و به دلیل انعطاف پذیری و فرایندپذیری به راحتی به شکل پودمان ماریچی درآمده یا به صورت الباف توخالی شکل می گیرند و به همین دلیل پژوهشگران علاقه بیش تری نسبت به غشاهای پلیمری نشان داده اند و این باعث پیشرفت روز افزون غشاهای پلیمری شده است. با این حال تلاش ها برای بهبود ویژگی های تراوایی (عبورپذیری)، انتخاب پذیری و مقاومت مکانیکی و گرمایی این گونه غشاها در حال انجام است [۵]. یکی از روش های بهبود قابلیت های غشایی استفاده از نانوذره ها در بافت پلیمری است. به دلیل اندازه کوچک نانو ذره ها و نیز سطح های تماس بالای بین نانو ذره ها و فاز پلیمری، غشاهای ساخته شده از این مواد افزون بر توانایی ایجاد برهم کنش مناسب با گاز جدا شونده و در نتیجه انتخاب پذیری بالا، دارای مقاومت مکانیکی و گرمایی دلخواهی نیز خواهند بود [۶].

استفاده از مواد غشایی جدید یا اصلاح مواد غشایی موجب غلبه بر کاستی های مانند پایداری عملیاتی در دمای بالا، شدت جریان تراوایی و انتخاب پذیری کم، بهبود فراورده ها و پایداری مکانیکی غشا می شوند که یکی از این روش ها پراکنده نمودن نانو ذره ها در درون فاز پلیمری است [۷، ۴]. در سال ۲۰۱۱ میلادی، رافیک و همکاران غشای ماتریس مخلوط را با استفاده از روش وارونگی فازی توسعه و بهبود دادند. آن ها نانو ذره های معدنی سیلیکا را در درون غشای نامتقارن مخلوطی از پلی سولفون و پلی ایمید بارگذاری کردند. در بارگذاری ۱۵/۲٪ وزنی سیلیکا و فشار ۲ تا ۱۰ بار بیش ترین انتخاب پذیری را به دست آوردند. رافیک و همکاران به این نتیجه رسیدند که بیش ترین انتخاب پذیری

PVDF با نانو ذره‌های آلومینا اشاره کرد که در آن دی متیل استامید (DMAS) به عنوان حلال استفاده شده است. در این غشا پلیمر با درصد وزنی ۱۹ و نانو ذره‌ها با متوسط اندازه ذره‌های ۱۰ نانومتر با غلظت ۰ تا ۴ درصد وزنی به آن افزودند. مطالعه آن‌ها نشان داد که از نانو ذره‌های سیلیکا و نقره نیز به عنوان نانو ذره‌های افزودنی به غشاهای پلیمری استفاده می‌شود [۱۸].

مومنی و پاکیزه غشا تشکیل شده از پلی سولفون که نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید را به همراه دارد، برای جداسازی گاز مورد مطالعه قرار دادند. مطالعه آن‌ها نشان داد که میزان تراوایی غشا پلیمری با افزودن نانو ذره‌های منیزیم اکسید افزایش می‌یابد [۱۹]. بنده علی و همکاران بر روی غشا آلیازی پلی وینیل استات / اکریلونیتریل - بوتادین - استایرن برای جداسازی گاز هلیوم از متان مطالعه کردند. بعد از تعیین بهترین نسبت این دو پلیمر برای جداسازی، به آن ترکیب مقدارهای گوناگونی از نانو ذره سیلیکا افزودند [۲۰]. افزودن لایه‌هایی از سیلیکا در ماتریس PSF مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر میزان درصد نانو ذره‌ها بر روی انتخاب پذیری و تراوایی غشا برای جداسازی کربن دی اکسید مطالعه شد [۲۱]. فلاح‌نژاد و همکاران تأثیر پارامترهایی مانند فشار، غلظت و سرعت جریان خوراک را بر روی عملکرد غشاهای الیاف تو خالی پلی اتر سولفون برای تصفیه پساب‌های نفتی مورد مطالعه قرار دادند [۲۲]. سان و همکاران بر روی غشا ماتریس مخلوط با نانو ذره‌های کربن مطالعه کردند. نتیجه‌های مطالعه آن‌ها نشان داد که ضریب تراوایی کربن دی اکسید مقدار ۲۹۲ درصد افزایش، در میزان سه درصد وزنی از نانو ذره‌های کربن داشت [۲۳].

در این پژوهش مسئله اصلی بهبود ویژگی‌های جداسازی گاز در غشای آلیازی پلی سولفون و پلی آکریلونیتریل (PSF-PAN) است که در اینجا پلی سولفون به عنوان پرکننده‌ی منافذ مورد استفاده قرار گرفت و با افزودن نانو ذره‌های معدنی آلومینیوم اکسید، تهیه غشای متراکم مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور، تأثیر افزودن پلی سولفون در ساختار غشای پلی آکریلونیتریل بر ویژگی‌های جداسازی گاز توسط غشا و همچنین اثر غلظت نانو ذره بر روی ویژگی‌های پایانی یعنی تراوش پذیری و انتخاب پذیری غشا نانو کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد اولیه و دستگاه‌ها

پلیمر پلی آکریلونیتریل از شرکت پلی آریل اصفهان و پلیمر پلی سولفون

چی فانگ لو و همکاران، در یک پژوهش آزمایشگاهی با ترکیب نانو لوله‌های کربنی و ذره‌های آلیازی از آهن با پلی وینیل الکل توانستند یک غشای کامپوزیتی تهیه کنند. آن‌ها با افزودن آهن اکسید به غشا از بلوری شدن پلی وینیل الکل جلوگیری کردند. به این وسیله از نفوذ متانول جلوگیری کرده و سرانجام با غوطه وری غشا در پتاسیم هیدروکسید عبور یون‌های درون مخلوط را آسان کردند [۱۲]. سنایی پور و همکاران غشاهای آلیازی نوینی از آکریلونیتریل - بوتادی ان - استایرن و پلی وینیل استات تهیه کردند. سپس اثر شرکت دادن ترکیب درصد‌های متفاوت پلی وینیل استات بر تراوایی گازهای کربن دی اکسید، متان و نیتروژن بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که بالاترین مقدار تراوایی کربن دی اکسید در میزان پلی وینیل استات ۱۰٪ وزنی رخ می‌دهد. بالاترین گزینش پذیری برای کربن دی اکسید / متان در میزان پلی وینیل استات ۲۰٪ برابر ۲۹ و برای کربن دی اکسید / نیتروژن در ۳۰٪ برابر با ۴۰/۴۱ بود. در مجموع غشاهای تهیه شده برای جداسازی کربن دی اکسید / نیتروژن بهتر از کربن دی اکسید / متان بودند. فشار تأثیری بر میزان تراوایی نداشت [۱۳].

تکبیری و همکاران برای جداسازی گوگرد از بنزین، غشای دو لایه PDMS/PA را ساختند و توسط فرایند غشایی تراوش تبخیری را بررسی کردند. آن‌ها از روش تاگوچی برای طراحی آزمایش‌ها و اثر پارامترهای فرایندی بر شار تراوشی از غشا استفاده کردند. نتیجه این مطالعه نشان داد که اثر غلظت و سرعت جریان خوراک در شار تراوشی در مقایسه با اثر دما و غشا ناچیز است [۱۴]. محمدی و همکاران به مطالعه غشاهای شبکه آمیخته پلی وینیل کلرید/ نانو ذره‌های اکسید روی و همچنین غشاهای آلیازی شبکه آمیخته پلی وینیل کلرید - استایرن بوتادین / نانو ذره‌های روی اکسید پرداختند. آن‌ها رفتار این غشاها را بر روی جداسازی گاز CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> از CH<sub>4</sub> مورد بررسی قرار دادند [۱۵]. غشای پلی یورتان، غشا‌های آلیازی پلی یورتان / پلی وینیل الکل و غشاهای نانو کامپوزیت پلی یورتان / پلی وینیل الکل / سیلیکا برای بررسی تراوایی گازهای نیتروژن، اکسیژن، متان و کربن دی اکسید مورد مطالعه قرار گرفت. پارامترهای درصد آلیاز و درصد وزنی نانو ذره‌های سیلیکا به عنوان متغیر بر میزان تراوایی در نظر گرفته شد [۱۶].

