

# ارزیابی تراوش پذیری گازهای متان و کربن دی اکسید از غشای شبکه آمیخته پباکس / پلی اتیلن گلايکول / نانوذرات روی اکسید

شیرین خضرای<sup>۱</sup>، محمدحسین جاذبی زاده<sup>\*</sup>

۱- ایران، شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز، گروه مهندسی شیمی و مواد،

صندوق پستی: ۷۱۹۹۳-۳

\* نویسنده مسئول، ایمیل:

Khazraei.sh@gmail.com

mehyarj@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۱۰

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۲۲

## چکیده:

جداسازی گاز توسط غشاهای پلیمری به علت هزینه‌های عملیاتی پایین و بازدهی بالا می‌تواند با روش‌های جداسازی مرسوم رقابت کند، از این رو بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی غشاهای پلیمری به منظور افزایش تراوایی و انتخاب پذیری غشا مورد توجه قرار گرفته است. بدین منظور در این پژوهش یک نوع جدید از غشای شبکه آمیخته مورد مطالعه قرار گرفته است که متشکل از پلی اتیلن گلايکول به عنوان پرکننده آلی و نانوذرات روی اکسید به عنوان پرکننده غیر آلی در ماتریس پلیمری پباکس می‌باشد. این دو پرکننده در مقادیر وزنی متفاوت به پباکس اضافه شدند و اثر حضور آن‌ها بر مورفولوژی و خواص تراوایی غشای شبکه آمیخته مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی خواص جداسازی این غشا، گازهای کربن دی اکسید و متان در بازه‌ای از فشار و دمای عملیاتی مورد آزمایش قرار گرفتند، و بر اساس نتایج به دست آمده تراوایی و انتخاب پذیری غشا نسبت به پباکس خالص افزایش یافت.

کلمات کلیدی: غشای شبکه آمیخته، پباکس، نانوذرات روی اکسید، پلی اتیلن گلايکول،  
تراوایی و انتخاب پذیری

## ۱- مقدمه

بسیاری ناشی از آمین را وارد محیط زیست می‌کند [۱]. از آنجاکه امروزه سعی بر آن است که فناوری‌هایی با صرف انرژی کمتر و دوستدار محیط زیست با فرایندهای متداول جایگزین شوند، در بحث جداسازی گاز فرایندهای غشایی اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. غشاهای به کاررفته برای جداسازی گاز<sup>۱</sup> به دو دسته پلیمری و معدنی تقسیم می‌شوند. غشاهای پلیمری برای جداسازی در مقیاس بزرگ با هزینه کم به کار می‌روند، امروزه فقط هشت یا نه ماده پلیمری برای حداقل ۹۰ درصد غشاها به کار می‌روند. از این رو کمبود مواد جدید با عملکرد بالا در این صنعت مشاهده می‌شود. بر طبق منابع موجود بیشترین میزان تحقیقات انجام شده بر روی پلیمرهای سلولز استات و پلی آمید می‌باشد و مشکل این غشاها در جداسازی گاز کربن دی اکسید این است که

گاز طبیعی مخلوطی از هیدروکربن‌های سبک است که اصلی‌ترین جزء آلی موجود در آن متان است، عمده‌ترین ناخالصی گاز طبیعی کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید می‌باشند. کربن دی اکسید از مهم‌ترین گازهای گلخانه‌ای است که از دیدگاه زیست محیطی حذف این گاز از محیط به دلایل مضرات ناشی از آن از جمله گرمای زمین ضرورت دارد. بیشترین میزان انتشار کربن دی اکسید در اتمسفر از احتراق سوخت‌های فسیلی در مراکز صنعتی می‌باشد، از این رو همواره بخشی از پالایشگاه‌ها و کارخانجات پتروشیمی به جداسازی کربن دی اکسید اختصاص داده شده است و بیشترین فناوری مورد استفاده در این زمینه برج‌های جذب آمین می‌باشند اما این فناوری ضمن مصرف انرژی بالا و تجهیزات زیاد، آلودگی

1. gas separation



پارامتر	واحد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
دما	سانتی‌گراد	۲۵	۳۰	۳۵
فشار	بار	۳	۵	۷
غلظت نانوذرات	درصد وزنی	۰	۲	۴
غلظت پلی‌اتیلن‌گلایکول	درصد وزنی	۰	۲۰	۴۰

جدول ۱- طراحی آزمایش

نانوذرات دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فردی هستند، از این‌رو در طی سال‌های اخیر استفاده از آن‌ها در تولید غشاهای شبکه‌آمیخته مورد توجه قرار گرفته است و همچنین اکسیدهای فلزی در مقیاس نانو به علت داشتن سطح ویژه<sup>۶</sup> زیاد، توزیع نانوذرات را در ماتریس پلیمر/ نانوذرات بهبود بخشیده و از تجمع سطحی این ذرات جلوگیری می‌کنند. بر اساس تحقیقات انجام‌شده افزودن نانوذرات اکسید فلزی به پلیمر تراوایی غشا را بهبود می‌بخشد [۵، ۶].

در این پژوهش به منظور افزایش واحدهای اتیلن‌اکسید به پلیمر پباکس، پلی‌اتیلن‌گلایکول به عنوان افزودنی آلی به ساختار آن و از نانوذرات روی اکسید به عنوان افزودنی غیرآلی استفاده شده است.

