

تهیه غشاهای شبکه آمیخته حاوی پلی اتر بلاک آمید و نانوذرات نقره به منظور بررسی تراوایی گازهای دی اکسید کربن، نیتروژن و متان

احسان قاسمی اصطهباناتی^۱، محمدرضا امیدخواه^{۱*} و آبتین عبادی عموقین^۲

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۹/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۲۱

چکیده

در میان انواع مختلف پلی اتر بلاک آمیدها، پیاکس ۱۶۵۷ خواص جداسازی بسیار مناسبی را برای گازهای قطبی یا میعان پذیر مانند دی اکسید کربن نسبت به سایر گازهای سبک از خود نشان می دهد. در این پژوهش از پلیمر پیاکس ۱۶۵۷ به عنوان فاز آلی و نانوذرات نقره به عنوان فاز معدنی، به منظور ساخت غشاهای شبکه آمیخته استفاده شد. نانوذرات نقره به عنوان پرکن از یک طرف می تواند در زنجیره های پلیمری وارد شده و با افزایش حجم آزاد جزئی غشاها، تراوایی گاز را ارتقا بخشد. از طرف دیگر نانوذرات نقره که در کنار بخش غنی از الکترون زنجیره پلی اتیلن اکساید در کopolymer، به طور نسبی باردار شده اند، می تواند میل جذب غشاها را نسبت به گاز دی اکسید کربن افزایش دهد، که خود باعث افزایش نفوذپذیری گاز دی اکسید کربن نسبت به گازهای سبک در غشاهای شبکه آمیخته می گردد. تراوایی و گزینش پذیری غشاها در دما و فشارهای عملیاتی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین غشاها توسط آنالیزهای FTIR، SEM و XRD مشخصه سازی شدند. نتایج آنالیزهای انجام شده نشان داد که نانوذرات نقره بخش بلوری غشا را کاهش داده و با زنجیره آمورف کopolymer برهمکنش داشته، که هر دو عامل می توانند باعث ارتقای ویژگی های انتقالی گازهای قطبی گردند. همچنین نتایج آزمایش های تراوایی گاز، افزایش چشمگیری در تراوایی و گزینش پذیری در دمای ۳۵ °C و فشار ۱۰ bar را نشان داد. در غشای بهینه در مقایسه با غشای خالص، گزینش پذیری CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 به ترتیب حدود ۱۱۲ و ۷۶٪ افزایش یافت. از طرفی افزایش حجم آزاد جزئی در شبکه پلیمری خالص، تراوایی گاز دی اکسید کربن را تا ۱۴۱٪ افزایش داد.

کلمات کلیدی: غشاهای شبکه آمیخته، تراوایی گاز دی اکسید کربن، کopolymer پیاکس ۱۶۵۷، نانوذرات نقره، گزینش پذیری.

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: omidkhah@modares.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2018.3021.2400)

مقدمه

ساختار پلیمر را فراهم می‌سازد [۱۰ و ۱۱].

در میان انواع مختلف پلی‌اتر بلاک آمیده‌ها، پباکس ۱۶۵۷۶^۶ به خاطر توانایی بالا در جداسازی گازهای قطبی یا میعان‌پذیر مانند دی‌اکسیدکربن از سایر گازهای سبک، و همچنین موجود بودن آن در بازار، مورد استفاده بسیاری قرار گرفته است [۱۲ و ۱۳].

باندر و همکارانش تراوایی گازهای مختلف را در کوپلیمر پلی‌اتر بلاک آمید که از پلی‌تترامیلین اکساید^۷ یا همان پلی‌اتیلین اکساید به‌عنوان بخش آمورف، و نایلون ۶ (پلی آمید^۸) یا نایلون ۱۲ (پلی آمید^۹) به‌عنوان بخش بلوری، تشکیل شده است را بررسی نمودند. آنها علاوه بر تراوایی بالا برای گاز دی‌اکسیدکربن، گزینش‌پذیری بالایی نیز برای مخلوط‌های گازی دوقطبی/غیرقطبی و چهارقطبی^{۱۰} غیرقطبی مشاهده کردند. همچنین نتایج نشان داد که با افزایش میزان پلی‌اتر، تراوایی گازها به خاطر وجود بخش‌های کمتر قطبی مانند پلی‌تترامیلین اکساید و نایلون ۱۲ در ساختار کوپلیمر، در مقایسه با بخش‌های با قطبیت بیشتر مانند پلی‌اتیلین اکساید و نایلون ۶، افزایش می‌یابد [۱۴].

مورالی و همکارانش غشاهای شبکه آمیخته پباکس ۱۶۵۷ حاوی سیلور تترافلوربورات^{۱۱} را مورد بررسی قرار دادند. آنها تأثیرات افزودن این ماده به غشای پلیمری پباکس را با آنالیزهای SEM و XRD و FTIR مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از آزمایش سه مخلوط دوتایی گازی متفاوت از پروپان و پروپیلن نشان داد که گزینش‌پذیری در غشاهای شبکه آمیخته ساخته شده با افزایش میزان سیلور تترافلوربورات، افزایش یافته است [۱۵].

فناوری‌های غشایی به‌ویژه غشاهای پلیمری با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود از قبیل مصرف انرژی و هزینه سرمایه‌گذاری پایین و فرآیندپذیری بالا نسبت به سایر روش‌های جداسازی، می‌توانند مورد توجه و استفاده بیشتری در صنعت جداسازی قرار گیرند [۱ و ۲]. غشاهای پلیمری موجود، بر اساس تفاوت در نفوذ گازهای مختلف با یکدیگر، نسبت به عبور آنها گزینش‌پذیر هستند؛ اما از طرفی هرچه تراوایی غشا افزایش یابد، خود باعث کاهش گزینش‌پذیری آن می‌شود. اخیراً به‌منظور غلبه بر محدودیت رابسون و رسیدن به غشایی که بتواند عملیات جداسازی با تراوایی بالا را، با گزینش‌پذیری مناسب توأم سازد، غشاهای شبکه آمیخته مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۳-۵].

دسته‌ای از کوپلیمرهای بلوکی که دارای بلوک‌های پلی‌آمید و پلی‌اتر در زنجیر خود هستند، به‌عنوان یکی از جذاب‌ترین انواع پلیمرها در فرآیندهای جداسازی گازها مطرح شده‌اند. گروه آمیدی به‌عنوان بخش سخت و گروه اتری به‌عنوان بخش نرم، نقش خود را در ساختار این پلیمرهای بلوکی ایفا می‌کنند [۶]. دسته‌ای از پلی‌اتر بلاک آمیده‌ها با نام تجاری پباکس (Pebax)، به خاطر داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فرد مکانیکی و شیمیایی، مورد توجه بیشتری بوده‌اند [۷-۹].

پلی‌اتر بلاک آمیده‌ها از دو بخش متفاوت پلی‌اتیلین اکساید^۷ به‌عنوان فاز آمورف^۳ یا نرم، و بخش پلی‌آمید^۴ به‌عنوان فاز بلوری^۵ یا سخت تشکیل شده‌اند. در زنجیره آمورف، تراوایی گازها بر گزینش‌پذیری آنها غالب بوده، در حالی که بخش بلوری، نقش عمده را در گزینش‌پذیری گازها ایفا می‌کند. به‌عبارت‌دیگر این پلیمرها دارای یک بخش آمورف هستند که وظیفه تراوایی گازها به‌خصوص گازهای قطبی و همچنین چسبندگی بین افزودنی‌ها با پلیمر را دارد و بخش بلوری وظیفه ایجاد مقاومت مکانیکی در

1. Pebax
2. Polyethylene Oxide (PEO)
3. Amorphous
4. Polyamide (PA)
5. Crystal
6. Pebax1657
7. Poly Tetramethylene Oxide (PTMEO)
8. Nylon-6 (PA6)
9. Nylon-12 (PA12)
10. Quadripolar
11. Silver Tetra Fluoroborate (AgBf4)

نسبتاً کاهش یافت، ولی تراوایی گاز متان با افزایش ترکیب درصد پرکن در غشاها تقریباً ثابت باقی ماند [۲۶].

کنگ و همکارانش نشان دادند که غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده از پلیمر پلی ۲-اتیل-۲-اوکسازولین^۴ و نانوذرات نقره، دارای ویژگی‌های منحصر به فردی در جداسازی مخلوط‌های گازی اولفین/پارافین هستند. در این مطالعه نانوذرات نقره حاوی پلی وینیل پیرولیدون^۵، که دارای بار مثبت هستند، توانایی استفاده به عنوان حامل‌های انتقال دهنده اولفین‌ها در غشاهای انتقال تسهیل یافته را دارند [۲۷].

در این پژوهش، پلی‌اتر بلاک آمید به عنوان فاز آلی و نانوذرات نقره به عنوان فاز معدنی برای ساخت غشاهای شبکه آمیخته مورد استفاده قرار گرفتند. نانوذرات نقره به عنوان فاز پراکنده، می‌توانند در بین زنجیره‌های پلیمری به عنوان فاز پیوسته در غشاهای شبکه آمیخته، وارد شده و حجم آزاد شبکه پلیمری را افزایش دهند و باعث بهبود تراوایی گردند [۲۸]. از طرف دیگر نانوذرات نقره با بار مثبت می‌توانند با بخش پلی اتیلن اکساید در پیاکس ۱۶۵۷ برهمکنش داشته و موجب افزایش حلالیت و جذب گاز دی‌اکسیدکربن و به دنبال آن ارتقای گزینش پذیری این گاز نسبت به گازهای سبک، در غشاهای پلیمری گردند.

