

## جداسازی گازی با استفاده از غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا عامل دار شده

سید محمدهادی موسوی<sup>۱</sup>، احمدرضا رئیسی<sup>۲\*</sup>، حمید هاشمی مقدم<sup>۱</sup>

۱. دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد دامغان، ایران  
۲. دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران، ایران

### چکیده

هدف اصلی این مقاله بررسی تاثیر عامل دار کردن نانوذرات سیلیکا بر خواص ساختاری و عملکرد جداسازی گازی غشاهای ماتریس آمیخته بر پایه پلی (اتر-بلوک-آمید) حاوی نانوذرات سیلیکا می باشد. بدین منظور ابتدا نانوذرات سیلیکا با گروه‌های عاملی کربوکسیلی اصلاح شده و از آنها برای ساخت غشاهای ماتریس آمیخته استفاده شد. غشاهای حاصل با استفاده از آزمون‌های XRD، DSC، FTIR، SEM و آزمون تراوش گازی بررسی و تحلیل شدند. نتایج نشان داد که اصلاح شیمیایی نانوذرات سیلیکا و ترکیب گروه‌های کربوکسیلی بر روی سطح آن یک تعامل قوی با ماتریس پلیمر داشته و باعث بهبود توزیع پرکننده در ماتریس غشاء می‌شود. مشاهده شد که بارگذاری ۴ درصد وزنی نانوذره سیلیکا عامل دار شده با گروه‌های کربوکسیلی در ماتریس پلیمری باعث افزایش تراوایی در فشارهای مختلف می‌شود. غشای دارای ۴ درصد نانوذرات سیلیکا اصلاح شده دارای تراوایی  $\text{CO}_2$ ،  $\text{O}_2$  و  $\text{N}_2$  بترتیب برابر ۴۳/۱، ۲/۸ و ۰/۴۲ برر و گزینش پذیری  $\text{O}_2/\text{N}_2$  (۶/۷۱) و  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (۱۰۳/۳) در فشار ۳ بار بود.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۳۰ مرداد ۱۴۰۰

دریافت پس از اصلاح: ۲۸ بهمن ۱۴۰۱

پذیرش نهایی: ۲۰ خرداد ۱۴۰۱

### کلمات کلیدی:

غشای ماتریس آمیخته  
جداسازی گازی  
نانوذره سیلیکا  
گروه‌های عاملی کربوکسیلی  
اصلاح شیمیایی

\* عهده دار مکاتبات

raisia@aut.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

## ۱- مقدمه

به طور طبیعی، دی اکسید کربن<sup>۱</sup> در غلظت نسبتاً کم در جو زمین وجود دارد. غلظت کم آن نقش حیاتی در حفظ زندگی دارد. دی اکسید کربن به عنوان یک گاز گلخانه‌ای، می‌تواند با ایجاد اثر گلخانه‌ای با ترکیب گازهای دیگر مانند اکسید نیتروژن، متان و غیره، تابش گرمایی را جذب و از خود ساطع کند تا دمای زمین را برای زندگی مناسب حفظ کند [۴-۱]. به دلیل افزایش سریع مصرف انرژی فسیلی و صنعتی شدن، چرخه کربن جهانی مختل شده و منجر به گرم شدن کره زمین می‌شود. گاز دی اکسید کربن سهم عمده‌ای در گرم شدن کره زمین دارد. یکی از منابع عمده انتشار دی اکسید کربن بخش تولید برق است که از سوخت‌های فسیلی یعنی زغال سنگ و گاز طبیعی استفاده می‌کند و آنها را برای تولید برق می‌سوزاند. تقریباً از ۲۵ درصد دی اکسید کربن جهانی به عنوان گاز خروجی از فرآیند احتراق، بهره‌برداری انرژی می‌شود. برای غلبه بر این نگرانی‌های فزاینده زیست محیطی، محققان و مجامع علمی در حال اتخاذ فناوری‌های مختلفی برای حذف دی اکسید کربن از گازهای دودکش هستند. از طرفی جداسازی دی اکسید کربن از گاز طبیعی نیز از اهمیت زیادی برخوردار است. مقدار کالری گاز طبیعی با حذف دی اکسید کربن افزایش می‌یابد. علاوه بر این، وجود دی اکسید کربن در گاز طبیعی دارای مشکلات زیادی مانند خوردگی در خطوط لوله و افزایش حجم گاز منتقل شده از طریق خطوط لوله می‌باشد [۵].

همچنین، اکسیژن و نیتروژن دو گاز پرمصرف و مهم صنعتی بعد از هیدروژن هستند. با توجه به این تقاضای نسبتاً زیاد، تهیه آنها در شرایط خلوص بالا مطلوب است [۶]. در مورد  $O_2/N_2$  بسته به این که هدف فراهم آوردن هوای سرشار از اکسیژن یا هوای سرشار از نیتروژن باشد، می‌تواند بر جداسازی اثرگذار باشد. هوای سرشار از نیتروژن (۹۹/۹ درصد) را می‌توان بعنوان گاز بی اثر در تخلیه مخزن‌های سوخت در پالایشگاه‌های نفت و گاز و نیز در نگهداری فرآورده‌های خوراکی و کشاورزی همچنین برای پاکسازی<sup>۲</sup> خطوط لوله، ایمنی فشاری (گاز پتویی)<sup>۳</sup> تجهیزات، در تولید آمونیاک و صنعت داروسازی استفاده کرد [۷، ۸]. بنابراین، فناوری جداسازی  $O_2/N_2$  نقش مهمی را ایفا می‌کند و برای دستیابی به یک فرآیند تولید بسیار کارآمد و

همچنین هزینه سرمایه‌گذاری کم، به توسعه خود ادامه می‌دهد [۹]. به منظور جداسازی ناخالصی‌های گازی از جریان‌های گازی در فرآیندهای صنعتی از روش‌های گوناگونی مانند جذب سطحی، جذب گازی و تقطیر برودتی استفاده می‌شود که در همه آنها مصرف انرژی زیاد است. با روی کار آمدن غشاها و آشکار شدن مشخصات خوب عملیاتی آنها، رویکرد به استفاده از فرآیندهای غشایی روز به روز بیشتر شد. چرا که فرآیندهای غشایی معمولاً در مقایسه با فرآیندهای رقیب خود ارزان‌تر، دوستدار محیط‌زیست، دارای تجهیزات کمتر، اندازه‌گیری آسانتر، سهولت نگهداری، هزینه نگهداری کمتر، هزینه سرمایه‌گذاری پایین، وزن کم، فضای اشغال شده کم، مدولار بودن، مصرف انرژی پایین، انعطاف‌پذیری عملیاتی و قابلیت فرآوری بالا هستند [۱۰]. با وجود این مزایا، غشاهای پلیمری در تقابل بین گزینش‌پذیری گازی و تراوایی محدود می‌شوند [۷]. از دو دسته غشاهای پلیمری و معدنی در فرآیندهای جداسازی گازی مختلف استفاده می‌شود. مواد مختلف پلیمری همچون پلی دی متیل سیلوکسان، پلی ۱-تری مسیل ۱-پروپین، پلی ایمید، پلی آمید، پلی آریلیت، پلی کربنات، پلی سولفون، پلی اترسولفون، پلی الفین، سلولز استات و پلی فنیل اکسید به طور گسترده‌ای برای جداسازی گازی به کار گرفته می‌شوند [۱۲].

محققان در حال حاضر در حال ساخت غشاهای جدیدی برای اصلاح چالش پیش روی جداسازی گازی با روش غشایی هستند. یکی از این پیشرفت‌های امیدوارکننده، ساخت غشاهای ماتریس آمیخته<sup>۴</sup> است که از ترکیب مواد معدنی در ماتریس پلیمر میزبان تشکیل شده‌اند. غشاهای ماتریس آمیخته بر پایه غشاهای پلیمری با مواد پرکننده مختلف مانند زئولیت‌ها [۱۳]، اکسید گرافن<sup>۵</sup> [۱۴]، نانولوله‌های کربنی<sup>۶</sup> [۱۵]، سیلیکا<sup>۷</sup> [۱۶]، غربال مولکولی کربنی<sup>۸</sup> [۱۷]، اکسید روی [۱۸] و چارچوب‌های فلزی-آلی<sup>۹</sup> از جمله ZIFs [۱۹]، MIL-53 [۲۰] و UiO-66 [۲۱] ساخته شده‌اند. موفقیت غشاهای ماتریس آمیخته بستگی زیادی به انتخاب ماتریس پلیمر و پرکننده معدنی و کنترل خصوصیات رابط بین زنجیره‌های پلیمری و ذرات پرکننده دارد [۲۲]. ریخت‌شناسی غشاهای ماتریس آمیخته نقش مهمی در اطمینان از انتقال گاز ترجیحی از طریق فاز معدنی به جای فاز آلی دارد. ریخت‌شناسی غشاهای ماتریس آمیخته باید برای

<sup>۶</sup> CNTs<sup>۷</sup> SiO<sub>2</sub><sup>۸</sup> CMS<sup>۹</sup> MOFs<sup>۱</sup> CO<sub>2</sub><sup>۲</sup> Purging<sup>۳</sup> Blanket gas<sup>۴</sup> Mixed matrix membrane<sup>۵</sup> GO

باید توانایی دستیابی به تراوایی بالا برای جداسازی گاز مورد نظر را داشته باشد، ب) تراوایی همه اجزاء با اندازه ذرات پرکننده بیشتر، افزایش یابد و پ) میزان بارگذاری پرکننده [۲۵]. برای تأمین این نیازها، پرکننده‌های ریزمتخلخل مانند نانوذرات سیلیکا به دلیل ویژگی‌های سودمند از جمله سطح ویژه بالا، پایداری مکانیکی، حرارتی و شیمیایی، آرایش تخلخلی کاملاً مشخص و تخلخل بهبود یافته [۲۶]، انتخاب صحیحی هستند [۲۴].

تاکنون غشاهای ماتریس آمیخته زیادی بر پایه پلیمر پیکس با افزودن مواد پرکننده مختلف ساخته شده است [۲۷]. یکی از روش‌هایی که برای توزیع مناسب پرکننده در ماتریس پلیمر توسط برخی از محققین استفاده شده است عامل‌دار کردن ماده پرکننده است. به عنوان مثال، قدیمی و همکاران [۲۸] از نانوذرات سیلیکا اصلاح شده با سیس-۹-اکتادسنوئیک اسید به عنوان پرکننده در ماتریس پیکس برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان و نیتروژن استفاده کردند و گزارش کردند که اصلاح شیمیایی نانوذرات سیلیکا از تجمع نانوذرات در ماتریس پلیمری جلوگیری می‌کند و منجر به افزایش گزینش‌پذیری ایده‌آل  $CO_2/N_2$  و  $CO_2/CH_4$  نسبت به غشاء خالص می‌شود. دای و همکاران [۲۹] غشاء ماتریس آمیخته بر پایه پیکس حاوی اکسید گرافن اصلاح شده با گروه‌های عاملی ایمیدازول را برای جداسازی دی‌اکسیدکربن ساختند و مشاهده کردند حضور نانوذرات اکسید گرافن عامل‌دار شده در ساختار غشاء باعث افزایش دمای گذر شیشه‌ای آن می‌شود. عامدی و آقاجانی [۳۰] گزارش کردند که افزودن نانوذرات ZIF-8 اصلاح شده با گروه‌های عاملی آمینوسیلان به پلیمر پیکس منجر به افزایش نیروها بین سطح نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری شده که در نتیجه آن تراوایی گازی بدون تغییر چشمگیری در گزینش‌پذیری، افزایش می‌یابد. مظفری و همکاران [۲۱] اثبات کردند با افزودن چارچوب فلزی آلی UiO-66 حاوی گروه‌های آمینی به ماتریس پیکس، تماس مناسب بین نانوذرات و زنجیره پلیمری منجر به افزایش گزینش‌پذیری  $CO_2/CH_4$  می‌شود. صالحی و رئیسی [۲۴] نشان دادند که اصلاح نانو زئولیت، اثرات قابل توجهی بر ریخت‌شناسی و عملکرد جداسازی گاز غشاء ماتریس آمیخته بر پایه پیکس دارد و اختلاط نانو زئولیت‌های NaX-COOH در ماتریس پلیمری منجر پراکندگی یکنواخت نانوذرات در ساختار غشاء و عملکرد جداسازی بهتر نسبت به زئولیت اصلاح نشده می‌شود.

