Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 27, No. 4, 337-351
October-November 2014
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

CO_2/CH_4 Separation by a Mixed Matrix Membrane of Polymethylpentyne/MIL-53 Particles

Reza Abedini, Mohammadreza Omidkhah* , and Fatereh Dorosti

Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 26 January 2014, accepted 31 May 2014

ABSTRACT

The effect of Materials Institute Lavoisier-53 (MIL-53) particles on gas transport properties of polymethylpentyne (PMP) was investigated. MIL-53 was added to the polymer matrix with different loadings of 10, 20 and 30 wt%. The properties of MIL-53 and prepared membranes were analyzed through FTIR, SEM and TGA methods. The adsorption of CO_2 and CH_4 was conducted and analyzed accurately through Langmuir equation to investigate the gas transport properties of membranes. The results from TGA showed that degradation temperature (Td) increases significantly with increasing MIL-53 loading. SEM images demonstrated that MIL-53 particles dispersed well in polymer matrix with no considerable agglomeration and no non-selective void formation at polymer/filler interface. In addition, CO_2 and CH_4 permeability measurement along with calculation of CO_2/CH_4 selectivity were performed. The results showed that the permeability of gases (especially for CO_2) increased significantly by increasing the MIL-53 loading. Additionally, CO_2/CH_4 selectivity showed an increasing trend with increasing the MIL-53 weight percent. Unlike CH_4, the CO_2 solubility coefficient increased with increasing the MIL-53 loading because of high free volume of membrane and selective adsorption of CO_2 with MIL-53. Despite CO_2 solubility enhancement its diffusivity coefficient remained more or less unchanged. The enhancement in CH_4 permeability has been mainly attributed to its slight incremental diffusivity due to the membrane's increasingly higher free volume. Finally, a comparison between membranes performance and CO_2/CH_4 Robeson upper bound showed that, the performance of membranes improved due to the presence of MIL-53 which was very close to the Robeson bound.

Keywords:
polymethylpentyne,
MIL-53,
mixed matrix membrane,
free volume of membrane,
CO_2/CH_4 separation

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: omidkhah@modares.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

جداسازی CO_2/CH_4 با استفاده از غشای ماتریس ترکیبی پلی‌متیل‌پنتین - ذرات MIL-53

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هفتم، شماره ۴،
صفحه ۳۵۱-۳۳۷، ۱۳۹۳
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

رضا عابدینی، محمدرضا امیدخواه*، فاطره درستی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۳- ۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۲/۱۱/۶، پذیرش: ۹۳/۳/۱۰

چکیده

در این مطالعه، اثر افزودن ذرات Materials Institute Lavoisier-53 (MIL-53) بر خواص گازتراوایی غشای پلی‌متیل‌پنتین (PMP) ارزیابی شد. MIL-53 با ترکیب درصدهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ wt٪ به ماتریس پلیمری اضافه شد. خواص MIL-53 و غشاهای ساخته شده به روش‌های مختلفی نظیر SEM، FTIR و TGA بررسی شد. همچنین، آزمون جذب گازهای CO_2 و CH_4 برای بررسی هر چه دقیق‌تر خواص گازتراوایی غشاهای حاصل انجام و داده‌های جذب با معادله لانگ‌مایر ارزیابی شد. افزون بر این، عملکرد غشاهای حاصل با اندازه‌گیری تراوایی گازهای CO_2 و CH_4 و به دنبال آن محاسبه گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 ارزیابی شد. نتایج SEM نشان داد، ذرات MIL-53 از پراکندگی نسبتاً یکنواختی در ماتریس پلیمری غشا برخوردارند و فصل مشترک پلیمر و ذرات تقریباً حاکی از نبود حفره‌های غیرگزینشی در عبور گاز بوده است. همچنین، بررسی TGA بیانگر بهبود پایداری گرمایی غشاهای ماتریس ترکیبی نسبت به غشای پلیمری خالص بوده است. نتایج نشان داد، تراوایی گازها (به‌ویژه CO_2) با افزایش درصد وزنی MIL-53 به‌طور قابل توجهی افزایش یافته و افزون بر این گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 نیز از روندی صعودی و همسو با تراوایی برخوردار بوده است. ضریب انحلال‌پذیری CO_2 در غشا برخلاف CH_4، با افزایش درصد وزنی MIL-53 افزایش معنی‌داری داشته است، در حالی که ضریب نفوذ CO_2 کاهش یافته است. درنهایت، مقایسه بین عملکرد غشاها با حد رابسون در جداسازی CO_2/CH_4 نشان داد، افزایش درصد وزنی MIL-53 بهبود عملکرد غشاها را به همراه داشته است و به حد رابسون در جداسازی CO_2/CH_4 بسیار نزدیک شده است.