بنابراین، با توجه به توضیحات ارائه شده، تأثیر افزودن نانوذرات نقره در غشای پلیمری پیاکس ۱۶۵۷ بر ویژگی‌های انتقالی گازی آن، توسط آزمایش‌های تراوایی گازهای دی‌اکسیدکربن، متان و نیتروژن در شرایط عملیاتی مختلف مورد بررسی قرار گرفت. تراوایی و گزینش پذیری گازهای مورد استفاده در

از آنجایی که پلیمرها و به ویژه پلی‌اتر بلاک آمیدها یا همان پیاکس به منظور استفاده در واحدهای صنعتی از ویژگی‌های جذاب و امیدبخشی همچون انعطاف پذیری و فرآیندپذیری بالا، در کنار وابستگی و برهمکنش مناسب با گاز دی‌اکسیدکربن، برخوردار هستند، لذا محققان روش‌های مختلفی را به منظور بهبود تراوایی و گزینش پذیری غشاهای پلیمری برای استفاده هرچه بهتر در جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن در صنایع مختلف مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۹-۱۶].

نانوذرات نقره با توجه به کاربردهای مختلفی که در زمینه‌هایی چون کاتالیستی، عامل آنتی باکتریال^۱، ذخیره مواد غذایی و سنسورهای با اندازه نانو و همچنین کاربردهای زیاد دیگری که در زمینه‌های الکتریکی و زیست محیطی داراست، در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. به علاوه نانوذرات دارای بار مثبت با موفقیت به عنوان حامل‌های اولفینی در غشاهای انتقال تسهیل یافته^۲ به منظور افزایش تراوایی و گزینش پذیری این گازها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۵، ۲۰ و ۲۱].

بخش دارای بار الکتریکی مثبت نانوذرات نقره با اتم‌های اکسیژن غنی از الکترون موجود در زنجیره اتری در پلی‌اتر بلاک آمیدها برهمکنش داشته و می‌تواند غشاهای شبکه آمیخته پایدار را به منظور بهبود خواص انتقالی گازی تشکیل دهد. بهبود خواص انتقالی گازی در پلیمر پیاکس ۱۶۵۷ باعث افزایش برهمکنش گازهای قطبی در این غشاها شده و جداسازی مخلوط‌های گازی دوتایی قطبی/ناقطبی را ارتقا می‌بخشد [۲۳-۲۵].

نور و همکارانش غشاهای کاتالیستی مرکب پلی دی متیل سیلوکسان^۳ حاوی نانوذرات نقره را به منظور حذف گاز هیدروژن سولفید از گازهای دی‌اکسیدکربن و متان ساختند. نتایج تراوایی گازی انجام شده نشان داد در ۱ درصد وزنی نقره، غشاها حدود ۶۰٪ از گاز هیدروژن سولفید را حذف نمودند. آنها همچنین نشان دادند اگرچه تراوایی گاز دی‌اکسیدکربن

1. Anti-bacterial Agent

2. Facilitated Transport Membranes

3. Polydimethylsiloxane (PDMS)

4. Poly (2-ethyl-2-oxazoline)

5. PVP

۱۰ و ۲۰ درصد وزنی نسبت به پلیمر) به حلال ۱- بوتانول اضافه گردید و به‌منظور اختلاط به مدت ۶ hr بر روی همزن مغناطیسی (۱۰۰۰ rpm) قرار داده شد. سپس به‌منظور پخش یکنواخت، و بدون تجمع و کلوخه شدن نانوذرات، محلول حاصل تحت فرکانس ۴۰ kHz و ۲۰۰ W در همزن فراصوت به مدت ۱۵ min قرار گرفت. در ادامه به‌منظور پخش و ایجاد چسبندگی مناسب بین نانوذرات و پلیمر، ابتدا ۱۵٪ مقدار پلیمر موردنظر را اضافه کرده و تحت دمای ۱۰۰ °C و اختلاط توسط همزن مغناطیسی (۶۰۰ rpm) به مدت ۶ hr حل گردید. این کار باعث پوشیده شدن نانوذرات توسط پلیمر می‌شود و به آسترکاری معروف است. سپس باقی‌مانده پلیمر را به محلول اضافه کرده و محلول به مدت ۲۴ hr بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس محلول حاصل در قالب‌ریختگری تفلونی ریخته شد و به مدت ۴۸ hr در دمای محیط قرار گرفت. همچنین به‌منظور اطمینان از تبخیر حلال باقی‌مانده، تمامی غشاهای خالص و شبکه‌آمیخته به مدت یک‌شب در آن خلأ و در دمای ۶۰ °C قرار داده شدند.

اندازه‌گیری تراوایی

سیستم گازی مورد استفاده در این پژوهش قابلیت اندازه‌گیری تراوایی گازهای مختلف را در فشارها و دماهای متفاوت را دارد. تمامی قسمت‌های سیستم گازی از جمله سل غشایی در یک آن قرار دارند. همچنین سطح مؤثر غشا در این سیستم $11/34 \text{ cm}^2$ است. آزمایش‌های گازی مورد نیاز با ترتیب نیتروژن، متان و دی‌اکسیدکربن در دمای ۳۵ °C و فشارهای ۲ تا ۱۰ bar انجام شد. در این مطالعه سیستم گازی طراحی شده برای اندازه‌گیری تراوایی گازها از نوع حجم ثابت بوده و در نتیجه ضرایب تراوایی از معادله زیر به دست می‌آید [۲۹]:

غشاهای خالص و شبکه‌آمیخته اندازه‌گیری شد. به‌علاوه تأثیر افزودنی‌ها در ساختار و مورفولوژی غشاها توسط آنالیزهای مختلف به‌منظور امکان‌سنجی استفاده غشاهای ساخته‌شده در واحدهای صنعتی مورد بررسی قرار گرفت.

تجربی

مواد

پلی‌اتریلاک‌آمید (شامل ۴۰ درصد وزنی پلی‌آمید و ۶۰ درصد وزنی پلی‌اتیلن اکساید) به شکل دانه‌های ریز بیضوی با دانسیته $1/14 \text{ g/cc}$ از شرکت آرکما^۱ فرانسه خریداری شد. نانوذرات نقره (کمتر از ۱۰۰ nm) شامل پلی‌وینیل پیرولیدون به‌عنوان پخش‌کننده، به‌صورت پودر و با خلوص بالا (۹۹/۵٪) و دانسیته نسبی $10/49 \text{ g/cc}$ از شرکت آلدريج^۲ آمریکا خریداری شد. همچنین ۱-بوتانول با حداقل خلوص ۹۹/۹۹٪ و دانسیته $0/81 \text{ g/cc}$ ، به‌عنوان حلال از شرکت مرک^۳ آلمان خریداری شد. سیلندرهای گازی دی‌اکسیدکربن، متان و نیتروژن نیز با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت خدمات گازی تهران (ایران) تهیه گردید.

ساخت غشا

ساخت غشای خالص

محلول پلیمری حاوی ۳ درصد وزنی پلیمر، با حل کردن پلیمر در حلال ۱-بوتانول، تحت دمای ۱۰۰ °C و هم‌زدن مغناطیسی (۶۰۰ rpm) توسط همزن مغناطیسی در شیشه با درپوش آب‌بندی شده به مدت ۲۴ hr ساخته شد. پس از ۲۴ hr و رسیدن به محلولی یکنواخت، شفاف و همگن، محلول حاصل بعد از فیلتر شدن توسط مش فولادی در قالب‌ریختگری تفلونی ریخته شد. غشای موردنظر توسط تبخیر حلال به‌صورت کنترل‌شده به مدت ۴۸ hr در دمای محیط به دست آمد.

ساخت غشای شبکه‌آمیخته

ابتدا مقدار موردنظر نانوذرات نقره (۱، ۲/۵، ۵،

1. Arkema
2. Aldrich
3. Merck
4. Priming

گرفته شد.

آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)^(۲)

این آنالیز در بازه ۷۰۰ تا ۳۷۰۰ (cm⁻¹) برای تعیین مشخصه‌ها و پیوندهای موجود در غشاهای خالص و شبکه‌آمیخته توسط دستگاه Parkin-Elmer Spectrum Frontier (10.03.06, Norwalk, CT, USA)،

انجام گرفت.

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)^(۵)

این آنالیز توسط دستگاه

X'Pert wide-angle X-ray diffractometer (Philips PANalytical, the Netherlands)،

در دمای محیط، طول موج ۱/۵۴ Å، بازه ۱۰ تا ۹۰ درجه (۲θ) و افزایش گام ۰/۰۲ درجه بر ثانیه، به‌منظور شناسایی ساختار بلوری نقره و غشاهای شبکه‌آمیخته انجام گرفت.