افزایش انتقال جرم و دسترسی به ذرات معدنی با کاهش طول مسیر، انتخاب شود. چالش‌های اصلی برای ساخت غشاهای ماتریس آمیخته شامل تعامل ضعیف و پراکندگی ضعیف مواد پرکننده در ماتریس پلیمر است. برای دستیابی به پراکندگی همگن پرکننده‌ها، باید از کلوخه شدن و رسوب پرکننده‌ها که منجر به کاهش گزینش‌پذیری می‌شود، اجتناب کرد. معمولاً می‌توان با پراکنده کردن مواد پرکننده در یک حلال با گرانش کم و تنش برشی زیاد، از کلوخه شدن مواد پرکننده جلوگیری کرد. با انتخاب پرکننده‌ها و ماتریس پلیمری با قطبیت مشابه، می‌توان رسوب پرکننده‌ها را کاهش داد. علاوه بر این، استفاده از پرکننده‌های بلوری فوق‌العاده ریز می‌تواند با افزایش گرانش و کاهش نرخ رسوب، در کاهش رسوب‌گذاری کمک کند [۵]. در همین راستا، برای تهیه غشاهای ماتریس آمیخته از نوع جدیدی از مواد پلیمری و کوپلیمرها شامل زنجیره‌های پلیمری سفت و سخت و انعطاف‌پذیر استفاده شده است. استفاده از ساختار نرم و سخت کوپلیمر بلوکی منجر به افزایش قدرت چسبندگی بین پلیمر و ذرات معدنی علاوه بر مقاومت مکانیکی خوب می‌شود [۲۳]. پلیمرهای شیشه‌ای و لاستیکی به طور گسترده‌ای برای کاربردهای جداسازی گازی بررسی می‌شوند. پلیمرهای شیشه‌ای به دلیل ساختار زنجیره‌های پلیمری متقارن دارای قابلیت گزینش‌پذیری بالا هستند، اما کاهش گزینش‌پذیری به دلیل پلاستیکی شدن در فشارهای عملیاتی بالا، مشاهده می‌شود. با این حال، پلیمرهای لاستیکی، به دلیل ساختار آمورف<sup>۱۰</sup>، کمتر در معرض اثرات پلاستیکی شدن هستند. پلی (اتر بلوک آمید)<sup>۱۱</sup> یک کوپلیمر بلوکی لاستیکی است که از طریق پلیمریزاسیون چگالشی یک پلی‌آمید اسید کربوکسیلیک با یک پلی‌اتر بدست می‌آید و با نام تجاری پیکس شناخته می‌شود. در این کوپلیمر، بخش‌های پلی‌آمید<sup>۱۲</sup> سخت، به عنوان یک فاز بلوری و غیرقابل نفوذ، پایداری مکانیکی بالایی را ارائه می‌دهند و بخش‌های پلی‌اتیلن‌اکسید<sup>۱۳</sup> نرم به عنوان یک فاز نفوذپذیر، انعطاف‌پذیری را فراهم می‌کنند [۲۴]. درجه‌بندی مختلف پلی (اتر بلوک آمید) با تغییر ترکیب اتر و آمید (قطبی/غیرقطبی) برای کاربردهای جداسازی گازی تولید شده است.

علاوه بر این، ساختار شیمیایی، شیمی سطح، ریخت‌شناسی، توزیع اندازه ذرات و نسبت ابعاد از شاخصه‌های مهم ماده پرکننده هستند که بر ساختار و ریخت‌شناسی غشاهای ماتریس آمیخته و در نتیجه عملکرد جداسازی آنها موثرند [۵]. بنابراین، انتخاب پرکننده به ویژگی‌های زیر بستگی دارد: الف)

<sup>12</sup> PA  
<sup>13</sup> PEO

<sup>10</sup> Amorphous  
<sup>11</sup> PEBA

ساعت در دستگاه فراصوتی<sup>۲۱</sup> قرار داده شد. ۱/۹۲۵ گرم اسید کلرواستیک به آرامی به مخلوط روی همزن مغناطیسی اضافه شد. پس از ۸ ساعت برگشت جریان<sup>۲۲</sup> در دمای ۹۵-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، مخلوط تا دمای محیط ابتدا سرد و سپس به وسیله دستگاه سانترفیوژ به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۶۰۰۰ دور در دقیقه با آب بدون یون تا pH طبیعی شستشو داده شد. پس از ۴ بار شستشو برای خشک شدن کامل به مدت یک روز در آون<sup>۲۳</sup> در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت [۲۵].

## ۲-۳- ساخت غشاء

### ۲-۳-۱- ساخت لایه نگه‌دارنده پلی‌اترسولفون

غشای متخلخل پلی‌اترسولفون به عنوان زیرلایه غشاهای ماتریس آمیخته با استفاده از روش تغییر فاز به وسیله غوطه‌وری در ضدحلال ساخته شد [۲۵]. مراحل ساخت غشاء به این ترتیب است که ابتدا پلیمر پلی‌اترسولفون حداقل به مدت ۴ ساعت در محدوده دمایی بین ۱۵۰-۱۳۰ درجه سانتی‌گراد خشک و سپس محلولی با حل کردن ۱۶ درصد وزنی این پلیمر در حلال DMF تهیه و به مدت ۲۴ ساعت، هم زده شد تا محلول همگن حاصل شود. سپس محلول به مدت مناسب تحت خلاء قرار گرفت تا تمامی حباب‌های هوا از آن خارج شد. در ادامه با استفاده از فیلم‌کش و با یک ضخامت مشخص، لایه‌ای از محلول پلیمری بر روی یک شیشه مسطح کشیده شد. بلافاصله شیشه در حمام آب مقطر به عنوان ضدحلال در دمای اتاق قرار داده و اجازه داده شد تا نفوذ حلال به داخل حمام رخ دهد و جدایی فازی تکمیل و غشاء تشکیل شده از شیشه جدا شود. غشاهای حاصل به مدت یک روز در آب مقطر قرار داده شد تا حلال باقی مانده به طور کامل خارج شود. پس از خروج از حمام آب، غشاها به مدت یک روز در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شوند. ضخامت غشاهای حاصل  $10 \pm 60$  میکرون بود.

### ۲-۳-۲- تهیه محلول لایه‌گزینه‌گر غشاء

در این جا، لایه‌گزینه‌گر حاوی نانو ذره سیلیکا با کاپلیمر پلی‌(اتر بلاک آمید) به روش تبخیر حلال، جداگانه ساخته شده است. مراحل کشیدن محلول و تبخیر حلال برای تمامی غشاها

در این پژوهش هدف اصلی ساخت غشاء ماتریس آمیخته بر پایه پلیمر پیکس حاوی نانوذرات سیلیکا برای جداسازی مخلوط‌های گازی  $O_2/N_2$  و  $CO_2/N_2$  می‌باشد. همچنین، سطح پرکننده‌های نانوذرات سیلیکا با عامل‌دار کردن با گروه‌های کربوکسیلی برای بهبود سطح رابط پلیمر/پرکننده اصلاح شد. غشاهای ماتریس آمیخته ساخته شده توسط تحلیل‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، روش گرماسنجی دیفرانسیلی (DSC) و طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) مشخصه‌یابی شدند. نوآوری این کار استفاده از نانوذرات سیلیکا اصلاح شده شیمیایی برای تهیه غشاهای ماتریس آمیخته‌گزینه‌پذیر  $O_2$  و  $CO_2$  است. یکی دیگر از جنبه‌های مهم این تحقیق، مطالعه اثرات اصلاح سطح پرکننده، میزان بارگذاری و شرایط عملیاتی بر تراوایی گازهای  $CO_2$ ،  $N_2$  و  $O_2$  و ارزیابی تأثیرات آنها بر گزینه‌پذیری  $O_2/N_2$  و  $CO_2/N_2$  در غشاهای ماتریس آمیخته ساخته شده، می‌باشد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

از پیکس ۱۴۱۶۵۷ تجاری با چگالی ۱/۱۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب و پلی‌اترسولفون<sup>۱۵</sup> با وزن مولکولی ۵۸۰۰۰ گرم بر مول که به ترتیب از شرکت آرکما<sup>۱۶</sup> (پاریس، فرانسه) و باسف<sup>۱۷</sup> (لودویگشافن، آلمان) تهیه شده بودند، برای ساخت غشاء استفاده شد. نانوذرات سیلیکا با اندازه ذرات ۲۰-۳۰ نانومتر از شرکت یواس نانو<sup>۱۸</sup> تهیه شدند. آن‌ها دی‌متیل‌فرم‌آمید<sup>۱۹</sup>، اتانول و اسید کلرواستیک ( $ClCH_2COOH$ ) از شرکت مرک<sup>۲۰</sup> (دارمشتات، آلمان) خریداری شدند. علاوه بر این، گازهای  $N_2$ ،  $O_2$  و  $CO_2$  با خلوص ۹۹/۹ درصد به عنوان گاز خوراک از تولیدکننده‌های محلی تأمین شد.

### ۲-۲- اصلاح نانوذرات سیلیکا

برای عامل‌دار کردن نانوذرات سیلیکا، ۱/۵ گرم از نانوذره سیلیکا به ۲۲۵ میلی‌لیتر آب بدون یون اضافه شده و به مدت ۲ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس به مدت ۱

<sup>19</sup> DMF

<sup>20</sup> Merck

<sup>21</sup> Ultrasonic

<sup>22</sup> Reflux

<sup>23</sup> Oven

<sup>14</sup> Pebax-1657

<sup>15</sup> PES

<sup>16</sup> Arkema

<sup>17</sup> BASF

<sup>18</sup> US-Nano

## جداسازی گازی با استفاده از غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا عامل دار شده

یکسان است ولی مراحل تهیه محلول متفاوت است که در ادامه به آن می پردازیم:

### ● تهیه محلول خالص پلی(اتر بلاک آمید)

در ابتدا کوپلیمر پلی(اتر بلاک آمید) به مدت ۵ ساعت جهت خشک شدن کامل در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در آون قرار داده شد. سپس برای تهیه محلول ۱۰ درصد وزنی، پلیمر خشک شده به حلال آب/اتانول (۷۰/۳۰ درصد وزنی) اضافه شده و با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۴ ساعت برگشت جریان شد تا محلول کاملاً همگن بدست آید.

### ● تهیه محلول ماتریس آمیخته پلی(اتر بلاک آمید)

این محلول شامل سه عنصر اصلی پلیمر، نانوذرات و حلال است. در ابتدا برای حذف رطوبت نانوذرات و پلیمر، باید خشک شوند. سپس نانوذرات به نسبت معین با حلال مخلوط شده و برای پراکندگی بهتر به مدت نیم ساعت در حمام فراصوتی قرار داده شدند. پس از آن مقدار یک چهارم محلول پلیمر به مخلوط اضافه و مجدداً به مدت نیم ساعت به هم زده و به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوتی قرار داده شد. این روند

جدول (۱) ترکیب محلول قالب گیری برای ساخت غشاهای ماتریس آمیخته.

