

**key words**

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

## Effect of MIL-53 metal organic frameworks on performance of Pebax/PEG mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation

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

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

**Abstract**

**Research Subject:** natural gas sweetening is one of the conventional and vital processes in gas industry, in which the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S separation is considered. A traditional methods such as absorption is employed for natural gas sweetening. High operational cost and also high energy consuming caused that these methods replaced by novel ones. Gas separation using membrane processes is one of the new methods that can be used in gas industry.

**Research Approach:** In this study, the three phase mixed matrix membranes comprising Pebax®1657, PEG-200 and MIL-53(AL) nanoparticles were evaluated for CO<sub>2</sub> gas separation. The effect of various PEG-200 and MIL-53(AL) concentration within the Pebax polymeric matrix on the structure, gas permeability, and selectivity of the membranes was investigated. To study the cross-sectional morphology, crystallinity and thermal properties of the synthesized membranes, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) were utilized, respectively. Fourier transform infrared (FT-IR), was also carried out to identify the formation of the chemical bonds in the membrane.

**Main Results:** SEM images demonstrated a uniform cross-section and admissible dispersion of nanoparticles. The results of the thermal analyses indicated an increase in crystallinity and Tg in presence of MIL-53 particles. Permeation of pure gases (i.e., CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) through the prepared neat Pebax®1657, the blended Pebax/PEG-200 and the Pebax/PEG-200/MIL-53(AL) mixed matrix membrane was measured at the pressure of 10–2 bar and temperature of 30 °C. The results showed that at the pressure 10 bar, the CO<sub>2</sub> gas permeation from 133.36 Barrer in pure membrane increased to 311.7 Barrer (%134) in a membrane containing %10wt MIL-53.

\*To whom correspondence should be addressed:

Email: abedini@nit.ac.ir

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

غلامرضا علیزاده، رضا عابدینی<sup>\*</sup>، احمد رحیم پور، مینا خیرطلب

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

پژوهش های کاربردی  
مهندسی شیمی- پلیمر

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

### چکیده

شیرین سازی گاز طبیعی از جمله فرایندهای مرسوم و حیاتی در صنعت گاز است که در آن جداسازی  $CO_2$  و  $H_2S$  مد نظر قرار می گیرد. روش های متداولی نظیر جذب به منظور شیرین سازی گاز طبیعی مورد استفاده قرار می گیرند که به دلیل هزینه بالای عملیاتی و مصرف قابل توجه انرژی در حال جایگزین شدن با روش های نوین هستند. جداسازی گاز بوسیله فرایندهای غشایی از جمله روش های نوین در حوزه صنایع گاز است. در این مطالعه به بررسی غشاهای شبکه ترکیبی سه جزئی متشکل از Pebax<sup>®</sup>1657 و PEG200 و چارچوب های MIL-53(AI) در جداسازی گاز  $CO_2$  پرداخته شد و اثرات ناشی از درصد های وزنی متفاوت PEG200 و MIL-53(AI) در شبکه پلیمر Pebax بر ساختار، تراوایی گاز و انتخاب پذیری غشاها مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی ساختاری، میزان بلورینگی و خواص حرارتی غشاهای ساخته شده، به ترتیب از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) و آزمون گرماوزن سنجی (TGA) استفاده شد. همچنین آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) جهت بررسی پیوندهای ایجاد شده در ساختار غشاها مورد استفاده قرار گرفت. در تصاویر میکروسکوپی، پخش مناسب ذرات در شبکه پلیمر و سطح یکپارچه غشاها قابل رویت بوده که نشان از ساختاری مناسب و تا حد امکان عاری از عیوب می باشد. نتایج آزمون های حرارتی حاکی از افزایش بلورینگی و دمای گذر شیشه ای در ازای افزودن ذرات MIL-53 بوده است. تراوایی گاز های خالص دی اکسید کربن و متان در دمای  $30^\circ C$  و در محدوده فشاری ۲ تا ۱۰ bar در غشاهای Pebax خالص، Pebax/PEG و Pebax/PEG/MOF مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج گاز تراوایی نشان داد، در فشار ۱۰ bar، تراوایی گاز دی اکسید کربن از  $133/6$  Barrer در غشای خالص به  $311/7$  Barrer (به میزان ۱۳۴٪) در غشای حاوی ۱۰ درصد وزنی MIL-53 افزایش یافت.

### کلمات کلیدی

غشا شبکه ترکیبی  
Pebax<sup>®</sup>1657  
پلی اتیلن گلاکول  
چارچوب آلی-فلزی  
جداسازی گاز

\*مسئول مکاتبات:

Email: abedini@nit.ac.ir

## مقدمه

اهمیت جداسازی دی‌اکسید کربن از جریان‌های گازی بسیاری از پژوهشگران را بر این داشته تا تحقیقاتی در این زمینه و طراحی فرآیندهایی در جهت سهولت و بهینه‌سازی این امر انجام دهند. برخلاف روش‌های مرسوم به منظور جداسازی CO<sub>2</sub> نظیر جذب توسط حلال، سرد کردن و استفاده از جاذب‌های جامد، جداسازی به کمک غشاها به دلیل مصرف انرژی کمتر، انعطاف پذیری فرآیند و پیچیدگی فرایندی کمتر از توجه چشمگیری برخوردار شده است [۱]. تاکنون غشاهای متعددی برای جداسازی دی‌اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفته است که در میان آن‌ها اغلب غشاهای پلیمری نتایج مطلوب‌تری را بدست داده اند [۲]. با این وجود غشاهای پلیمری در مواجهه با نیازهای کنونی در جداسازی گازها دارای ضعف‌هایی هستند که یکی از آن‌ها کاهش انتخاب‌پذیری (selectivity) در ازای افزایش تراوایی (permeability) (و بالعکس) می‌باشد. جهت رفع این مشکل نسل جدیدی از غشاها، به نام غشاهای شبکه ترکیبی (Mixed Matrix Membrane) معرفی شد. در ساخت این نوع غشا معمولاً از مواد پلیمری به‌عنوان شبکه غشا استفاده می‌شود و مواد دیگری مانند نانو ذرات معدنی و مایعات یونی برای اصلاح ساختار پلیمر در جهت افزایش تراوایی و انتخاب‌پذیری غشا به آن اضافه می‌گردد. بدین ترتیب می‌توان خواص ویژه‌ی جداسازی مواد غیر آلی را با خواص مکانیکی و بهصرفه‌بودن اقتصادی مواد پلیمری ادغام کرد [۳]. زئولیت‌ها (zeolites)، کربن‌های غربال مولکولی و چارچوب‌های آلی-فلزی (Metal-organic framework) از پرکاربردترین مواد مورد استفاده در ساخت غشاهای شبکه ترکیبی هستند [۴]. در بسیاری از موارد به دلیل ضعیف بودن پیوند پلیمر- پرکن، مشکلاتی نظیر تجمع ذرات پرکن در غشا به همراه ایجاد حفره‌های غیر گزینشی (Non-Selective voids) در فصل مشترک پلیمر/ذره ایجاد می‌گردد که موجب افت عملکرد غشا بویژه در گزینش پذیری می‌شود. در این میان، چارچوب‌های آلی فلزی به دلیل برهمکنش‌های مناسب با پلیمر، انعطاف‌پذیری ابعاد حفره‌ها و سطح ویژه بالا مورد توجه محققان قرار گرفته است [۵]. اثر MOF‌های مختلف بر کارایی غشاهای شبکه ترکیبی از سوی محققین ارزیابی شده است. درستی و همکاران [۶] به بررسی غشا شبکه ترکیبی متشکل از پلیمر ماتریمید (Matrimid) و نانوذرات MIL-53 (از ترکیب درصد وزنی ۰ تا ۲۰ درصد) پرداختند. آن‌ها از این غشا برای جداسازی دی‌اکسید کربن از متان استفاده کردند. نتایج آزمایش‌های گاز تراوایی در دمای ۳۵ درجه و فشار ۳ بار حاکی از آن بود که بهترین عملکرد در درصد وزنی ۱۵٪

از ذرات نسبت حاصل شد به طوری که انتخاب‌پذیری برای این دو گاز از ۲۸/۱۸ به ۵۱/۷۹ افزایش می‌یابد. عابدینی و همکاران [۷] با ساخت غشای شبکه ترکیبی متشکل از پلی متیل پنتن (PMP) به عنوان پلیمری تراوا با حجم آزاد بالا و ذرات MIL-53-NH<sub>2</sub> به بررسی خواص گاز تراوایی آن در جداسازی دی‌اکسید کربن و متان پرداختند. تصاویر میکروسکوپی نشان داد این ذرات به خوبی در سطح این پلیمر پخش شده اند و آثاری از تجمع ذرات و یا ایجاد حفره‌های بزرگ در سطح غشا مشاهده نشد. همچنین نفوذ دی‌اکسید کربن با افزودن نانوذرات در غشا افزایش یافت به طوری که با افزایش درصد وزنی این ذرات از ۰ تا ۳۰ درصد، تراوایی گاز دی‌اکسید کربن از ۹۸ به ۲۲۶ Barrer افزایش پیدا کرد. همچنین انتخاب‌پذیری برای این غشا از ۸/۷ به ۲۲/۳۶ افزایش یافت.

مظفری و همکاران [۸] با ساخت غشا شبکه ترکیبی‌ای متشکل از پلیمر Pebax®1657 و ذرات UiO-66 به عنوان لایه نازک انتخاب‌گر روی لایه ساپورت تراوا PMP به مطالعه و بررسی خواص گاز تراوایی این غشا پرداختند. آزمون تراوایی در فشارهای ۲ تا ۷ bar، برای غشاهای حاوی ذرات پرکن UiO-66 و ذرات UiO-66-NH<sub>2</sub>، انجام گرفت. نتایج نشان داد که افزایش فشار تا ۷ bar بیشترین تراوایی و انتخاب‌پذیری را برای غشا با درصد وزنی ۱/۵ از UiO-66-NH<sub>2</sub> به همراه دارد.