نتایج و بحث

مشخصه‌سازی غشاهای ساخته‌شده

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

به‌منظور بررسی ساختار، مورفولوژی، نحوه توزیع نانوذرات و چسبندگی بین پلیمر و ذرات در غشاهای خالص و شبکه‌آمیخته از این آنالیز استفاده شد. از همین رو از مقطع عرضی غشاها عکس گرفته‌شده است. عکس‌های گرفته‌شده از غشاهای موردنظر در شکل ۱ نشان داده‌شده است. همان‌طور که در شکل ۱-الف مشاهده می‌شود، غشای خالص ساختار آن کاملاً یکنواخت دارد. در مورد غشاهای شبکه‌آمیخته همان‌گونه که در شکل ۱-ب آورده شده است، نانوذرات در غشای پباکس حاوی یک درصد نانوذرات نقره، بدون ایجاد تجمع و تخلخل در شبکه پلیمری به‌خوبی پخش شده‌اند.

$$P = \frac{273.15 \times 10^{10} \times V \times L}{760 \times A \times T \times [(P_0 \times 76) / 14.7]} \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (1)$$

در معادله فوق V حجم ثابت قسمت پشت غشا که گاز عبوری در آن جمع می‌شود، A سطح مؤثر غشا برحسب cm²، ضخامت غشا برحسب cm، T دمای عملیاتی برحسب K، P₀ فشار خوراک برحسب psia) و (dp/dt تغییرات فشار با زمان برحسب mmHg/s است. در نتیجه واحد تراوایی محاسبه‌شده بارر^۱ است. همچنین از آنجایی که نسبت تراوایی‌های گازهای مختلف به یکدیگر بیانگر گزینش‌پذیری گاز موردنظر است که خود معیاری برای توانایی جداسازی گازهای مختلف از یکدیگر است، لذا گزینش‌پذیری گاز A نسبت به گاز B به‌صورت زیر محاسبه گردید:

$$\alpha_{A/B} = \left[\frac{P_A}{P_B} \right] \quad (2)$$

پس از محاسبه ضرایب تراوایی با استفاده از نمودار تغییرات فشار برحسب زمان که توسط سنسور و مبدل فشار اندازه‌گیری می‌شود، توسط روش اختلاف‌زمانی به‌صورت زیر ضرایب نفوذ هم محاسبه شد.

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (3)$$

در معادله فوق L ضخامت غشا برحسب cm و θ اختلاف‌زمانی محاسبه‌شده از نمودار فشار-زمان می‌باشد. همچنین در این مطالعه فرض شده است که مکانیسم عبور گازی از غشاها، انحلال-نفوذ^۲ است. لذا ضرایب حلالیت نیز به‌صورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$S = \frac{P}{D} \quad (4)$$

آنالیزهای دستگاهی

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM^(۳))

قبل از انجام این آنالیز تمامی غشاها به‌منظور دستیابی به سطح مقطعی مناسب در نیتروژن مایع شکسته شدند. همچنین سطح مقطع تمامی غشاها تحت جریان گاز آرگون با طلا پوشش داده شد. در نهایت عکس‌های موردنظر توسط دستگاه (EMM3200, KYKYTechnology Development Ltd, Beijing, China)،

به‌منظور بررسی ساختار و مورفولوژی سطح مقطع غشاها

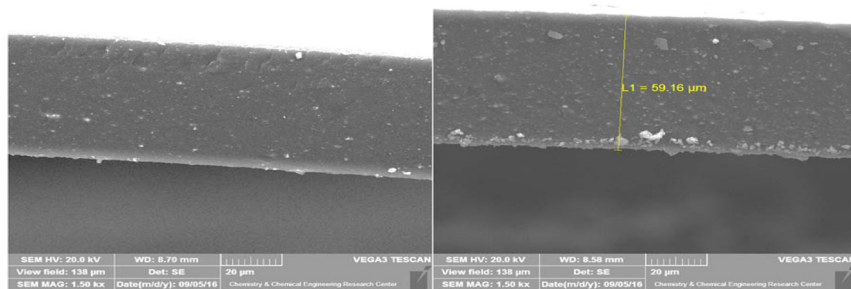
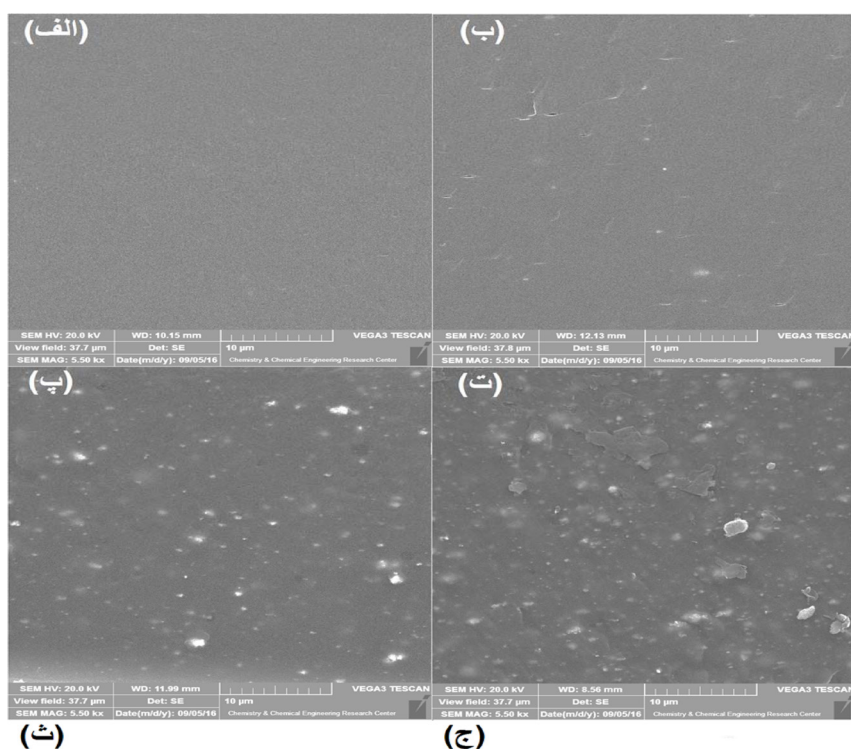
1. Barrer

2. Solution-diffusion

3. Scanning Electron Microscope

4. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

5. X-ray Powder Diffraction



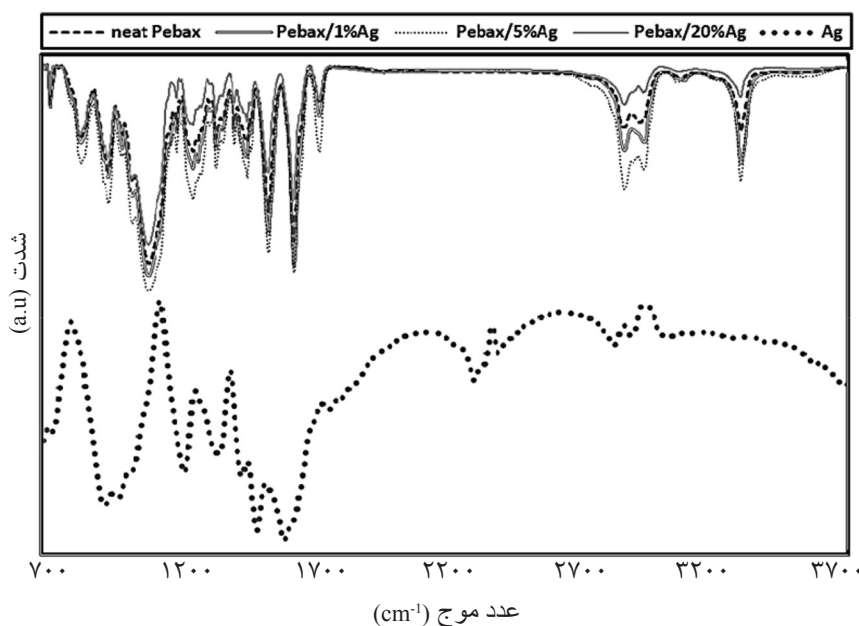
شکل ۱ عکس‌های SEM از مقطع عرضی غشاهای (الف) پباکس خالص، (ب) پباکس ۱ درصد وزنی نقره، (پ) پباکس ۵ درصد وزنی نقره، (ت) پباکس ۲۰ درصد وزنی نقره (ث)، پباکس ۵ درصد وزنی نقره (ج) پباکس ۲۰ درصد وزنی نقره (۱/۵ kx).

شبکه پلیمری است.

آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

این آنالیز در بازه ۷۰۰ تا ۳۷۰۰ cm^{-1} بر روی غشاهای موردنظر انجام گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است برای غشای خالص پباکس ۱۶۵۷ شش باند جذبی در ۱۰۹۵، ۱۵۴۰، ۱۶۳۵، ۱۷۳۰، ۲۸۶۵ و 1330 cm^{-1} حاصل شده است، که به ترتیب بیانگر گروه اتری (-C-O-C-)، گروه آمینی در زنجیره بلوری، گروه C=O در زنجیره آمورف، گروه کربونیل در بخش پلی آمید، مشتقات C-H و پیوند N-H در بخش پلی آمیدی پلیمر پباکس است.