غلظت آب/اتانول [درصد وزنی]	غلظت پلیمر [درصد وزنی]	غلظت نانوذرات سیلیکا [درصد وزنی]	کد نمونه	غشاء
۹۵/۰۰	۵/۰۰	۰/۰۰	PM	غشاء خالص
۹۴/۸۰	۵/۰۰	۰/۲۰	USM1	غشاء دارای نانوذره سیلیکا
۹۴/۶۰	۵/۰۰	۰/۴۰	USM2	
۹۴/۲۰	۵/۰۰	۰/۸۰	USM3	
۹۳/۸۰	۵/۰۰	۱/۲۰	USM4	
۹۴/۸۰	۵/۰۰	۰/۲۰	MSM1	غشاء دارای نانوذره سیلیکا اصلاح شده
۹۴/۶۰	۵/۰۰	۰/۴۰	MSM2	
۹۴/۲۰	۵/۰۰	۰/۸۰	MSM3	
۹۳/۸۰	۵/۰۰	۱/۲۰	MSM4	

لایه نگه دارنده کشیده شد. در ادامه غشاهای حاصل در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت در آون قرار داده شد تا تبخیر حلال صورت گیرد و برای حذف حلال باقی مانده احتمالی، در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. در نهایت بر روی زیرلایه پلی اترسولفون، ضخامت لایه گزینش گر غشاها برابر  $5 \pm 10$  میکرون بود.

### ۲-۴- آزمون تراوش گازی

به منظور اندازه گیری تراوش گازی از یک مدول غشایی صفحه ای با جریان متقاطع، با روش حجم ثابت و فشار متغیر استفاده شد. در این آزمایشات، خوراک از گازهای دی اکسید کربن، اکسیژن و نیتروژن به صورت خالص و جداگانه و در شرایط عملیاتی فشار ثابت ۳، ۵ و ۷ بار و دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی گراد مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به دستگاه تراوش گازی، فشار تراوش شده در پایین دست غشاء در هر ۰/۳

تا اضافه کردن تمام محلول پلیمری به مخلوط ادامه داده شد. در انتها مخلوط نهایی جهت همگن شدن، به مدت نیم ساعت با همزن مغناطیسی، هم زده شد و به مدت نیم ساعت در حمام فراصوتی قرار داده شد. مقادیر پلیمر، نانوذره و حلال نمونه های ساخته شده در جدول ۱ نشان داده شده است. غشای خالص با علامت اختصاری PM<sup>۲۴</sup> و غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا با علامت USM<sub>x</sub><sup>۲۵</sup> و غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا اصلاح شده با علامت MSM<sub>x</sub><sup>۲۶</sup> نشان داده می شوند که X نشان دهنده مقدار نانوذره نسبت به محلول، به ترتیب، ۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۸ و ۱/۲ درصد وزنی است.

### ۲-۳-۳- ساخت غشاء ماتریس آمیخته

در ابتدا لایه نگه دارنده پلی اترسولفون بر روی شیشه چسبانده شد. سپس با استفاده از فیلم کش و با ضخامت مشخصی، لایه ای از محلول پلیمری پلی(اتر بلاک آمید) بر روی

<sup>26</sup> Modified silica membrane

<sup>24</sup> Pure membrane

<sup>25</sup> Unmodified silica membrane

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود گاز یا مخلوط گازی مدنظر از یک کپسول با فشار تنظیم شده وارد محفظه غشایی می گردد. به منظور اندازه گیری دقیق فشار خوراک در مسیر آن انتقال دهنده و نمایش دهنده فشار با دقت  $\pm 0.1$  بار قرار داده شد. غشاء درون محفظه مدول غشایی قرار گرفته است. در مسیر گازهای تراوش شده یک انتقال دهنده با دقت  $\pm 0.1$  میلی بار گذاشته شده تا میزان افزایش فشار را با زمان ثبت کند و هم زمان نتایج برای اعمال محاسبات و رسم نمودار تغییرات فشار بر حسب زمان به وسیله کابل مخصوص به رایانه منتقل کند. تنظیم کننده فشاری که در انتهای خط موجود است دستگاه را قادر می سازد به محض افزایش فشار و رسیدن به فشار مدنظر مسیر گازهای تراوش شده را باز کند تا به انتقال دهنده صدمه ای وارد نگردد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آزمون های نانوذرات سیلیکا

آزمون FTIR برای بررسی عامل دار شدن نانوذرات سیلیکا انجام شد. طیف FTIR از نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده و اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک های جذب در عدد های موج  $471 \text{ cm}^{-1}$  و  $810 \text{ cm}^{-1}$  به کشش متقارن Si-O-Si و نقطه پیک  $1108 \text{ cm}^{-1}$  به کشش نامتقارن Si-O-Si نسبت داده می شود. پیک ضعیف در عدد موج  $1647 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده کشش O-H از آب جذب شده بر روی سطح نانوذرات و پیک  $3447 \text{ cm}^{-1}$  مطابق با لرزش خمشی O-H از مولکول آب است [۲۴-۲۶]. مقایسه بین طیف FTIR نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده و اصلاح شده نشان می دهد که پیک های جدیدی در طیف نانوذرات اصلاح شده علاوه بر پیک های اصلی نانوذرات سیلیکا، وجود دارند. این پیک های جدید با گروه های کربوکسیلیک که پس از اصلاح شیمیایی ظاهر می شوند، مطابقت دارند. پیک در  $\text{cm}^{-1} 1720$  به کشش اسید کربوکسیلیک آزاد  $\text{C=O}$  نسبت داده می شود و پیک گسترده پیوند O-H به سمت عدد موج پایین تر ( $3230 \text{ cm}^{-1}$ ) منتقل می شود که این نشان دهنده پیوند O-H در گروه اسید کربوکسیلیک است. این بدان معنی است که گروه های COOH- با موفقیت در نانوذرات سیلیکا گنجاندن شده اند.

ثابته توسط دستگاه ثبت شده و شیب نمودار حاصل شده توسط دستگاه، تغییرات فشار تراوش بر حسب زمان را می دهد و با قرار دادن در معادله (۱) می توان مقدار تراوایی گاز مورد نظر برای غشاء را بدست آورد.

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

P: تراوایی غشاء [Barrer]

A: سطح فعال غشاء [ $\text{cm}^2$ ]

T: دمای مطلق [K]

V: حجم پایین دست غشاء [ $\text{cm}^3$ ]

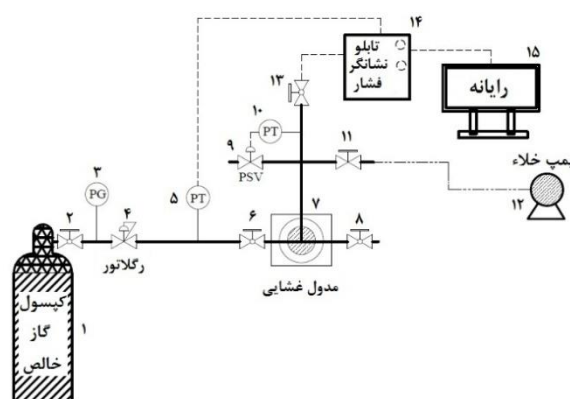
L: ضخامت غشاء [ $\mu\text{m}$ ]

P<sub>0</sub>: فشار خوراک [psi]

dp/dt: نرخ افزایش فشار پایین دست غشاء [mmHg/s]

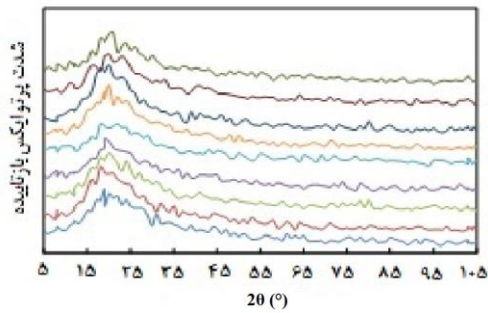
همچنین گزینش پذیری ایده آل غشاء با توجه به تراوایی بدست آمده برای هر گاز A و B به صورت خالص و قرار دادن در معادله (۲) بدست می آید.

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

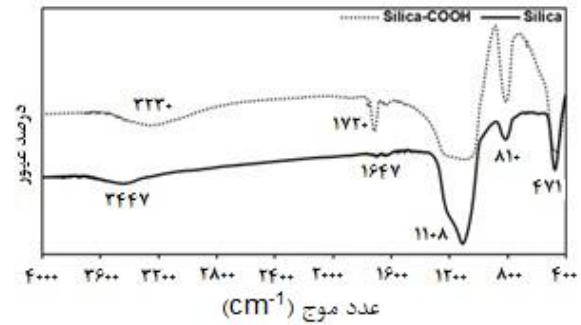


شکل (۱) چیدمانی از دستگاه مورد استفاده برای آزمون تراوش گازی حجم ثابت

- |                            |                               |
|----------------------------|-------------------------------|
| (۱) کپسول گاز خالص         | (۹) شیر ایمنی                 |
| (۲) شیر کپسول گاز          | (۱۰) انتقال دهنده فشار        |
| (۳) فشارسنج                | (۱۱) شیر ورودی پمپ خلاء       |
| (۴) تنظیم کننده فشار خوراک | (۱۲) پمپ خلاء                 |
| (۵) انتقال دهنده فشار      | (۱۳) شیر ماقبل تابلو نشانگر   |
| (۶) شیر ورودی مدول غشایی   | (۱۴) تابلو نشانگر فشار        |
| (۷) مدول غشایی             | (۱۵) رایانه ثبت کننده داده ها |
| (۸) شیر خروجی مدول غشایی   |                               |



شکل (۳) منحنی‌های طیف سنجی پراش اشعه ایکس غشاهای خالص و غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده و اصلاح شده



شکل (۲) طیف‌های FTIR نانو ذرات سیلیکا اصلاح نشده و شده

### ۲-۳- آزمون‌های غشاهای ماتریس آمیخته

شکل ۳ طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس<sup>۲۷</sup> از غشاهای خالص و ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده و اصلاح شده را نشان می‌دهد. آزمون پراش اشعه ایکس یک روش متداول است که از آن برای بررسی ساختار بلوری غشاها استفاده می‌شود. به طور گسترده، ترکیب نانوذرات معدنی در یک ماتریس پلیمری تبلور و ریخت‌شناسی آن را تغییر می‌دهد. با توجه به ساختار نیمه بلوری پلیمر پیکس ۱۶۵۷، طیف‌های پراش اشعه ایکس غشاهای ساخته شده یک پیک بزرگ در  $2\theta$  برابر  $22^\circ$  دارند و یک پیک پهن در  $2\theta$  حدود  $38^\circ$ ، که به منطقه آمورف نسبت داده می‌شود [۲۸، ۲۷]. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، افزایش بارگذاری نانوذرات سیلیکا منجر به کاهش شدت اوج پراش در ناحیه بلوری می‌شود. علاوه بر این، افزایش میزان نانوذرات سیلیکا اصلاح شده به میزان بیشتری شدت اوج پراش را در منطقه بلوری کاهش می‌دهد. این بدان معناست که افزودن نانوذرات سیلیکا به ماتریس پیکس ۱۶۵۷، درجه بلورینگی غشاهای ماتریس آمیخته را در مقایسه با غشای خالص کاهش می‌دهند و در مورد نانوذرات سیلیکا اصلاح شده درجه بلورینگی بیشتر کاهش می‌یابد. این می‌تواند به دلیل اختلال در پیوند هیدروژن بین زنجیره‌های بین بخش‌های پلی‌آمید باشد. بنابراین، ترتیب غشاها از نظر بلورینگی به شرح زیر است:

$$PM > USM_1 > USM_2 > USM_3 > USM_4 > MSM_1 > MSM_2 > MSM_3 > MSM_4$$

با افزایش میزان نانوذرات سیلیکا آمورف، مکان پیک‌های کمی تغییر کرده و کاهش بعدی در شدت پیک‌ها مشاهده شد که نشان‌دهنده کاهش بلورینگی است. این کاهش در ماهیت بلوری حاکی از طبیعت آمورف نانوذرات سیلیکا است [۳۴].