واژه‌های کلیدی

پلی‌متیل‌پنتین،
MIL-53،
غشای ماتریس ترکیبی،
حجم آزاد غشا،
جداسازی CO_2/CH_4

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
omidkhah@modares.ac.ir

مقدمه

جداسازی کربن دی‌اکسید از گاز طبیعی (به‌ویژه متان) اهمیت زیادی در صنایع گاز دارد، به‌طوری که پژوهش‌های قابل توجهی را به خود اختصاص داده است [۱،۲]. برخلاف روش‌های مرسوم جداسازی CO_2 نظیر جذب با حلال‌های آمینی یا جذب سطحی، جداسازی به کمک غشاها به دلیل مصرف کمتر انرژی، انعطاف‌پذیری فرایند و ساختار فشرده از توجه چشمگیری برخوردار شده است. از میان انواع غشاهای جداساز گاز و به‌ویژه غشاهای پلیمری، غشاهای ماتریس ترکیبی اهمیت ویژه‌ای دارند، به این دلیل که قابلیت نزدیک‌شدن و غلبه بر حد رابسون را در جداسازی گازها دارند [۳].

این نوع غشاها ترکیبی از فاز پلیمری (فاز غالب) و افزودنی‌های معدنی مختلف هستند و ترکیبی از خواص غشاهای پلیمری و معدنی را دارند. بنابراین، پایداری فیزیکی و شیمیایی بیشتری دارند و در عمل نیز خواص گازتراوایی و گزینش‌پذیری بهتری در مقایسه با غشاهای پلیمری نشان می‌دهند. با وجود این، مشکلاتی نظیر تراوایی کم در برخی غشاهای ماتریس ترکیبی، گزینش‌پذیری نه چندان مطلوب و عمر مفید عملیاتی کم باعث شده‌اند تا پژوهش‌ها در این زمینه همچنان از توجه چشمگیری برخوردار باشند [۴].

کارایی افزودنی‌های مختلفی نظیر زئولیت‌ها، اکسیدهای فلزی و نانولوله‌های کربنی در غشاهای ماتریس ترکیبی ارزیابی شدند. اهمیت سازگاری بین زنجیرهای پلیمری و افزودنی‌ها در فصل مشترک بین آنها باعث شده است تا پژوهش‌ها در زمینه غشاهای ماتریس ترکیبی به سمت کاربرد افزودنی‌های جدیدتری سوق پیدا کند که سازگاری قابل قبولی با زنجیرهای پلیمری داشته باشند. نمونه‌ای از این افزودنی‌ها چارچوب‌های فلزی - آلی (MOFs) هستند. این چارچوب‌ها به دلیل داشتن گروه‌های آلی متنوع، قابلیت خوبی برای سازگاری با زنجیرهای پلیمری دارند که موجب از بین رفتن یا کاهش بیشتر حفره‌های غیرگزینشی در فصل مشترک پلیمر- ذره می‌شوند [۵،۶].