همچنین به خاطر وجود زنجیره‌های آمورف در پلیمر پباکس، نانوذرات به‌خوبی و بدون نقص سطحی توسط پلیمر احاطه شده‌اند. همچنین با توجه به شکل‌های ۱-پ و ت می‌توان نتیجه گرفت که در غشاهای حاوی بیشتر از ۱٪ نانوذرات نقره، تجمع و انباشتگی نانوذرات رخ داده است، که می‌تواند از توزیع یکنواخت آنها جلوگیری و بر ویژگی‌های انتقال گازی آنها تأثیر منفی گذارد. نتایج حاصل از این آنالیز با مطالعات مشابه که از افزودنی‌های با جرم مولکولی کم و نانوذرات استفاده شده است، مطابقت دارد [۳۸ و ۴۷]. همچنین کاهش ویژگی‌های انتقال گازی در غشاهای حاوی بیشتر از ۱٪ نانوذرات نقره گواهی دیگر بر عدم پخش مناسب نانوذرات در



شکل ۲ آنالیز FTIR-ATR غشاهای خالص، شبکه آمیخته و نانوذرات نقره

شده که بیانگر میل پلیمر برای تشکیل پیوند با ذرات است.

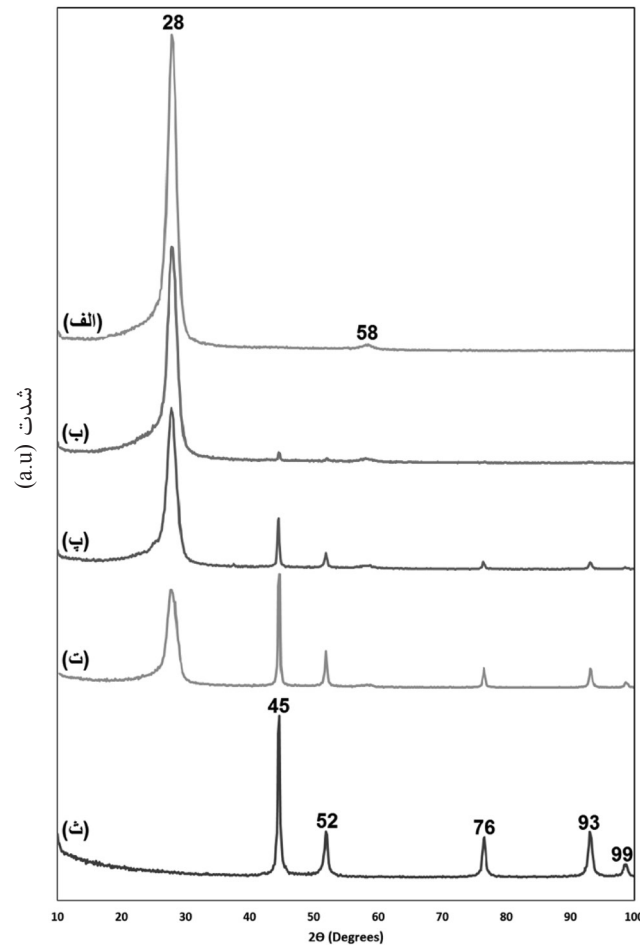
آنالیز پراش اشعه ایکس

به‌طور کلی در این آنالیز پیک‌های بلند و باریک نمایانگر بخش بلوری، پیک‌های ضعیف و پهن نمایانگر بخش آمورف پلیمرها هستند [۳۶]. بنابراین همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، پلیمر پیماکس ۱۶۵۷ ساختاری شبه بلوری با دو پیک مشخص در ۲۸ و ۵۸ درجه (2θ) از خودش نشان داده است، که با پژوهش‌های مرتبط همخوانی دارد [۳۹، ۴۰]. همچنین نتایج نقره نشان‌دهنده ساختار بلوری (FCC) آن با پیک‌های ۴۵، ۵۲، ۷۶، ۹۳ و ۹۹ درجه (2θ) است [۱۵، ۲۶، ۴۱ و ۴۲].

طیف‌های غشاهای خالص و شبکه آمیخته که در شکل ۳ گزارش شده است نمایانگر وجود پیک در ۲۸، ۵۸، ۴۵، ۵۲، ۷۶، ۹۳ و ۹۹ درجه هستند که وجود پلیمر و نقره را در ساختار آنها تأیید می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن نقره، پیک موجود در ۲۸ درجه ضعیف‌تر و اندکی پهن‌تر شده است، که بیانگر افزایش فضای بین زنجیره‌های پلیمری است.

همچنین همان‌طور که مشاهده می‌شود برای نانوذرات نقره مهم‌ترین باند جذبی در ۱۶۴۰ است که بیانگر پیوند C=C است. نتایج حاصل مطابق با مطالعات مربوطه می‌باشد [۳۰-۳۶].

همان‌طور که مشاهده می‌شود در اثر افزودن نقره به غشای خالص پیماکس ۱۶۵۷، باند جذبی موجود در 1095 cm^{-1} اندکی پهن‌تر شده است، که بیانگر تأثیر نانوذرات بر بخش اتری پلیمر است. به عبارت دیگر این باند جذبی با افزایش میزان نقره اندکی پهن‌تر و به سمت طول موج کمتر تغییر کرده است که این امر بیانگر واکنش بخش اتری پلیمر با نانوذرات نقره است [۲۱ و ۳۷، ۳۸]. همچنین ارتعاش به‌وجود آمده در باند جذبی ۱۶۳۵ نیز ناشی از حضور نقره و تأثیر آن بر گروه C=O در زنجیره آمورف پلیمر است. فرکانس‌های مربوط به سایر باندهای جذبی در اثر افزودن نقره تقریباً بدون تغییر هستند، که می‌تواند ناشی از تورم اندک بخش بلوری پلیمر است که به‌نوعی ترکیب شدن نقره و پلیمر را محدود می‌کند. از طرفی همان‌طور که مشاهده می‌شود، تمامی باندهای جذبی و اکثر فرکانس‌های بحث شده در اثر افزودن نقره اندکی به عدد موجی پایین‌تر منتقل



شکل ۳ آنالیز XRD غشاهای الف) پیاکس خالص، ب) پیاکس ۱ درصد وزنی نقره، پ) پیاکس ۵ درصد وزنی نقره، ت) پیاکس ۲۰ درصد وزنی نقره، ث) نقره خالص.

بلورینگی غشاها کاهش یافته است، که همین امر می‌تواند باعث افزایش نفوذ گازها در غشاها گردد.

در نتیجه افزودن نقره کاهش بخش بلوری و افزایش بخش آمورف در ساختار غشاهای ساخته شده را به دنبال داشته است، که می‌تواند باعث افزایش نفوذ گازها در غشا گردد [۴۳-۴۵]. درصد بلورینگی را نیز می‌توان از تقسیم سطح زیر پیک‌های بلوری به سطح کل زیر پیک‌های بلوری و آمورف، محاسبه نمود. بلورینگی پیاکس با افزودن ۱٪ نقره به دلیل شکست پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌ها توسط ذره، کاهش یافت. مطابق شکل ۳ با افزایش میزان ذره، با وجود کاهش شدت پیک در $2\theta = 27^\circ$ (تقریبی)، بلورینگی قسمت‌های آمورف غشا افزایش یافته که سبب افزایش بلورینگی کل شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت مقادیر محاسبه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که با افزایش میزان نقره میزان

جدول ۱ نتایج حاصل از آنالیز XRD

مرتبه فواصل (Å)	بلورینگی (%)	نمونه
۳/۷۱۴۹	۴۲/۷۵	پیاکس خالص
۳/۷۲۰۴	۳۵/۵۰	پیاکس-۱٪ نقره
۳/۷۲۳۱	۳۷/۰۳	پیاکس-۵٪ نقره
۳/۷۲۵۳	۳۸/۲۲	پیاکس-۲۰٪ نقره

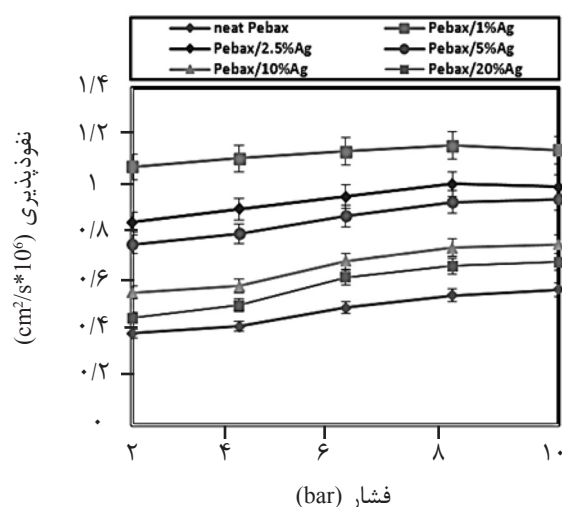
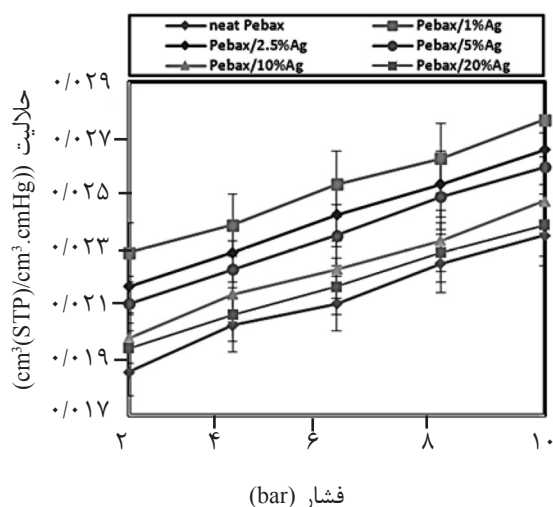
آمورف پلیمر و نانوذرات نقره با این گاز از خود نشان داده است.