## ۲- طراحی آزمایش و مواد

### ۲-۱- طراحی آزمایش

در این پژوهش برای مطالعه آثار متغیرهای مؤثر بر روی تراوایی گاز از غشا، آزمایش‌ها به کمک روش طراحی آزمایش تاگوچی و نرم‌افزار کوالی‌تک<sup>۷</sup> طراحی شدند. دلیل استفاده از این روش برای طراحی آزمایش، مزایای آن نسبت به روش طراحی کلاسیک است. در روش تاگوچی بسته به نوع طراحی آزمایش، تعداد کل آزمایش‌های اجرا شده بسیار کمتر از روش طراحی کلاسیک است. تاگوچی برای طراحی و اجرای آزمایش‌ها، بر طبق قواعد خاصی مجموعه‌ای از جداول با عنوان آرایه متعامد تهیه کرد. در این گونه آزمایش‌ها تحلیل آزمایش با استفاده از تحلیل آماری ANOVA تعیین می‌شود. هدف اصلی اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی این پژوهش بررسی تأثیر پارامترهای مؤثر بر تراوش پذیری گازهای متان و کربن‌دی‌اکسید از غشای پباکس به صورت خالص و شبکه

نمی‌توانند هر دو خاصیت تراوش پذیری<sup>۱</sup> و انتخاب پذیری<sup>۲</sup> بالا را هم‌زمان داشته باشند.

لین و فریمن<sup>۳</sup> دو پژوهشگری بودند که ضمن بررسی انواع مواد برای جداسازی کربن‌دی‌اکسید از مخلوط گازی میزان انحلال پذیری کربن‌دی‌اکسید را در انواع حلال و پلیمرهایی با گروه‌های قطبی گوناگون مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نشان دادند پلی‌اتریلاک‌آمید<sup>۴</sup> با نام تجاری پباکس پلیمری مناسب برای این هدف است [۲]. پباکس یک پلیمر آب‌دوست، شیشه‌ای، قطبی، غیرسمی است. از دو بخش سخت پلی‌آمید و بخش نرم پلی‌اتر تشکیل شده است، بخش سخت به پلیمر مقاومت مکانیکی می‌بخشد و بخش نرم موجود در آن محل گذر مولکول‌های عبوری از غشا می‌باشد که با مولکول قطبی کربن‌دی‌اکسید جاذبه قوی برقرار کرده و به همین خاطر این پلیمر انتخاب‌پذیری قابل‌قبولی را برای کربن‌دی‌اکسید نشان می‌دهد. از طرفی واحدهای اتیلن‌اکسید موجود در این پلیمر تراوش‌پذیری بالایی از گاز کربن‌دی‌اکسید را ایجاد می‌کنند [۳].

بر طبق تحقیقات پژوهشگران ترکیب غشای پلیمری با ذرات غیرآلی که به تولید غشای شبکه‌آمیخته<sup>۵</sup> منجر می‌شود سبب بهبود بخشیدن به تراوایی و انتخاب‌پذیری گازها می‌شود. در طی سال‌های اخیر مواد غیرآلی گوناگون به عنوان پرکننده در غشاهای شبکه‌آمیخته به کار رفته‌اند؛ از جمله می‌توان به زئولیت، نانوذرات لوله‌ای شکل کربن، نانوذرات سیلیکا، اکسیدهای فلزی (نانوذرات تیتانیوم اکسید، منیزیم اکسید، پالادیوم، آلومینیوم اکسید) و همچنین ترکیبات آلی همچون پلی‌اتیلن‌گلایکول اشاره کرد [۴].

1. permeability
2. selectivity
3. Leen & Freeman
4. Polyether block amid
5. mixed matrix membrane

6. specific area  
7. Qualitek

## ۲-۲-۲- تهیه غشا

### ۲-۲-۱- ساخت غشای چگال

برای تولید غشای ۳ درصد وزنی از پلیمر پباکس، ابتدا پلیمر برای ۲۴ ساعت در کوره در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد که رطوبت جذب کرده از محیط را از دست بدهد، سپس مقدار مشخصی از پباکس به مخلوط اتانول/آب با نسبت ۳۰/۷۰ درصد وزنی اضافه شد، دمای محلول بین ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد نگه داشته شد، و پس از ایجاد محلول همگن بر روی ظروف شیشه‌ای پتری<sup>۲</sup> ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت و پس از آن برای تبخیر کامل حلال به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در کوره قرار گرفت. پس از تبخیر کامل حلال، غشا حاصل شد.

### ۲-۲-۲- ساخت غشای شبکه آمیخته

برای ساخت غشای شبکه آمیخته پباکس/پلی اتیلن گلايکول/نانوذرات روی اکسید، جهت جلوگیری از تجمع<sup>۳</sup> نانوذرات، با

آمیخته می‌باشد، و برای این منظور به بررسی تأثیر چهار پارامتر دما، فشار، غلظت نانوذرات روی اکسید و غلظت پلی اتیلن گلايکول بر تراوایی گاز پرداخته شده است که در جدول ۱ این پارامترها و سطوح آن‌ها نمایش داده شده است. آزایی متعادل<sup>۹</sup> L که شامل ۴ پارامتر و هر پارامتر شامل ۳ سطح می‌باشد به منظور بررسی تأثیر فشار، دما، درصد وزنی نانوذرات و درصد وزنی پلی اتیلن گلايکول بر تراوایی گازهای متان و کربن دی‌اکسید به کار رفته است. بر اساس طراحی آزمایش تاگوچی<sup>۹</sup> نمونه غشا با ۳ درصد وزنی از پباکس و درصدهای وزنی مختلف از پلی اتیلن گلايکول ۰، ۲۰، ۴۰ درصد وزنی نسبت به پباکس، و نانوذرات با درصدهای ۰، ۲، ۴ درصد وزنی نسبت به پلیمر پباکس ساخته شدند و روند انجام آزمایش‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است.