مدائتی و اکبرزاده ویژگی‌های غشا استات سلولز را با نانو ذره‌های نقره بهبود بخشیدند [۱۷]. کیم و همکاران مروری بر انواع غشاهای سرامیکی و پلیمری با نانو ذره‌ها داشتند. در میان غشاهای پلیمری همراه با نانو ذره‌ها می‌توان به غشا پلیمری

پلی‌آکریلونیتریل به دست آمد، نسبت تراوایی برای این غشاها و برای گازهای نیتروژن، اکسیژن، متان و کربن دی‌اکسید به روش فشار ثابت مورد آزمایش قرار گرفت. از روش زمان تأخیر برای بررسی تراوایی گازهای خالص استفاده شد. روش زمان تأخیر معمول‌ترین روش برای آزمون تراوایی گازها در غشاهای پلیمری می‌باشد [۲۵]. در این روش نفوذ گاز در پلیمر از زمان صفر تا هنگامی که سرعت تراوایی پلیمر به یک عدد ثابت برسد، اندازه‌گیری و بررسی می‌شود. برای بررسی میزان گاز عبور کرده از غشا و ثبت شدت جریان گاز عبوری از روش فشار ثابت استفاده شد نمای از دستگاه فشار ثابت در شکل ۱ نشان داده شده است. در روش فشار ثابت، فشار پایین دست فشار محیط می‌باشد و تغییرهای حجم گاز عبور کرده از غشا ثبت می‌شود.

### نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه و تحلیل طیف FT-IR غشای مخلوط پلی‌آکریلونیتریل و پلی‌سولفون و همچنین غشاهای نانو کامپوزیت پلیمر - آلومینیوم اکسید (شکل ۲) بیانگر این است که گسترده‌ترین جذب در طیف FT-IR برای آلومینیوم اکسید خالص در  $1212\text{ cm}^{-1}$  می‌باشد. که این جذب در سایر طیف‌های FT-IR مربوط به غشاهای نانو کامپوزیت با ترکیب درصدی گوناگون از اکسید آلومینیوم قابل دیدن می‌باشد و با افزایش میزان اکسید آلومینیوم بر شدت آن افزوده شده است. جذب متقارن کششی برای اکسید آلومینیوم در  $864\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود که تأیید کننده این واقعیت است که واکنش سل - ژل در غشاهای نانو کامپوزیت صورت گرفته است.

میزان تراوایی گازهای نیتروژن، اکسیژن، متان و کربن دی‌اکسید و انتخاب‌پذیری جفت گازها در غشاهای خالص و غشاهای آلیاژی در جدول ۱ گزارش شده است. نسبت تغییرهای تراوایی گازها در تمام غشاها که عبارتند از: غشاهای خالص پلی‌آکریلونیتریل و پلی‌سولفون، غشای مخلوط پلی‌آکریلونیتریل - پلی‌سولفون و همچنین غشاهای نانو کامپوزیت (پلی‌آکریلونیتریل - پلی‌سولفون) نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید) مورد آزمایش قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان داد که کربن دی‌اکسید بیش‌ترین مقدار تراوایی را داشت و سپس به ترتیب اکسیژن، نیتروژن و متان بیش‌ترین تراوایی را نشان داد.

تراوش‌پذیری کربن دی‌اکسید تفاوت زیادی با سایر گازهای مورد بررسی داشت. این تفاوت به دلیل میعان‌پذیری بالای

از شرکت BASF آلمان تهیه شد. نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید و دی‌متیل فرمامید (DMF) که از شرکت مرک آلمان خریداری شد. گازهای نیتروژن، اکسیژن، کربن دی‌اکسید با خلوص ۹۹/۹۹ درصد از شرکت اردستان گاز (اردستان - ایران) خریداری شد. گاز متان با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت TGS تهیه شد. برای بررسی ریخت‌شناسی سطح مقطع غشا و به منظور بررسی چگونگی توزیع ذره‌های اکسید آلومینیوم در پلیمر از آنالیز SEM استفاده شد. دستگاه SEM مورد استفاده، ساخت شرکت فیلیپس از کشور هلند بود. به منظور بررسی ساختار غشاهای ساخته شده، آنالیز FT-IR مورد استفاده قرار گرفت. مدل دستگاه به کار رفته در این آزمون Spectrum65 FT-IR Perkin Elmer بود.

### آماده‌سازی غشا

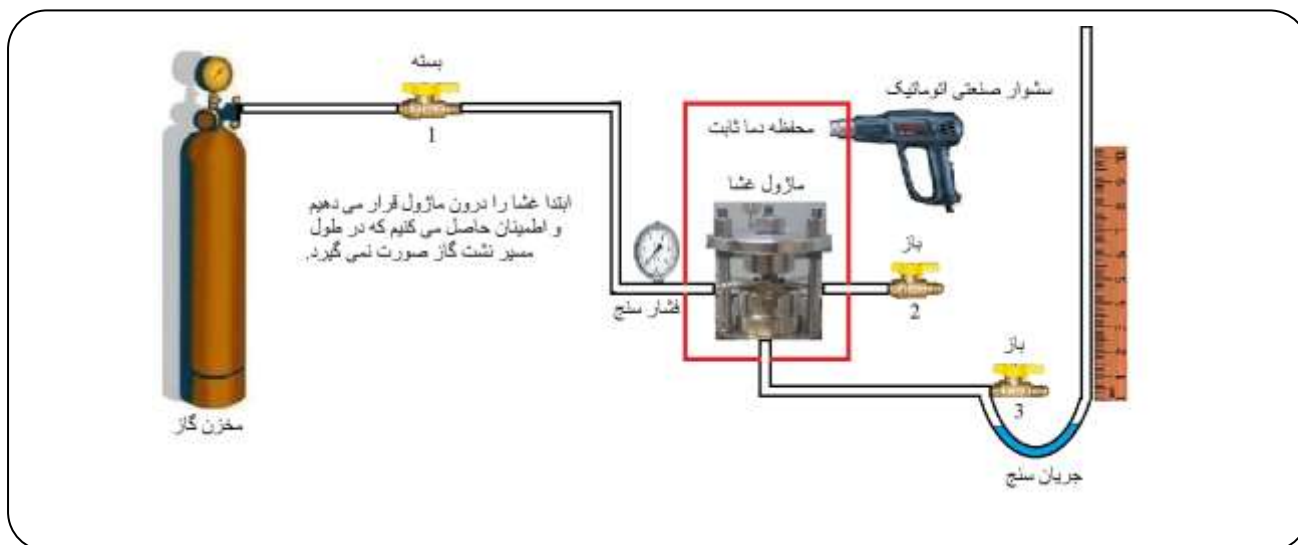
غشای آلیاژی پلی‌آکریلونیتریل و پلی‌سولفون و غشای نانو کامپوزیت پلیمر - آلومینیوم اکسید از روش جدایش فازای گرمایی (تبخیر حلال) تهیه شدند [۲۴]. پلی‌آکریلونیتریل (PAN) و پلی‌سولفون (PSF) با درصدی گوناگون در حلال دی‌متیل فرمامید (DMF) با غلظت ۱۰٪ وزنی در دمای  $50^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت حل شد. محلول تهیه شده از یک فیلتر سرامیکی  $30\ \mu\text{m}$  میکرونی عبور داده شد و در داخل یک ظرف شیشه‌ای لبه دار تمیز و خشک ریخته شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در آن معمولی با دمای  $65^\circ\text{C}$  قرار داده شد و برای بیرون کشیدن حلال قرار گرفته در بین زنجیره‌های پلیمر، غشا به مدت ۴ ساعت در آن خلاء با دمای  $75^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا حلال آن به طور کامل جدا شود.