به عبارت دیگر نانوذرات نقره به‌عنوان فاز پراکنده، در بین زنجیره‌های پلیمری وارد شده و حجم آزاد شبکه پلیمری و به‌دنبال آن نفوذ گاز را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر همان‌طور که در بخش آنالیز FTIR اشاره شد، نانوذرات نقره با بار مثبت با بخش پلی‌اتیلن اکساید در پلیمر برهم‌کنش داشته و موجب افزایش حلالیت می‌شوند. همچنین با مقایسه نتایج در ترکیب درصد‌های مختلف می‌توان نتیجه گرفت که افزایش میزان نانوذرات غیرمتخلخل و به‌دنبال آن تجمع و توده‌ای شدن^۲ آنها در شبکه پلیمری، باعث کاهش نفوذ گاز دی‌اکسیدکربن در غشاهای شبکه‌آمیخته با بارگذاری بیش از ۱٪ شده است. به عبارت دیگر با افزایش میزان نقره (بیش از ۱٪) و به‌وجود آمدن لایه پلیمری سخت شده در اطراف نانوذرات به‌عنوان پرکن‌های غیرآلی، قابلیت عبور گاز از غشاها کاهش می‌یابد. این نقص در لایه میانی اگرچه ممکن است گزینش‌پذیری غشا را افزایش دهد، اما معمولاً باعث کاهش تراوایی می‌شود.

ویژگی‌های انتقال گازی غشاهای ساخته‌شده

تأثیر فشار بر روی خصوصیات تراوایی گازها در غشاهای تهیه‌شده در دمای 35°C و فشارهای ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ bar مورد بررسی قرار گرفت. به‌طور کلی فشار می‌تواند از سه طریق بر غشاهای پلیمری اثر گذارد: نخست افزایش فشار می‌تواند زنجیره‌های پلیمری را متراکم کرده و حجم آزاد جزئی آن را کم کند. از طرفی افزایش فشار می‌تواند به‌عنوان عامل مؤثر برای نفوذ گاز عمل کند و تراوایی را افزایش دهد. سومین اثر افزایش فشار نیز، افزایش غلظت گازها در غشا است که می‌تواند باعث پلاستیکی شدن غشا گردد و بر ویژگی‌های انتقال گازی آن اثر گذارد [۳۸].

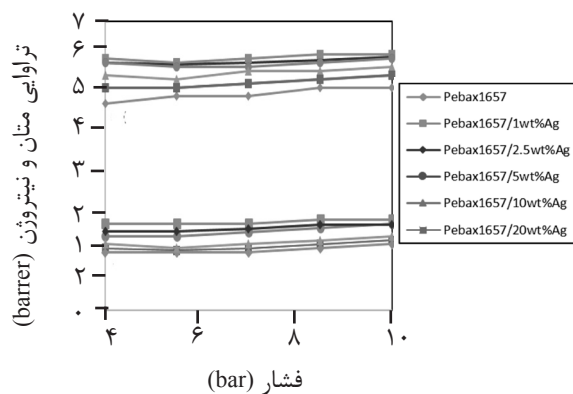
مطالعات زیادی نشان داده است که با افزایش فشار در غشاهای پلیمری، تراوایی برای گازهای میعان‌پذیر مانند دی‌اکسیدکربن افزایش می‌یابد، درحالی‌که برای گازهای سبک مانند نیتروژن، متان، و هیدروژن این روند به‌صورت کاهش‌ی یا بدون تغییر است [۲۴، ۴۶ و ۴۹]. در این پژوهش همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، پلیمر پیاکس ۱۶۵۷ حلالیت و نفوذ نسبتاً بالایی را برای گاز دی‌اکسیدکربن با توجه به برهم‌کنش زنجیره



شکل ۴ حلالیت و نفوذپذیری گاز دی‌اکسیدکربن در غشاهای خالص و شبکه آمیخته در فشارهای مختلف و دمای 35°C

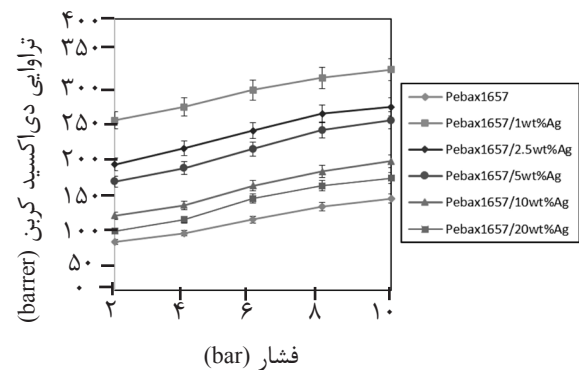
1. Plasticization
2. Agglomeration

در شکل ۵ گزارش شده است دچار تغییر چندانی نمی‌شوند، که این امر می‌تواند باعث بهبود گزینش پذیری غشاها گردد. گزینش پذیری گاز دی‌اکسید کربن نسبت به گازهای متان و نیتروژن برای همه غشاهای ساخته شده، توسط معادله ۲ محاسبه و در شکل ۶ گزارش شده است. نتایج حاصل از تراوایی و گزینش پذیری گازها در غشاهای شبکه آمیخته تهیه شده نشان می‌دهد که هم تراوایی و هم گزینش پذیری گاز دی‌اکسید کربن نسبت به گازهای متان و نیتروژن، در مقایسه با غشای خالص پباکس ۱۶۵۷ افزایش یافته است.

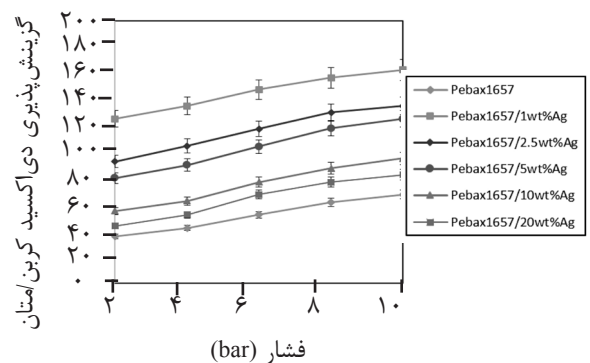
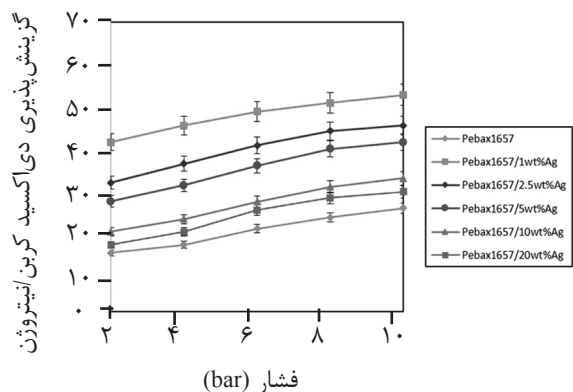


از آنجا که طبق مکانیسم انحلال-نفوذ، تراوایی خود حاصل ضرب نفوذ در حلالیت است، لذا تغییرات حاصل در نفوذ و حلالیت در نهایت منجر به تغییر در تراوایی گازها می‌گردد. تراوایی هر سه گاز در غشاهای خالص و شبکه آمیخته ساخته شده توسط معادله ۱ در فشارهای مختلف محاسبه شد. نتایج مربوط به تراوایی هر سه گاز در شکل ۵ گزارش شده است.