### ۲-۲-۲- مواد

پلیمر پباکس با درجه ۱۶۵۷ از شرکت آرکما<sup>۱</sup> فرانسه، اتانول با خلوص مطلق ۹۹/۶ درصد از شرکت زکریای چهارم،

شماره آزمایش	فشار (بار)	دما (سانتی‌گراد)	درصد وزنی نانوذرات	درصد وزنی پلی اتیلن گلايکول
۱	۱	۱	۱	۱
۲	۱	۲	۲	۲
۳	۱	۳	۳	۳
۴	۲	۱	۲	۳
۵	۲	۲	۳	۱
۶	۲	۳	۱	۲
۷	۳	۱	۳	۲
۸	۳	۲	۱	۳
۹	۳	۳	۲	۱

جدول ۲- روند انجام آزمایش‌ها به روش تاگوچی

استفاده از روش اختلاط محلول ابتدا مقدار مشخصی از آن‌ها را به مخلوط اتانول/آب (نسبت ۳۰/۷۰ درصد وزنی) اضافه کرده و اجازه داده شد به مدت ۱۲ ساعت با دور بالا توسط همزن مغناطیسی هم بخورد، سپس محلول به مدت ۳۰ تا ۴۰ دقیقه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد تا نانوذرات

2. Petri dish
3. agglomeration

پلی اتیلن گلايکول با جرم مولکولی ۴۰۰ (گرم/مول) از شرکت مرک آلمان، نانوذرات روی اکسید از شرکت تکنان و گازهای متان و کربن دی‌اکسید با خلوص ۹۹ درصد از شرکت ابوقداره شیراز تهیه گردید.

1. Arkema



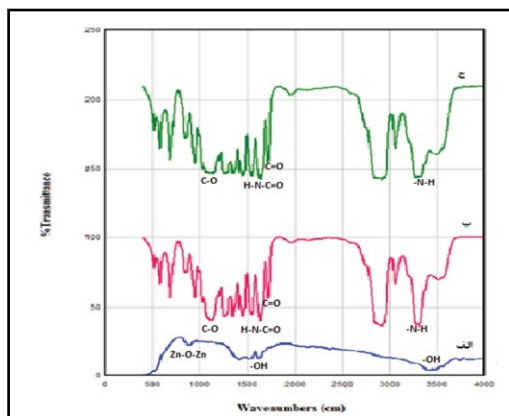


به خوبی در محلول پخش شوند. پس از آنکه اطمینان حاصل شد که نانوذرات به خوبی حل شدند و رسوبی در کف ظرف مشاهده نشد با افزایش دما به ۷۰ درجه سانتی‌گراد گرانول‌های پباکس به محلول اضافه شدند و پس از حدود ۲ ساعت که تمامی پلیمرها حل شدند و محلول یکنواختی حاصل شد، دمای محلول به ۳۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد و مقدار مشخص از پلی‌اتیلن‌گلایکول به محلول اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در محلول موردنظر توسط همزن مغناطیسی هم خورده شد، سپس محلول همگن در ظرف پتری ریخته شد و ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت و پس از آن به منظور تبخیر کامل حلال به مدت ۲۴ ساعت دیگر در کوره در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت.

پیوند هیدروژنی امید می‌باشد [۳]. در غشای شبکه آمیخته پباکس/پلی‌اتیلن‌گلایکول/نانوذرات روی اکسید، قله مربوط به امید تنها به علت ترکیب Zn از بین رفته و قله مربوط به پیوند هیدروژنی امید یعنی ۸۶/۱۶۳۷ به طول موج بالاتر ۹۳/۱۶۴۹ انتقال می‌یابد و علاوه بر این تغییر قابل توجهی در ارتعاش H-N قابل مشاهده است. قله ۵۵/۳۲۹۹ (واحد بر سانتی‌متر) مربوط به پیوند هیدروژنی H-N می‌باشد که در اثر تشکیل پیوند هیدروژنی بین نانوذرات روی اکسید و پباکس به طول موج بالاتر ۷۱/۳۳۰۷ (واحد بر سانتی‌متر) انتقال می‌یابد.

در غشای شبکه آمیخته شامل ۴ درصد وزنی نانوذرات روی اکسید قله‌ای در ۷۱/۳۳۰۷ (واحد بر سانتی‌متر) مشاهده می‌شود که به علت تشکیل پیوند هیدروژنی بین پباکس و نانوذرات روی اکسید می‌باشد. مشابه این قله در نتایج پژوهش مصطفایی در سال ۲۰۱۴ در غشای نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین/نانوذرات روی اکسید نیز مشاهده شد [۱۱].

تشکیل پیوند هیدروژنی بین نانوذرات روی اکسید و گروه H-N از پلیمر بر روی سطح نانوذرات روی اکسید، در پژوهش‌های دیگر نیز مشاهده شده است [۱۲، ۱۳].



شکل ۱- طیف FT-IR، الف: روی اکسید؛ ب: پباکس؛ و ج: پباکس/نانوذرات روی اکسید/پلی‌اتیلن‌گلایکول

### ۳- روش‌های ارزیابی<sup>۱</sup> (شناسایی) غشا ۳-۱- طیف‌سنجی با استفاده از اشعه مادون قرمز<sup>۲</sup>

نتایج طیف‌سنجی با استفاده از اشعه مادون قرمز در شکل ۱ نشان داده شده است. در ساختار پلیمر پباکس، بخش سخت و نرم به وسیله گروه استری به هم پیوند می‌خورند، بررسی حضور گروه استری از طریق طیف‌سنجی با استفاده از اشعه مادون قرمز امکان‌پذیر است. قله‌ها در ۹۱/۱۱۲۵ (واحد بر سانتی‌متر) و ۴۵/۱۷۲۸ (واحد بر سانتی‌متر) به ارتعاش کششی مربوط به C-O و C=O اشاره دارند. دو قله مربوط به ۸۶/۱۶۳۷ (واحد بر سانتی‌متر) و ۵۵/۳۲۹۹ (واحد بر سانتی‌متر) به حضور گروه‌های عاملی H-N-C=O و H-N اشاره دارند. و همچنین قله ۹۱/۱۱۲۵ (واحد بر سانتی‌متر) منصوب به گروه اتری می‌باشد و قله ۴۵/۱۷۲۸ (واحد بر سانتی‌متر) مربوط به گروه استری می‌باشد که دلیل محکم به تشکیل پیوند استری و در نتیجه تشکیل پلیمر است [۸، ۷].