Perez و همکاران [۹] عملکرد غشای شبکه ترکیبی Matrimid/MOF-5 را در تراوایی CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> ارزیابی نمودند. تراوایی CO<sub>2</sub> از ۹ Barrer به ۲۰/۲ Barrer افزایش یافت. در حالی که این بهبود تراوایی در CH<sub>4</sub> ضعیف تر بوده و از ۰/۲۲ Barrer به ۰/۴۵ Barrer رسید. نتایج نشان داد، با افزایش درصد وزنی MOF-5، گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> کاهش یافته است. تجمع ذرات در غلظت‌های بیشتر در مواردی منجر به ایجاد حفره‌ها در فصل مشترک پلیمر و ذره شده که دلیلی بر کاهش گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> است.

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

گرافن موجب افزایش انتخاب پذیری این گاز نسبت به سایر گازها می شود.

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

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

### تجربی

#### مواد

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

#### تهیه غشا

برای ساخت غشای Pebax خالص با ۳ درصد وزنی، ابتدا محلول با نسبت ۳۰٪ آب و ۷۰٪ اتانول تهیه شد. سپس نیمی از مقادیر مشخص گرانول Pebax، که از قبل اندازه گیری شد به محلول از پیش ساخته شده (آب و اتانول) اضافه گشت؛ محلول حاصل به مدت ۱ ساعت بر روی همزن مغناطیسی و درون حمام روغن با دمای ۷۸ °C قرار گرفت. در گام بعدی مقدار باقی مانده پلیمر به محلول اضافه شد و با هم زدن آن به مدت ۶ ساعت و حل شدن پلیمرها محلولی رقیق، نیمه شفاف و یک دست حاصل شد. محلول به دست آمده به مدت ۲۰ دقیقه در دمای محیط برای آزادسازی گازها و حباب های به وجود آمده قرار گرفت و سپس داخل پتری دیش پلاستیکی ریخته شد. غشای حاصل به مدت ۲۴ ساعت درون آن در دمای ۴۰ °C خشک شد. برای ساخت غشاهای شبکه ترکیبی دو جزئی Pebax/PEG ابتدا محلول Pebax خالص آماده شد و سپس

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

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

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

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

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

جدول ۱- ترکیب درصد ذرات افزودنی و نام گذاری غشاهای سنتز شده  
Table 1. The composition of additive particles and the names of synthesized membranes

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

۱۰ °C بر دقیقه بود. پایداری حرارتی غشاهای ساخته شده به کمک آزمون TGA و با استفاده از دستگاه Linseis مدل L81A1750 مورد ارزیابی قرار گرفت. محیط گازی مورد استفاده در این آزمون نیتروژن و نرخ تغییرات دما ۱۰ °C بر دقیقه و محدوده دمایی از محیط تا ۸۰۰ °C در نظر گرفته شد. برای بررسی پیوندها و گروه های عاملی در ساختار شیمیایی غشاهای از طیف سنج FTIR مدل TENSOR27 در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  و در حالت عبور استفاده شد.

#### آزمون گاز تراوایی

تراوایی گازها با سامانه حجم ثابت اندازه گیری شد. در این سامانه گاز موردنظر از سمت خوراک به سلول تراوایی وارد می شود و پس از نفوذ در غشا و عبور از سلول تراوایی، وارد محفظه ای با حجم ثابت می گردند. به مرور زمان فشار داخل محفظه افزایش می یابد و این افزایش فشار توسط حسگرهای دقیق فشار ثبت شده و میزان تغییرات فشار بر حسب زمان محاسبه می گردد.

به کمک تغییرات فشار بر حسب زمان می توان تراوایی گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  را به کمک معادله (۱) محاسبه کرد:

$$P(\text{Barrer}) = \frac{213/15 \times 10^{10} LV}{760 \times 76(AT \frac{P_0}{14.7})} \frac{dP}{dt} \quad (1)$$

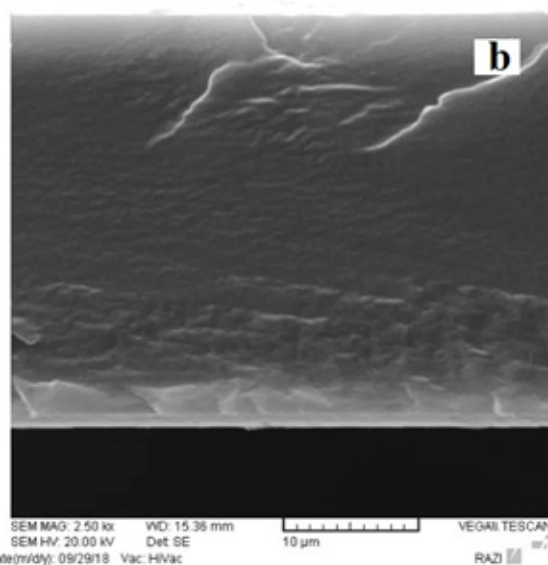
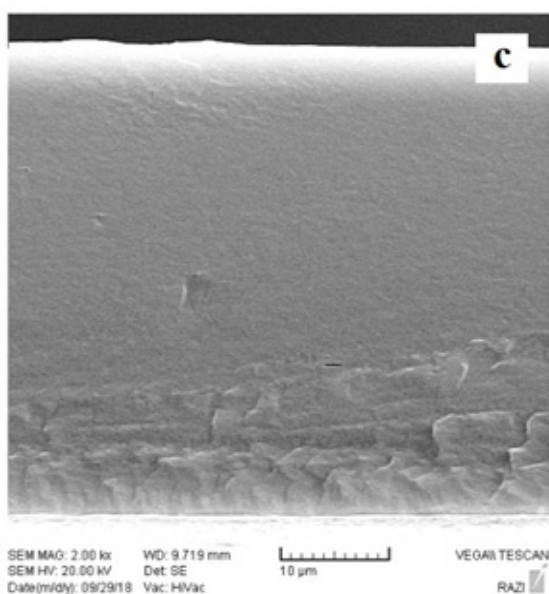
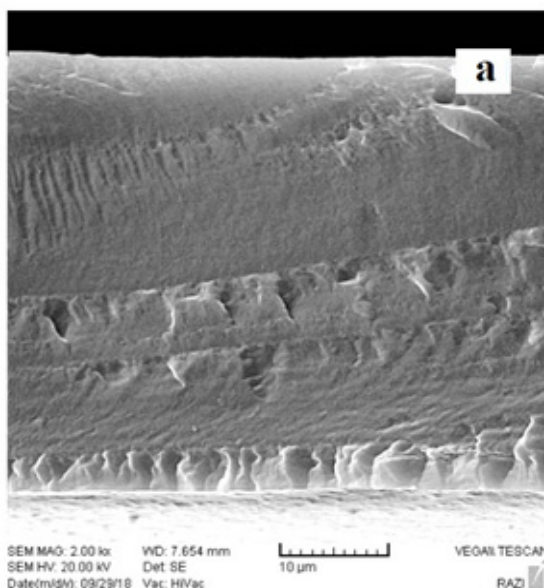
در این معادله P تراوایی گاز (Barrer)، V حجم محفظه  $(\text{cm}^3)$ ، L ضخامت غشا (cm)، A مساحت سطح غشا  $(\text{cm}^2)$ ، T دمای آزمون (K)،  $P_0$  فشار خوراک گازی به سامانه (psia) و  $dp/dt$  شیب تغییرات فشار گاز تراوا بر حسب زمان است.

PEG به آن اضافه گشت و به مدت ۱۲ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از آن، محلول شفاف و همگن حاصل برای خروج گازها و حبابها در دمای محیط و در حالت سکون قرار گرفت و سپس داخل پتری دیش ریخته و در دمای ۴۰ °C درون آون به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

برای ساخت غشاهای شبکه ترکیبی سه جزیی Pebax/ PEG/MOF با درصد وزنی های متفاوت از ذرات افزودنی، مقدار مشخصی از ذرات MIL-53 به محلول آب و اتانول اضافه شد و به مدت ۶ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت؛ سپس پلیمر Pebax در دو مرحله به آن اضافه شد و محلول به مدت ۸ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در گام بعدی مقدار مشخص PEG به محلول اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و پس از آن محلول حاصل به پتری دیش انتقال یافت و جهت خشک شدن در داخل آون قرار گرفت. جدول شماره ۱ ترکیب درصد PEG و MOF را در هر یک از غشاهای مورد نظر را نشان می دهد.

#### شناسایی غشاهای

برای عکس برداری از سطح مقطع غشاهای ساخته شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده گردید. غشاهای مورد بررسی ابتدا در نیتروژن مایع شکسته شدند تا سطح مقطع مناسب و بدون عیب جهت بدست آید. میکروسکوپ های الکترونی مورد استفاده در این آزمون، میکروسکوپ Vega-LMU و XMU-Mira3 ساخت شرکت Tescan بودند. به منظور تعیین دمای گذر شیشه ای در غشاهای، دمای ذوب و درصد بلورینگی از آزمون DSC و دستگاه Hitachi مدل ۷۰۰۰ استفاده شد. نرخ تغییرات دما در این آزمون برابر با



شکل ۱- تاثیر افزودن PEG به شبکه پلیمر Pebax (a) غشا خالص Pebax<sup>®</sup>1657 ، (b) غشا حاوی ۵٪ وزنی PEG (c) غشا حاوی ۱۰٪ وزنی PEG