همان‌طور که انتظار می‌رفت تراوایی این گاز با افزایش فشار زیاد شده است. در حالی که تراوایی گازهای سبک در فشارهای مختلف، همان‌طور که



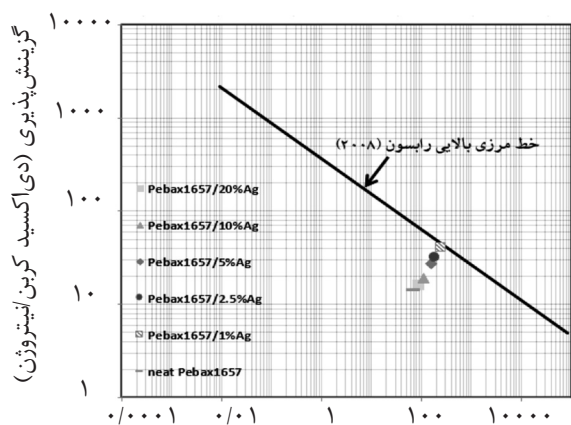
شکل ۵ تراوایی گاز دی‌اکسید کربن و (ب) متان و نیتروژن در غشاهای خالص و شبکه آمیخته در فشارهای مختلف و دمای ۳۵ °C



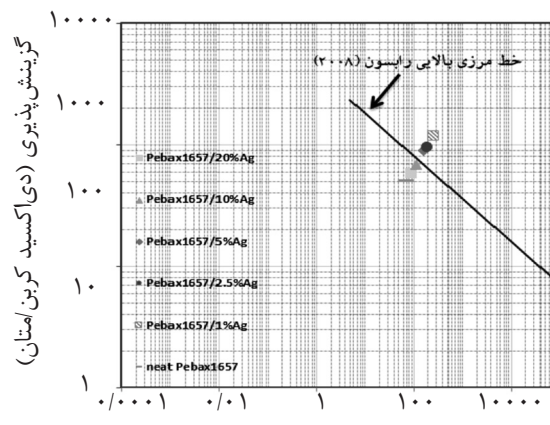
شکل ۶ گزینش پذیری گاز دی‌اکسید کربن نسبت به (الف) متان و (ب) نیتروژن در فشارهای مختلف و دمای ۳۵ °C

بنابراین با استفاده از ویژگی‌های منحصر به فرد پلیمر پیاکس ۱۶۵۷، نانوذرات نقره و ساخت غشاهای شبکه آمیخته، هم تراوایی و هم گزینش پذیری گاز دی‌اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن، به ترتیب به میزان ۱۴۱، ۱۱۲ و ۷۶٪ و به‌طور هم‌زمان و قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، نتایج غشاهای ساخته شده منجر به نزدیک شدن و عبور از محدوده رابسون گردید [۵۰]. در نتیجه غشاهای ساخته شده را می‌توان به‌عنوان گزینه‌ای مناسب و امیدبخش به‌منظور استفاده در جداسازی گاز دی‌اکسید کربن از سایر گازهای سبک مانند متان و نیتروژن در صنایع پتروشیمی و پالایشگاهی در نظر گرفت. جایی که امروزه حذف این گازها به مسئله‌ای حیاتی برای محققان تبدیل شده است تا بتوانند از گرمایش بیش‌ازحد زمین جلوگیری کنند. بنابراین صنعتی‌سازی این نوع غشاها نیازمند بررسی بیشتر قابلیت آنها در شرایط عملیاتی موجود در صنایع مذکور همچون دما و فشارهای بالا است.

با توجه به نتایج حاصل از تراوایی و گزینش پذیری، مشخص شد که غشای بهینه ساخته شده، غشای شبکه آمیخته حاوی ۱٪ نانوذرات نقره است و با افزایش میزان نقره از یک طرف با توجه به پر و متراکم بودن نانوذرات نقره و از طرف دیگر همان‌طور که در آنالیز SEM نیز مشخص شد، تجمع و توده‌ای شدن آنها، بر ویژگی‌های انتقال گازی تأثیر منفی گذاشته است. از طرفی در درصدهای بالای نانوذرات نیز آستانه نفوذ^۱ می‌تواند باعث ایجاد گذرهای غیرگزینش‌پذیر گردد. در غشای بهینه (پیاکس ۱٪ نقره)، در دمای ۳۵ °C و فشار ۲ bar، گزینش پذیری نسبت به غشای خالص پیاکس ۱۰، برای گاز دی‌اکسید کربن نسبت به متان از ۲۵ به ۵۳، و برای گزینش پذیری دی‌اکسید کربن نسبت به نیتروژن این عدد از ۸۴ به ۱۴۸ رسیده است. از طرفی از شکل ۵ نیز نتیجه می‌شود که با توجه به افزایش حجم آزاد جزئی در شبکه پلیمری، تراوایی گاز دی‌اکسید کربن از ۱۳۵ (غشای خالص) به ۳۲۵ (غشای پیاکس ۱ درصد نقره) افزایش یافته است.



شکل ۷ گزینش پذیری (دی‌اکسید کربن/متان) تراوایی دی‌اکسید کربن (barrer)



شکل ۸ گزینش پذیری (دی‌اکسید کربن/متان) تراوایی دی‌اکسید کربن (barrer)

شکل ۷ گزینش پذیری گاز دی‌اکسید کربن نسبت به متان و نیتروژن برحسب تراوایی دی‌اکسید کربن و مقایسه با محدودیت رابسون [۵۰] در فشار ۲ bar

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پلی‌اتر بلاک آمید به‌عنوان فاز آلی و نانوذرات نقره به‌عنوان فاز معدنی برای ساخت غشاهای شبکه‌آمیخته مورد استفاده قرار گرفتند. نانوذرات نقره به‌عنوان فاز پراکنده، می‌توانند در بین زنجیره‌های پلیمری وارد شده و حجم آزاد شبکه پلیمری را افزایش دهند و در نتیجه باعث افزایش نفوذ گازها گردند. از طرف دیگر نانوذرات نقره با بار مثبت همان‌طور که اشاره شد می‌توانند با بخش پلی‌اتیلن اکساید در پلیمر برهمکنش داشته و موجب افزایش حلالیت گاز دی‌اکسیدکربن و به دنبال آن ارتقای گزینش‌پذیری این گاز نسبت به گازهای سبک شوند.

نتایج آنالیزهای انجام‌شده نشان داد که نانوذرات نقره بخش بلوری غشاها را کاهش داده و با زنجیره

آمورف کوپلیمر برهمکنش داشته، که هردو عامل می‌توانند باعث ارتقای ویژگی‌های انتقالی گازهای قطبی گردند. همچنین نتایج آزمایش‌های تراوایی گاز نشان داد که در غشای بهینه (پاکس ۱٪ نقره)، در دمای 35°C و فشار ۱۰ bar، گزینش‌پذیری نسبت به غشای خالص پاکس برای گاز دی‌اکسیدکربن نسبت به متان از ۲۵ به ۵۳ (۱۱۲٪ افزایش) و برای گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن نسبت به نیتروژن این عدد از ۸۴ به ۱۴۸ (۷۶٪ افزایش) رسیده است.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی ستاد ویژه توسعه فناوری نانو انجام گرفته است. همچنین از بخش مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به خاطر منابع مالی و امکانات آزمایشگاهی کمال تشکر را داریم.

مراجع

- [1]. Pedram M. Z., Omidkhan M., Amooghin A. E., Yegani R. and Moghaddam F., "DEA-impregnated cross-linked polyvinyl alcohol/glutaraldehyde polymeric systems as CO_2/CH_4 gas separation membranes," Iranian Journal of Polymer Science and Technology., Vol. 25, pp. 89-477, 2013.
- [2]. Amooghin A. E., Sanaeepur H., Moghadassi A., Kargari A., Ghanbari D. and Mehrabadi Z. S., "Modification of ABS membrane by PEG for capturing carbon dioxide from CO_2/N_2 streams," Separation Science and Technology., Vol. 45, pp. 1385-1394, 2010.
- [3]. Khalilnejad I., Kargari A. and Sanaeepur H., "Preparation of ethylene vinyl Acetate/Zelite 4A mixed matrix membrane for CO_2/N_2 separation," Iranian Journal of Polymer Science and Technology., Vol. 29, pp. 47-231, 2016.
- [4]. Abedini R., Omidkhan M. and Dorosti F., " CO_2/CH_4 Separation by a mixed matrix membrane of polymethylpentylene/MIL-53 particles," Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 27, pp. 37-351, 2014.
- [5]. Amooghin A. E., Omidkhan M. and Kargari A., "Enhanced CO_2 transport properties of membranes by embedding nano-porous zeolite particles into Matrimid® 5218 matrix," RSC Advances., Vol. 5, pp. 8552-8565, 2015.
- [6]. Bondar V., Freeman B. and Pinnau I., "Gas sorption and characterization of poly (ether-b-amide) segmented block copolymers," Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics., Vol. 37, pp. 2463-2475, 1999.
- [7]. Ghadimi A., Amirlargani M., Mohammadi T., Kasiri N. and Sadatnia B., "Preparation of alloyed poly (ether block amide)/poly (ethylene glycol diacrylate) membranes for separation of CO_2/H_2 (syngas application)," Journal of Membrane Science., Vol. 458, pp. 14-26, 2014.
- [8]. Rabiee H., Alsatat S. M., Soltanieh M., Mousavi S. A. and Ghadimi A., "Gas permeation and sorption properties