قله‌های ۹۱/۱۱۲۵ و ۴۳/۱۵۵۰ و ۸۶/۱۶۳۷ محل‌های تشکیل پیوند هیدروژنی برای پلیمر پباکس می‌باشند [۹]. برای نانوذرات روی اکسید قله در طول موج ۹۷/۹۰۰ (واحد بر سانتی‌متر) اشاره به پیوند Zn-O-Zn داشته و قله‌ها در ۶۸/۱۶۲۱ و ۶۳/۳۴۱۵ (واحد بر سانتی‌متر) به حضور گروه عاملی -OH در نانوذرات روی اکسید اشاره دارند [۱۰].

ارتعاش C=O در بخش امید پلیمر پباکس از دو نوع تشکیل شده، قله ۷۳/۱۶۴۴ (واحد بر سانتی‌متر) مربوط به امید تنها و قله در ۸۶/۱۶۳۷ (واحد بر سانتی‌متر) مربوط به

### ۳-۲- شناسایی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup>

تصاویر با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و برش عرضی از غشای پباکس به صورت خالص و غشای شبکه آمیخته در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل الف تصویر سطح غشای پباکس خالص است و شکل ب سطح

1. characterization  
2. FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy

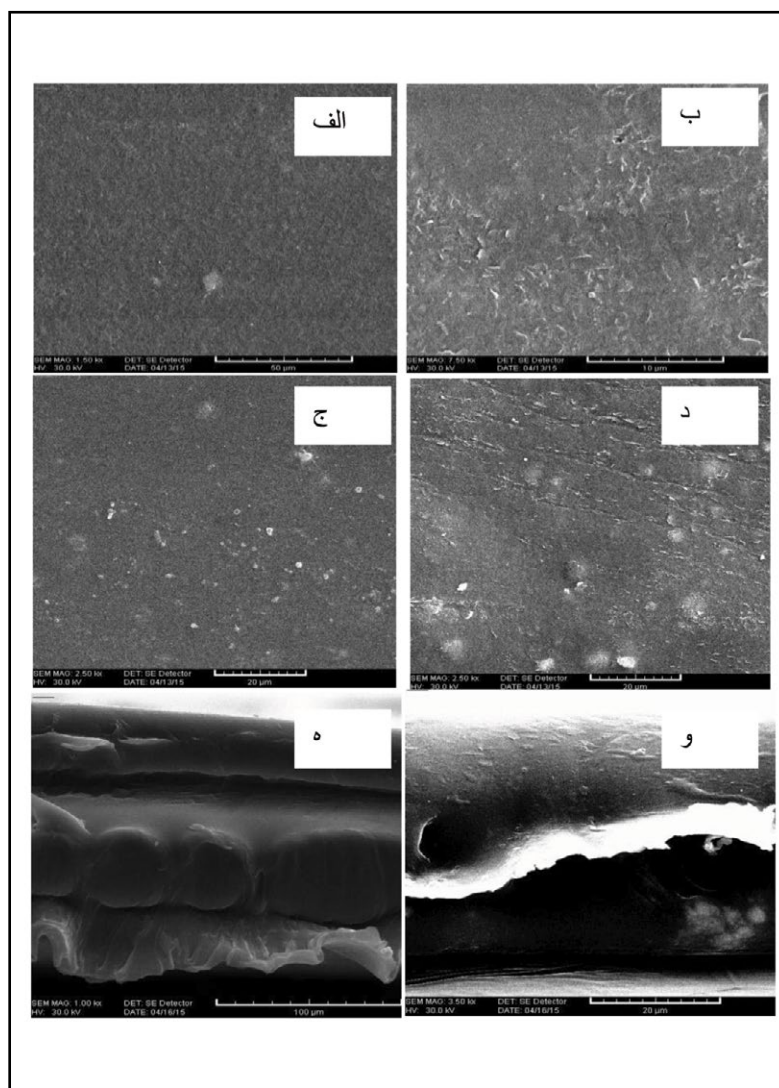
3. SEM: Scanning electron microscope



پلی اتیلن گلایکول به ماتریس پلیمر به علت جذب نانوذرات توسط زنجیره‌های بی بار پلی اتیلن گلایکول، پخش بهتری از آن‌ها صورت می‌گیرد [۱۷].