### آماد سازی غشا نانو کامپوزیت

برای ساخت غشاهای مرکب پلیمر - آلومینیوم اکسید، محلول پلیمری تهیه شده به نسبت وزنی مورد نظر با نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید به خوبی مخلوط شد تا یک محلول همگن و یکنواخت به دست آید. محلول به دست آمده در ظرف شیشه‌ای لبه‌دار ریخته شد و سپس حلال آن در آن معمولی و خلاء از آن جدا شد. غشاهای تهیه شده دارای ضخامت ۴۵ میکرون بود، که توسط یک میکرومتر اندازه‌گیری شد.

### روش اندازه گیری تراوایی گازها در غشا

پس از ساخت غشاهای آلیاژی (PSF/PAN) که از افزودن ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ وزنی از پلی‌سولفون در غشای خالص

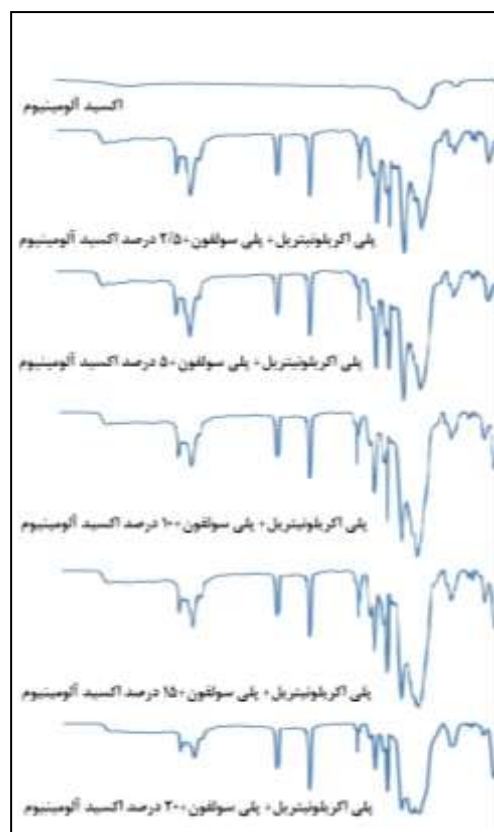


شکل ۱ - نمایی از دستگاه تست تراوایی غشا.

کربن دی اکسید در کنار قطر سینتیکی کوچک آن می باشد. کربن دی اکسید دارای این خاصیت می باشد که باعث نرم شدگی غشا شده و زنجیره های پلیمری را از یکدیگر باز می کند. از طرف دیگر پلیمرهای شیشه ای که پلی سولفون و پلی آکریلونیتریل از جمله ی آنها می باشند، جداسازی را براساس اندازه یا قطر سینتیکی گازها انجام می دهند.

اندازه یا قطر سنتیکی متان تفاوت چشمگیری با نیتروژن دارد و باید تراوایی نیتروژن تفاوت زیادی با متان داشته باشد. از سوی دیگر متان میعان پذیری بالاتری نسبت به نیتروژن داشته و اگرچه در پلیمرهای شیشه ای جداسازی بر اساس قطر سینتیکی می باشد ولی میعان پذیری گاز نیز بی تأثیر نمی باشد و در نتیجه باعث نزدیک شدن تراوایی متان به تراوایی نیتروژن شده است.

همان گونه که در جدول ۱ نشان داده شده است، غشای آلیازی از قانون مخلوط ساده تبعیت کرده و افزودن پلی سولفون که پلیمری با تراوش پذیری و انتخاب پذیری به مراتب بالاتر از پلی آکریلونیتریل می باشد، باعث بهبود ویژگی های جداسازی گاز توسط غشای آلیازی پلی آکریلونیتریل - پلی سولفون، شده است. با افزودن پلی سولفون به پلی آکریلونیتریل تراوش پذیری تمامی گازها افزایش یافته است. به طور ویژه برای غشای آلیازی پلی آکریلونیتریل و ۱۰٪ پلی سولفون، نسبت به غشای پلی آکریلونیتریل خالص، تراوش پذیری اکسیژن، ۳۰/۳۲٪



شکل ۲- مقایسه ی نمودار فرسرخ غشاهای نانوکامپوزیت پلی آکریلونیتریل/ ۱۰ درصد پلی سولفون و ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد آلومینیوم اکسید.



جدول ۱- نتیجه‌های تراوش پذیری و انتخاب پذیری غشاهای آلیاژی در فشار ۱۰ بار و دمای ۳۰ درجه سلسیوس.

انتخاب پذیری			تراوش پذیری (بارر)				پلیمر
نیترژن/ کربن دی اکسید	متان/ کربن دی اکسید	نیترژن/ اکسیژن	کربن دی کسید	متان	نیترژن	اکسیژن	
۴,۰۹۹۸	۵,۱۲۴۸	۱,۳۹۹۸	۰,۹۳۷۸	۰,۱۸۲۹	۰,۲۲۸۷	۰,۳۲۰۲	پلی آکریلونیتریل
۴,۰۹۰۱	۵,۰۰۰۰	۱,۴۵۴۲	۱,۰۲۹۳	۰,۲۰۵۸	۰,۲۵۱۶	۰,۳۶۵۹	پلی آکریلونیتریل ۵+ درصد پلی سولفون
۴,۲۵۰۰	۵,۱۰۰۰	۱,۵۲۰۳	۱,۱۶۶۵	۰,۲۲۸۷	۰,۲۷۴۴	۰,۴۱۷۳	پلی آکریلونیتریل ۱۰+ درصد پلی سولفون
۴,۰۰۰۰	۵,۰۹۰۹	۱,۴۲۸۵	۱,۲۸۰۹	۰,۲۵۱۶	۰,۳۲۰۲	۰,۴۵۷۴	پلی آکریلونیتریل ۱۵+ درصد پلی سولفون
۲۴,۵	۲۷,۲۲	۴	۵,۶۰۴۱۴	۰,۲۰۵۸۶۶	۰,۲۲۸۷۴	۰,۹۱۴۹۶۱	پلی سولفون

در کنار افزایش تراوش پذیری کاهش انتخاب پذیری دیده می‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود بر اساس نتیجه‌های تراوش-پذیری که در جدول ۲ آورده شده است، با افزودن نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید به غشای مخلوط پلی آکریلونیتریل و ۱۰٪ پلی سولفون، تراوش پذیری تمامی گازها افزایش یافته است. در مطالعه صورت گرفته توسط درستی و همکاران بر روی پلیمر پلی سولفون/ پلی آمید با نانو ذره‌های زئولیت، نیز همین روند دیده می‌شود. با افزودن ۱۰ درصد از نانو ذره‌های زئولیت به غشای پلی سولفون/ پلی آمید، تراوش پذیری افزایش یافت. مقایسه نتیجه‌های به دست آمده از ۲۰ درصد نانو ذره‌های زئولیت تراوش پذیری بیش‌تری نسبت به ۱۰ درصد از نانو ذره‌ها را از خود نشان داد [۹].