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

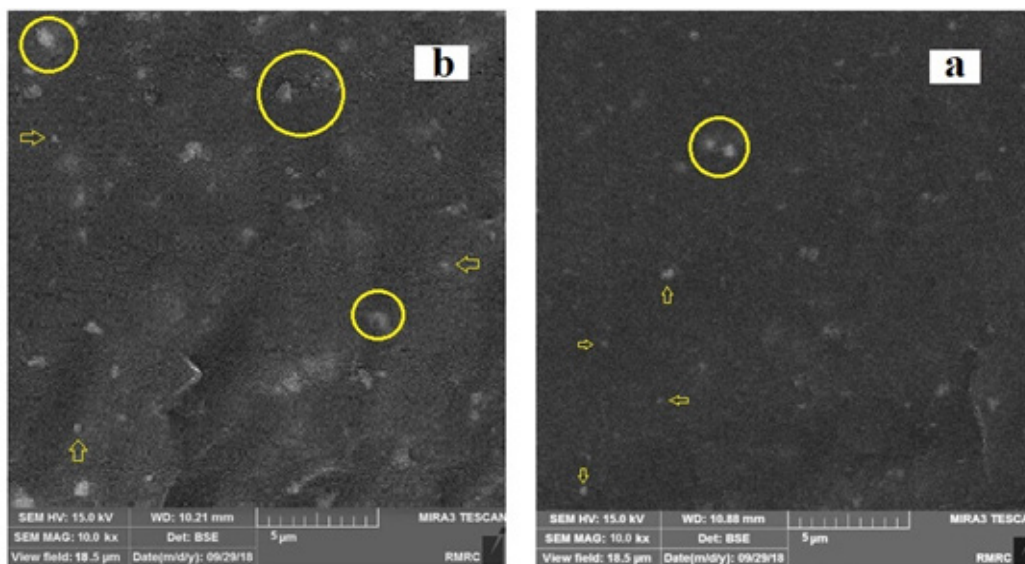
یکپارچه و یکنواخت ایجاد می شود. همچنین وجود سطح مقطعی یکنواخت حاکی از امتزاج مناسب Pebax و PEG در یکدیگر می باشد. این یکپارچگی سطح را می توان حاصل خاصیت نرم کنندگی PEG و کاهش خصوصیت شیشه ای غشای حاصله دانست. در شکل های ۱-الف و ب میزان پخش پرکن ها در غشا PPM6 و PPM10 در بزرگنمایی بالاتر مشهود است. تصاویر نشان دهنده پخش نسبتاً یکنواخت ذرات MOF در ماتریس پلیمری غشا هستند. همچنین مشاهده می شود که در ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات، این تجمعات بیشتر شدند و ابعاد بزرگتری به خود

## نتایج و بحث ریخت شناسی

برای بررسی ساختار غشاها، کیفیت پخش نانوذرات و تاثیر PEG بر ساختار شبکه پلیمر Pebax آنالیز- FE SEM مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱ برش عرضی برخی از غشاهای ساخته شده را نشان می دهد. این تصاویر شامل برش های عرضی غشاهای P0، PP5 و PP10 با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر می باشد. با مقایسه شکل های ۱-الف، ب و ج می توان دریافت با اضافه شدن PEG به شبکه پلیمر Pebax، میزان شکستگی و زبری آن کاهش می یابد و با افزایش درصد وزنی آن، سطحی

نتایج حاصل از آزمون DSC در جدول ۲ گزارش شده است. با توجه به ساختار دو بخشی پلیمر Pebax، دو دمای ذوب  $208/6^{\circ}\text{C}$  و  $14/5^{\circ}\text{C}$  مشاهده می شود که به ترتیب مربوط به بخش های نایلون-۶ و پلی اتیلن اکسید می باشد. نیروهای پیوندی ثانویه، مانند پیوند هیدروژنی، عامل

گرفتند. ابعاد این تجمعات در غشا PPM10 به طور تقریبی در محدوده بین ۱۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر می باشد و وجود آن ها درون شبکه پلیمر می تواند بازدهی غشا را کاهش دهد. با توجه به زمان بندی مناسب و کافی برای هم زدن و خشک کردن غشاها بر اساس مطالعات پیشین، می توان گفت علت اصلی این تجمعات نیروی



شکل ۲- ساختار غشاها و کیفیت پخش ذرات افزودنی در (a) غشا حاوی ۶ درصد وزنی نانوذرات، (b) غشا حاوی ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات  
Figure 2. The structure of membranes and the dispersion quality of additive particles (a) the membrane contains %6wt of nanoparticles (b) the membrane contains %10wt nanoparticles

اتصالات بین مولکولی در پلیمرها هستند و عموماً در فواصل کوتاه تاثیرگذارند. بر این اساس برای افزایش این نیروها و تجمع به شکل جامدهای بلورین، مولکول ها باید تا جای ممکن به یکدیگر نزدیک شوند. بنابراین درجه بلورینگی در پلیمرها وابسته به اندازه نیروهای بین مولکولی است. با افزایش میزان PEG در غشاها، دمای ذوب برای هر دو فاز کاهش می یابد. برای تفسیر این موضوع می توان گفت PEG، که پلیمری سبک (با وزن مولکولی کم) و با طول زنجیره کوتاه است، با قرار گرفتن در میان زنجیره های پلیمر Pebax، سبب افزایش حجم آزاد پلیمر، تخریب ساختار بلوری و افزایش فاز آمورف می گردد. با افزایش میزان PEG در میان زنجیره ها، مولکول های Pebax که قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی هستند، این قابلیت را از دست می دهند. با کاهش پیوندهای هیدروژنی از میزان بلورینگی کاسته می شود که می تواند منجر به افزایش تراوایی غشا نیز گردد [۲۲، ۲۳]. برای انواع مختلف Pebax مقادیر  $T_g$  در محدوده دمایی  $53^{\circ}\text{C}$  تا  $77^{\circ}\text{C}$  گزارش شده است. این امر به ترکیب درصد بخش پلی اتیلن اکسید در شبکه غشا

جاذبه بین ذرات پراکن می باشد.

### آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی

$T_g$  تابعی از تحرک زنجیره های پلیمر و  $T_m$  تابع برهم کنش های بین مولکولی است. حضور پلی اتیلن گلایکول به عنوان نرم کننده شبکه پلیمر، با تغییر در حجم آزاد پلیمر و انرژی آزاد بلورها بر  $T_m$  و  $T_g$  تاثیر می گذارد. دمای  $T_m$  وابسته به درجه بلورینگی پلیمر و توزیع اندازه بلورها است. درصد بلورینگی بخش های سخت و نرم پلیمر با استفاده از رابطه ۲ محاسبه می شود:

$$X_{Crystallinity} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 10 \quad (2)$$

در این رابطه  $\Delta H_m$  مقدار گرمای مورد نیاز برای ذوب بلورها می باشد و  $\Delta H_m^0$  گرمای ذوب پلیمر در حالت ۱۰۰٪ بلورینگی است که بر اساس مطالعات پیشین برای پلی اتیلن اکسید و نایلون-۶ به ترتیب برابر با  $166/4 \text{ gr}$  و  $230 \text{ J/gr}$  می باشد. درصد بلورینگی کل، از رابطه ۳ قابل محاسبه است [۲۰، ۲۱].

$$X_{total,crystallinity} = 0.6 \times X_{PEO,crystallinity} + 0.4 \times X_{PA,crystallinity} \quad (3)$$

می‌رفت، تغییرات شدیدی در دمای تخریب غشاها حاصل نشده است. با توجه شکل ۳ تا دمای تقریبی  $100^{\circ}\text{C}$  کاهش جرم ناچیزی برای تمامی غشاها قابل مشاهده است. این کاهش جرم مربوط به تبخیر بخشی از حلال‌های موجود در غشا و رطوبت جذب شده توسط پلیمر می‌باشد. پس از آن، منحنی برای تمامی غشاها تا محدوده دمایی  $270^{\circ}\text{C}$  با شیب نسبتاً یکنواختی پیشروی می‌کند. این تغییرات وزنی اندک در این محدوده، می‌تواند ناشی از تبخیر حلال‌های محبوس در خلل و فرج غشا باشد. با توجه به شکل ۳ برای غشا Pebax خالص، تخریب حرارتی در  $305^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد. با اضافه شدن PEG به شبکه غشا، فروپاشی در دمای پایین‌تری اتفاق می‌افتد؛ به طوری که برای غشاهای PP5 و PP10 دمای فروپاشی به ترتیب  $302^{\circ}\text{C}$  و  $296^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. بدین ترتیب می‌توان گفت که با افزایش میزان PEG، مقاومت حرارتی غشا کاهش می‌یابد. این کاهش مقاومت را می‌توان به اثر نرم‌کنندگی و سست

وابسته است. در این مطالعه دمای  $T_g$  برای غشای Pebax خالص برابر با  $53/8^{\circ}\text{C}$  - به دست آمد که با سایر مطالعات مطابقت دارد. مطابق با جدول ۲ با افزایش میزان پلی اتیلن گلیکول، دمای انتقال شیشه‌ای کاهش می‌یابد؛ بدین معنا که حضور PEG سبب افزایش تحرک زنجیره‌ها، انعطاف پذیری و در نتیجه کشسان تر شدن پلیمر می‌گردد. همچنین وجود تنها یک دمای انتقال شیشه‌ای بیانگر اختلاط مناسب دو پلیمر و همگن بودن غشا می‌باشد. با افزایش ذرات MIL-53 در شبکه غشا، دمای انتقال شیشه‌ای و درصد بلورینگی غشا بیشتر می‌شود. به طوری در  $10\%$  وزنی از این ذرات (غشا PPM10)، دمای انتقال شیشه‌ای  $4/38^{\circ}\text{C}$  افزایش پیدا می‌کند. این افزایش  $T_g$  در غشاهای شبکه ترکیبی را می‌توان حاصل برهم کنش مناسب میان زنجیره‌های پلیمر و ذرات MIL-53 دانست [۲۴].

جدول ۲- خواص حرارتی و درصد بلورینگی غشاهای ساخته شده

Table 2 Thermal properties and crystallinity degree of synthesized membranes

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

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

برای غشاهای حاوی نانوذرات روند تغییرات دمای فروپاشی برخلاف PEG، افزایشی است. با اضافه شدن  $2\%$  وزنی از ذرات MIL-53، دمای فروپاشی شبکه از  $296^{\circ}\text{C}$  به  $299^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد و برای درصدهای وزنی  $6\%$  و  $10\%$  به ترتیب برابر با  $303^{\circ}\text{C}$  و  $307^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. دلیل این امر برهم کنش مناسب میان پلیمر و نانوذرات و همچنین پایداری گرمایی، نانوذرات MIL-53 می‌باشند.