در تصاویر ب، ج و د فضای خالی سطحی مشاهده نمی‌شود که اشاره به سازگاری خوب نانوذرات روی اکسید و پلی اتیلن گلایکول با پلیمر پباکس دارد. شکل ه تصویر از برش عرضی پباکس به صورت خالص را نشان می‌دهد و تصویر و غشا پس از افزودن نانوذرات روی اکسید و پلی اتیلن گلایکول

غشا را پس از افزودن پلی اتیلن گلایکول نشان می‌دهد. نقاط سفید رنگ کوچک در شکل ج حضور نانوذرات روی اکسید را نشان می‌دهد که به خوبی در ماتریس پلیمری پخش شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود هیچ‌گونه تجمع‌ی از نانوذرات رخ نداده است و در شکل د مشاهده می‌شود که باینکه درصد وزنی نانوذرات ۴ درصد می‌باشد اما به علت افزودن پلی اتیلن گلایکول، نانوذرات بهتر پخش شده‌اند. در پژوهش دیگری نیز مشاهده شده است پس از افزودن



شکل ۲- الف: تصویر سطحی پباکس خالص؛ ب: تصویر سطحی پباکس / پلی اتیلن گلایکول؛ ج: تصویر سطحی از پباکس / نانوذرات ۲ درصد؛ د: تصویر سطحی از پباکس / نانوذرات ۴ درصد / پلی اتیلن گلایکول؛ ه: تصویر برش عرضی پباکس خالص؛ و: تصویر برش عرضی پباکس / نانوذرات ۴ درصد / پلی اتیلن گلایکول

می‌باشد که همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌خاطر افزودن پرکننده‌ها کانال‌هایی در غشا ایجاد شده و فضای خالی افزایش یافته است.

#### ۴- اندازه‌گیری تراوایی

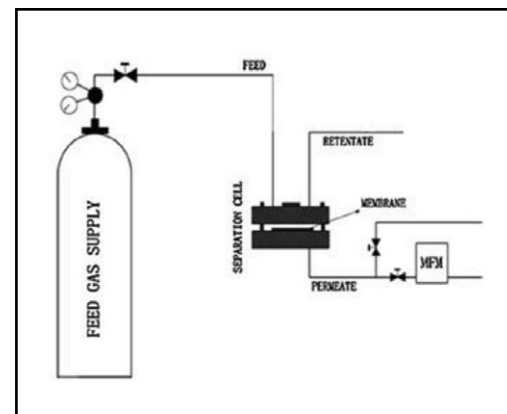
در این پژوهش از روش زمان تأخیر<sup>۱</sup> که معمول‌ترین روش جهت آزمون عبوردهی گازها در غشاهای پلیمری می‌باشد، بهره گرفته شده است. در این روش نفوذ گاز در پلیمر از زمان صفر تا هنگامی که سرعت عبوردهی پلیمر به یک عدد ثابت برسد، اندازه‌گیری و بر اساس فرمول ۱ محاسبه می‌گردد

[۱۴]

(۱)

$$\theta = L^2 / 6D$$

جهت بررسی میزان گاز عبورکرده از غشا و ثبت دبی گاز عبوری نیز از روش فشار ثابت استفاده شده است. در این روش فشار پایین‌دست فشار محیط می‌باشد و تغییرات حجم گاز عبورکرده از غشا ثبت می‌گردد. شکل ۳ نمایی از دستگاه مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد که اندازه‌گیری تراوایی گاز به‌روش فشار ثابت صورت می‌گیرد.



شکل ۳- نمایی از دستگاه آزمون عبوردهی

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود گاز در بالادست غشا وارد می‌شود و دبی گاز عبورکرده از غشا و یا تغییرات حجم گاز در پایین‌دست اندازه‌گیری می‌شود. در این روش، نفوذ در حالت پایا و غیرپایا مورد مطالعه قرار می‌گیرد. با اندازه‌گیری میزان گاز عبورکرده از غشا و تغییرات حجم گاز در پایین‌دست، نسبت به زمان می‌توان ضریب نفوذ و عبوردهی پلیمر را نسبت به گاز مورد مطالعه اندازه گرفت. این

1. time lag

روش برای ارزیابی تراوایی و گزینش‌پذیری گازهای خالص در غشاهای پلیمری (از نوع چگال و مرکب) به کار می‌رود. در این پژوهش گازهای متان و کربن‌دی‌اکسید به‌صورت خالص مورد آزمایش قرار گرفتند و میزان تراوایی آن‌ها بر اساس فرمول ۲ محاسبه شد.

(۲)

$$P = (Q \cdot L) / ((P_1 - P_2) \cdot A)$$

که در آن P ضریب تراوایی گاز در پلیمر برحسب  $Q, C_m, S, C_m, Hg, C_m$  (STP)  $C_m / C_m 2 \cdot S \cdot C_m \cdot Hg$ ، دبی گاز عبوری از غشا برحسب  $C_m 3 (STP) / S \cdot L$  ضخامت غشا برحسب  $P_1, C_m$  و  $P_2$  فشار گاز در بالادست و پایین‌دست جریان برحسب  $C_m Hg, A$  سطح مقطع غشا برحسب  $C_m 2$  می‌باشد.

تراوایی غشاها بر اساس واحد بارر بیان می‌شود که هر ۱ بارر برابر با  $10^{-10} C_m / C_m 2 \cdot S \cdot C_m \cdot Hg$  (STP) می‌باشد. پس از به‌دست آوردن تراوایی، انتخاب‌پذیری  $AB\alpha$  که عملکرد یک غشا برای یک جزء در خوراک نسبت به اجزای دیگر است بر اساس رابطه زیر محاسبه می‌شود [۱۵]:

(۳)

$$\alpha_{AB} = P_1 / P_2$$

که در این رابطه  $P_1$  و  $P_2$  (به ترتیب تراوایی اجزای ۱ و ۲ در خوراک می‌باشند. در این پژوهش گازها به‌صورت منفرد بررسی شدند و با استفاده از نتایج تراوایی برای هرکدام از گازها، میزان انتخاب‌پذیری غشا برای گازهای کربن‌دی‌اکسید/متان بر اساس رابطه ۳ محاسبه شد.