میزان تراوایی  $N_2$ ،  $CH_4$ ،  $H_2$  و  $CO_2$  در غشا PSF و PSF/MgO توسط مومنی و پاکیزه مورد مطالعه قرار گرفت. میزان تراوش پذیری تمام گازها با افزایش درصد نانو ذره‌های منیزیم اکسید به غشا افزایش یافت. علت این امر، افزایش حجم آزاد در فاز پلیمر بیان شد. این افزایش حجم آزاد باعث افزایش ضریب نفوذ و حلالیت می‌شود و در نتیجه تراوش پذیری افزایش می‌یابد [۱۹]. نانو ذره‌های روی اکسید که در غشا پلی آمید - ۶ - بی - اتیلن اکسید (PEBA/ZnO) قرار گرفتند میزان تراوایی بالاتری نسبت به غشا PEBA نشان دادند [۲۷]. دهقانی و همکاران، نانو ذره‌های تیتانیوم اکسید عامل دار شده را به غشای پلی سولفون افزودند و روندی مشابه را دیدند. با افزایش میزان نانو ذره‌های به دلیل افزایش حجم آزاد میزان تراوایی افزایش یافت [۲۸].

افزایش یافت و انتخاب پذیری  $O_2/N_2$ ،  $3/66\%$  افزایش یافت. در بین غشاهای آلیاژی بیشترین انتخاب پذیری برای  $O_2/N_2$ ،  $O_2/CH_4$  و  $CO_2/N_2$  برای غشای آلیاژی با ۱۰٪ پلی سولفون به دست آمد که دلیل آن را می‌توان برهم کنش مناسب‌تر این دو پلیمر در این ترکیب درصد بیان کرد.

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از غشاهای مخلوط پلی آکریلونیتریل و پلی سولفون، غشای مخلوط پلی آکریلونیتریل با ۱۰٪ پلی سولفون، تراوش پذیری و انتخاب پذیری خوبی از خود نشان داد و به عنوان بهترین غشا انتخاب شد. در ادامه‌ی این پژوهش تأثیرهای افزودن درصدهای وزنی گوناگون آلومینیوم اکسید بر غشای مخلوط مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های تراوش پذیری و انتخاب پذیری گازهای خالص  $CO_2$ ،  $O_2$ ،  $N_2$  و  $CH_4$  در فشار ۱۰ بار و دمای  $30^\circ C$  توسط غشای مخلوط و همچنین غشاهای نانوکامپوزیت با درصدهای وزنی گوناگون آلومینیوم اکسید در جدول ۲ نشان داده شده است. چنان‌که دیده می‌شود با افزایش نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید تراوش پذیری تمامی گازها افزایش یافته، که این افزایش تراوش پذیری با مدل پیش‌بینی شده توسط ماکسول در تضاد می‌باشد.

علت ناموفق بودن مدل ماکسول در تعیین ویژگی‌های غشاهای نانوکامپوزیت، در نظر نگرفتن لایه‌ی سطح مشترک پلیمر و نانو ذره‌های به عنوان یک فاز مجزا می‌باشد [۲۶]. در غشاهای نانوکامپوزیت با درصدهای پایین نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید افزایش همزمان تراوش پذیری و انتخاب پذیری دیده شده است در حالی که در درصدهای بالاتر از نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید

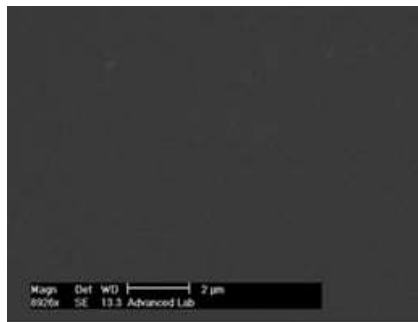
جدول ۲- نتیجه‌های تراوش پذیری و انتخاب‌پذیری برای غشاهای نانوکامپوزیت پلی آکریلونیتریل مخلوط با درصد پلی سولفون به همراه ۲/۵، ۵، ۱۵، ۱۰ و ۲۰ درصد اکسید آلومینیوم.

انتخاب‌پذیری			تراوش‌پذیری (بارر)				پلیمر
نیترژن/ کربن دی اکسید	متان/ کربن دی اکسید	نیترژن/ اکسیژن	کربن دی اکسید	متان	نیترژن	اکسیژن	
۳,۱۱۵۶۵	۳,۴۲۰۹۹	۱,۲۵۷۴۳	۱,۳۰۶۵۸	۰,۳۸۱۹۳	۰,۴۱۹۳۶	۰,۵۲۷۳۲	پلی آکریلونیتریل ۱۰+ درصد پلی سولفون
۳,۴۵۶۲۵	۳,۴۷۷۹۱	۱,۲۶۸۷۴	۱,۶۲۶۳۴	۰,۴۶۷۶۲	۰,۴۷۰۵۵	۰,۵۹۷۰۱	پلی آکریلونیتریل ۱۰+ درصد پلی سولفون + ۲/۵ درصد آلومینیوم اکسید
۴,۵۵۸۹۱	۵,۴۶۴۸۲	۱,۴۷۰۵۱	۲,۶۷۸۹۱	۰,۴۹۰۲۱	۰,۵۸۷۶۲	۰,۸۶۴۱۰	پلی آکریلونیتریل ۱۰+ درصد پلی سولفون + ۵ درصد آلومینیوم اکسید
۴,۶۲۰۲۹	۵,۴۸۴۷۶	۱,۹۵۷۹۱	۳,۲۲۱۷۸	۰,۵۸۷۴۱	۰,۶۹۷۳۱	۱,۳۶۵۲۷	پلی آکریلونیتریل ۱۰+ درصد پلی سولفون + ۱۰ درصد آلومینیوم اکسید
۴,۳۰۱۲۸	۴,۹۷۹۵۹	۱,۵۶۲۶۲	۳,۹۰۸۲۳	۰,۷۸۴۸۵	۰,۹۰۸۶۲۱	۱,۴۱۹۸۳	پلی آکریلونیتریل ۱۰+ درصد پلی سولفون + ۱۵ درصد آلومینیوم اکسید
۲,۷۳۴۸۰	۴,۵۷۱۸۲	۱,۵۳۵۷۹	۴,۰۹۷۲۸	۰,۸۹۶۲۰۲	۱,۴۹۸۲۰	۲,۳۰۰۹۳	پلی آکریلونیتریل ۱۰+ درصد پلی سولفون + ۲۰ درصد آلومینیوم اکسید