اثر MOFهای مختلف بر کارایی غشاهای ماتریس ترکیبی ارزیابی شده است. Zhang و همکاران [۷] اثر افزودن Cu-HFS-BIPY را بر پلیمر ماتریمید ارزیابی کردند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تراوایی گازهای H_2، N_2، CO_2 و CH_4 و محاسبه گزینش‌پذیری‌های CO_2/CH_4، H_2/CO_2 و CH_4/N_2 حاکی از این است که افزودن MOF به شبکه پلیمری غشا مقادیر تراوایی گازها را افزایش می‌دهد، در حالی که منجر به کاهش گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 و H_2/CO_2 شده است. البته، از این میان گزینش‌پذیری CH_4/N_2 به دلیل جذب انتخابی CH_4 به وسیله Cu-HFS-BIPY افزایش یافته است.

Basu و همکاران [۸] نتایجی از عملکرد $Cu\text{-}(BTC)_2$ در غشای ماتریمید ارائه کردند. آنها MOF را با مقادیر ۱۰، ۲۰ و ٪۳۰ وزنی به پلیمر اضافه کردند که حاصل آن افزایش تراوایی CO_2 و گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 بوده است. همچنین، نتایج حاصل از بررسی ساختار عرضی غشاها نشان داد، MOFها به‌طور همگن و یکنواخت در غشا پراکنده شدند و سازگاری نسبتاً خوبی با زنجیرهای پلیمری ماتریمید دارند.

Basu و همکاران [۹] در پژوهشی دیگر عملکرد غشای ماتریمیدی را به واسطه افزودن ذرات MIL-53 بررسی کردند. نتایج آنها نشان داد، گزینش‌پذیری‌های CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 با افزایش درصد وزنی ذرات MIL-53 بهبود یافت که می‌تواند به دلیل جذب انتخابی CO_2 با ذرات MIL-53 باشد.

Perez و همکاران [۱۰] عملکرد غشای ماتریس ترکیبی Matrimid/ MOF-5 را در تراوایی CO_2 و CH_4 ارزیابی کردند. تراوایی CO_2 از ۹ barrer به ۲۰/۲ barrer افزایش یافت. در حالی که این بهبود تراوایی در CH_4 ضعیف‌تر بوده و از ۰/۲۲ barrer به ۰/۴۵ barrer رسیده است. نتایج نشان داد، با افزایش درصد وزنی MOF-5، گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 کاهش یافته است. تجمع ذرات در غلظت‌های بیشتر در مواردی منجر به ایجاد حفره‌ها در فصل مشترک پلیمر و ذره شده که دلیلی بر کاهش گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 است.

از میان انواع MOFها که در ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی کاربرد دارند، MIL-53 قابلیت قابل توجهی در جذب CO_2 در مقایسه با سایر گازها دارد. MIL-53 با فرمول شیمیایی $[(M(OH)(O_2C–C_6H_4–CO_2)), (M = Al^{3+}, Cr^{+3}, Fe^{3+}]$ دارای ساختار مولکولی متشکل از زنجیرهای آلی نامحدودی است که چهاروجهی‌های $M_4(OH)_2$ متصل به گروه‌های دی‌کربوکسیلات را به اشتراک می‌گذارد [۱۱].

نکته قابل توجه دیگر در کارایی غشاهای ماتریس ترکیبی، نوع پلیمر استفاده شده است. کاربرد پلیمرهای شیشه‌ای مانند PTMSP و PMP که تراوایی زیادی نسبت به گازهای بزرگ‌تر میعان‌پذیر نشان می‌دهند، در ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی اهمیت ویژه‌ای دارد. تراوایی زیاد این پلیمرها نسبت به چنین گازهایی به حجم آزاد زیاد آنها مربوط می‌شود [۱۲،۱۳]. پلی‌متیل‌پنتین (PMP) که با نام TPX نیز شناخته می‌شود، عضوی از خانواده پلی‌اولفین‌هاست که دارای خواص قابل توجهی نظیر چگالی کم، حجم آزاد زیاد، مقاومت شیمیایی خوب، پایداری گرمایی زیاد و تراوایی قابل توجه است [۱۴].