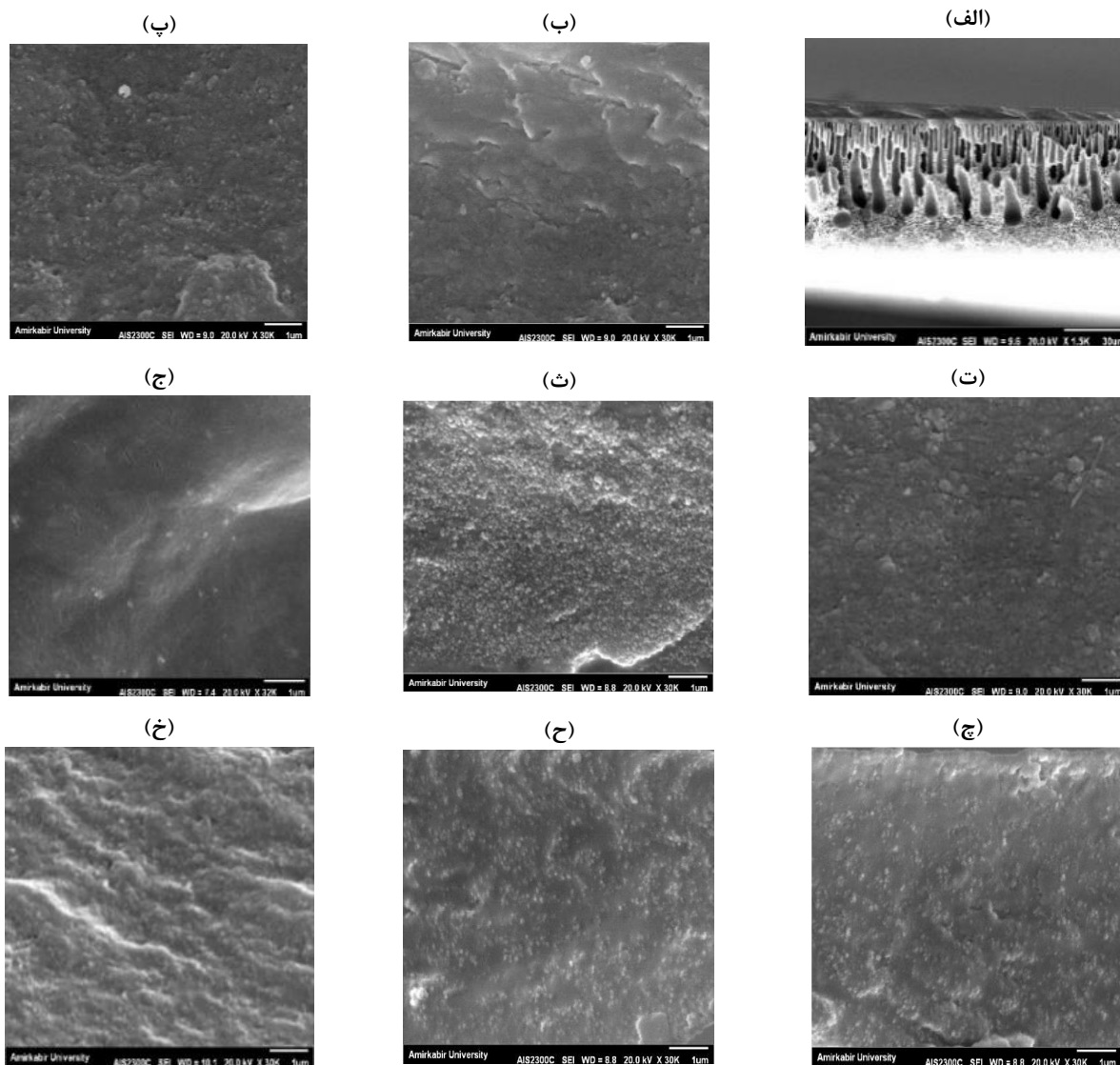
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲۸</sup> از سطح مقطع غشاء خالص و غشاهای ماتریس آمیخته بارگذاری شده با سیلیکا اصلاح نشده ( $SiO_2$ ) و بارگذاری با سیلیکا اصلاح شده ( $SiO_2$ -COOH) با گروه عاملی کربوکسیلی در شکل ۴ نمایش داده شده‌اند. در شکل ۴(ب) ذرات کروی روشن بر روی سطح غشاهای ماتریس آمیخته نشان‌دهنده نانوذرات سیلیکا هستند. نانوذرات اصلاح نشده سیلیکا به خوبی در ماتریس پلیمری پخش نشده‌اند و با افزایش میزان بارگذاری علاوه بر نقیصه پراکندگی نامناسب، تجمع بسیار جزئی نانوذرات قابل مشاهده است اما عاری از نقیصه فضای خالی بین سطح نانوذره و پلیمر و همچنین بین نانوذرات است، به طوری که در میزان بارگذاری ۴ درصد وزنی سیلیکا، تجمع و کلوخه شدن نانوذرات قابل مشاهده است و افزایش بیشتر در میزان بارگذاری تا ۲۴ درصد وزنی این تجمع را به مقدار زیادی افزایش می‌دهد و منجر به ایجاد فضاهای خالی بین نانوذرات و تشکیل کانال‌های سطحی می‌شود. میزان بارگذاری بیشتر از ۴ درصد وزنی نانوذره سیلیکا با افزایش میزان تجمع و تشکیل فضاهای خالی بین نانوذرات، منجر به ایجاد مسیرهای غیرگزینشی برای عبور گازها می‌شوند. در تحقیقی آمده است که گروه‌های هیدروکسیلی سطح سیلیکا منجر به عدم پخش مناسب و نیز تجمع آنها می‌شود [۳۴]. بنابراین می‌توان اظهار داشت که اصلاح شیمیایی سطح معرفی شده در این کار با نشان دادن گروه‌های کربوکسیلی به جای گروه‌های هیدروکسیلی و در نتیجه کاهش چگالی گروه عاملی هیدروکسیلی بر روی سطح نانوذرات سیلیکا منجر به برهمکنش قوی‌تر بین ماتریس پلیمری و نانوذرات شده و در نتیجه پراکندگی نانوذرات در ماتریس پلیمری را بهبود بخشید. همانطور که در شکل‌های ۴(ج) تا ۴(خ) به ترتیب نمایش داده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل‌های ۴(ج) و ۴(چ) نشان می‌دهد در بارگذاری‌های ۴ تا ۸

<sup>28</sup> SEM

<sup>27</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

خالی بین سطحی و در نتیجه کانال‌های غیرگزینشی تشکیل شده است. علاوه بر این تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مقطع غشاهای، یک لایه متراکم را بر روی زیر لایه متخلخل پلی‌اتر سولفون بدون شکاف یا ایراد را نشان می‌دهد که نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده و سیلیکا اصلاح شده در لایه گزینش‌گر غشاهای ماتریس آمیخته حضور دارند.

درصد وزنی، پخش نانوذرات سیلیکا اصلاح شده برخلاف سیلیکا اصلاح نشده به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد و عاری از هرگونه تجمع جزئی و کلی، کلوخه شدن و فضای خالی بین سطحی است. در بارگذاری بالاتر (۱۶ درصد وزنی) سیلیکا اصلاح شده، نسبت به حالت قبل همچنان تجمع نانوذرات و کلوخه شدن به چشم می‌خورد اما میزان آن بسیار کمتر است و به دلیل برهمکنش قوی بین پرکن و زنجیره‌های پلیمر، هیچ گونه فضای



شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمای بالا غشاهای ساخته شده: الف- غشای خالص، ب- غشای حاوی ۴ درصد نانوذره سیلیکا اصلاح نشده، پ- غشای حاوی ۸ درصد نانوذره سیلیکا اصلاح نشده، ت- غشای حاوی ۱۶ درصد نانوذره سیلیکا اصلاح نشده، ث- غشای حاوی ۲۴ درصد نانوذره سیلیکا اصلاح نشده، ج- غشای حاوی ۴ درصد نانوذره سیلیکا اصلاح شده، چ- غشای حاوی ۸ درصد نانوذره سیلیکا اصلاح شده، ح- غشای حاوی ۱۶ درصد نانوذره سیلیکا اصلاح شده، خ- غشای حاوی ۲۴ درصد نانوذره سیلیکا اصلاح شده.



### جداسازی گازی با استفاده از غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا عامل دار شده

کاهش می‌یابد درحالی‌که نانوذره اصلاح شده به دلیل گروه‌های عاملی کربوکسیلی بر روی سطحش و ایجاد برهمکنش قوی با ماتریس پلیمری موجب کاهش حرکت زنجیره‌های پلیمر شده و لذا  $T_g$  به  $4/4$  - درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. کاهش در  $T_g$  با افزودن سیلیکا به عنوان پرکن در ماتریس پلیمری پیشتر توسط دیگر محققان گزارش شده بود [۳۴]. همچنین طبق گزارشات دیگر محققین، اصلاح سطحی نانوذرات با گروه‌های عاملی مختلف موجب افزایش  $T_g$  غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات اصلاح شده نسبت به نانوذرات اصلاح نشده می‌شود [۲۵، ۲۹].

آزمون گرماسنجی دیفرانسیلی<sup>۲۹</sup> برای تشخیص برهمکنش بین پیکس-۱۶۵۷ و نانوذرات با تعیین دمای گذار شیشه‌ای مورد استفاده قرار گرفت. منحنی‌های گرماسنجی دیفرانسیلی از غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده و سیلیکا اصلاح شده در شکل (۵) نشان داده شده است. می‌توان دید که رفتار نانوذره سیلیکا به دلیل ساختار آمورف، کاملاً با بقیه نانوذرات متفاوت است، به عبارت دیگر حضور سیلیکا به میزان قابل توجهی میزان بلورینگی را کاهش می‌دهد و باعث اختلال در زنجیره‌های پلیمر می‌شود. با افزودن این نانوذره تا ۲۴ درصد وزنی به ماتریس پلیمری،  $T_g$  (دمای گذر شیشه‌ای) از  $5/5$  - درجه سانتی‌گراد برای غشای خالص به  $52/4$  - درجه سانتی‌گراد

جدول (۲) دمای گذار شیشه‌ای و درجه بلورینگی غشاهای ساخته شده.