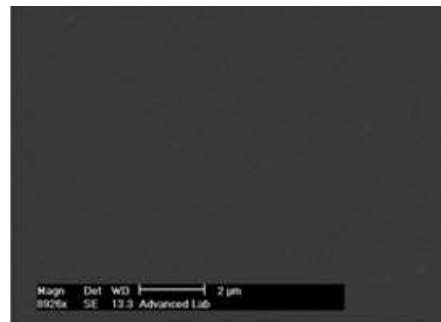
در بررسی ویژگی‌های برجسته‌ی انتقال گاز از غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری توجه به این نکته دارای اهمیت است که باوجود نامتخلخل بودن نانوپرکن‌ها و برخلاف تصورات متداول، افزایش چشمگیر تراوایی با افزایش کسر حجمی نانو ذره‌ها دیده می‌شود. رفتار غیرمعمول دیده شده از نانو ذره‌های مربوط به بزرگ‌تر بودن مساحت ویژه سطح مشترک (مساحت سطح مشترک نسبت به حجم نانوکامپوزیت) در مقایسه با ذره‌های پرکن با اندازه‌های میکرون یا بزرگتر است [۲۹]. به گونه‌ای که، تأثیرهای متقابل نانو ذره‌ها و ماتریس پلیمری در محل تماس، تغییرهایی را موجب می‌شود که از یک سو نفوذ مولکول‌های گاز و از سوی دیگر حلالیت آن‌ها را تسریع می‌کند. به بیان دیگر تغییرهای ساختاری ایجاد شده در سطح مشترک نانوذره و ماتریس پلیمری، موجب افزایش تراوایی مولکول‌های گاز می‌شود. افزایش نانو ذره‌های غیرآلی، ویژگی‌های انتقال گاز را به سه وسیله افزایش حجم آزاد، افزایش حلالیت و ایجاد حجم تهی تحت تأثیر قرار می‌دهد [۶].

تصویر SEM از سطح مقطع غشا، توزیع خوب و مناسب نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید در ماتریس پلیمری را به نمایش می‌گذارد. تصاویر گرفته شده از سطح مقطع عرضی غشاهای نانوکامپوزیت با درصد وزنی گوناگون نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید، در شکل ۳ نشان داده شده است.

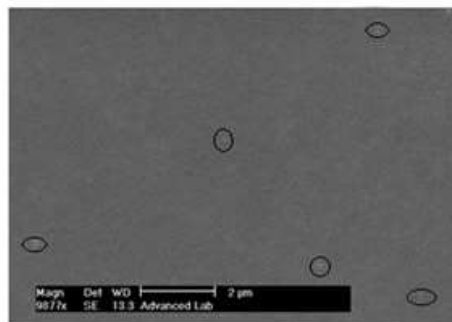
بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰ برابری غشاهای نانوکامپوزیت نشانگر حضور ذره‌های کوچک نانومتری در کنار ذره‌های تجمع یافته آلومینیوم اکسید در غشاهای کامپوزیت با درصدهای بالای آلومینیوم اکسید می‌باشد. همان گونه که دیده می‌شود، نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید در درصدهای وزنی پایین تر توزیع یکنواخت‌تری در شبکه‌ی پلیمری داشته و پدیده توده‌ای شدن نانو ذره‌های، که از عیب‌های غشاهای نانوکامپوزیت است، کم‌تر دیده می‌شود. همچنین حفره‌هایی در فصل مشترک دو فاز وجود ندارد، که این نشان دهنده سازگاری خوب فازهای معدنی و آلی می‌باشد. اندازه متوسط نانو ذره‌های توزیع شده بین ۸۰ تا ۱۱۰ نانومتر به دست آمد.



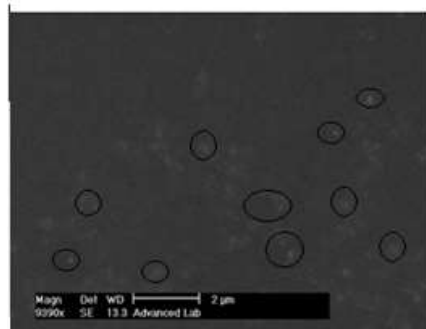
۲٫۵ درصد آلومینیوم اکسید



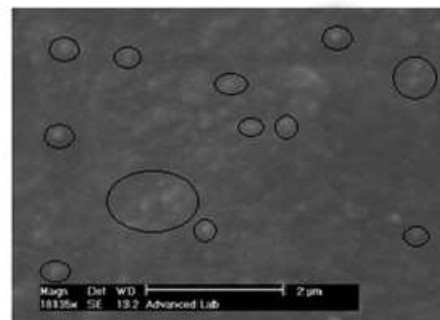
۵ درصد آلومینیوم اکسید



۱۰ درصد آلومینیوم اکسید



۱۵ درصد آلومینیوم اکسید



۲۰ درصد آلومینیوم اکسید

شکل ۳- مقایسه تصویر SEM از سطح مقطع عرضی غشاهای نانوکامپوزیت پلیمر/ آلومینیوم اکسید.

در این نوع غشا، لحاظ کردن لایه‌ی سطح مشترک به عنوان یک فاز مجزا از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. به گونه‌ای که به تقریب هیچ یک از مدل‌های دو فاز می‌ماند، مانند مدل ماکسول و بروگمن در تعیین ویژگی‌های غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری موفق نبوده‌اند. دلیل موفق نبودن این مدل‌ها، ایده‌آل فرض کردن ماتریس پلیمری و لحاظ نکردن تأثیرهای متقابل نانو ذرات و ماتریس پلیمری است [۲۶]. همان‌گونه که در جدول ۲ دیده شد، وجود ۱۰ درصد وزنی

از مجموع مطالبی که بیان شد می‌توان نتیجه گرفت که، وجود لایه‌ی سطح مشترک در غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری که تأثیرهای چشمگیری در میزان تراوایی گاز دارد، دارای اهمیت و نیازمند بررسی دقیق است. از سویی در طراحی غشاهای نانوکامپوزیت پلیمری، توجه به سه پدیده افزایش حجم آزاد، ایجاد حجم تهی و افزایش حلالیت در انتخاب نوع نانو ذره‌های و ماتریس پلیمری با دیدن برهمکنش‌های آنان بر یکدیگر ضروری است و از سوی دیگر در مدل‌سازی تراوایی گاز



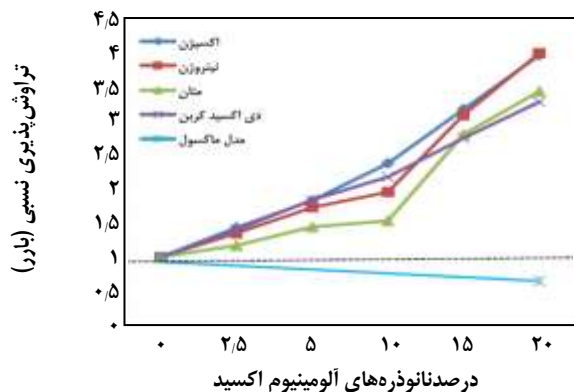
انتخاب‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  تا ۱۵ درصد وزنی سیلیکا افزایش داشت و با افزودن مقدار نانو ذره‌های سیلیکا از ۱۵ به ۳۰ کاهش انتخاب‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  مشاهده شده است. درحالی‌که انتخاب‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  تا ۵ درصد وزنی سیلیکا کاهش و سپس افزایش می‌یابد [۳۲]. غشای آلیازی پر شده از اکسید آلومینیوم برای همه گازها، تراوش‌پذیری بیش‌تری نسبت به غشای آلیازی بدون آلومینیوم اکسید نشان داد و با کاهش درصد وزنی آلومینیوم اکسید تراوش‌پذیری کاهش می‌یابد. نتیجه به دست آمده از تراوش‌پذیری غشاهای نانوکامپوزیت در تضاد با مدل ماکسول می‌باشد که، پیش بینی می‌کند که تراوش‌پذیری گاز از غشای نانوکامپوزیت شامل پرکننده‌های نامتخلخل کم‌تر از غشای پلیمرهای خالص می‌باشد. ماکسول همچنین پیش‌بینی کرده است که با افزایش میزان پرکننده‌های نامتخلخل میزان تراوش‌پذیری کاهش یافته و این کاهش به دلیل افزایش پیچ و خم و آشفستگی در ماتریس پلیمر می‌باشد [۲۶].