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

### آزمون گرما وزن سنجی

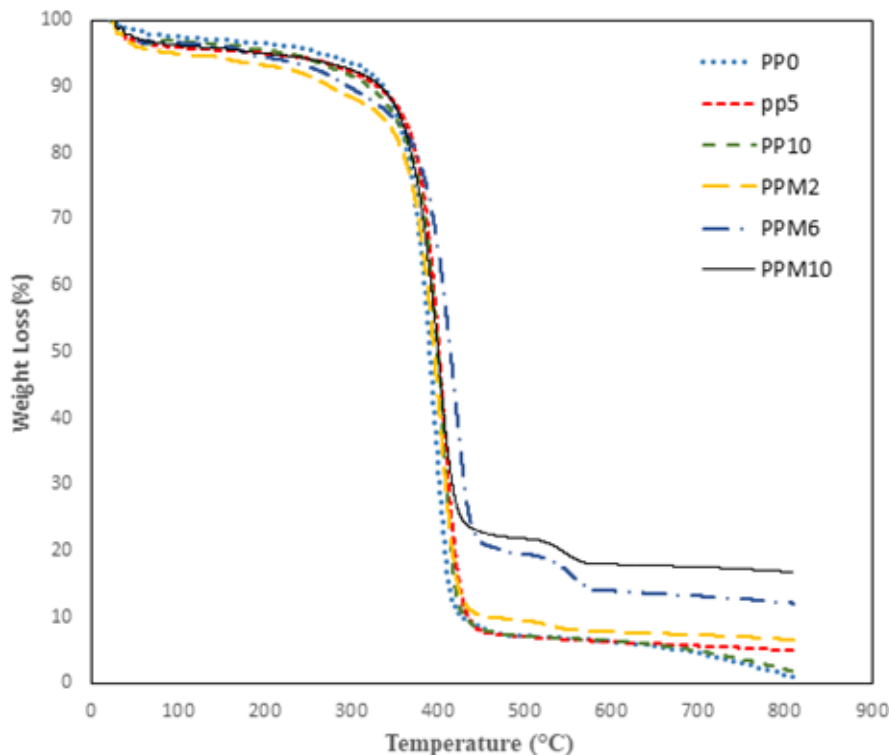
برای بررسی رفتار حرارتی غشاهای ساخته شده و تغییرات پایداری حرارتی آن‌ها در ترکیب درصدی متفاوت از ذرات افزودنی، از آزمون گرما وزن سنجی استفاده شده است. نتایج این آزمون به صورت یک نمودار در شکل ۳ قابل مشاهده است. این نمودار شامل سه بخش تبخیر رطوبت و حلال (در محدوده دمایی صفر تا  $100^{\circ}\text{C}$  و شیب ملایم از  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $280^{\circ}\text{C}$ )، فروپاشی زنجیره‌های پلیمری (در محدوده  $300^{\circ}\text{C}$ ) و در آخر فروپاشی بخش آلی (ترفتالیک اسید) چارچوب‌های آلی-فلزی می‌باشد.

با توجه به حضور درصدی پایین از ذرات افزودنی نسبت به پلیمر پایه (Pebax)، همان‌طور که انتظار



معرف پیوند  $C=O$  می باشد که هر دو در بخش آمیدی (نایلون-۶) Pebax قرار می گیرند. در نواحی  $2850$  تا  $3050$   $cm^{-1}$  پیکهای مربوط پیوند  $C-H$  مشاهده می شود که در عدد موجهای پایین تر پیوندهای متقارن و در عدد موجهای بزرگ تر پیوندهای نامتقارن از  $C-H$  را نشان می دهد. در مقایسه دو غشا PPO و PP10 مشاهده می شود که با افزایش میزان پلی اتیلن گلیکول در شبکه، وسعت این پیک افزایش می یابد که خود تاییدی بر افزایش گروههای پلی اتیلن اکسید

$520$  °C تا  $540$  °C، یک شکستگی یا کاهش شیب دیگر مشاهده می گردد. در این مرحله بخش آلی ذرات MIL-53 دچار فروپاشی می شود و پس از این فروپاشی کاهش وزن قابل ملاحظه ای در منحنی رخ می دهد. همان طور که مشاهده می شود این پدیده فقط در غشاهای حاوی ذرات MOF قابل مشاهده است. در ادامه با افزایش دما تا  $800$  °C، تغییرات چشم گیری در وزن نمونه ها مشاهده نمی شود و در غشاهای بدون نانوذرات کاهش جرم تا کمتر از  $10\%$  وزنی پیشروی



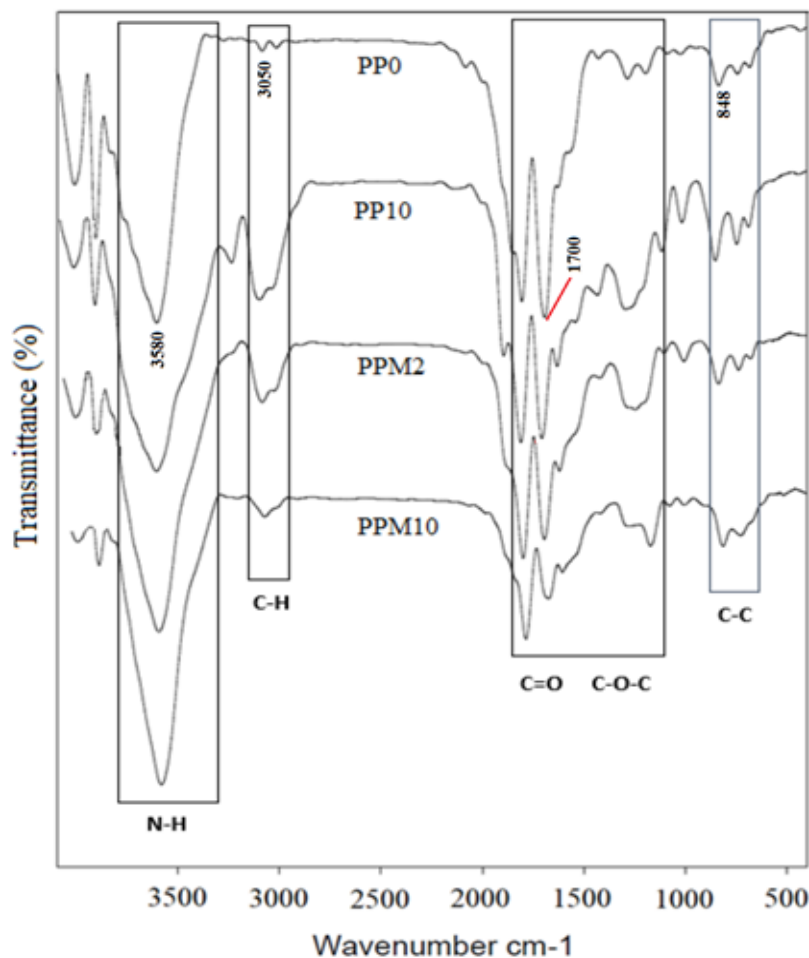
شکل ۳- منحنی گرموزن سنجی برای غشاهای خالص، Pebax/PEG و Pebax/PEG/MOF  
Figure 3. Thermogravimetry curve for pure membranes, Pebax/PEG and Pebax/PEG/MOF

می باشد. با توجه به ناحیه  $1300$  تا  $1700$   $cm^{-1}$  با افزایش میزان پلی اتیلن گلیکول در شبکه، پیکهای مربوط به پیوند  $C=O$  تا حدودی کوچک تر و پیکهای مربوط به پیوند  $C-O-C$  کاملاً وسیع تر شده اند. این امر نیز نشان دهنده افزایش واحدهای پلی اتیلن اکسید در شبکه می باشد [۱۷]. کاهش طول پیکها در محدوده  $3500$   $cm^{-1}$  با افزایش درصد پلی اتیلن گلیکول بیانگر کاهش پیوندهای هیدروژنی و در نتیجه ایجاد خاصیت نرم کنندگی این ماده است. در محدوده عدد موج  $3750$   $cm^{-1}$  پیکهای باریک و بلندی مشاهده می شوند که مربوط به پیوند هیدروژنی  $O-H$  در بخش آمیدی پلیمر Pebax می باشد. با توجه به شکل ۴ با افزایش درصد پلی اتیلن گلیکول طول این پیکها کاهش پیدا کرده است. این امر در اثر افزایش فواصل مولکولی با حضور پلی اتیلن

می کند. اما در غشاهای حاوی نانوذرات به دلیل مقاومت بالای حرارتی، بخش عمده این ذرات تا  $800$  °C دچار کاهش وزن نمی شوند. بنابراین بخش پایانی نمودارها نماینده ترکیب درصد نانوذرات موجود در غشاهای شبکه ترکیبی می باشد.

### طیف سنجی مادون قرمز

آزمون طیف سنجی مادون قرمز برای بررسی غشاهای ساخته شده انجام و نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است. با توجه به شکل ۴ پیکهایی در ناحیه  $1$ - $cm$  و  $848$  و  $1102$   $cm^{-1}$  مشاهده می شود که مربوط به گروه عاملی اتری می باشد. این گروه در بخش پلی اتیلن اکسید از پلیمر Pebax موجود می باشد. پیکهایی در محدوده  $3200$  تا  $3580$   $cm^{-1}$  معرف گروه  $N-H$  و پیکهایی در محدوده  $1640$  تا  $1700$   $cm^{-1}$



شکل ۴- نمودار طیف سنجی FTIR ب غشاهای ساخته شده

Figure 4. The FTIR spectrophotometric for synthesized membranes

آزمون تراوایی غشاهای ساخته شده با استفاده از سامانه حجم ثابت، در دمای ۳۰ °C و در فشار ۲ bar انجام شد و به دنبال آن انتخاب پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> محاسبه شد. طبق مدل انحلال-نفوذ، مقدار تراوایی هر گاز متأثر از نفوذ و انحلال پذیری آن در غشا است مشخصات گازهای مورد آزمایش در جدول ۳ آورده شده است. با استفاده از خصوصیات هر یک از گازها، می توان تغییر در مقادیر

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

با توجه به شکل، تغییرات چشم گیری در نمودار کلی طیف سنجی غشاهای حاوی پرکن و خالص ایجاد نشده است. طیف غشاهای شبکه ترکیبی و غشا خالص تا

جدول ۳- خواص گازهای دی اکسید کربن و متان [۲۴]