با توجه به خواص گفته شده، PMP از انتخاب‌های مناسب برای ساخت غشاهای جداساز گاز است که با افزودن انواع ذرات به شبکه پلیمری، می‌توان خواص گازتراوایی آن را بهبود بخشید. هدف از این پژوهش، ساخت غشای ماتریس ترکیبی با افزودنی مناسب و پلیمری با حجم آزاد زیاد است. به همین منظور، از ذرات MIL-53 به‌عنوان

افزودنی و PMP به‌عنوان فاز پلیمری غشا بهره گرفته شد. آزمون جذب CO_2 و CH_4 نیز برای ارزیابی خواص جذبی MIL-53 انجام و نتایج با استفاده از معادله لانگ‌مایر ارزیابی شد. افزون بر این، غشاهای ماتریس ترکیبی PMP/MIL-53 با درصدهای وزنی مختلفی از MIL-53 تهیه شده و افزون بر آزمون‌های مشخصه‌یابی، خواص گازتراوایی غشاهای حاصل نیز بررسی و تحلیل شد.

تجربی

مواد

پلی‌متیل پنتین (PMP) و ذرات ML-53 (Al) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر به ترتیب به‌عنوان پلیمر و افزودنی استفاده شدند. کربن تتراکلرید (CCl_4) نیز با خلوص ٪۹۹/۵ از شرکت Merck تهیه و به‌عنوان حلال پلیمر استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه غشا

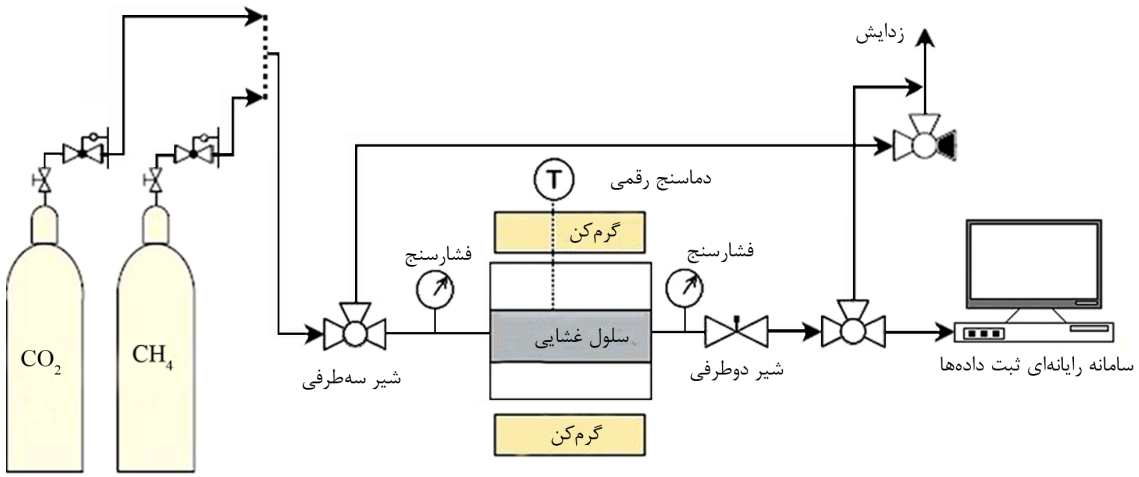
غشاهای خالص PMP و ماتریس ترکیبی PMP/MIL-53 به روش ریخته‌گری محلول ساخته شدند [۲،۳]. ابتدا PMP و ذرات MIL-53 داخل گرم‌خانه خلأ با دمای ۶۰°C به‌مدت ۶ h قرار گرفتند تا رطوبت احتمالی موجود در آنها از بین برود. برای تهیه محلول پلیمری، مقادیر مشخصی از ذرات MIL-53 با حلال CCl_4 به‌مدت ۶ h و با همزن مغناطیسی مخلوط شدند. سپس، برای حصول اطمینان از پراکنش یکنواخت ذرات، مخلوط حاصل به‌مدت ۱۰ min در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. در ادامه، پلیمر PMP به مخلوط ابتدایی اضافه شد. پس از اختلاط مواد به‌مدت ۲۴ h، محلول همگن تشکیل شده با گرانروی مناسب روی سطح شیشه‌ای و صاف ریخته‌گری شد. پس از آن، لایه ریخته‌گری شده برای تبخیر حلال به‌مدت ۱۲ h داخل گرم‌خانه با دمای ۵۰°C قرار گرفت تا از خروج تمام حلال از لایه ریخته‌گری شده اطمینان حاصل شود [۳]. ترکیب هر یک از محلول‌های ریخته‌گری شده در جدول ۱ آمده است. گفتنی است، مراحل ساخت غشای پلیمری PMP خالص نیز به همین ترتیب است و تنها شامل مرحله افزودن ذرات MIL-53 به CCl_4 نیست. در ساخت غشاهای نامتقارن ماتریس ترکیبی، مراحل آماده‌سازی محلول پلیمری مانند غشاهای متقارن بوده است، با این تفاوت که پس از عملیات ریخته‌گری، لایه ریخته‌گری شده روی شیشه داخل حمام آب مقطر با دمایی در حدود ۲۵°C قرار گرفت تا فرایند شکل‌گیری غشا به روش رسوب‌دادن انجام شود.