شکل ۴ نشان می‌دهد که افزایش نسبی تراوش‌پذیری گازهای اکسیژن و کربن دی‌اکسید با افزایش نانو ذره‌ها افزایش بیش‌تری داشته و این درحالی‌است که گازهای نیتروژن و متان درغشاهای نانوکامپوزیت ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی افزایش تراوش‌پذیری کمی داشته و زمینه را برای بهبود انتخاب‌پذیری غشا فراهم ساخته است. این در حالی‌است که در غشاهای نانوکامپوزیت ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی، افزایش تراوش‌پذیری نسبی گازهای بزرگتر جهش چشمگیری داشته، در حالی‌که افزایش تراوش‌پذیری نسبی گازهای کوچک‌تر ثابت مانده است و باعث کاهش انتخاب‌پذیری غشاهای نانوکامپوزیت در درصد‌های بالای نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید شده است.

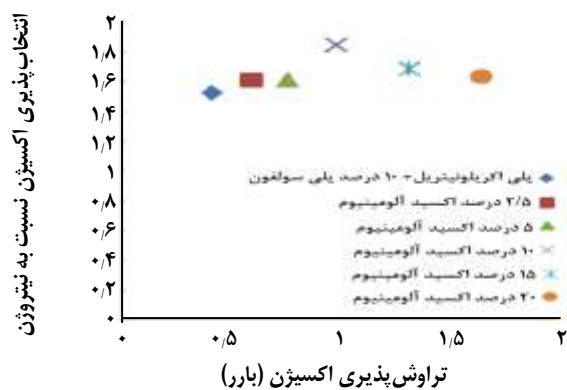
افزودن نانو ذره‌ها به غشا مخلوط پلیمری همیشه نتیجه‌های یکسانی ندارد [۳۳، ۳۴]. افزودن نانو ذره‌های سیلیکا به ماتریس مخلوط پلی اورتان/ پلی وینیل الکل باعث کاهش تراوش‌پذیری متان، اکسیژن و نیتروژن شده و برعکس میزان تراوش‌پذیری کربن دی اکسید افزایش یافت. در سامانه‌های پلیمری تغییر در حلالیت در سطح مشترک ذره - پلیمر باعث افزایش تراوش‌پذیری نسبت به سامانه‌های پر نشده با نانو ذره‌ها می‌شود. پژوهش صورت گرفته نشان داد که با افزودن سیلیکا به غشا، نفوذ گاز کاهش می‌یابد. کاهش نفوذ باعث محدود کردن حرکت مولکول‌های گاز در این غشا می‌شود. بررسی ضریب حلالیت گاز در غشا ماتریسی

آلومینیوم اکسید در غشا باعث افزایش همزمان انتخاب‌پذیری و تراوش‌پذیری شد و این در حالی‌است که در میزان ۱۵٪ وزنی آلومینیوم اکسید افزایش تراوش‌پذیری با کاهش انتخاب‌پذیری دیده می‌شود به همین دلیل تصویرهای SEM از سطح مقطع مربوط به دو غشا ۱۰٪ وزنی و ۱۵٪ وزنی آلومینیوم اکسید مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود، نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید در ۱۰٪ وزنی توزیع یکنواخت‌تری در شبکه‌ی پلیمری داشته و پدیده کلوخه‌ای شدن نانو ذره‌های، که از عیب‌های غشاهای نانوکامپوزیت می‌باشد، کم‌تر دیده می‌شود. همچنین حفره‌ای در سطح مشترک دو فاز وجود ندارد، که این نشان دهنده سازگاری خوب فازهای معدنی و آلی می‌باشد و باعث افزایش همزمان تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیری شده است. اما برای غشای ۱۵٪ وزنی آلومینیوم اکسید کلوخه‌های بیش‌تری از نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید دیده می‌شود. توزیع نانو ذره‌ها، یکنواختی کم‌تری دارد و فضای خالی بزرگ و غیر انتخاب‌پذیری در سطح مشترک نانو ذره‌ها و پلیمر دیده می‌شود که زمینه را برای افزایش تراوش‌پذیری و کاهش انتخاب‌پذیری فراهم ساخته است.

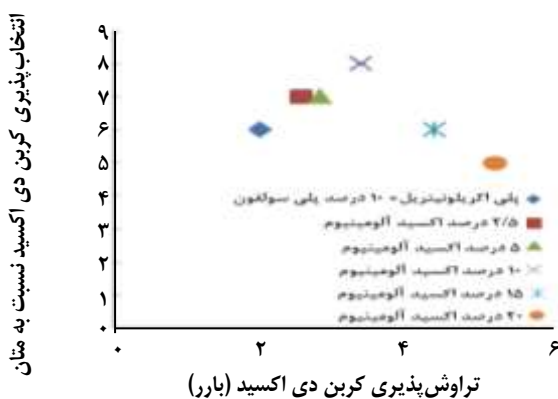
صفایی و همکاران همانند این روند را در برای غشا تیتانیوم اکسید / پلی استایرن دیدند. نتیجه‌های مطالعه آن‌ها نشان داد که با افزودن میزان نانو ذره‌ها از ۱ به ۳ درصدوزنی در فشار ثابت ۱ بار، میزان انتخاب‌پذیری  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  افزایش یافت. درصورتی‌که با افزایش میزان نانو ذره‌های اکسید تیتانیوم به ۴ تا ۱۰ درصد وزنی، انتخاب‌پذیری  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  کاهش یافت [۳۰]. سوهامی و همکاران تأثیر افزودن نانو ذره‌های پالادیوم را بر روی غشا پلی سولفون بررسی کردند و روند متغیری دیدند. با افزودن میزان پالادیوم از ۱ به ۲ درصد وزنی میزان تراوش‌پذیری کربن دی اکسید کاهش یافت و از ۲ به ۳ درصد وزنی، تراوش‌پذیری افزایش یافت. میزان تراوش‌پذیری هیدروژن و نیتروژن با افزودن میزان نانو ذره‌های ۱ به ۳ درصد وزنی افزایش یافت. بررسی انتخاب‌پذیری  $\text{H}_2/\text{N}_2$  نشان داد که با افزایش نانو ذره‌های پالادیوم از ۱ به ۲ درصد وزنی، انتخاب‌پذیری  $\text{H}_2/\text{N}_2$  افزایش یافت و با افزایش میزان نانو ذره‌ها به ۳ درصد وزنی در غشا، انتخاب‌پذیری کاهش یافت [۳۱]. با مطالعه غشا پلی وینیل کلرید/نانو ذره‌های سیلیکا دیده شد که تراوش‌پذیری  $\text{CO}_2$  و  $\text{O}_2$  با افزایش درصد نانو ذره‌ها، افزایش داشت. درصورتی‌که افزودن نانو ذره‌ها بر روی تراوش‌پذیری  $\text{N}_2$  و  $\text{CH}_4$  تأثیر زیادی نداشت. مطالعه انتخاب‌پذیری گازها نشان داد که،



شکل ۴ - مقایسه تراوش پذیری بر حسب درصد وزنی آلومینیوم اکسید برای غشاهای نانوکامپوزیت پلی اکریلونیتریل مخلوط با درصد پلی سولفون و این غشا با ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد آلومینیوم اکسید.



شکل ۵ - مقایسه‌ی بین تراوش پذیری اکسیژن و انتخاب پذیری اکسیژن نسبت به نیتروژن برای غشاهای نانوکامپوزیت پلی اکریلونیتریل مخلوط با درصد پلی سولفون و این غشا با ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد آلومینیوم اکسید.