#### ۵- بحث

تحلیل واریانس (ANOVA) توسط نرم‌افزار کوالی‌تک برای گازهای متان و کربن‌دی‌اکسید انجام و نتایج در جداول ۳ و ۴ گزارش شد. برای انجام تحلیل از منوی آنالیز، تحلیل با استفاده از مقدار متوسط نتایج را انتخاب کرده و چون هدف به‌دست آوردن تراوایی بالاتر بود، میزان کیفیت بزرگ‌تر انتخاب شد.

تحلیل واریانس (ANOVA) به‌منظور بررسی تأثیر آماری فاکتورهای آزمایش می‌باشد و اگر میزان درصد مشارکت فاکتور آزمایش کمتر از ۵ درصد باشد، می‌توان از تأثیر آن بر پاسخ آزمایش صرف‌نظر کرد [۱۶].



فاکتور	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	مجموع مربعات خالص	درصد مشارکت
فشار	۲	۱۲۴/۱۶۸	۶۲/۰۸۴	۱۲۴/۱۶۸	۵/۹۴۱
دما	۲	۶۵/۲۱۴	۳۲/۶۰۷	۶۵/۲۱۴	۳/۱۲
نانوذره	۲	۱۵۵۶/۴۳	۷۷۸/۲۱۵	۱۵۵۶/۴۳	۷۴/۴۷
پلی اتیلن گلایکول	۲	۳۴۴/۰۴۹	۱۷۲/۰۲۴	۳۴۴/۰۴۹	۱۶/۴۶۲
خطا	۰	۰			
جمع کل	۸	۲۰۸۹/۸۶۶			

جدول ۳- جدول تحلیل واریانس (ANOVA) آزمایش تراوایی گاز کربن دی اکسید

علت آن را می توان جذب بالای کربن دی اکسید توسط غشای شبکه آمیخته دانست. در ساختار پباکس واحدهای قطبی اتیلن اکسید، مولکول های قطبی کربن دی اکسید را جذب می کنند و همچنین گروه های هیدروکسیل موجود در نانوذرات روی اکسید نیز محل مناسبی برای جذب مولکول های قطبی می باشند. در پژوهش های دیگر نیز که از نانوذراتی با گروه هیدروکسیل در ساختارشان استفاده شده، جذب کربن دی اکسید توسط این گروه صورت گرفته و تراوایی کربن دی اکسید نسبت به گازهای غیرقطبی بیشتر بوده است [۶، ۸].

همان طور که پیش تر بیان شد پباکس از دو ناحیه آمورف (پلی اتیلن اکسید) و بلوری (پلی آمید) تشکیل شده و تراوایی گاز از ناحیه آمورف صورت می گیرد، و بر اساس آنچه با افزودن نانوذرات روی اکسید ناحیه آمورف در پلیمر افزایش می یابد و با پخش شدن این نانوذرات در پلیمر نواحی آمورف جدید برای انتقال گاز ایجاد می شود و تراوایی برای هر دو گاز متان و کربن دی اکسید افزایش می یابد و با توجه به جداول ۳ و ۴ تأثیر نانوذرات بر افزایش تراوایی کربن دی اکسید بیشتر از متان است از این رو انتخاب پذیری نیز افزایش می یابد.

با توجه به جداول ۳ و ۴ تأثیر نانوذرات روی اکسید و پلی اتیلن گلایکول از دما و فشار برای هر دو گاز بیشتر است، از این رو در ادامه به شرح تأثیر این دو افزودنی پرداخته شده است.

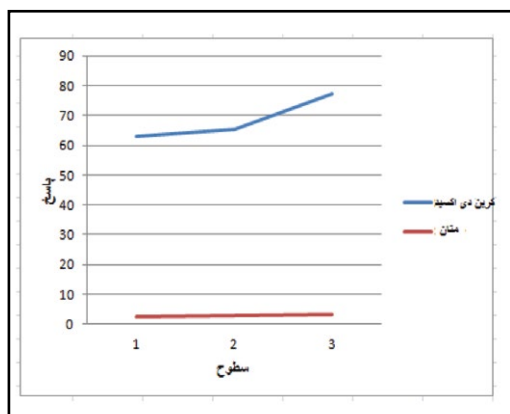
#### ۵-۱- تأثیر افزودن نانوذرات روی اکسید بر میزان تراوایی گازهای متان و کربن دی اکسید

با افزودن نانوذرات روی اکسید به ساختار پباکس تراوایی گازهای کربن دی اکسید و متان نسبت به پلیمر در حالت خالص افزایش یافته و با افزایش محتوای نانوذرات، میزان تراوایی روند افزایشی دارد که این روند در شکل ۴ قابل مشاهده است.

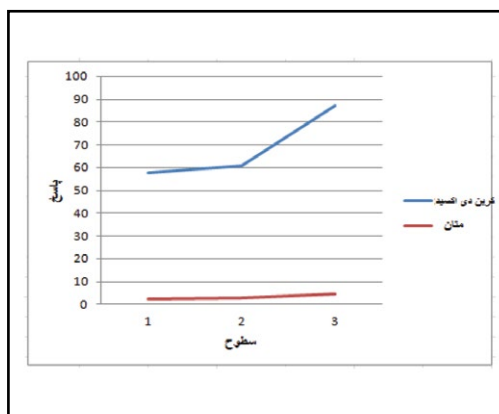
در نتایج طیفسنجی با استفاده از اشعه مادون قرمز نیز مشاهده شد بین نانوذرات روی اکسید و پلیمر پباکس پیوند هیدروژنی برقرار می شود و از انباشتگی زنجیره پلیمری پباکس کم کرده و ناحیه آمورف در غشای شبکه آمیخته نسبت به پباکس خالص بیشتر می شود. افزایش ناحیه آمورف جهت انتقال گاز، روند صعودی تراوایی را در برابر افزایش نانوذرات روی اکسید توجیه می کند. در شکل ۴ مشاهده می شود که میزان تراوایی کربن دی اکسید نسبت به متان بیشتر است.