$X_{C,DSC} [\%]$			$\Delta H_m [J/g]$		$T_g [^\circ C]$	غشاء
۲۳/۷۱	۲۵/۰۵	۱۴/۵۵	۲۳/۰۸	۱۴/۳۴	-۵۰/۵۰	PM
۲۲/۴۲	۲۵/۳۲	۱۶/۳۲	۲۳/۴۱	۱۶/۲۳	-۵۱/۰۵	USM1
۲۱/۳۱	۲۵/۹۲	۱۸/۲۵	۲۳/۸۸	۱۸/۵۲	-۵۱/۸۱	USM2
۱۹/۹۲	۲۶/۸۱	۱۹/۵۵	۲۴/۶۵	۱۹/۵۱	-۵۲/۱۰	USM3
۱۸/۸۱	۲۷/۹۱	۲۰/۹۷	۲۵/۷۲	۲۰/۸۴	-۵۲/۵۰	USM4
۲۳/۹۲	۲۵/۵۵	۱۷/۱۲	۲۳/۴۲	۱۷/۲۳	-۴۹/۸۵	MSM1
۲۴/۰۲	۲۷/۲۷	۱۹/۲۴	۲۵/۱۵	۱۹/۳۵	-۴۹/۲۰	MSM2
۲۴/۲۲	۲۹/۲۲	۲۰/۹۱	۲۶/۹۲	۲۰/۷۸	-۴۷/۱۱	MSM3
۲۵/۴۴	۳۰/۱۲	۲۲/۴۳	۲۷/۷۲	۲۲/۴۳	-۴۶/۴۰	MSM4

درجه بلورینگی غشاهای ساخته شده با استفاده از معادله

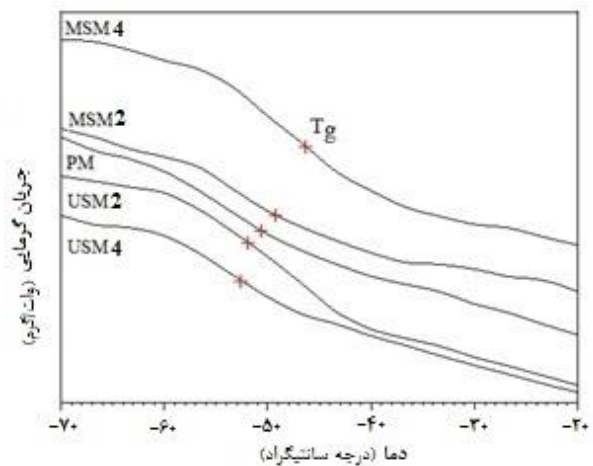
(۳) محاسبه شد:

$$X_{C,DSC} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (3)$$

که در آن  $\Delta H_m$  آنتالپی ذوب هر بخش از پلیمر (مساحت زیر پیک ذوب در منحنی‌های DSC) و  $\Delta H_m^0$  آنتالپی ذوب پلیمر با بلورینگی ۱۰۰ درصد است.  $\Delta H_m^0$  برای PA و PEO به ترتیب برابر  $166/4$  [J/g] و  $230$  است. در جدول ۲ میزان بلورینگی غشاهای مختلف براساس آزمون DSC گزارش شده است.

### ۳-۳- اثرات بارگذاری نانوذره سیلیکا و سیلیکا اصلاح شده بر عملکرد جداسازی غشاها

تاثیر بارگذاری نانوذرات سیلیکا و سیلیکا اصلاح شده با گروه کربوکسیلی بر تراوایی گازهای  $CO_2$ ،  $O_2$  و  $N_2$  و گزینش‌پذیری ایده‌آل  $CO_2/N_2$  و  $O_2/N_2$  در فشار ۵ بار در



شکل (۵) منحنی‌های گرماسنجی دیفرانسیلی از غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا و سیلیکا اصلاح شده.

<sup>29</sup> Differential Scanning Calorimetry[DSC]

شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود  $CO_2$  بالاترین تراوایی را دارد و تراوایی غشاهای پیکس خالص و ماتریس آمیخته دارای ترتیب زیر است:

$$CO_2 > O_2 > N_2$$

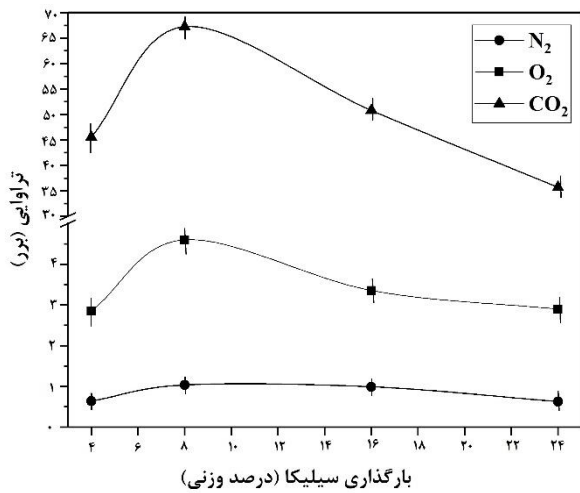
گاز  $CO_2$  انحلال پذیری بیشتری در پلیمر پیکس دارد و قطر سینتیکی کوچکتر  $CO_2$  نسبت به  $O_2$  و  $N_2$  باعث می‌شود این گاز راحت‌تر از طریق حجم آزاد در ماتریس پلیمر نفوذ کند. حلالیت بالاتر  $CO_2$  می‌تواند مربوط به میعان پذیری بالاتر و برهم کنش بهتر آن با ماتریس غشایی باشد. ترکیب این اثرات منجر به تراوایی بالاتر  $CO_2$  در مقایسه با  $O_2$  و  $N_2$  می‌شود. ضرایب حلالیت همه گازها با افزایش مقدار بارگذاری نانوذرات سیلیکا و سیلیکای اصلاح شده در ماتریس پلیمری به ترتیب افزایش می‌یابد. بهبود در ضرایب حلالیت گازها با افزایش مقدار بارگذاری را می‌توان با دو دلیل توضیح داد:

#### ۱- حلالیت نانوذرات

۲- وجود سطح مشترک بین سطح نانوذرات و ماتریس پلیمری اولین دلیل، نانوذرات می‌تواند نقش مهمی در افزایش ضرایب حلالیت مولکول‌های  $CO_2$  بازی کند. گروه‌های عاملی بر روی سطح نانوذرات بعد از اصلاح شیمیایی با مولکول‌های قطبی  $CO_2$  واکنش می‌دهند و این برهم کنش ضرایب حلالیت  $CO_2$  را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، وجود سطح مشترک بین سطح نانوذرات و ماتریس پلیمری می‌تواند ظرفیت حلالیت گازها در ماتریس پلیمری را افزایش دهد. علاوه بر این حضور نانوذرات سیلیکا و سیلیکای اصلاح شده در غشاهای ماتریس آمیخته ضرایب نفوذ همه گازها را کاهش می‌دهد، این بدان معنی است که مسیرهای محدود شده با افزایش پیچ و خم مسیرها بعد از حضور نانوذرات افزایش می‌یابد که به عنوان یک مانع برای انتقال مولکول‌های گاز در ماتریس پلیمری نقش ایفا می‌کند. این کاهش در ضرایب نفوذ برای مولکول‌های با قطر سینتیکی بزرگتر بیشتر است. همانطوری که در شکل ۶(الف) مشاهده می‌شود در فشار ۵ بار تراوایی  $CO_2$  با افزایش میزان بارگذاری نانوذره سیلیکا اصلاح نشده از ۰ تا ۴ درصد وزنی شدیداً کاهش می‌یابد، درحالیکه تراوایی  $O_2$  و  $N_2$  به آرامی روند کاهشی را نشان می‌دهند. کاهش مشاهده شده در تراوایی  $O_2$  و  $N_2$  از میان غشاهای ماتریس آمیخته به دلیل کاهش ضرایب نفوذ آنها است. با افزایش مقدار نانوذره سیلیکا تا ۸ درصد وزنی، تراوایی همه گازها افزایش می‌یابد. در ادامه تا ۲۴ درصد وزنی، تراوایی  $CO_2$  شدیداً کاهش می‌یابد. اما در مورد  $O_2$  و  $N_2$  تراوایی این دو گاز تا ۱۶ درصد وزنی افزایش و سپس کاهش می‌یابد. علت افزایش شیب تند

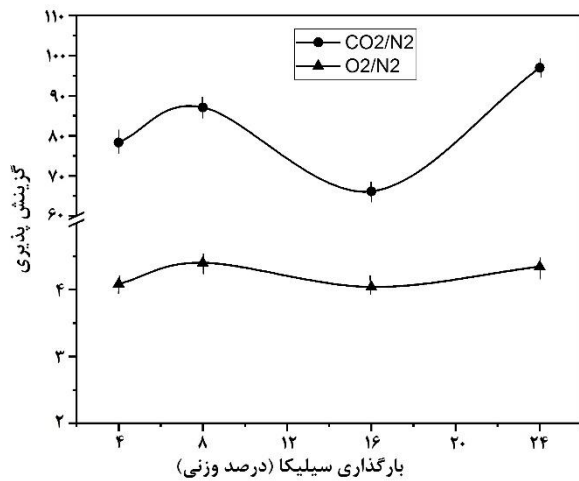
همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی قابل مشاهده است، در میزان بارگذاری‌های ۴ تا ۸ درصد وزنی نانوذره سیلیکا، به علت افزایش مقدار تجمع و به هم ریختگی نانوذرات و تشکیل مسیرهای غیرگزینه‌ای با ایجاد فضاهای خالی در سطح مشترک پلیمر-ذره در عرض غشاء، تراوایی همه گازها به شدت افزایش می‌یابد. همچنین همانطوری که با آزمون گرماسنجی دیفرانسیلی نشان داده شد، افزایش میزان بارگذاری نانوذره سیلیکا منجر به کاهش میزان  $T_g$  و بلورینگی کل و در نتیجه افزایش انعطاف پذیری زنجیره‌های پلیمری می‌شود، لذا گزینه پذیری ایده‌آل  $CO_2/N_2$  و  $O_2/N_2$  کاهش می‌یابند. افزایش مقدار بارگذاری نانوذره سیلیکا اصلاح شده با افزایش میزان حلالیت به ترتیب منجر به افزایش حلالیت گازهای  $CO_2$ ،  $O_2$  و  $N_2$  در غشای ماتریس آمیخته می‌شود. همانطوری که در شکل ۶(ب) نشان داده شده است، با افزایش بارگذاری مقدار سیلیکا اصلاح شده از ۴ تا ۸ درصد وزنی، تراوایی  $CO_2$  به دلیل تمایل شیمیایی قویتر  $CO_2$  با گروه کربوکسیلی سیلیکا اصلاح شده و ظرفیت حلالیت بالاتر به نسبت سیلیکا اصلاح نشده افزایش می‌یابد. این افزایش شامل  $O_2$  و  $N_2$  نیز در این بازه می‌شود. همچنین با افزایش پیچ و خم مسیر نفوذ برای مولکول‌های بزرگ منجر به کاهش تراوایی  $CO_2$ ،  $O_2$  و  $N_2$  با افزایش میزان نانوذرات

### جداسازی گازی با استفاده از غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا عامل دار شده

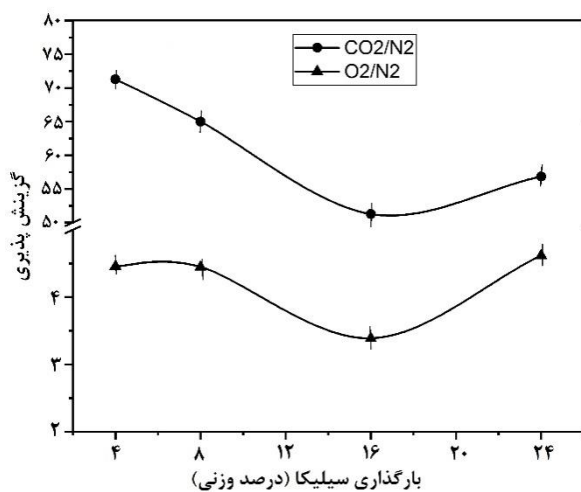


شکل (۶) اثرات بارگذاری نانوذره سیلیکا (الف) و سیلیکا اصلاح شده (ب) بر تراوایی گازهای خالص در فشار ۵ بار.