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

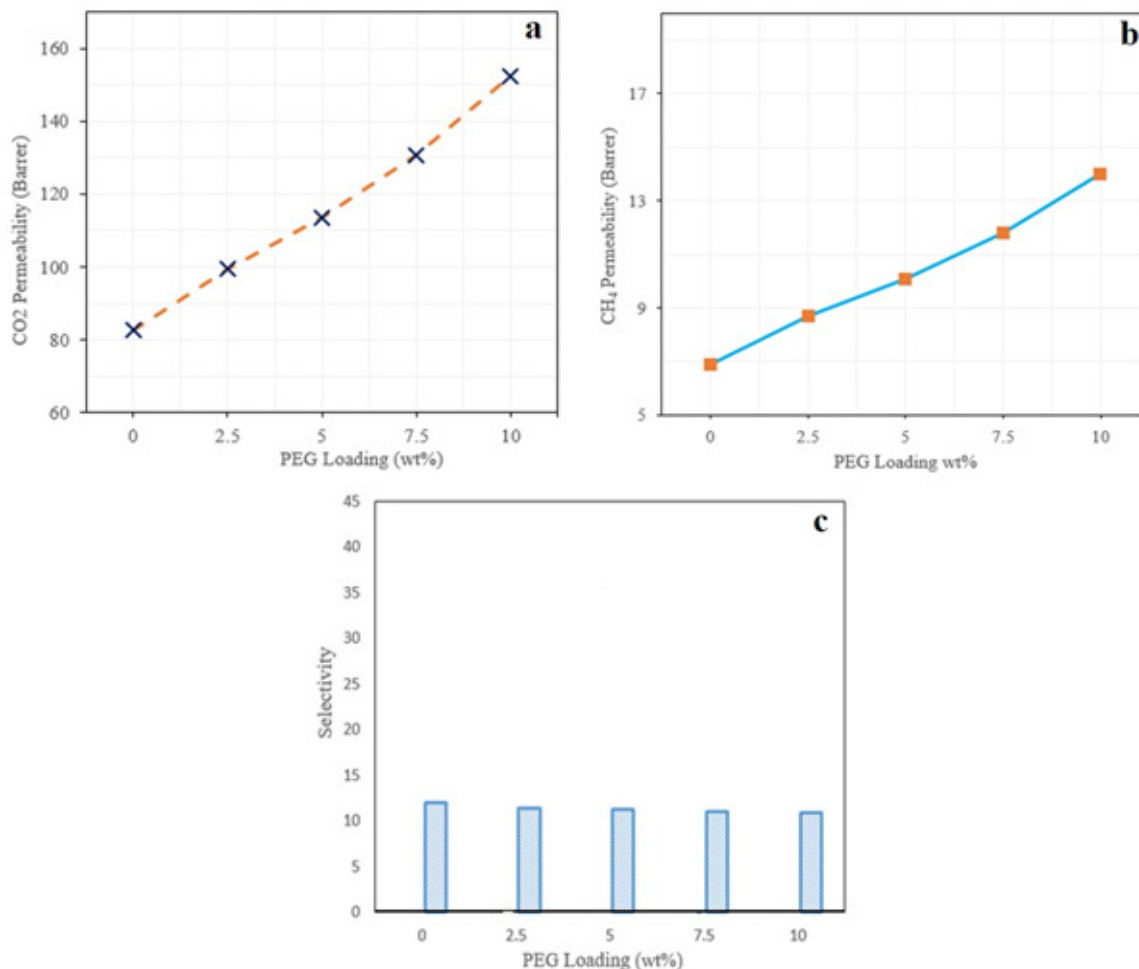
Gas	Quadrupole torque (*1035C.M)	Critical Temperature (°C)	Kinetic diameter (Å)	Molecular weight (g/mol)
CO <sub>2</sub>	-1.4	31	3.3	44.01
CH <sub>4</sub>	0	-82.1	3.8	28.01

تراوایی و گزینش پذیری را در ازای افزودن ذرات 53-MIL مورد بحث و بررسی قرار داد.

**اثرافزودن پلی اتیلن گلایکول بر عملکرد غشا**  
با اضافه شدن PEG به شبکه پلیمری غشا، تراوایی گازها افزایش یافت و در مقابل مقادیر انتخاب پذیری

حدود زیادی با یکدیگر تطابق دارند و به بیان دیگر می توان گفت که در غشاهای شبکه ترکیبی، پرکن ها با شبکه غشا، عمدتاً برهم کنش فیزیکی دارند و پیوند شیمیایی جدیدی در طیفها دیده نمی شود.

**بررسی عملکرد گاز تراوایی غشاهای شبکه ترکیبی**



شکل ۵- تراوایی و انتخاب پذیری گازها (a) تراوایی دی اکسید کربن، (b) تراوایی متان، (c) انتخاب پذیری جفت گاز  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  در ازای افزایش درصد وزنی پلی اتیلن گلاکول در فشار ۲ بار

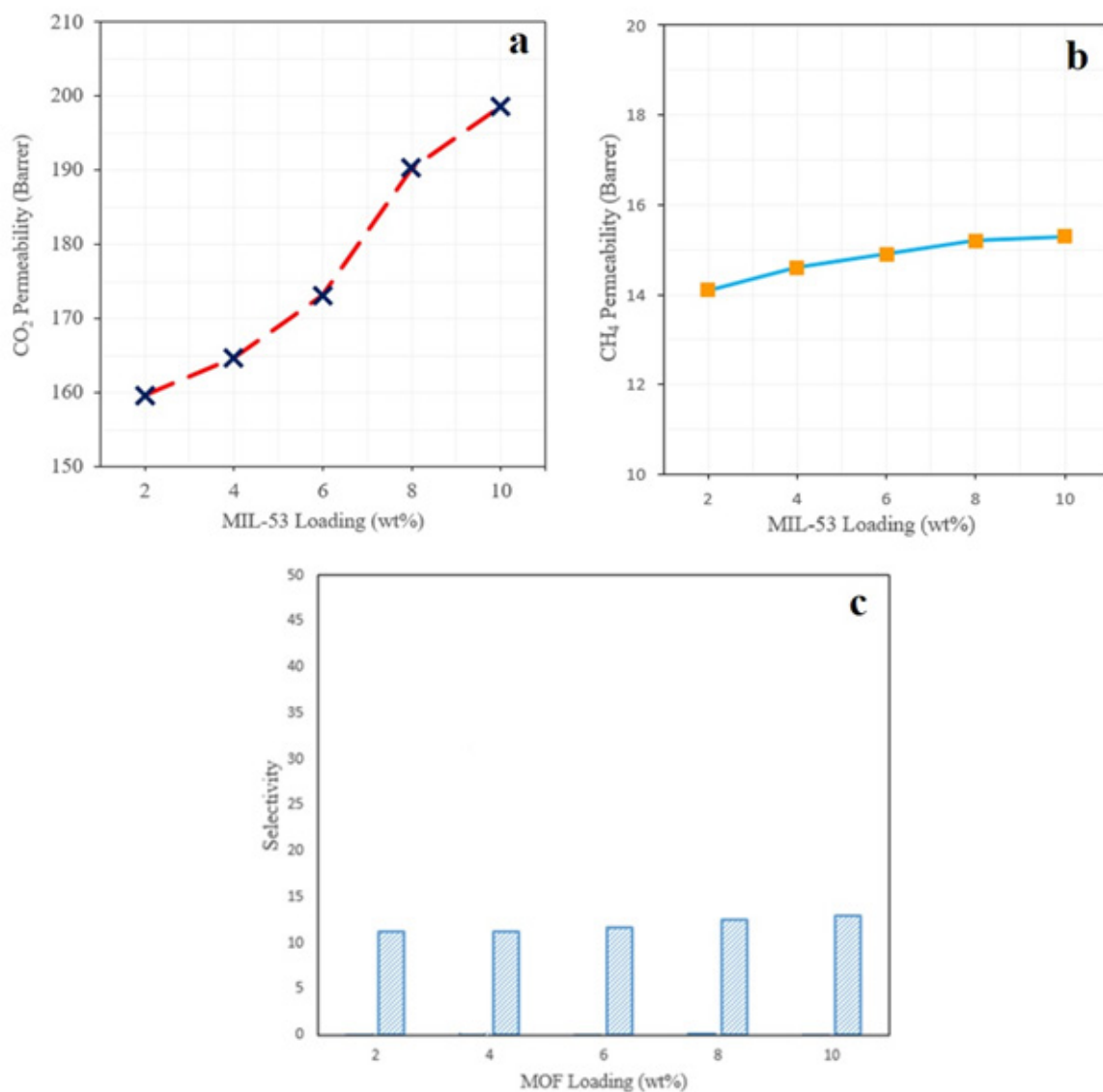
Figure 5. Permeability and selectivity of gases; (a) permeability of carbon dioxide, (b) permeability of methane, (c) selectivity of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  gas pair by increasing in the weight percentage of polyethylene glycol at a pressure of 2 bar

می یابد و برای گاز متان این پارامتر تغییر چندانی نمی کند. می توان این پدیده را محتمل دانست که با افزایش میزان PEG در غشا، پارامترهای انحلال و نفوذ برای گاز دی اکسید کربن نسبت به متان، در خلاف جهت یکدیگر حرکت می کنند؛ به بیان دیگر انتخاب پذیری انحلالی افزایش و انتخاب پذیری نفوذی برای جفت گازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  کاهش می یابد. بر همین اساس در انتخاب پذیری کلی غشا تغییرات چندانی ایجاد نمی شود اما در مقابل مقادیر تراوایی بیشتری برای هردو گاز حاصل می شود [۲۵، ۲۶].

با توجه به نمودارهای شکل ۵- الف و ب می توان دریافت که افزایش مقدار PEG در شبکه غشا باعث افزایش تراوایی هردو گاز می گردد و مقدار عددی این افزایش برای گاز دی اکسید کربن بسیار بیشتر از گاز متان است. یکی از دلایل این امر ایجاد پدیده پلاستیکی شدن در پلیمر، توسط گاز دی اکسید کربن می باشد. نفوذ گاز دی اکسید کربن، با ایجاد پدیده پلاستیکی شدن،

برای جفت گازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  با شیب بسیار کمی کاهش می یابد. باید این نکته را مد نظر قرار داد که با اضافه شدن PEG به شبکه پلیمر، خاصیت نرم کنندگی این ماده تحرک زنجیره های پلیمر را تسهیل می بخشد؛ به طوری که درصد وزنی بخش کشسان پلیمر افزایش و دمای انتقال شیشه ای آن را کاهش می دهد. این افزایش از اثر نفوذ در رقابت عبور دو گاز از غشا می آید؛ بدین معنی که تحرک زیاد زنجیره ها از خلصت غربالگری آن ها کاسته و در نتیجه غشا نمی تواند مولکول های با ابعاد مختلف (نزدیک به هم) را به خوبی جداسازی کند.