جدول ۱- ترکیب هر یک از محلول‌های ریخته‌گری برای ساخت غشاهای مدنظر.

کد غشا	پلیمر (٪wt ۵)		حلال (CCl_4) (٪wt)	نوع غشا
	PMP	MIL-53		
M1	۱۰۰	۰	۹۵	متقارن، نامتقارن
M2	۹۰	۱۰	۹۵	متقارن، نامتقارن
M3	۸۰	۲۰	۹۵	متقارن، نامتقارن
M4	۷۰	۳۰	۹۵	متقارن، نامتقارن

سامانه اندازه‌گیری تراوایی

تراوایی گازها با سامانه حجم ثابت نشان داده شده در شکل ۱ اندازه‌گیری و محاسبه شد. در این سامانه به دلیل تجمع گاز تراوش



شکل ۱- طرح‌واره‌ای از سامانه اندازه‌گیری تراوایی استفاده شده.

یافته در یک محفظه با حجم ثابت، مقادیر تراوایی به‌دست آمده دقیق‌تر است و نیز می‌توان با تجمع و افزایش فشار گاز تراواش یافته، ضرایب نفوذ و انحلال‌پذیری گاز را در غشا محاسبه کرد. سلول غشایی تخت مدور با سطح مقطع cm^2 ۱۱/۳۴ از دو بخش فولاد زنگ‌نزن (AISI ۳۱۶) تشکیل شده است. گاز مدنظر از سیلندر وارد سامانه می‌شود و از سلول غشایی عبور می‌کند. پس از عبور و واردشدن به محفظه با حجم cm^3 ۱۱۰، به کمک حسگر فشار با دقت mbar ۱، تغییرات فشار گاز تراوش یافته نسبت به زمان در رایانه ثبت می‌شود. شایان ذکر است، به علت تراوایی بیشتر غشاهای متخلخل، هنگام انجام آزمون تراوایی از حسگر فشار با دقت mbar ۱۰۰ استفاده شد. همچنین، تمام عوامل مؤثر بر تراوایی نظیر دما، فشار گاز خوراک، افزایش فشار گاز تراوش یافته روی صفحه رقمی در کل زمان آزمون تراوایی نشان داده می‌شد.