(الف)



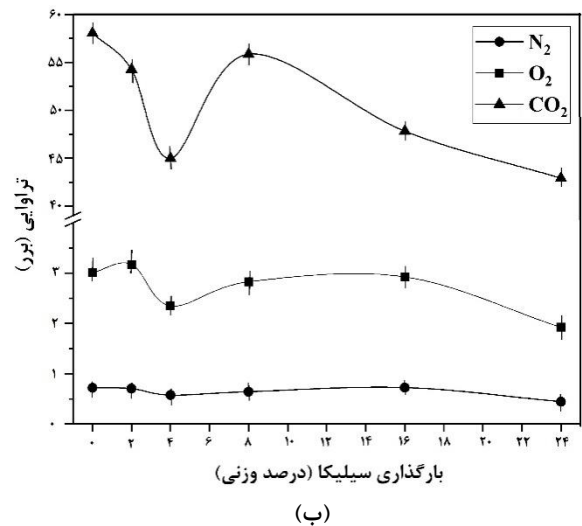
(ب)



شکل (۷) اثرات بارگذاری نانوذره سیلیکا (الف) و سیلیکا اصلاح شده (ب) بر گزینش پذیری ایده آل در فشار ۵ بار.

اصلاح شده از ۸ تا ۲۴ درصد وزنی می شود، لذا همانطوری که در شکل ۷ (ب) نشان داده شده است، گزینش پذیری ایده آل  $O_2/N_2$  و  $CO_2/N_2$  با افزایش میزان بارگذاری سیلیکا اصلاح شده با گروه کربوکسیلی تا ۱۶ درصد وزنی کاهش و سپس با ادامه بارگذاری تا ۲۴ درصد وزنی، این گزینش پذیری افزایش می یابد. در مقدار بارگذاری های بالاتر نانو ذره سیلیکا اصلاح شده علاوه بر افزایش پیچ و خم مسیر نفوذ برای این مولکول های بزرگ، برهم کنش بسیار قوی بین نانوسیلیکا عامل دار شده با گروه کربوکسیلی و پلیمر بر خلاف اثر نانوذره سیلیکا اصلاح نشده منجر به کاهش تحرک زنجیره های پلیمر می شود، همانطوری که با آزمون گرماسنجی دیفرانسیلی نشان داده شده است. افزایش میزان بارگذاری نانوذره سیلیکا اصلاح شده منجر به افزایش میزان  $T_g$  و کاهش حجم آزاد جزئی می شود. لذا کاهش تراوایی  $CO_2$ ،  $O_2$  و  $N_2$  را در میزان بارگذاری بین ۴ تا ۱۶ درصد وزنی را نتیجه خواهد داد. همچنین کاهش حجم آزاد جزئی باعث کاهش ظرفیت حلالیت و سرعت نفوذ گازها در ماتریس پلیمری می شود و این کاهش حلالیت و نفوذ پذیری را در پی خواهد داشت که این کاهش ها برای گازهای  $CO_2$  و  $O_2$  بیشتر از  $N_2$  است. بنابراین گزینش پذیری ایده آل  $CO_2/N_2$  و  $O_2/N_2$  با افزایش بیشتر میزان بارگذاری نانوذره اصلاح شده تا ۱۶ درصد وزنی، کاهش و سپس تا ۲۴ درصد وزنی، افزایش می یابد.

(الف)



(ب)

## ۴-۳- اثرات فشار خوراک بر عملکرد جداسازی غشای

اثر فشار خوراک بر عملکرد جداسازی غشای ماتریس آمیخته حاوی ۴ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا و نانوذرات سیلیکا اصلاح شده در شکل ۸ نشان داده شده اند. همانطور که در این شکل ملاحظه می شود وقتی فشار از ۳ تا ۷ بار تغییر می کند، تراوایی همه گازها افزایش می یابد، اما افزایش در تراوایی گازهای  $N_2$  و  $O_2$  اصلاح نشده بسیار جزئی است. روند مشاهده شده برای تاثیر فشار بر تراوایی گاز  $CO_2$ ، یک رفتار معمول برای پلیمرهای لاستیکی است که در مقالات دیگر نیز گزارش شده است. در حالت کلی برای گازهای میعان پذیر مانند  $CO_2$ ، فشار عملیاتی تاثیر مهمی بر روی حلالیت گاز در غشاهای لاستیکی دارد و میزان حلالیت با افزایش فشار افزایش می یابد. به عبارت دیگر، حلالیت بالاتر  $CO_2$  در غشاهای ماتریس آمیخته در فشارهای بالاتر بر پدیده نفوذ از میان غشاء به وسیله افزایش حجم آزاد اثر می گذارد. افزایش در حلالیت گاز به تحرک بالاتر زنجیره های پلیمر و تولید حجم آزاد بیشتر در ماتریس غشاء منجر می شود و در نتیجه نفوذ گاز از میان غشاء افزایش می یابد. بنابراین افزایش در حلالیت و نفوذ گاز، تراوایی بالاتر  $CO_2$  با افزایش فشار خوراک را نتیجه می دهد [۳۳، ۳۱، ۳۵]. گازهای  $N_2$  و  $O_2$  ماتریس پلیمری را نرم نمی کنند و بنابراین اثرات رقابتی کنترلی نسبت به یکدیگر ندارند، لذا با افزایش فشار خوراک، تراوایی گازهای غیرقابل میعان ( $N_2$  و  $O_2$ ) از میان غشاهای پلیمری متراکم کاهش می یابند و یا ثابت باقی می مانند، اما در کار حاضر یک روند مخالف مشاهده شد. با افزایش فشار خوراک از ۳ تا ۷ بار، تراوایی گازهای  $N_2$  و  $O_2$  به صورت بسیار جزئی افزایش می یابد. برای توضیح این رفتار غیر منتظره، استدلال های زیر را می توان ذکر کرد:

۱- غلظت گازها در ماتریس غشاهای بالاتر افزایش می یابد.

۲- بطور کلی، فشار هیدرواستاتیک عمدتاً بر جزء لاستیکی پلیمرها اثر می گذارد.

بطور کلی وقتی که فشار افزایش می یابد، حجم آزاد ماتریس پلیمر کاهش می یابد و به دنبال آن تراوایی گازها کاهش می یابد. در این کار بر اساس آزمون DSC، غشاهای ساخته شده بر پایه پیکس، غشاهای نیمه بلوری هستند که به ترتیب نزدیک به ۳۰ درصد و ۲۰ درصد بلور در بخش های سخت و نرم خود دارند. این بلورها همانند قطعات سفت و اتصالات عرضی فیزیکی در بدنه غشاء، می توانند مقاومت مکانیکی ایجاد کنند، لذا با افزایش فشار در برابر فشردگی و کاهش حرکت زنجیره غشاء مقاومت می کنند.

در این شرایط، افزایش فشار به یک عامل مثبت تبدیل می شود و میزان تراوایی گازهای سبک مانند  $O_2$  و  $N_2$  را افزایش می دهد. بنابراین، بر اساس دلایل ذکر شده، می توان نتیجه گرفت که در فشارهای بالاتر، افزایش غلظت و میزان نفوذ گازها بر کاهش حلالیت آنها غلبه می کند و تراوایی گازهای غیرقابل میعان با افزایش فشار خوراک افزایش می یابد. افزایش در تراوایی گاز  $CO_2$  در غشاهای ماتریس آمیخته شامل نانوذرات اصلاح شده به دلیل وجود گروه عاملی کربوکسیلی قابل توجه تر خواهد بود. روند نشان داده شده برای تراوایی همه گازها با دیگر مقالات سازگار است. برای مثال مورالی و همکاران [۳۴] گزارش دادند که با افزایش فشار خوراک تراوایی گازهای  $N_2$ ،  $O_2$  و  $CO_2$  از میان غشای ماتریس آمیخته بر پایه پیکس-۱۶۵۷ افزایش می یابد. همچنین آنها مشاهده کردند که با افزایش فشار خوراک، گزینش پذیری  $CO_2/N_2$  افزایش می یابد و گزینش پذیری  $O_2/N_2$  بدون تغییر باقی می ماند. ربیعی و همکاران [۳۹] مشاهده کردند که در غشای ماتریس آمیخته بر پایه پیکس-۱۰۷۴ با افزایش فشار خوراک تراوایی گازهای  $N_2$  و  $CO_2$  افزایش می یابد. قدیمی و همکاران [۲۸] نیز در غشای ماتریس آمیخته بر پایه پیکس-۱۶۵۷ با افزایش فشار خوراک، افزایش در تراوایی گازهای  $CO_2$  و  $N_2$  را مشاهده کردند. جمعه کیان و همکاران [۴۰] برای غشاء ماتریس آمیخته بر پایه پیکس-۱۶۵۷ مشاهده کردند که با افزایش فشار از ۲ تا ۱۶ بار، تراوایی گازهای  $N_2$  و  $CO_2$  افزایش می یابد. حبیبیان نژاد و همکاران [۱۵] در غشاهای ماتریس آمیخته ساخته شده بر پایه پیکس-۱۶۵۷ مشاهده کردند که با افزایش فشار خوراک از ۳ تا ۷ بار، تراوایی گازهای  $N_2$ ،  $O_2$  و  $CO_2$  افزایش می یابد.

همچنین شکل ۸ (ب) تاثیر فشار بر گزینش پذیری ایده آل

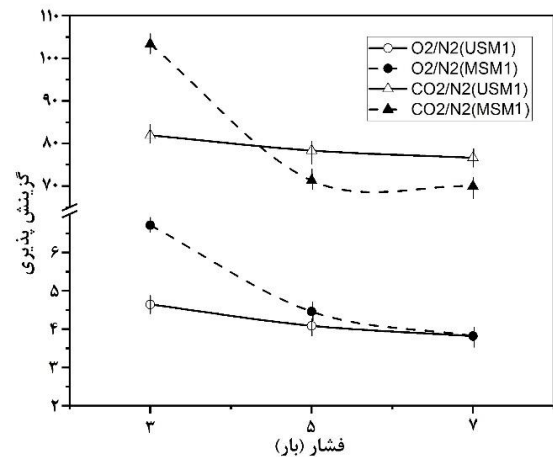
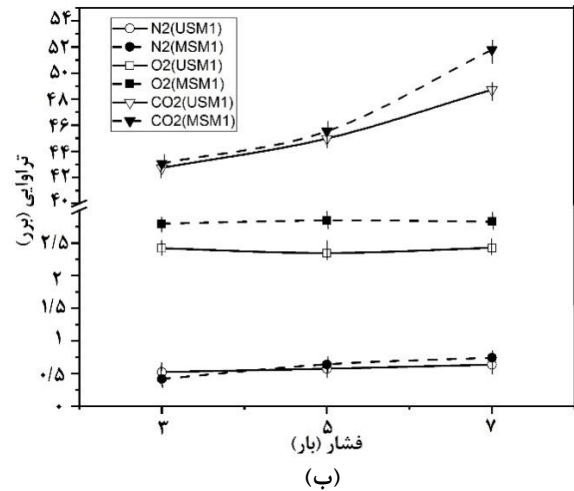
این گازها را نشان می دهد. همانطوری که دیده می شود در نمونه غشاهای ساخته شده با افزایش فشار از ۳ تا ۷ بار، گزینش پذیری ایده آل  $CO_2/N_2$  و  $O_2/N_2$  کاهش می یابد. گزینش پذیری  $O_2/N_2$  در غشای ماتریس آمیخته حاوی ۴ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده به آرامی کاهش می یابد درحالی که در غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات اصلاح شده به شدت کاهش می یابد. این رفتار را می توان بر اساس تاثیر فشار خوراک بر تراوایی گازها توجیه کرد. گزینش پذیری  $CO_2/N_2$  در غشای حاوی ۴ درصد وزنی نانوذره سیلیکا، به آرامی با افزایش فشار کاهش می یابد و این درحالیست که در غشاهای ماتریس آمیخته حاوی ۴ درصد وزنی نانو ذره سیلیکا اصلاح شده با گروه های

### جداسازی گازی با استفاده از غشاهای ماتریس آمیخته حاوی نانوذرات سیلیکا عامل دار شده

شکل (۸) تاثیر فشار بر تراوایی (الف) و گزینش پذیری ایده آل (ب) غشای ماتریس آمیخته حاوی ۴ درصد وزنی نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده و اصلاح شده.