- of poly (amide-12-b-ethyleneoxide)(Pebax1074)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation," Journal of Industrial and Engineering Chemistry., Vol. 27, pp. 223-239, 2015.
- [9]. Zarshenas K., Raisi A. and Aroujalian A., "Mixed matrix membrane of nano-zeolite NaX/poly (ether-block-amide) for gas separation applications," Journal of Membrane Science., Vol. 510, pp. 270-283, 2016.
- [10]. Powell C. E. and Qiao G. G., "Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases," Journal of Membrane Science., Vol. 279, pp. 1-49, 2006.
- [11]. Ren X., Ren J., Li H., Feng S. and Deng M., "Poly (amide-6-b-ethylene oxide) multilayer composite membrane for carbon dioxide separation," International Journal of Greenhouse Gas Control., Vol. 8, pp. 111-120, 2012.
- [12] Kim J. H., Ha S. Y. and Lee Y. M., "Gas permeation of poly (amide-6-b-ethylene oxide) copolymer," Journal of Membrane Science, Vol. 190, pp. 179-193, 2001.
- [13]. Ghasemi Estahbanati E., Omidkhah M. and Ebadi Amooghin A., "Interfacial design of ternary mixed matrix membranes containing pebax 1657/silver-nanopowder/[BMIM][BF₄] for improved CO₂ separation performance," ACS Applied Materials & Interfaces., Vol. 9, pp. 10094-10105, 2017.
- [14]. Bondar V., Freeman B. and Pinnau I., "Gas transport properties of poly (ether-b-amide) segmented block copolymers," Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics., Vol. 38, pp. 2051-2062, 2000.
- [15]. Murali R. S., Rani K. Y., Sankarshana T., Ismail A. and Sridhar S., "Separation of binary mixtures of propylene and propane by facilitated transport through silver incorporated poly (ether-block-amide) membranes," Oil & Gas Science and Technology—Revue d'IFP Energies nouvelles, Vol. 70, pp. 381-390, 2015.
- [16]. Rajabi Z., Taremi F. A., Kargari A. and Sanaeepur H., "CO₂/N₂ gas separation using nanocomposite membranes comprised of ethylene-propylene-diene monomer/multi-walled carbon nanotube (EPDM/MWCNT)," Iranian Journal of Polymer Science and Technology., Vol. 28, pp. 11-224, 2015.
- [17]. Sanaeepur H., Amooghin A. E., Moghaddasi A., Kargari A., Ghanbari D., Mehrabadi Z. S. and Nademi M., "CO₂/CH₄ separation via polymeric blend membrane," Iranian Journal of Polymer Science and Technology., Vol. 23, pp. 17-28, 2013.
- [18]. Loloei M., Moghadassi A., Omidkhah M. and Amooghin A. E., "Improved CO₂ separation performance of Matrimid® 5218 membrane by addition of low molecular weight polyethylene glycol," Greenhouse Gases: Science and Technology., Vol. 5, pp. 530-544, 2015.
- [19]. Amooghin A. E., Pedram M. Z., Omidkhah M. and Yegani R., "A novel CO₂-selective synthesized amine-impregnated cross-linked polyvinylalcohol/glutaraldehyde membrane: fabrication, characterization, and gas permeation study," Greenhouse Gases: Science and Technology., Vol. 3, pp. 378-391, 2013.
- [20]. Kang S. W., Lee D. H., Park J. H., Char K., Kim J. H., Won J. and Kang Y. S., "Effect of the polarity of silver nanoparticles induced by ionic liquids on facilitated transport for the separation of propylene/propane mixtures," Journal of Membrane Science., Vol. 322, pp. 281-285, 2008.
- [21]. Wang Y., Ren J. and Deng M., "Ultrathin solid polymer electrolyte PEI/Pebax2533/AgBF₄ composite membrane for propylene/propane separation," Separation and Purification Technology., Vol. 77, pp. 46-52, 2011.
- [22]. Sanaeepur H., Kargari A., Nasernejad B., Amooghin A. E. and Omidkhah M., "A novel Co₂₊ exchanged zeolite

- Y/cellulose acetate mixed matrix membrane for CO₂/N₂ separation,* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 60, pp. 403-413, 2016.
- [23]. Sridhar S., Aminabhavi T., Mayor S. and Ramakrishna M., "Permeation of carbon dioxide and methane gases through novel silver-incorporated thin film composite pebax membranes," Industrial & Engineering Chemistry Research., Vol. 46, pp. 8144-8151, 2007.
- [24]. Amooghini A. E., Omidkhan M., Sanaeepour H. and Kargari A., "Preparation and characterization of Ag+ ion-exchanged zeolite-Matrimid® 5218 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation," Journal of Energy Chemistry., Vol. 25, pp. 450-462, 2016.
- [25]. Barsema J. N., van der Vegt N. F., Koops GH. and Wessling M., "Ag-functionalized carbon molecular-sieve membranes based on polyelectrolyte/polyimide blend precursors," Advanced Functional Materials., Vol. 15, pp. 69-75, 2005.
- [26]. Nour M., Berean K., Chrimes A., Zoolfakar A. S., Latham K., McSweeney C., Field M. R., Sriram S., Kalantarzadeh K. and Ou J. Z., "Silver nanoparticle/PDMS nanocomposite catalytic membranes for H₂ S gas removal," Journal of Membrane Science, Vol. 470, pp. 346-355, 2014.
- [27]. Kang S. W. and Kang Y. S., "Silver nanoparticles stabilized by crosslinked poly (vinyl pyrrolidone) and its application for facilitated olefin transport," Journal of Colloid and Interface Science., Vol. 353, pp. 83-86, 2011.
- [28]. Cong H., Radosz M., Towler B. F. and Shen Y., "Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation," Separation and Purification Technology., Vol. 55, pp. 281-291, 2007.
- [29]. Estahbanati E. G., Omidkhan M. and Amooghini A. E., "Preparation and characterization of novel ionic liquid/pebax membranes for efficient CO₂/light gases separation," Journal of Industrial and Engineering Chemistry., Vol. 51, pp. 77-89, 2017.
- [30]. Rabiee H., Soltanieh M., Mousavi S. and Ghadimi A., "Improvement in CO₂/H₂ separation by fabrication of poly (ether-b-amide6)/glycerol triacetate gel membranes," Journal of Membrane Science., Vol. 469, pp. 43-58, 2014.
- [31]. Sridhar S., Suryamurali R., Smitha B. and Aminabhavi T., "Development of crosslinked poly (ether-block-amide) membrane for CO₂/CH₄ separation," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects., Vol. 297, pp. 267-274, 2007.
- [32]. Chowdhury A. and Thynell S. T., "Confined rapid thermolysis/FTIR/ToF studies of imidazolium-based ionic liquids," Thermochimica Acta, Vol. 443, pp. 159-172., 2006
- [33]. Griffiths P. R. and De Haseth J. A., "Fourier transform infrared spectrometry," John Wiley & Sons; Vol. 171, 2007.
- [34]. Socrates G., "Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts," John Wiley & Sons: 2004.
- [35]. Roeges N. P., "A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures," Wiley: 1994.
- [36]. Murali R. S., Ismail A. F., Rahman M. A. and Sridhar S., "Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations," Separation and Purification Technology., Vol. 129, pp. 1-8, 2014.
- [37]. Merkel T., Blanc R., Zeid J., Suwarlim A., Firat B., Wijmans H., Asaro M. and Greene M. L., "Separation of

- olefin/paraffin mixtures with carrier facilitated membrane final report," Membrane Technology and Research, Inc., Menlo Park, CA: 2007.
- [38]. Rabiee H., Ghadimi A. and Mohammadi T., "Gas transport properties of reverse-selective poly(ether-b-amide6)/[Emim][BF₄] gel membranes for CO₂/light gases separation" Journal of Membrane Science., Vol. 476, pp. 286-302, 2015.
- [39]. Murali R. S., Kumar K. P., Ismail A. and Sridhar S., "Nanosilica and H-mordenite incorporated Poly (ether-block-amide)-1657 membranes for gaseous separations," Microporous and Mesoporous Materials., Vol. 197, pp. 291-298, 2014.
- [40]. Murali R. S., Sridhar S., Sankarshana T. and Ravikumar Y., "Gas permeation behavior of Pebax-1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes," Industrial & Engineering Chemistry Research., Vol. 49, pp. 6530-6538, 2010.
- [41]. Shankar S. S., Rai A., Ahmad A. and Sastry M., "Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth," Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 275, pp. 496-502, 2004.
- [42]. Bar H., Bhui D. K., Sahoo G. P., Sarkar P., DeSP. and Misra A., "Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 339, pp. 134-139, 2009.
- [43]. Gray F.M., "Solid polymer electrolytes," VCH New York etc.:1991.
- [44]. Mac Callum J. and Vincent C., "Polymer electrolyte reviews," Elsevier Applied Science, New York, 1987.
- [45]. Sunderrajan S., Freeman B., Hall C. and Pinnau I., "Propane and propylene sorption in solid polymer electrolytes based on poly (ethylene oxide) and silver salts," Journal of Membrane Science, Vol. 182, pp. 1-12, 2001.
- [46]. Amooghin A. E., Omidkhan M. and Kargari A., "The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite-Matrimid® 5218 mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation," Journal of Membrane Science, Vol. 490, pp. 364-379, 2015.
- [47]. Rezakazemi M., Amooghin A. E., Montazer Rahmati M. M., Ismail A. F. and Matsuura T., "State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs):an overview on current status and future directions," Progress in Polymer Science, Vol. 39, pp. 817-861, 2014.
- [48]. Pedram M. Z., Omidkhan M. and Amooghin A. E., "Synthesis and characterization of diethanolamine-impregnated cross-linked polyvinylalcohol/glutaraldehyde membranes for CO₂/CH₄ separation," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, pp. 74-82, 2014.
- [49]. Loloei M., Omidkhan M., Moghadassi A. and Amooghin A. E., "Preparation and characterization of Matrimid® 5218 based binary and ternary mixed matrix membranes for CO₂ separation," International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 39, pp. 225-235, 2015.
- [50]. Robeson L. M., "The upper bound revisited," Journal of Membrane Science, Vol. 320, pp. 390-400, 2008.