شکل ۶ - مقایسه‌ی بین تراوش پذیری کربن دی اکسید و انتخاب پذیری کربن دی اکسید نسبت به متان برای غشاهای نانوکامپوزیت پلی اکریلونیتریل مخلوط با درصد پلی سولفون و این غشا با ۲/۵، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد آلومینیوم اکسید.

پوشیده شده با نانو ذره‌های سیلیکا نشان داد که این نانو ذره‌ها باعث بهبود ضریب حلالیت شده اند. بنابراین کاهش تراوش پذیری گازهای  $O_2$ ،  $N_2$  و  $CH_4$  در نتیجه کاهش نفوذ است و افزایش تراوش پذیری  $CO_2$  با افزودن سیلیکا نتیجه افزایش حلالیت گاز است [۳۵].

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، ویژگی‌های نفوذ گاز در غشای ماتریس مخلوط پلیمر - آلومینیوم اکسید مورد بررسی قرار گرفت. رابطه‌ی بین تراوش پذیری و انتخاب پذیری برای  $O_2/N_2$ ،  $O_2/CH_4$  و  $CO_2$  به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. نمودار تراوش پذیری برحسب انتخاب پذیری یکی از نمودارهای مهم در بررسی ویژگی جداسازی گاز با غشاهای پلیمری می‌باشد که نشان دهنده توانایی غشا برای غلبه بر حد بالای رابسون می‌باشد. غشاها با افزایش همزمان انتخاب پذیری و تراوش پذیری می‌توانند خود را به حد بالای رابسون نزدیک کنند [۳۶].

پلی‌آکریلونیتریل یک ماده غشایی است که دارای تراوش پذیری و انتخاب پذیری پایین می‌باشد، که نمونه‌ای از پلیمرهای شیشه‌ای برای جداسازی گاز می‌باشد. افزودن نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید به ساختار غشای پلی‌آکریلونیتریل موجب بهبود ویژگی‌های جداسازی این غشا می‌شود.

در درصدهای پایین، افزودن نانو ذره‌ها موجب افزایش همزمان تراوش پذیری و انتخاب پذیری شده است و این در حالی است که برای درصدهای بالاتر، با افزایش میزان آلومینیوم اکسید انتخاب پذیری کاهش یافته و تراوش پذیری افزایش می‌یابد. به طور ویژه در غشای مخلوط با ۱۰٪ وزنی آلومینیوم اکسید، تراوش پذیری نسبی اکسیژن به تدریج افزایش می‌یابد تا ۱۵۹٪ و انتخاب پذیری  $O_2/N_2$  به میزان ۵۵٪ افزایش می‌یابد. همچنین دیده می‌شود که تراوش پذیری گاز کربن دی‌اکسید به تدریج افزایش یافته تا ۱۴۶٪ و انتخاب پذیری  $CO_2/CH_4$  و  $CO_2/N_2$  به ترتیب ۷۲/۱۰٪ و ۴۸/۲۹٪ افزایش یافته است که نشان دهنده‌ی سازگاری و برهمکنش مناسب بین پلیمر و آلومینیوم اکسید می‌باشد. این در حالی است که در بارگذاری های بالاتر از ۱۰٪ یعنی ۱۵٪ و ۲۰٪ وزنی آلومینیوم اکسید، افزایش تراوش پذیری همزمان با کاهش انتخاب پذیری دیده شد، به طوری که در غشای محتوی ۲۰٪ وزنی آلومینیوم اکسید با وجود افزایش ۶۸/۵۳٪ تراوش پذیری اکسیژن، انتخاب پذیری  $O_2/N_2$  به میزان ۱۰/۷۸٪ نسبت به غشای ۱۰٪ وزنی آلومینیوم اکسید کاهش یافته است.

## نتیجه گیری

درصد نانو ذره‌ها به غشا تا ۱۰ درصد وزنی، افزایش تراوش پذیری و انتخاب پذیری به طور همزمان دیده شد. دلیل افزایش تراوش پذیری و انتخاب پذیری به طور همزمان در درصدهای پایین از نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید، سازگاری مناسب پلیمر و نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید می‌باشد. به عبارت دیگر این ترکیب باعث عدم تشکیل حفره‌های بزرگ شده است. افزایش فضا‌های سطحی انتخاب پذیر در سطح مشترک بین پلیمر و نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید، در کنار پخش شونده‌گی مناسب نانو ذره‌ها در ماتریس پلیمر دلیل دیگری برای افزایش همزمان تراوش پذیری و انتخاب پذیری می‌باشد.

در این مطالعه، تأثیر افزودن پلی سولفون به پلی آکریلونیتریل بر جداسازی گازها بررسی شد. افزودن پلی سولفون که پلیمری با تراوش پذیری و انتخاب پذیری به مراتب بالاتر از پلی آکریلونیتریل می‌باشد، باعث بهبود ویژگی‌های جداسازی گاز توسط غشای آلیازی پلی آکریلونیتریل - پلی سولفون شد. با افزودن پلی سولفون به پلی آکریلونیتریل تراوش پذیری تمامی گازها افزایش یافت. در بین غشاهای آلیازی بیشترین انتخاب پذیری برای  $O_2/N_2$ ،  $CO_2/N_2$  و  $CO_2/CH_4$  برای غشای آلیازی با ۱۰٪ پلی سولفون به دست آمد که دلیل آن را می‌توان برهم کنش مناسب تر این دو پلیمر در این ترکیب درصد بیان کرد. بنابراین نانو ذره‌های آلومینیوم اکسید به این ترکیب از دو پلیمر افزوده شد. با افزودن

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۲۲

## مراجع

- [1] صادقی، مرتضی؛ وفایی منش، علیرضا، "مقدمه‌ای بر غشا و فرآیندهای غشایی"، *انتشارات سپاهان*، (۱۳۸۸).
- [2] Takht Ravanchi M., Kaghazchi T., Kargari A., [Application of Membrane Separation Processes in Petrochemical Industry: A Review](#), *Desalination*, **235** (1): 199-244 (2009).
- [3] Pandey P., Chauhan R.S., [Membranes for Gas Separation](#), *Prog. Polym. Sci.*, **26**: 853-893 (2001).
- [4] Bastani D., Esmeaili N., Asadollah M., [Polymeric Mixed Matrix Membrane Containing Zeolites as a Filler for Gas Separation Application: A Review](#), *J. Ind.Eng. Chem.*, **19**: 375-393 (2013).
- [5] Koros W.J., [Gas Separation Membranes: Needs for Combined Material Science and Processing approaches](#), *Macromol. Sym.*, **188**: 13-22 (2002).
- [6] Cong H., Radosz M., Towler B.F., Shen Y., [Polymer-Inorganic Nanocomposite Membranes for Gas Separation](#), *Sep. Purif. Technol.*, **55**: 281-291 (2007).
- [7] Ozturk B., Demirciyeva F., [Comparison of Biogas Upgrading Performance of Different Mixed Matrix Membranes](#), *Chem. Eng. J.*, **222**: 201-217 (2013).
- [8] Rafiq S., Man Z., Maulud A., Muhammad N., Maitra S., [Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> Using polysulfone. Polyimide Silica Nanocomposite Membranes](#), *Sep. Purif. Technol.*, **90** (27): 162-172 (2012).
- [9] Dorosti F., Omidkhan M.R., Pedram M.Z., Moghadam F., [Fabrication and Characterization of Polysulfone/Polyimide-Zeolite Mixed Matrix Membrane for Gas Separation](#), *Chem. Eng. J.*, **171**: 1469-1476 (2011).