فاکتور	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت واریانس	مجموع مربعات خالص	درصد مشارکت
فشار	۲	۰/۳۵۴	۰/۱۷۷	۳۰/۱۶۷	۰/۳۴۲	۸/۷۳
دما	۲	۰/۳۳۵	۰/۱۶۷	۲۸/۵۶۶	۰/۳۲۳	۸/۲۴۸
نانوذره	۲	۰/۹۶۱	۰/۴۸	۸۱/۸۳۱	۰/۹۴۹	۲۴/۱۹۳
پلی اتیلن گلایکول	۲	۲/۲۲	۱/۱۱	۱۸۹/۰۴۳	۲/۲۰۸	۵۶/۲۸۳
خطا	۹	۰/۰۵۲	۰/۰۰۵			۲/۵۴۶
جمع کل	۱۷	۱۰/۸۵۴				

جدول ۴- جدول تحلیل واریانس (ANOVA) آزمایش تراوایی گاز متان



شکل ۵- مقایسه تراوایی گازهای متان و کربن دی اکسید با افزودن پلی اتیلن گلیکول



شکل ۴- مقایسه تراوایی گازهای متان و کربن دی اکسید با افزودن نانوذرات

## ۵-۲- تأثیر افزودن پلی اتیلن گلیکول بر میزان تراوایی گازهای متان و کربن دی اکسید

در نتایج آزمون طیفسنجی با استفاده از اشعه مادون قرمز مشاهده شد که با افزودن پلی اتیلن گلیکول به پیاکس، این ماده همچون پلاستایزر بین دو بخش پلی آمید و پلی اتیلن اکسید قرار می گیرد و از انباشتگی زنجیره ها کاسته و فاصله بین مولکولی را افزایش می دهد. در نتیجه از خاصیت بلورینگی پلیمر کاسته و با افزایش ناحیه آمورف، مکان های بیشتری برای عبور مولکول های گاز ایجاد کرده و نفوذ در غشا را افزایش می دهد، همچنین به علت افزایش واحدهای اتیلن اکسید در ساختار غشا، مکان های بیشتری را برای جذب کربن دی اکسید فراهم می کند از این رو جذب این گاز افزایش می یابد. افزایش تراوایی گازهای متان و کربن دی اکسید با افزودن پلی اتیلن گلیکول در شکل ۵ نشان داده شده است. در پژوهش های دیگر نیز مشاهده شده است هر عاملی که انباشتگی بین زنجیره ای در پلیمر را کاهش دهد بر مولکول های بزرگ تر بیشتر تأثیر می گذارد، از این رو با افزودن پلی اتیلن گلیکول ضریب نفوذ برای مولکول های بزرگ تر نسبت به مولکول های کوچک تر بیشتر افزایش می یابد [۷]. با توجه به جداول ۳ و ۴ اثر درصد مشارکت پلی اتیلن گلیکول بر تراوایی گاز متان از درصد مشارکت آن برای تراوایی گاز کربن دی اکسید بیشتر است. از این رو با توجه به فرمول ۳ کاهش اندکی در انتخاب پذیری گازها دیده می شود.

## ۶- نتیجه گیری

در طی سال های گذشته پژوهشگران به انجام فرایندهایی

جهت اصلاح ساختار پیاکس و افزایش خواص تراوایی این غشا روی آوردند. در بین فرایندهای اصلاحی، غشای شبکه آمیخته در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. تراوایی غشای پیاکس در حالت خالص برای گاز کربن دی اکسید ۴۴٫۶ بارر و برای گازهای کربن دی اکسید/متان انتخاب پذیری ۲۰٫۳۹ می باشد. پس از اصلاح ساختار غشا به حالت شبکه آمیخته تراوایی حدود ۲٫۱۱ برابر شده و به ۹۴٫۴۹ بارر رسید و برای گاز متان از مقدار ۲٫۹۳ بارر برای حالت خالص، ۱٫۳۴ برابر شده و به مقدار ۳٫۹۳ بارر رسید که مقدار قابل قبولی می باشد. در کنار افزایش تراوایی، انتخاب پذیری نیز افزایش یافته و به مقدار قابل قبولی در کاربردهای صنعتی رسیده است. در نمودار زیر جایگاه غشاهای شبکه آمیخته ساخته شده در این پژوهش مشخص شده است. همان طور که مشاهده می شود این غشاها نسبت به غشای خالص پیاکس در جایگاه بالاتری قرار دارند که نشان از عملکرد بهتر آن ها می باشد و غشای پیاکس ۳ درصد/پلی اتیلن گلیکول ۴۰ درصد/نانوذرات ۴ درصد که با علائم اختصاری به صورت P ۳-PEG ۴۰-N ۴٪ نشان داده شده، نزدیک به نمودار حد بالای روبسون می باشد که نشان می دهد این غشای شبکه آمیخته بر رابطه معکوس تراوایی و انتخاب پذیری غلبه کرده و این دو خاصیت به صورت هم زمان افزایش یافته و افزودن نانوذرات روی اکسید و پلی اتیلن گلیکول در جهت بهبود خواص جداسازی غشای پیاکس مؤثر بوده است. جایگاه غشاهای شبکه آمیخته این پژوهش در نمودار روبسون، نشان از کاربردی بودن این غشاها به صورت تجاری است و می تواند در صنایع جداسازی گاز کربن دی اکسید استفاده شود.