واحد اتیلن اکسید که دارای یک اکسیژن الکترون دهنده است و می تواند با اتم کربن گاز دی اکسید کربن که به دلیل وجود خاصیت دو قطبی لحظه ای و خلصت قطبش پذیری برهم کنشی در جهت افزایش انحلال پذیری این گاز در شبکه غشا داشته باشد. با افزایش واحدهای اتیلن اکسید، انحلال پذیری گاز دی اکسید کربن افزایش



شکل ۶- تراوایی و انتخاب پذیری گازها، (a) تراوایی دی اکسید کربن، (b) تراوایی متان، (c) انتخاب پذیری جفت گازی CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ، با افزایش درصد وزنی چارچوب آلی-فلزی در فشار ۲ بار

Figure 6. Permeability and selectivity of gases (a) permeability of carbon dioxide (b) permeability of methane (c) selectivity of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas pair by increasing in the weight percentage of metal organic framework at a pressure of 2bar

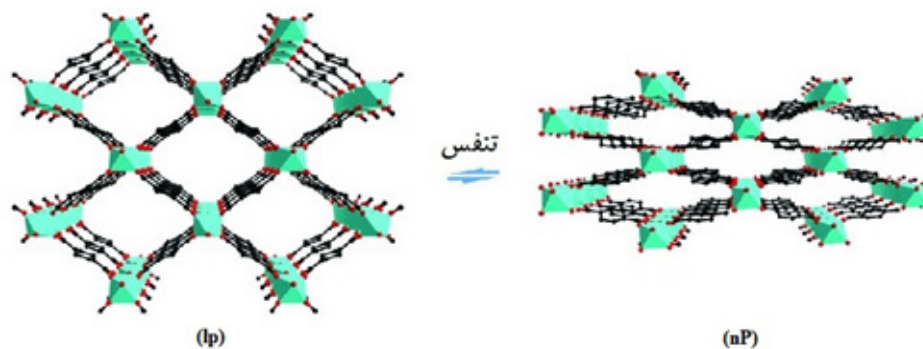
است. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار تراوایی CO<sub>2</sub> در ازای افزودن ۱۰٪ وزنی از PEG به بیشترین مقدار رسیده در حالیکه گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> به مقدار ۸/۱٪ کاهش نشان داد. لذا با توجه به اهمیت تراوایی CO<sub>2</sub> در تبدیل غشاهای پلیمری به نمونه های کاربردی غشای Pebax حاوی ۱۰٪ وزنی PEG به عنوان غشا پایه شبکه ترکیبی انتخاب شد تا بتوان توانایی آن را از طریق افزودن MOF ارتقا بخشید.

#### اترافاده شدن ذرات بر عملکرد غشا

در غشاهای حاوی ذرات و ۱۰ درصد وزنی از PEG، تغییرات تراوایی برای گازهای مختلف در شکل ۶-الف و ب قابل مشاهده است. با افزایش میزان ذرات در شبکه

سبب متورم شدن بافت غشا و افزایش فضای آزاد بین زنجیره ها می گردد که نهایتاً به افزایش تراوایی این گاز نسبت به گاز متان می انجامد. اما این نکته حائز اهمیت است که تراوایی در غشا PP10، برای گاز متان بیش از ۱۰۰٪ و برای گاز دی اکسید کربن، تقریباً برابر با ۸۵٪ نسبت به غشا Pebax خالص رشد کرده است. به همین دلیل شاهد کاهش انتخاب پذیری به ازای افزایش درصد PEG می باشیم.

در شکل ۵-ج تغییرات انتخاب پذیری برای جفت گازی CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ، با افزایش درصد وزنی پلی اتیلن گلاکول در شبکه غشا، نمایش داده شده است. در غشا PP10، انتخاب پذیری برای جفت گازی CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> به میزان ۸/۱٪ نسبت به غشا Pebax خالص، کاهش پیدا کرده



شکل ۷- طراحی از ساختار np و lp ذرات MIL-53 [۱۱]  
Figure 7. Design of the structure of np and lp particles MIL-53 [۱۱]

شرایط را برای میعان پذیری گازها فراهم می نماید. حال آنکه  $\text{CO}_2$  بواسطه میعان پذیری بیشتر نسبت به  $\text{CH}_4$  از تراوایی بیشتری برخوردار بوده که افزایش انتخاب پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  را موجب می شود. ۲- جذب گزینشی گاز  $\text{CO}_2$  به وسیله ذرات MOF در هر دو نوع غشای شبکه ترکیبی باعث تسهیل در تراوایی این گاز شده که افزایش انتخاب پذیری را به همراه دارد.

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

در فشار محیط این دو ساختار به هم تبدیل می شوند با توجه به اینکه که ساختار lp نسبت به np غالب است. با افزایش فشار شدت تبدیل این دو ساختار بیشتر شده ولی با این تفاوت که ساختار np غالب می شود. علاوه بر اثر متقابل  $\text{CO}_2$  و MIL-53 که منجر به جذب بیشتر  $\text{CO}_2$  می شود، در فشارهای بالاتر یکی از دلایلی که میزان جذب  $\text{CO}_2$  بیشتر از  $\text{CH}_4$  می شود ممکن است تغییر ساختار MIL-53 به np باشد. اندازه کوچکتر حفرات MIL-53 مانع از نفوذ بیشتر  $\text{CH}_4$  می شود که از اندازه بزرگتری نسبت به  $\text{CO}_2$  برخوردار است [۱۱].

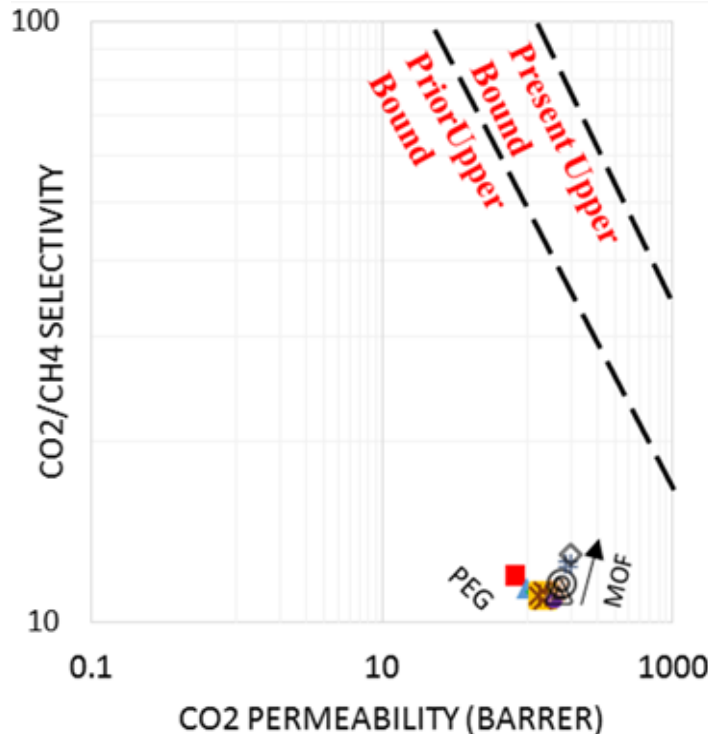
در شکل ۸ عملکرد غشاهای Pebax/PEG و شبکه ترکیبی Pebax/PEG/MIL-53 در فشار ۲ bar در مقایسه با حد بالای رابسون قابل مشاهده است. به طور کلی می توان گفت افزایش میزان PEG در شبکه غشا می تواند با شکستن ساختار شیشه ای پلیمر، سبب افزایش حجم آزاد و در پی آن افزایش تراوایی شود، اما به دلیل برهم کنش مناسب با گاز دی اکسید کربن در جداسازی این گاز از گاز متان، عملکرد مناسبی از خود نشان می دهد. با مقایسه عملکرد غشاهای Pebax/PEG می توان بیان داشت که کاهش ناچیز انتخاب پذیری در برابر افزایش چشم گیر تراوایی امر

پلیمر، تراوایی همه گازها رو به افزایش است، اما باید به روند این افزایش توجه کرد. گاز دی اکسید کربن به عنوان گیرنده الکترون و واحد -OH موجود در چارچوب آلی-فلزی به عنوان دهنده الکترون، با تشکیل یک کمپلکس دهنده-گیرنده، انحلال این گاز در شبکه را تسهیل می بخشد. تراوایی گاز دی اکسید کربن با افزایش درصد وزنی ذرات تا ۸ درصد وزنی، به شکل اکیداً صعودی تغییر می کند و پس از آن از شیب منحنی کاسته می شود. افزایش سطوح صلب و همچنین افزایش میزان اثرات متقابل ایجاد شده در سطح ذرات و پلیمر در درصدهای بالای MOF سبب سخت تر شدن شرایط نفوذ در غشا می گردد. در مقابل، افزایش تراوایی در مورد گاز متان اندک است. تراوایی غشا PPM10 برای گاز دی اکسید کربن در فشار ۲ bar برابر با Barrer  $198/6$  می باشد که نسبت غشای Pebax خالص به میزان  $134/2\%$  رشد داشته است، اما افزایش تراوایی برای گاز متان در غشا PPM10 در مقایسه با غشاهای مذکور، برابر با  $8/6\%$  می باشد. بر این اساس می توان گفت رشد ۴ برابری تراوایی، برای گاز دی اکسید کربن نسبت به گاز متان در غشا PPM10، نشان دهنده عملکرد مناسب ذرات MIL-53 در فرآیند جداسازی این گاز می باشد. این عملکرد را می تواند در ساختار ذرات MIL-53 به هنگام جذب گاز  $\text{CO}_2$  جستجو نمود. باید توجه داشت که ذرات MIL-53 از نظر ساختار مولکولی و هندسه فضایی خواصی مخصوص به خود دارند که آنها را از MOF های مشابه جاذب  $\text{CO}_2$  متمایز می کند و همچنین مقادیر جذب  $\text{CO}_2$  در فشارهای مختلف به چگونگی ساختار این مولکول ها بستگی دارد. با توجه به شکل ۶- ج می توان دریافت که با افزایش درصد وزنی ذرات انتخاب پذیری برای جفت گازی  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  شیب ملایمی رو به افزایش است. به طوری که این افزایش از  $10/44$  تا  $14/08$  بوده است. دو دلیل اصلی را می توان بر بهبود انتخاب پذیری تأثیرگذار دانست که عبارتند از:

۱- حضور ذرات افزودنی در غشاهای شبکه ترکیبی موجب افزایش حجم آزاد ماتریس پلیمری شده و

برابر با Barrer ۱۳۳/۶ و Barrer ۳۱۱/۷ می باشد که این مقادیر در مقایسه با فشار ۲ bar به ترتیب ۶۲ و ۵۸ درصد رشد داشته اند. بر این اساس افزایش فشار در غشاهای حاوی ذرات تاثیر مطلوب تری دارد و رشد

مطلوبی به شمار می آید و عملکرد غشا را به حد بالای رابسون نزدیک تر می کند؛ به طوری که با استفاده از نانوذرات مناسب، می توان انتخاب پذیری را برای غشا به حد مطلوبی رساند. بر این اساس می توان گفت



شکل ۸- مقایسه عملکرد غشاها در جداسازی CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> با حد رابسون

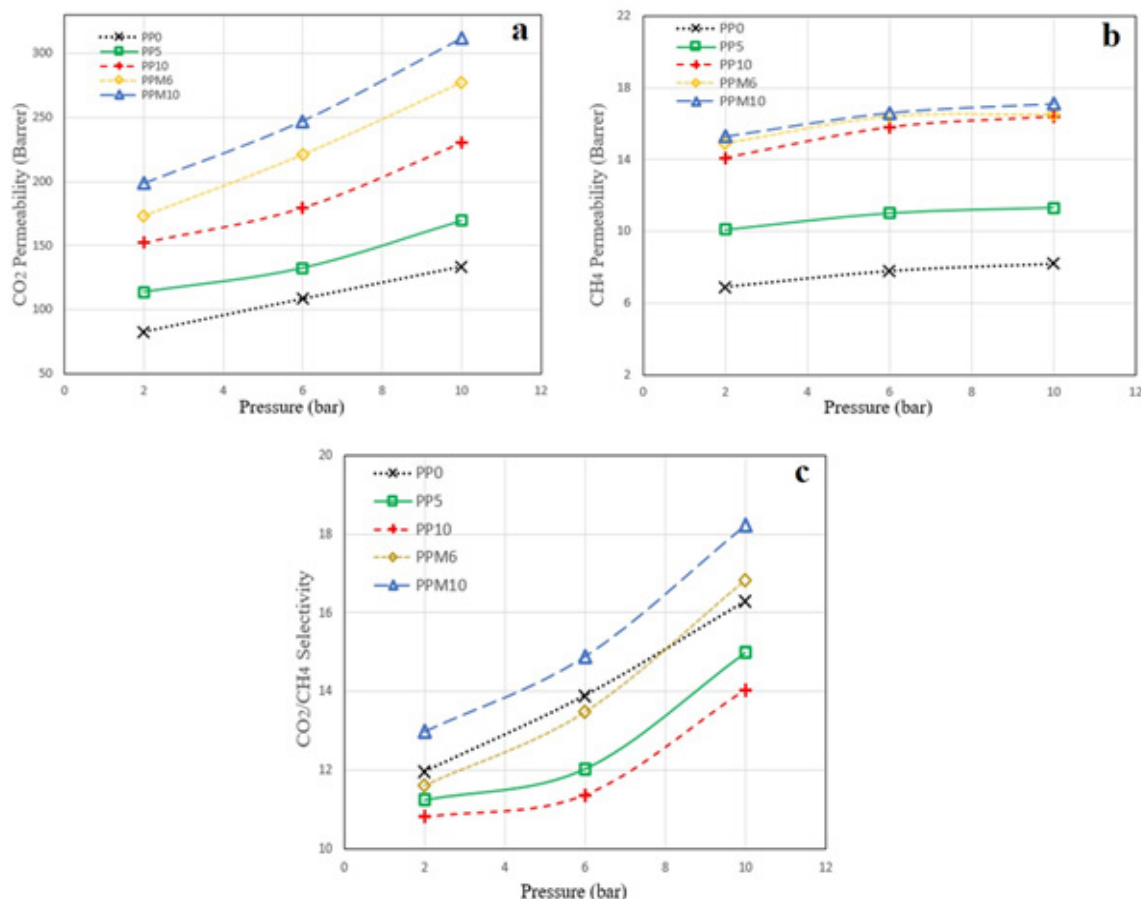
Figure 8. Comparison of membranes performance in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation with Robeson bound

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

مطلوب ترین انتخاب در میان غشاهای ساخته شده برای اضافه کردن نانوذرات به شبکه آن، غشا با ۱۰ درصد وزنی از پلیمر PEG می باشد. همان طور که پیش بینی می شد، عملکرد غشا با اضافه شدن ذرات به شبکه پلیمر بهبود یافته و به حد بالای رابسون نزدیک شده است. افزایش پلیمر PEG، عملکرد غشا را به سمت تراوایی بالاتر و انتخاب پذیری پایین تر می برد، در حالی که افزایش چارچوب آلی-فلزی، عملکرد آن را به سمت تراوایی بالاتر و انتخاب پذیری بالاتر خواهد برد.

### اثر فشار بر عملکرد غشا

به منظور بررسی عملکرد غشا در فشارهای مختلف، تمامی غشاهای ساخته شده، در دمای ۳۰ °C و فشارهای ۶ bar و ۱۰ bar، تحت آزمون گاز تراوایی قرار گرفتند. اثر افزایش فشار بر عملکرد جداسازی غشاهای ساخته شده در شکل ۹ قابل مشاهده است. با توجه به نمودارهای شکل ۹- الف می توان دریافت که در تمامی غشاها با افزایش فشار، تراوایی گاز دی اکسید کربن افزایش می یابد. در فشار ۱۰ bar و دمای ۳۰ °C تراوایی غشاهای PP0 و PPM10 برای گاز دی اکسید کربن، به ترتیب



شکل ۹- تغییرات تراوایی و انتخاب پذیری گازها در ازای افزایش فشار خوراک، (a) تراوایی دی‌اکسید کربن، (b) تراوایی متان، (c) انتخاب پذیری جفت‌گازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$

Figure 9. Permeability and selectivity of gases by increasing feed pressure (a) permeability of carbon dioxide (b) permeability of methane (c) selectivity of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  gas pair

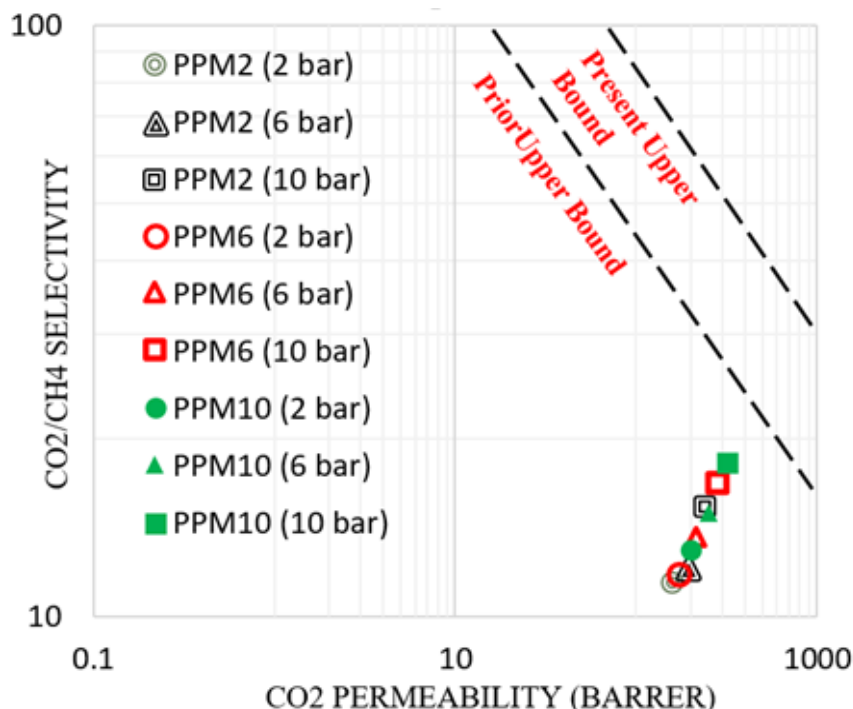
مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج عکسبرداری SEM نشان دهنده ساختار یکپارچه و پخش مناسب ذرات در شبکه بوده است. اگرچه در درصدهای وزنی بالای MOF دستیابی به پخش یکنواخت دشوارتر شد و میزان تجمع در شبکه، رو به افزایش رفت. با افزایش ذرات MOF به شبکه غشا، دمای تخریب غشا افزایش یافت که نشان دهنده افزایش پایداری حرارتی غشاها بوده است. نتایج آزمون DSC نشان داد که با افزایش پلی‌اتیلن گلاکول دمای انتقال شیشه‌ای از  $53/81^\circ\text{C}$  به  $65/12^\circ\text{C}$  کاهش یافت. با افزودن ذرات MIL-53 دمای گذر شیشه‌ای افزایش یافت و در نهایت به  $60/74^\circ\text{C}$  رسید. همین روند برای درجه بلورینگی غشاها نیز رخ داد. توانایی غشاها ساخته شده در جداسازی گازهای  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  از طریق اندازه‌گیری تراوایی و محاسبه گزینش پذیری‌های مربوطه انجام پذیرفت. نتایج حاکی از آن بود که مقدار تراوایی گاز دی‌اکسید کربن نسبت به گازهای متان و نیتروژن، در تمامی غشاها ساخته شده بیشتر بود. بر این اساس با افزایش میزان این پرکن‌ها در شبکه پلیمر، عملکرد گاز تراوایی غشاها شبکه

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

با توجه به شکل ۹-ج مشاهده می‌شود که با افزایش فشار، گزینش پذیری برای جفت‌گازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  افزایش یافته است. عملکرد غشاها ساخته شده در مقایسه با حد بالای رابسون برای جفت‌گازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  در شکل ۱۰ قابل مشاهده است. اگرچه عملکرد غشاها ساخته شده برای جداسازی جفت‌گازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  در حد بالای رابسون را پشت سر نگذاشته است اما افزایش بازدهی غشاها ساخته شده کاملاً مشهود است. با توجه به شکل ۱۰ روند پیشرفت بازدهی غشاها ساخته شده به گونه‌ای است که غشای حاوی بیشترین مقدار چارچوب‌های آلی-فلزی در فشارهای بالا، بهترین عملکرد را از خود نشان می‌دهد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش توانایی غشای Pebax در جداسازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  در ارای افزودن PEG200 و ذرات MIL-53



شکل ۱۰- اثر فشار بر عملکرد غشاهای Pebax/PEG/MOF در جداسازی جفت گاز CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> در مقایسه با حد رابسون  
 Figure 10. Effect of pressure on Pebax/PEG/MOF membranes performance for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas pair separation compared to Robeson bound

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

جدول ۴- مقایسه ای بین مطالعات پیشین و غشاهای شبکه ترکیبی این تحقیق در جداسازی گاز دی‌اکسید کربن از متان  
 Table -4 Comparison between previous studies and the MMM of this research in carbon dioxide separation from methane

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

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



کلی غشاهای ساخته شده در این پژوهش، عملکرد مناسبی در جداسازی گاز دی‌اکسید کربن از خود به نمایش گذاشتند و نتایج حاصل نشان می‌دهد که با انتخاب مناسب پلیمر، پرکن و شرایط عملیاتی مناسب می‌توان حد رابسون را پشت سر گذاشت.