- [10] Ahn J., Chung W.J., Pinnau I., Guiver M.D., [Polysulfone/Silica Nanoparticle Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation](#), *J. Membr. Sci.*, **314**: 123-133 (2008).
- [11] Sadeghi M., Khanbabaee G., Dehaghani A.H.S., Sadeghi M., Aravand M.A., Akbarzade M., Khatti S., [Gas Permeation Properties of Ethylene Vinyl Acetate-Silica Nanocomposite Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **322**: 423-428 (2008).
- [12] Chieh F., Jung F., Hsieh Y., Wie S., Chao M., Chien C., Ying L., Shinjiang J., [Novel Poly Vinyl Alcohol Nano Composites Containing Carbon Nano-Tubes with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Pendants for Alkaline Fuel Cell Applications](#), *J. Membr. Sci.*, **444**: 41-49 (2013).
- [۱۳] سنایی پور، حمیدرضا؛ عبادی عموقین، آبتین؛ مقدسی، عبدالرضا؛ کارگر، علی؛ قنبری، داود؛ شیخی مهرآبادی، زهرا؛ قائمی، مجتبی، [مطالعه خواص جداسازی گاز در غشای آلیاژی پلیمر جدید ABS/PVAC](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۰: ۴۳ تا ۵۱ (۱۳۹۰).
- [۱۴] تکبیری، معصومه؛ محمدی، تورج؛ پاک، افشین، [جداسازی ترکیب‌های گوگردی از بنزین توسط فرایند تراوش تبخیری](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۱: ۷۱ تا ۸۰ (۱۳۹۱).
- [۱۵] محمدی، مریم؛ مقدسی، عبدالرضا؛ حسینی، سید محسن، "ساخت و ارزیابی غشاهای پلیمری حاوی نانو ذرات اکسید روی به منظور جداسازی دی اکسید کربن از نیتروژن"، پایان نامه دانشگاه اراک، ایران، (۱۳۹۰).
- [۱۶] شیروانی، همت؛ صادقی، مرتضی، "بررسی خواص جداسازی گاز توسط غشای آلیاژ پلیمری پلی یورتان/ پلی وینیل الکل و اثر نانو ذرات سیلیکا بر فرآیند جداسازی"، پایان نامه دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۹۰).
- [17] Madaeni S.S., Akbarzade Arbaban T., [Preparation and Characterization of Microfiltration Membrane Embedded with Silver Nano-Particles](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **29**: 105-111 (2010).
- [18] Kim J., Bruggen B.V., [The Use of Nano Particles in Polymeric and Ceramic Membrane Structures: Review of Manufacturing Procedures and Performance Improvement for Water Treatment](#), *Environ.Pollu.*, **158**: 2335-2349 (2010).
- [19] Momeni S.M., Pakizeh M., [Preparation, Characterization and Gas Permeation Study of PSf/MgO Nanocomposite Membrane](#), *Braz. J. Chem. Eng.*, **30**: 589-597 (2013).
- [۲۰] بنده علی، سمانه؛ مقدسی، عبدالرضا؛ کارگری، علی؛ سنایی پور، حمید رضا، [تاثیر نانو ذرات سیلیکا بر کارایی غشای پلیمری آلیاژی ABS/PVAc برای جداسازی هلیوم از متان](#)، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، ۶ (۲): ۱ تا ۱۰ (۱۳۹۳).
- [21] Zulhariun A.K., Ismail A.F., [The role of Layered Silicate Loadings and Their Dispersion States on the Gas Separation Performance of Mixed Matrix Membrane](#), *J. Membr. Sci.*, **468**: 20-30 (2014).
- [۲۲] فلاح نژاد، زینب؛ باکری، عبدالرضا؛ رحیم نژاد، مصطفی، [تصفیه پساب‌های نفتی با استفاده از غشای نانوساختار الیاف تو خالی پلی اتر سولفون](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۴: ۷۳ تا ۸۵ (۱۳۹۴).

- [23] Sun H., Wang T., Xu Y., Gao W., Li P., Niu Q.J., [Fabrication of Polyimide and Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membrane by in-Situ Polymerization for CO<sub>2</sub> Separation](#), *Sep. Purif. Technol.*, **177**: 327-336 (2017).
- [24] Ismail A.F., Lai P.Y., [Development of Defect-Free Asymmetric Polysulfone Membranes for Gas Separation Using Response Surface Methodology](#), *Sep. Sci. Technol.*, **40**: 191-207 (2004).
- [25] Semsarzadeh M.A., Ghalei B., [Characterization and Gas Permeability of Polyurethane and Polyvinyl Acetate Blend Membranes with Polyethylene Oxide-Polypropylene Oxide Block Copolymer](#), *J. Membr. Sci.*, **401-402**: 97-108 (2012).
- [26] Maxwell C., "Treatise on Electricity and Magnetism", Oxford University Press, London (1873).
- [27] Sheikh M., Asghari M., Afshari M., [Effect of Nano Zinc Oxide on Gas Permeation Through Mixed Matrix Poly \(Amide-6-b-Ethylene Oxide\) Based Membranes](#), *Int. J. Nano Dimens.*, **8(1)**: 31-39 (2017).
- [28] Dehghani Kiadehi A., Jahanshahi M., Rahimpour A., Ghoreishi A.A., [Fabrication and Evaluation of Functionalized Nano-titanium Dioxide \(F-Nano TiO<sub>2</sub>\)/ Polysulfone \(PSF\) Nanocomposite Membranes for Gas Separation](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **4**: 40-49 (2014).
- [29] Xue L., Borodin O., Smith D., [Modeling of Enhanced Penetrant Diffusion in Nanoparticle-Polymer Composite Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **286**: 293-300 (2006).
- [30] Safaei P., Marjani A., Salimi M., [Mixed Matrix Membranes Prepared from High Impact Polystyrene with Dispersed TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Gas Separation](#), *J. Nanost.*, **6(1)**: 74-79 (2016).
- [31] Suhaimi H.S.M., Khir M.N.I.M., Leo C.P., Ahmad A.L., [Preparation and characterization of Polysulfone Mixed Matrix Membrane Incorporated with Palladium Nanoparticles Dispersed in Polyvinylpyrrolidone for Hydrogen Separation](#), *J. Polym. Res.*, **21:428**: 1-8 (2014).
- [32] Mohaghehian M., Sadeghi M., Pourafshari Chenar M., Naghsh M., [Gas Separation Properties of Polyvinylchloride \(PVC\)-Silica Nanocomposite Membrane](#), *Korean J. Chem. Eng.*, **31(11)**: 2041-2050 (2014).
- [33] Sadeghi M., Talakesh M.M., Ghalei B., Shafiei M., [Preparation, Characterization and Gas Permeation Properties of a Polycaprolactone Based Polyurethane-Silica Nanocomposite Membrane](#), *J. Membr. Sci.*, **427**: 21-29 (2013).
- [34] Isfahani A.P., Sadeghi M., Saeedi Dehaghani A.H., Aravand M.A., [Enhancement of the Gas Separation Properties of Polyurethane Membrane by Epoxy Nanoparticles](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **44**: 67-72 (2016).
- [35] Semsarzadeh M.A., Ghalei B., [Preparation, Characterization and Gas Permeation Properties of Polyurethane-Silica/Polyvinyl Alcohol Mixed Matrix Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **432**: 115-125 (2013).
- [36] Robeson L.M., [Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **62**: 165-185 (1991).