[8] Suryamurali, R., S. Sridhar, T. Sankarshana and Y. V. L. Ravikumar, "Gas permeation behavior of pebax-1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, pp. 6530-6538, 2010.

[۹] مظفری، و. م. صادقی، ق. خانبایی و ا. طیرونی، «بررسی خواص جداسازی گاز توسط غشای آلیاژی پلیمری پلی یورتان/پلی اتر بلوک آمید»، چهاردهمین کنگره مهندسی شیمی ایران، ۱۳۹۱.

[۱۰] عباسیان، م. س. یگانه‌فحی، ع. ر. ختایی، «سنتز نانوکامپوزیت پلی متیل استایرن/نانوذرات اکسید روی به روش پلیمریزاسیون درجا»، پژوهش نفت، ۱۳۹۳.

[11] Mostafaei, A. and F. Nasirpour, "Epoxy/polyaniline – ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints", *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, pp. 146-159, 2014.

[12] Li, L. H., J. C. Deng, H. R. Deng, Z. L. Liu and L. Xin, "Synthesis and characterization of Chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes", *Carbohydrate Research*, vol. 345, pp. 994-998, 2010.

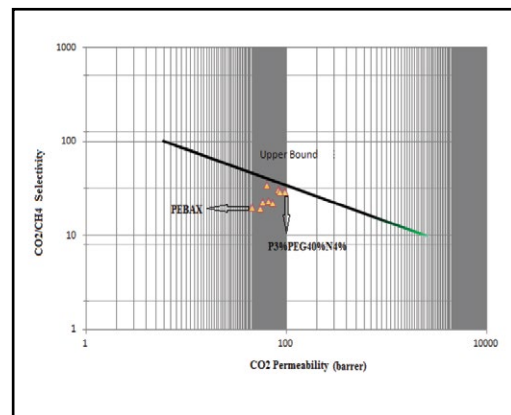
[13] Anitha, S., B. Brabu, D. John Thiruvadigal, C. Gopalakrishnan and T. S. Natarajan, "Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano – composite membranes of cellulose acetate and ZnO", *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, pp. 1065-1072, 2012.

[14] Bernardo, P., J. C. Jansen, F. Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, K. Friess, P. Izak, C. Jarmarova, M. Kacirkova and G. Clarizia, "Gas transport properties of pebax/room temperature ionic liquid gel membranes", *Separation and Purification Technology*, vol. 97, pp. 73-82, 2012.

[15] Wijmans, J. G., R. W. Baker, "The solution-diffusion model: a review", *Journal of Membrane Science*, vol. 107, pp. 1-21, 1995.

[16] Roy, R., "A primer on the taguchi method", Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

[17] Robeson, L. M., "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes", *Journal Of Membrane Science*, vol. 62, pp. 165-185, 1991.



شکل ۶- مقایسه جداسازی گازهای CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> برای غشای شبکه آمیخته پاکس/نانوذرات روی اکسید/پلی اتیلن گلاکول با حد بالای روبسون [۱۷]

## ۷- منابع

- [1] Baker, R. W., "Membrane Technology and Applications", Membrane Technology and Research, California, Second Edition, 2004.
- [2] Yampolskii, Y., B. Freeman, "Membrane Gas separation", John Wiley and Sons, first Edition, 2010.
- [3] Kim, J. H., S. Y. Ha, Y. M. Lee, "Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) Copolymer", *Journal of Membrane Science*, vol. 190, pp. 179-193, 2001.
- [4] Chung, T. S., L. Y. Jiang, Y. Li and S. kulparathipanja, "Mixed matrix membranes (MMMS) Comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, pp. 483-507, 2007.
- [5] Cong, H., M. Radosz, B. Francis Towler and Y. Shen, "Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation", *Separation and Purification Technology*, vol. 55, pp. 281-291, 2006.
- [6] Goh, P. S., A. F. Ismail, S. M. Sanip, B. C. Ng and M. Aziz, "Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation", *Separation and Purification Technology*, vol. 81, pp. 243-246, 2011.
- [7] Wang, Sh., Y. Liu, Sh. Huang, H. Wu, Y. Li, Z. Tian and Z. Jiang, "Pebax-PEG-MWCNT hybrid membranes with enhanced CO<sub>2</sub> Capture properties", *Journal of Membrane Science*, vol. 460, pp. 62-70, 2014.



# Investigation of Methane and Carbon Dioxide Gases Permeability through PEBAX/PEG/ZnO Nanoparticle Mixed Matrix Membrane

Shirin Khazraei<sup>1</sup>, Mohammad Hossein Jazebizadeh<sup>1\*</sup>

1- Department of Chemical and Materials Engineering, Shiraz Branch,

Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Email: Khazraei.sh@gmail.com

Email: mehyarj@yahoo.com

## Abstract

Due to high separation efficiency and low running costs compared to conventional separation methods, gas separation through polymer membranes is considered to be an effective tool for the separation of gaseous mixtures. Meanwhile, attempts are being made to improve the performance by modifying the polymer both physically and chemically to bring about an increase in both flux and selectivity of the membrane. Thus, in the present study a new kind of mixed matrix membrane was developed using PEG as organic filler and ZnO nanoparticle as inorganic filler in PEBAX- polymer matrix. These fillers were added to PEBAX polymer matrix at different concentration and their effect on the morphology, permeability and selectivity of the membrane was investigated. The gas separation properties of membranes were tested using single gases CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> over a range of operating temperatures and pressures. The results showed increment in gas permeability and enhancement in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity in comparison to pure PEBAX.

**Keywords:** Mixed matrix membrane, PEBAX, ZnO nanoparticle, PEG, Permeability and selectivity