کربوکسیلی، شیب کاهش گزینش پذیری  $CO_2/N_2$  شدید می باشد.

(الف)



### ۵-۳- مقایسه با کارهای گذشته

به منظور مقایسه این مطالعه با کارهای گذشته در این زمینه، جدول ۳ در نظر گرفته شده است. همانطوری که در این جدول مشاهده می شود، علاوه بر مطالعات قبلی، نتایج این مطالعه در دو فشار ۳ و ۵ بار در دو حالت توسط نانوذره سیلیکا اصلاح شده و اصلاح نشده نشان داده شده است. در مورد تراوایی، با افزایش فشار و در مورد بارگذاری ۴ درصد وزنی سیلیکا، تراوایی گازهای  $N_2$ ،  $CO_2$  و  $O_2$  افزایش یافته یا ثابت است که پیش بینی می شد، اما با مقایسه با کارهای قبلی در این زمینه، تراوایی برخی از آنها کمتر یا بیشتر است. مقایسه گزینش پذیری بدست آمده از این تحقیق با تحقیقات قبلی نشان می دهد که گزینش پذیری  $O_2/N_2$  تقریباً از همه کارها بجز موارد اندکی از آنها، بیشتر است و گزینش پذیری  $CO_2/N_2$  بالاترین مقدار را به جز در یک مورد، نسبت به کارهای قبلی دارد. بالاترین گزینش پذیری  $O_2/N_2$  در فشار ۳ بار با ۴ درصد وزنی نانوذره سیلیکا اصلاح شده با گروه کربوکسیلی به مقدار ۶/۷۱ است. علاوه بر این، بالاترین گزینش پذیری  $CO_2/N_2$  نیز در فشار ۳ بار با ۴ درصد وزنی نانوذره سیلیکا اصلاح شده با گروه کربوکسیلی و به مقدار ۱۰۲/۶ است.

جدول (۳) مقایسه عملکرد غشاهای ماتریس آمیخته بر پایه پیکس و با بارگذاری نانوذرات در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی گراد

منابع	گزینش پذیری ایده آل		تراوایی [Barrer]			فشار [bar]	بارگذاری نانوذره [درصد وزنی]	نوع نانو ذره
	$O_2/N_2$	$CO_2/N_2$	$O_2$	$N_2$	$CO_2$			
این پژوهش	۴/۶۵	۸۲/۱	۲/۴۲	۰/۵۲	۴۲/۷	۳	۴	سیلیکا اصلاح نشده
این پژوهش	۶/۷۱	۱۰۲/۶	۲/۸۰	۰/۴۲	۴۳/۱	۳	۴	سیلیکا اصلاح شده
این پژوهش	۴/۳۴	۹۷/۰	۱/۹۲	۰/۴۴	۴۲/۹	۵	۲۴	سیلیکا اصلاح نشده
این پژوهش	۴/۶۲	۵۶/۸	۲/۹۰	۰/۶۳	۳۵/۷	۵	۲۴	سیلیکا اصلاح شده
[۱۲]	۷/۸	۹۸/۰	۲/۶	۰/۳۳	۳۲/۳	۳	۲۰	Zeolite NaX
[۱۲]	۴/۲	۱۲۱/۵	۱/۲	۰/۲۹	۳۵/۲	۷	۲۰	Zeolite NaX
[۳۱]	۶/۰۶	۱۰۷/۱۳	۲/۸۷	۰/۴۷	۵۰/۷	۴	۲۰	Zeolite NaX
[۳۱]	۳/۸۵	۱۰۸/۲۰	۴/۰۱	۱/۰۴	۱۱۲/۶۵	۴	۲۰	ZIF-8
[۳۱]	۳/۵۲	۸۱/۸۲	۳/۱۷	۰/۹۰	۷۳/۶۵	۴	۱۰	SiO <sub>2</sub>
[۴۱]	۳/۱۴	۵۰/۶۵	۲/۳۹	۰/۷۶	۳۸/۵	۸	۱۵	PU415/SiO <sub>2</sub>
[۴۱]	۳/۶۷	۳۸/۶۲	۶/۴۰	۱/۷۴	۶۷/۲۰	۸	۱۵	PU115/SiO <sub>2</sub>
[۴۲]	۴/۳	۳۰/۸	۲۹/۵	۶/۸	۲۱۰/۱	۲	۲۰	AAMSN/PI
[۹]	۴/۹۶	۱۸/۳۴	۴/۸۶	۰/۹۸	۱۸/۰۱	۴	۱۰	PSf/P-C15A

[۴۳]	۳/۸۶	۸/۳۹	۲/۲۴	۰/۵۸	۴/۸۷	۴	۱۰	CNF/PSF
[۳۶]	۳/۲۱	۷۸/۷	۱۱/۳	۳/۵۲	۲۷۷	۳	۳۰	P7S3
[۴۴]	۱/۵	۱۲/۹	۱۷/۹	۱۲	۱۵۵/۸	۲۴/۵	۳۰	Zeolite-4A

#### ۴- نتیجه گیری

مسیرهای غیرانتخابی با ایجاد فضاهای خالی در مرز مشترک ذرات پلیمری در غشاء منجر به افزایش تراوایی گازها شد. همچنین افزودن نانوذرات سیلیکا اصلاح شده، افزایش تراوایی گازهای  $O_2$ ،  $N_2$  و  $CO_2$  در غشاهای ماتریس آمیخته را به همراه دارد. افزایش مسیر نفوذ برای مولکولهای بزرگ و تعامل قوی بین نانوذرات سیلیکا اصلاح شده با گروه کربوکسیلی و پلیمر، کاهش حرکت زنجیره‌های پلیمری، کاهش حجم آزاد جزئی و کاهش تراوایی را در بارگذاری بالاتر نانوذرات سیلیکا اصلاح شده را نتیجه داد. مشخص شد که عملکرد جداسازی گازی غشاهای آماده شده به میزان قابل توجهی به خواص نفوذ مولکولهای گازی و فشار عملکردی بستگی دارد. همچنین مشاهده شد که با افزایش فشار خوراک از ۳ تا ۷ بار در غشاء دارای نانوذرات سیلیکا اصلاح شده، تراوایی افزایش یافت. گزینش پذیری  $CO_2/N_2$  و  $O_2/N_2$  نیز با افزایش فشار از ۳ تا ۷ بار، کاهش یافت. سرانجام می‌توان نتیجه گرفت که اضافه نمودن نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده و اصلاح شده برای بهبود عملکرد جداسازی گازی در غشاهای ماتریس آمیخته امکان‌پذیر است و می‌تواند بر گزینش پذیری مخلوط‌های گازی  $CO_2/N_2$  و  $O_2/N_2$  موثر باشد.

#### مراجع

- [1] J. S. P. Tushar, B. Khaire and A. S. Kemse (2018) "District Wise  $CO_2$  Emission for Maharashtra State Using AADMI Approach", International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology, 5.
- [2] M. N. Anwar, A. Fayyaz, N.F. Sohail, M.F. Khokhar, M. Baqar, A. Yasar, K. Rasool, A. Nazir, M.U.F. Raja, M. Rehan, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei and A.S. Nizami (2020) " $CO_2$  utilization: Turning greenhouse gas into fuels and valuable products", Journal of Environmental Management, 260.
- [3] A. Mikhaylov, N. Moiseev, K. Aleshin, and T. Burkhardt (2020) "Global climate change and greenhouse effect Machine Learning Methods and Sustainable Development: Multilayer Metal-Oxides", researchgate.net, 7, 4.
- [4] H. Ritchie and M. Roser (2017) " $CO_2$  and Greenhouse Gas Emissions - Our World in Data", OurWorldInData.org.
- [5] M. Chawla, H. Saulat, M. Masood Khan, , M. Mahmood

در این مطالعه، تأثیر استفاده از نانوذرات سیلیکا اصلاح شده با گروه‌های عاملی کربوکسیلی و نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده بر تراوایی گازهای  $O_2$ ،  $N_2$  و  $CO_2$  در غشاهای ماتریس آمیخته بر پایه پیکس-۱۶۵۷ مورد بررسی قرار گرفت. غشاهای ماتریس آمیخته با بارگذاری مقادیر متفاوت نانوذرات سیلیکا در پیکس-۱۶۵۷ با موفقیت ساخته شدند و عملکرد جداسازی گازی آنها در فشارهای مختلف خوراک مورد بررسی قرار گرفت. غشاهای ساخته شده توسط آزمون‌های مختلف نظیر XRD ، FTIR، DSC، SEM و آزمون تراوش گازی بررسی شدند. طیف‌های FTIR از نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده و اصلاح شده نشان داد که گروه‌های عاملی کربوکسیل بر روی سطح نانوذرات اصلاح شده تشکیل شده‌اند. نتایج آزمون SEM نشان داد که در بارگذاری کمتر، نانوذرات سیلیکا به طور یکنواخت و بدون هیچ گونه تجمع، کلوخه و نقص، در ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند، درحالیکه نانوذرات سیلیکا در میزان بارگذاری ۲۴ درصد وزنی، تجمع می‌یافتند. براساس آزمون DSC، با افزودن نانوذرات سیلیکا (تا ۴ درصد وزنی) به ماتریس پلیمر،  $T_g$  از غشای خالص از ۵۰/۵- درجه سانتی‌گراد تا ۵۲/۵- درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد، درحالیکه نانوذرات سیلیکا اصلاح شده به دلیل گروه اصلاح شده کربوکسیلیک بر روی سطح آن و ایجاد یک تعامل قوی با ماتریس پلیمر، حرکت زنجیره‌های پلیمری را کاهش می‌دهد و بنابراین  $T_g$  به ۴۷/۴- درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. بر پایه آزمون XRD با توجه به ساختار نیمه بلوری پلیمر پیکس-۱۶۵۷، غشاهای ساخته شده بر پایه پیکس یک پیک پر آش قوی را نشان دادند و افزایش بارگذاری نانوذرات سیلیکا منجر به کاهش شدت پیک پر آش در ناحیه بلوری می‌شود.