#### تقدیر و تشکر

نوسیندگان مقاله مراتب سپاس خود را از دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل جهت حمایت مالی از این پژوهش اعلام می‌دارند (Grant NO. BNUT/393054/2018).

## مراجع

- 1- Zhang Y, Sunarso J, Liu S, Wang R. Current Status and Development of Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation: A Review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. :12 ;2013 107-84.
- 2- Freeman B, Pinnau I. Separation of Gases Using Solubility-Selective Polymers. *Trends in Polymer Science*. 73-5:167 ;1997.
- 3- Robeson LM. Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes. *Journal of Membrane Science*. 85-62:165 ;1991.
- 4- Goh PS, Ismail AF, Sanip SM, Ng BC, Aziz M. Recent Advances of Inorganic Fillers in Mixed Matrix Membrane for Gas Separation. *Separation and Purification Technology*. ;2011 64-243 :81.
- 5- Adams R, Carson C, Ward J, Tannenbaum R, Koros W. Metal Organic Framework Mixed Matrix Membranes For Gas Separations. *Microporous and Mesoporous Materials*. ;2010 20-13 :131.
- 6- Dorosti F, Omidkhah M, Abedini R. Fabrication and Characterization of Matrimid/MIL-53 Mixed Matrix Membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. *Chemical Engineering Research and Design*. 48-2439 :92 ;2014.
- 7- Abedini R, Omidkhah M, Dorosti F. Hydrogen Separation and Purification with Poly (4-Methyl-1-Pentyne)/MIL-53 Mixed Matrix Membrane based on Reverse Selectivity. *International Journal of Hydrogen Energy*. 909-7897 :39 ;2014.
- 8- Mozafari M, Abedini R, Rahimpour A. Zr-Mofs-Incorporated Thin Film Nanocomposite Pebax 1657 Membranes Dip-Coated On Polymethylpentyne Layer for Efficient Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. *Journal of Materials Chemistry A*. 92-12380 :6 ;2018.
- 9- Perez EV, Balkus Jr KJ, Ferraris JP, Musselman IH. Mixed-Matrix Membranes Containing MOF-5 for Gas Separations. *Journal of Membrane Science*. 73-165 :328 ;2009.
- 10- Li Z, Wu YN, Li J, Zhang Y, Zou X, Li F. The Metal-Organic Framework MIL-53 (Al) Constructed From Multiple Metal Sources: Alumina, Aluminum Hydroxide, and Boehmite. *Chemistry-A European Journal*. :21 ;2015 6920-6913.
- 11- Lu W, Wei Z, Gu Z-Y, Liu T-F, Park J, Tian J, Zhang M, Zhang Q, Gentle T, Boscha M, Zhou H-C. Tuning the Structure and Function of Metal-Organic Frameworks via Linker Design. *Chemical Society Reviews*. 5593-5561 :43 ;2014.
- 12- Alhamami M, Doan H, Cheng CH. A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption. *Materials*. 250-3198 :7 ;2014.
- 13- Lin H, Freeman BD. Material Selection Guidelines for Membranes that Remove CO<sub>2</sub> from Gas Mixtures. *Journal of Molecular Structure*. 74-57 :739 ;2005.
- 14- Xiang L, Pan Y, Zeng G, Jiang J, Chen J, Wang C. Preparation of Poly (Ether-Block-Amide)/Attapulgite Mixed Matrix Membranes For CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation. *Journal of Membrane Science*. 75-66 :500 ;2016.
- 15- Asghari M, Mahmudi A, Zargar V, Khanbabaee G. Effect of Polyethyleneglycol on CH<sub>4</sub> Permeation through Poly (Amide-B-Ethylene Oxide)-Based Nanocomposite Membranes. *Applied Surface Science*. ;2014 22-218 :318.
- 16- Yang ZZ, Song QW, He LN. Capture and Utilization of Carbon Dioxide with Polyethylene Glycol. *Springer Science & Business Media*; 2012 Aug 10.
- 17- Murali RS, Sridhar S, Sankarshana T, Ravikumar YV. Gas Permeation Behavior of Pebax-1657 Nanocomposite Membrane Incorporated with Multiwalled Carbon Nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 8-6530 :49 ;2010.
- 18- Dai Y, Ruan X, Yan Z, Yang K, Yu M, Li H, Zhao W, He G. Imidazole Functionalized Graphene Oxide/PEBAX Mixed Matrix Membranes For Efficient CO<sub>2</sub> Capture. *Separation and Purification Technology*. ;2016 80-171 :166.
- 19- Azizi N, Mohammadi T, Behbahani RM. Synthesis of a PEBAX-1074/Zno Nanocomposite Membrane with Improved CO<sub>2</sub> Separation Performance. *Journal of Energy Chemistry*. 65-454 :26 ;2017.
- 20- Reijerkerk SR, Knoef MH, Nijmeijer K, Wessling M. Poly (Ethylene Glycol) And Poly (Dimethyl Siloxane): Combining Their Advantages into Efficient CO<sub>2</sub> Gas Separation Membranes. *Journal of Membrane Science*.

- 35-126 :352 ;2010.
- 21- Rabiee H, Soltanieh M, Mousavi SA, Ghadimi A. Improvement in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Separation by Fabrication of Poly (Ether-B-Amide6)/Glycerol Triacetate Gel Membranes. *Journal of Membrane Science*. 58-43 :469 ;2014.
- 22- Car A, Stropnik C, Yave W, Peinemann KV. PEG Modified Poly (Amide-B-Ethylene Oxide) Membranes for CO<sub>2</sub> Separation. *Journal of Membrane Science*. 95-88 :307 ;2008.
- 23- Moore TT, Koros WJ. Non-Ideal Effects in Organic-Inorganic Materials for Gas Separation Membranes. *Journal of Molecular Structure*. 98-87 :739 ;2005.
- 24- Meshkat S, Kaliaguine S, Rodrigue D. Mixed Matrix Membranes Based on Amine and Non-Amine MIL-53 (Al) In Pebax®MH-1657 for CO<sub>2</sub> Separation. *Separation and Purification Technology*. 90-177 :200 ;2018.
- 25- Rezakazemi M, Amooghin AE, Montazer-Rahmati MM, Ismail AF, Matsuura T. State-Of-The-Art Membrane Based CO<sub>2</sub> Separation using Mixed Matrix Membranes (Mmms): An Overview on Current Status and Future Directions. *Progress in Polymer Science*. ;2014 61-817 :39.
- 26- Kawashima Y, Sato A, Orita Y, Hirota E. Intermolecular Interaction between CO or CO<sub>2</sub> and Ethylene Oxide or Ethylene Sulfide in a Complex, Investigated by Fourier Transform Microwave Spectroscopy and an Initio Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*. 36-1224 :116 ;2012.
- 27- Finsy V, Ma L, Alaerts L, De Vos DE, Baron GV, Denayer JF. Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Mixtures with the MIL-53 (Al) Metal-Organic Framework. *Microporous and Mesoporous Materials*. 7-221 :120 ;2009.
- 28- Stavitski E, Pidko EA, Couck S, Remy T, Hensen EJ, Weckhuysen BM, Denayer J, Gascon J, Kapteijn F. Complexity behind CO<sub>2</sub> Capture on NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al). *Langmuir*. -3970 :2 ;2011 6.
- 29- Shin JE, Lee SK, Cho YH, Park HB. Effect of PEG-MEA and Graphene Oxide Additives on the Performance of Pebax® 1657 Mixed Matrix Membranes For CO<sub>2</sub> Separation. *Journal of Membrane Science*. 308-300 :572;2019.
- 30- Hou J, Li X, Guo R, Zhang J, Wang Z. Mixed Matrix Membranes with Fast and Selective Transport Pathways for Efficient CO<sub>2</sub> Separation. *Nanotechnology*, :29 ;2018 125714-125706.
- 31- Jazebizadeh MH, Khazraei S. Investigation of Methane and Carbon Dioxide Gases Permeability through PEBAX/PEG/Zno Nanoparticle Mixed Matrix Membrane. *Silicon*. 784-775 :9 ;2017.
- 32- Mubashir M, Fong YY, Keong L, Leng T, Jusoh N. Efficient CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation using NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al)/Cellulose Acetate (CA) Mixed Matrix Membranes. *Separation and Purification Technology*. ;2018 151-140 :199.
- 33- Sabetghadam A, Liu X, Orsi A, Lozinska M, Johnson T, Jansen K, Wright P, Carta M, Mckeown N, Kapteijn F, Gacson J, Towards High Performance Metal-Organic Framework-Microporous Polymer Mixed Matrix Membranes: Addressing Compatibility and Limiting Aging by Polymer Doping. *Chemistry-A European Journal*. :24 ;2018 12800-12796.
- 34- Rodrigues MA, Riberio J, Costa E, Miranda J, Ferraz H. Nanostructured Membranes Containing Uio-66 (Zr) and MIL-101 (Cr) For O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> And CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation. *Separation and Purification Technology*. 500-491 :192 ;2018.
- 35- Hamrahi Z. Kargari . Modification of Polycarbonate Membrane by Polyethylene Glycol for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. *Separation Science and Technology*. 556-544 :52 ;2017.