Preparation of Mixed Matrix Membranes Containing Polyether Block Amide and Silver Nanoparticles to Evaluate the Permeability of CO₂, N₂, and CH₄ Gases

Ehsan Ghasemi Estahbanati¹, Mohammadreza Omidkhan Nasrin¹ and Abtin Ebadi Amooghin²

1. Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Iran

omidkhan@modares.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2018.3021.2400

Received: December/02/2017

Accepted: August/12/2018

Introduction

Nowadays, membrane technologies play a leading role in separation processes due to their superior features in comparison with other ones [1,2].

It has been investigated by researchers to prepare membranes enjoying high permselectivity so as to optimize the separation processes. Actually, Mixed Matrix Membranes have been fabricated by them in order to overcome restrictions of polymeric and inorganic materials leading to high permselectivity in gas separation [3,4].

In this research, Polyether Block Amide as organic phase and silver nanoparticles as inorganic phase were used to prepare mixed matrix membranes. In addition, silver nanoparticles could enter to the polymer chains and also react with PEO

segment, which both results in increasing the permselectivity of the membranes [5].

The prepared membranes were characterized by related analyses and also tested by gas mixtures in order to investigate their permeability and selectivity in various operating conditions.

Experimental Procedure

Mixed Matrix Membrane Preparation

For fabrication of the MMMs, silver nanoparticles were added to the solvent, and then the polymer pellets were added so as to prime the solution by stirring and heating for a day.

Gas Permeation

As the set-up to measure the permeability of the membranes is constant volume, permeability coefficients have been calculated in Barreras

follows (Equation 1):

$$P = \frac{273.15 \times 10^{10} \times V \times L}{760 \times A \times T \times [(P_0 \times 76) / 14.7]} \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (1)$$

Then time lag and solution-diffusion methods have been used to calculate diffusion and solubility coefficients [5].

Results and Discussion

SEM

The analysis have shown that the nanoparticles are distributed without agglomeration in 1% loading, while there are some defects in higher ones.

FTIR

This analysis has revealed the effect of

nanoparticles on the ether segment of the polymer.

XRD

This analysis has shown that the nanoparticles decrease the crystallinity of membranes and has made them more amorphous.

Gas Permeation

The tests showed promising improvement in permselectivity of the membranes at temperature of 35 °C and pressure of 10 bar. As shown in Figure 1, for the optimum membrane compared to the neat one, CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ selectivities increased about 112 and about 76%, respectively.

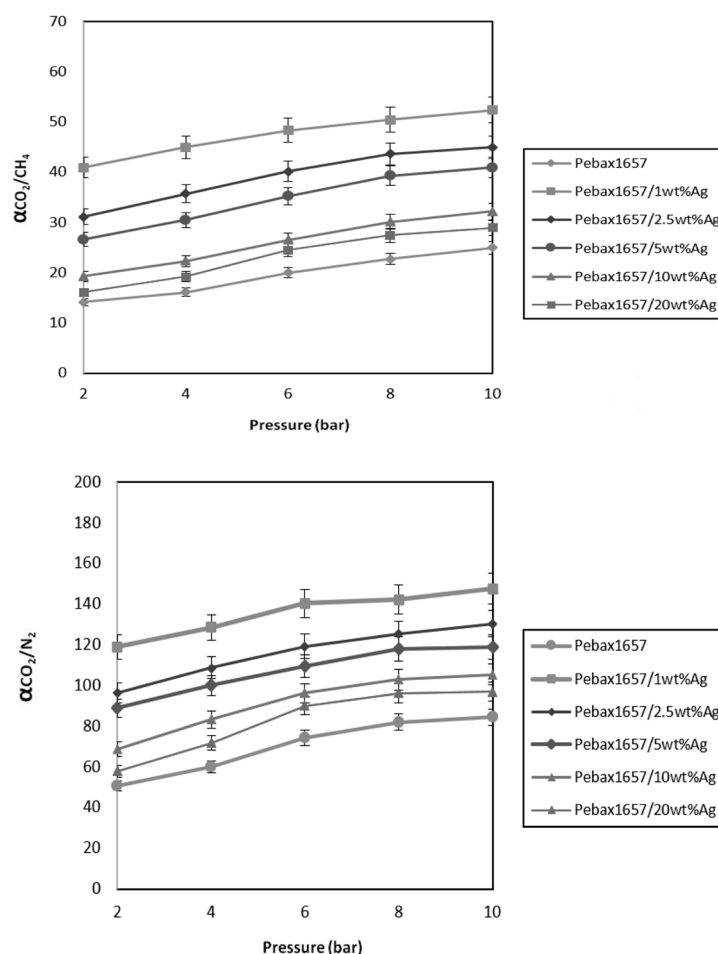


Figure 1: CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ selectivities at temperature of 35°C and operating pressures from 2 to 10 bar.

Conclusions

AS it can be seen in Figure 2, the separation performance of the prepared mixed matrix membranes containing Silver nanoparticles and Polyether Block Amide not only could reach the

Robeson upper bound 2008 for CO_2/CH_4 , but also pass the bound for CO_2/N_2 showing that the membranes can be a promising candidate to be used in gas separation processes and CO_2 capture so as to delay global warming.

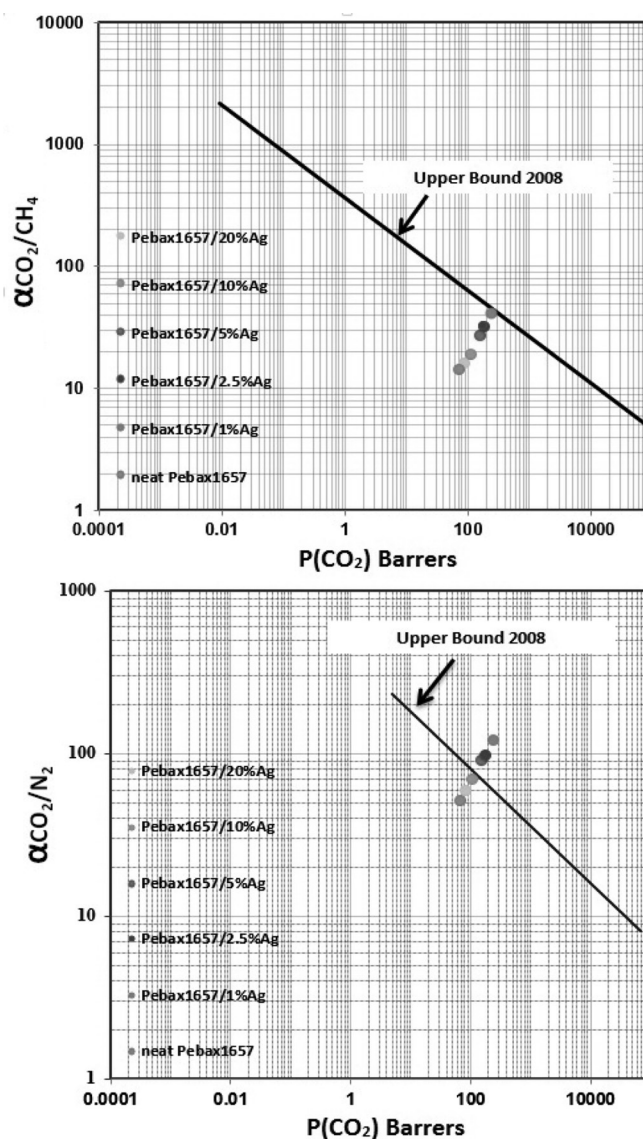


Figure 2: Separation performance of the prepared membranes at temperature of 35°C and pressure of 2 bar compared to Robeson upper bound 2008 [6].

References

[1]. Pedram M. Z., Omidkhah M., Amooghin A. E., Yegani R. and Moghaddam F., "DEA-impregnated cross-linked polyvinyl alcohol/glutaraldehyde polymeric systems as CO_2/CH_4

gas separation membranes," Iranian Journal of Polymer Science and Technology., Vol. 25, pp. 89-477, 2013.

[2]. Amooghin A. E., Sanaeepur H., Moghadassi A., Kargari A., Ghanbari D. and Mehrabadi Z.

S., "Modification of ABS membrane by PEG for capturing carbon dioxide from CO_2/N_2 streams," Separation Science and Technology, Vol. 45, pp. 1385-1394, 2010.

[4]. Abedini R., Omidkhah M. and Dorosti F., " CO_2/CH_4 Separation by a mixed matrix membrane of polymethylpentylene/MIL-53 particles," Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 27, pp. 37-351, 2014.

[5]. Amooghin A. E., Omidkhah M. and Kargari A., "Enhanced CO_2 transport properties of membranes by embedding nano-porous zeolite particles into Matrimid® 5218 matrix," RSC Advances, Vol. 5, pp. 8552-8565, 2015.

[50]. Robeson L. M., "The upper bound revisited," Journal of Membrane Science, Vol. 320, pp. 390-400, 2008.