نتایج آزمون تراوش گازی نشان داد که استفاده از نانوذرات سیلیکا اصلاح نشده در ماتریس پیکس تأثیر معنی‌داری در عملکرد جداسازی گازی دارد. بارگذاری نانوذرات سیلیکا به دلیل افزایش تجمع و فروپاشی نانوذرات سیلیکا و تشکیل

- D. F. Mohshim, A. Abdulrahman, Z. Man (2019) "Surface modification effect of carbon molecular sieve (CMS) on the morphology and separation performance of mixed matrix membranes", *Polymer Testing*, 80, 106152.
- [18] A. H. Saeedi Dehaghani and V. Pirouzfard (2017) "Preparation of High-Performance Membranes Derived from Poly(4-methyl-1-pentene)/Zinc Oxide Particles", *Chemical Engineering & Technology*, 40, 9, 1693–1701.
- [19] F. Karamouz, H. Maghsoudi and R. Yegani (2018) "Synthesis of High-Performance Pebax®-1074/DD3R Mixed-Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation", *Chemical Engineering & Technology*, 41, 9, 1767–1775.
- [20] M. Mubashir, Y. Yin fong, C. T. Leng, L. K. Keong and N. Jusoh (2020) "Study on the effect of process parameters on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> binary gas separation performance over NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)/cellulose acetate hollow fiber mixed matrix membrane", *Polymer Testing*, 81, 106223.
- [21] M. Mozafari, R. Abedini and A. Rahimpour (2018) "Zr-MOFs-incorporated thin film nanocomposite Pebax 1657 membranes dip-coated on polymethylpentene layer for efficient separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>", *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 26, 12380–12392.
- [22] A. Fernández-Barquín, C. Casado-Coterillo, M. Palomino, S. Valencia and A. Irabien (2015) "LTA/Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) Mixed-Matrix Membranes for High-Temperature CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation", *Chemical Engineering & Technology*, 38, 4, 658–666.
- [23] S. Sorribas, B. Comesaña-Gándara, A. E. Lozano, B. Zornoza, C. Téllez and J. Coronas (2015) "Insight into ETS-10 synthesis for the preparation of mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation", *RSC Advances*, 5, 124, 102392–102398.
- [24] M. S. Maleh and A. Raisi (2019) "CO<sub>2</sub>-philic moderate selective layer mixed matrix membranes containing surface functionalized NaX towards highly-efficient CO<sub>2</sub> capture", *RSC Advances*, 9, 27, 15542–15553.
- [25] X. Zou and G. Zhu (2019) *Microporous Materials for Separation Membranes*. Wiley.
- [26] S. S. Swain, L. Unnikrishnan, S. Mohanty and S. K. Nayak (2017) "Effect of nanofillers on selectivity of high performance mixed matrix membranes for separating gas mixtures", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 8, 2119–2134.
- [27] A. S. Embaye, L. Martínez-Izquierdo, M. Malankowska, C. Téllez, and J. Coronas (2021) "Poly(ether-block-amide) Copolymer Membranes in CO<sub>2</sub> Separation Applications", *Energy and Fuels*, 35. American Chemical Society, 17085–17102.
- [28] A. Ghadimi, T. Mohammadi and N. Kasiri (2015) "Gas permeation, sorption and diffusion through PEBA/SiO<sub>2</sub> nanocomposite membranes (chemical surface modification of nanoparticles)", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 31, 9723–9732.
- [29] Y. Dai, X. Ruan, Z. Yan, K. Yang, M. Yu, H. Li, W. Zhao and G. He (2016) "Imidazole functionalized graphene oxide/PEBAX mixed matrix membranes for efficient CO<sub>2</sub> separation", *Chemical Engineering and Technology*, 43, 2, 184–199.
- [6] N. F. Himma, A. K. Wardani, N. Prasetya, P. T. P. Aryanti, and I. G. Wenten (2019) "Recent progress and challenges in membrane-based O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *Reviews in Chemical Engineering*, 35, 5, 591–625.
- [7] S. Raveshiyan, S. S. Hosseini, and J. Karimi-Sabet (2020) "Intensification of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation by novel magnetically aligned carbonyl iron powders / polysulfone magnetic mixed matrix membranes", *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 150.
- [8] S. A. S. C. Samarasinghe, C. Y. Chuah, H. E. Karahan, G. S. Sethunga, and T. H. Bae (2020) "Enhanced O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation of mixed-matrix membrane filled with pluronic-compatible cobalt phthalocyanine particles", *Membranes (Basel)*, 10, 4.
- [9] P. Natarajan, B. Sasikumar, S. Elakkiya, G. Arthanareeswaran, A. F. Ismail, W. Youravong and E. Yuliwati (2021) "Pillared cloisite 15A as an enhancement filler in polysulfone mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 86, 103720.
- [10] I. G. B. N. Makertihartha, K. S. Kencana, T. R. Dwiputra, K. Khoiruddin, R. R. Mukti, and I. G. Wenten (2020) "Silica supported SAPO-34 membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *Microporous and Mesoporous Materials*, 298, 110068.
- [11] W. J. Koros (2002) "Gas separation membranes: Needs for combined materials science and processing approaches", *Macromolecular Symposia*, 188, 1, 13–22.
- [12] K. Zarshenas, A. Raisi, and A. Aroujalian (2016) "Mixed matrix membrane of nano-zeolite NaX / poly (ether-block-amide) for gas separation applications", *Journal of Membrane Science*, 510, 270–283.
- [13] S. M. Rassoulinejad-Mousavi, J. Azamat, A. Khataee and Y. Zhang (2020) "Molecular dynamics simulation of water purification using zeolite MFI nanosheets", *Separation and Purification Technology*, 234, 116080.
- [14] A. Marjani, A. T. Nakhjiri, M. Adimi, H. F. Jirandehi, and S. Shirazian (2020) "Effect of graphene oxide on modifying polyethersulfone membrane performance and its application in wastewater treatment", *Scientific Reports*, 10, 1, 1–11.
- [15] S.A. Habibiannejad, A. Aroujalian and A. Raisi (2016) "Pebax-1657 mixed matrix membrane containing surface modified multi-walled carbon nanotubes for gas separation", *RSC Advances*, 6, 83, 79563–79577.
- [16] N. Gholamipour, M. Sadeghi and M. Shafiei (2019) "Effect of Silica Nanoparticles on the Performance of Polysulfone Membranes for Olefin-Paraffin Separation", *Chemical Engineering and Technology*, 42, 11, 2292–2301.
- [17] A. S. Wiryatmojo, H. A. Mannan, R. Nasir, H. Mukhtar,

- system dynamics approach”, *Energy Exploration & Exploitation*, 32, 673–690.
- [38] S. Azarshin, J. Moghadasi and Z. A. Aboosadi (2017) “Surface functionalization of silica nanoparticles to improve the performance of water flooding in oil wet reservoirs”, *Energy Exploration & Exploitation*, 35, 6, 685–697.
- [39] H. Rabiee, S. Meshkat Alsadat, M. Soltanieh, S. A. Mousavi and A. Ghadimi (2015) “Gas permeation and sorption properties of poly(amide-12-b-ethyleneoxide)(Pebax1074)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 223–239.
- [40] A. Jomekian, B. Bazooyar, R. M. Behbahani, T. Mohammadi and A. Kargari (2017) “Ionic liquid-modified Pebax® 1657 membrane filled by ZIF-8 particles for separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>”, *Journal of Membrane Science*, 524, 652–662.
- [41] S. Matavos-Aramyan, M. H. Jazebizadeh, and S. Babaei (2020) “Investigating CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> permeation properties of two new types of nanocomposite membranes: Polyurethane/silica and polyesterurethane/silica”, *Nano-Structures and Nano-Objects*, 21, 100414.
- [42] C. C. Hu (2020) “Separation behavior of amorphous amino-modified silica nanoparticle/polyimide mixed matrix membranes for gas separation”, *Journal of Membrane Science*, 595.
- [43] A. Dehghani Kiadehi, A. Rahimpour, M. Jahanshahi, and A. A. Ghoreyshi (2015) “Novel carbon nano-fibers (CNF)/polysulfone (PSf) mixed matrix membranes for gas separation”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 199–207.
- [44] R. S. Murali, A. F. Ismail, M. A. Rahman, and S. Sridhar (2014) “Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations”, *Separation and Purification Technology*, 129, 1–8.
- capture”, *Separation and Purification Technology*, 166, 171–180.
- [30] H. R. Amedi and M. Aghajani (2017) “Aminosilane-functionalized ZIF-8/PEBA mixed matrix membrane for gas separation application”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 247, 124–135.
- [31] M. Salehi Maleh and A. Raisi (2019) “Comparison of porous and nonporous filler effect on performance of poly(ether-block-amide) mixed matrix membranes for gas separation applications”, *Chemical Engineering Research and Design*, 147, 545–560.
- [32] P. G. Ingole, M. I. Baig, W. K. Choi and H. K. Lee (2016) “Synthesis and characterization of polyamide/polyester thin-film nanocomposite membranes achieved by functionalized TiO<sub>2</sub> nanoparticles for water vapor separation”, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 15, 5592–5604.
- [33] I. Sadeghi, A. Aroujalian, A. Raisi, B. Dabir and M. Fathizadeh (2013) “Surface modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes by corona air plasma for separation of oil/water emulsions”, *Journal of Membrane Science*, 430, 24–36.
- [34] R. S. Murali, K. P. Kumar, A. F. Ismail and S. Sridhar (2014) “Nanosilica and H-Mordenite incorporated Poly(ether-block-amide)-1657 membranes for gaseous separations”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 291–298.
- [35] T. Khosravi and M. Omidkhah (2017) “Preparation of CO<sub>2</sub> selective composite membranes using Pebax/CuBTC/PEG-ran-PPG ternary system”, *Journal of Energy Chemistry*, 26, 3, 530–539.
- [36] J. H. Kim and Y. M. Lee (2001) “Gas permeation properties of poly (amide-6-b-ethylene oxide) silica hybrid membranes”, *Journal of Membrane Science*, 193, 2, 209–225.
- [37] S. H. Hosseini, H. S. G., B. Kiani, M. M. Pour and M. Ghanbari (2014) “Examination of Iran’s crude oil production peak and evaluating the consequences: a



## Gas separation using mixed matrix membranes containing functionalized silica nanoparticles

Seyed Mohammadhadi Mousavi<sup>1</sup>, Ahmadreza Raisi<sup>2\*</sup>, Hamid Hashemi Moghaddam<sup>1</sup>

1. Faculty of Engineering, Islamic Azad University, Damghan Branch, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran

---

### ABSTRACT

The main goal of this study is to investigate the influence of functionalization of silica nanoparticles on the structural properties and gas separation performance of the poly (ether-block-amide) based mixed matrix membranes containing silica nanoparticles. For this purpose, first silica nanoparticles were modified by carboxylic functional groups and used for the preparation of mixed matrix membranes. The prepared membranes were analysed using the XRD, DSC, FTIR, SEM and gas permeation tests. The results showed that the chemical modification of silica nanoparticles and the incorporating of carboxyl groups on its surface had a strong interaction with the polymer matrix and improved the filler distribution in the membrane matrix. It was observed that by loading 4%wt of silica nanoparticles functionalized with carboxyl groups in the polymer matrix increases the gas permeability at different pressures. The membranes containing 4%wt modified silica nanoparticles had the permeability of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> equal 43.1, 2.8 and 0.42 Barrer, respectively, and the selectivity of O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (6.71) and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (103.3) at the pressure of 3 bar.

### ARTICLE INFO

---

Article history:

Received: August 21, 2021

Received in revised form: February 17, 2022

Accepted: June 10, 2022

---

#### Key words:

Mixed matrix membrane

Gas separation

Silica nanoparticle

Carboxyl functional groups

Chemical modification

All right reserved.

\* Corresponding author

raisia@aut.ac.ir