شناسایی و بررسی جذب گاز

برای مشاهده تغییرات ایجاد شده و پیوندهای شکل گرفته در ساختار شیمیایی غشاهای ماتریس ترکیبی از طیف‌سنج FTIR مدل Perkin Elmer-10.03.06 در محدوده اعداد موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ و در حالت عبور استفاده شد. برای بررسی ساختار غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی و نیز چگونگی پراکنش ذرات MIL-53 در شبکه پلیمری غشا از میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل CamScan MV2300 بهره گرفته شد. در این روش، ابتدا غشاها در نیتروژن مایع غوطه‌ور شده و پس از تردشدن به‌راحتی شکسته شدند. به منظور وضوح مناسب، سطح شکست غشاها با استفاده از فلز طلا پوشش‌دهی شد. پایداری گرمایی غشاهای حاصل از روش گرماوزن‌سنجی (TGA) با دستگاه TGA-50, Shimadzu ارزیابی شد. در این آزمون، mg ۲۰ از نمونه‌های انتخاب شده در داخل دستگاه قرار گرفته و تحت عملیات گرمادهی از دمای ۲۰°C تا ۸۰۰°C و با سرعت ۱۰°C/min قرار گرفتند. افزون بر این، قابلیت ذرات MIL-53 در جذب گازهای CO_2 و CH_4 برای بررسی هر چه دقیق‌تر خواص گازتراوایی غشاهای ماتریس ترکیبی ارزیابی شد. مقادیر جذب هر یک از گازها از فشار تقریبی ۰ تا bar ۱۰ و در دمای K ۳۰۳ جمع‌آوری و داده‌های جذب از معادله لانگ‌مایر، طبق معادله (۱) ارزیابی شدند:

$$\frac{p}{q} = \frac{p}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \qquad (۱)$$

در این معادله، p فشار جذب (kPa) و q مقدار گاز جذب شده (mmol) به ازای هر گرم جاذب است. از روش رگرسیون غیرخطی نیز برای محاسبه مقادیر q_m و b استفاده شد. حاصل‌ضرب q_m در b نیز طبق معادله (۲) ضریب قانون هنری را به‌دست می‌دهد:

$$K_H = q_m \times b \qquad (۲)$$

محاسبه تراوایی گازها و ضرایب نفوذ و انحلال‌پذیری

تراوایی گازهای CO_2 و CH_4 به وسیله سامانه غشایی حجم ثابت و به کمک معادله (۳) محاسبه شد:

$$P = \frac{273/15 \times 10^{10}\, VL}{760AT[(P_o \times 76)/14.7]}\left(\frac{dP}{dt}\right) \qquad (۳)$$

در این معادله، P تراوایی گاز (barrer)، V حجم محفظه (cm^3)، L ضخامت غشا (cm)، A مساحت سطح غشا (cm^2)، T دمای آزمون (K)، P_o فشار خوراک گازی به سامانه (psia) و dP/dt شیب تغییرات فشار گاز تراوا برحسب زمان است.

حاصل‌ضرب انحلال و نفوذ گاز در غشای پلیمری مقادیر تراوایی هر یک ازگازها را می‌دهد و گزینش‌پذیری غشا نیز از تقسیم تراوایی گازها طبق معادله‌های (۴) و (۵) محاسبه می‌شود:

$$P = S \times D \qquad (۴)$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{S_A}{S_B}\right) \times \left(\frac{D_A}{D_B}\right) \qquad (۵)$$

در معادله (۵) عبارت‌های (S_A/S_B) و (D_A/D_B) به ترتیب گزینش‌پذیری انحلال‌پذیری و گزینش‌پذیری نفوذی نامیده می‌شوند.

برای محاسبه ضریب نفوذ هر یک از گازها در غشاهای ماتریس ترکیبی از روش تأخیر زمانی اصلاح شده که Paul و Kemp ارائه کردند [۱۵]، طبق معادله‌های (۶) و (۷) استفاده شد:

$$D = \frac{L^2}{6\theta}\left[1 + \left(\frac{V_d}{V_p}\right) K f(\gamma)\right] \qquad (۶)$$

$$f(y) = \frac{6}{y^3}\left[\frac{1}{2}y^2 + y - (1+y)\ln(1+y)\right] \qquad (۷)$$

در این معادله‌ها، L ضخامت غشا (cm)، θ تأخیر زمانی (s)، V_d کسر حجمی افزودنی و V_p کسر حجمی شبکه پلیمری است. ثابت K نیز از متغیرهای معادله لانگ‌مایر طبق معادله (۸) به‌دست می‌آید:

$$K = q_m b / K_H \qquad (۸)$$

مقدار y نیز در معادله (۷) از حاصل‌ضرب ضریب b (معادله لانگ‌مایر) و P

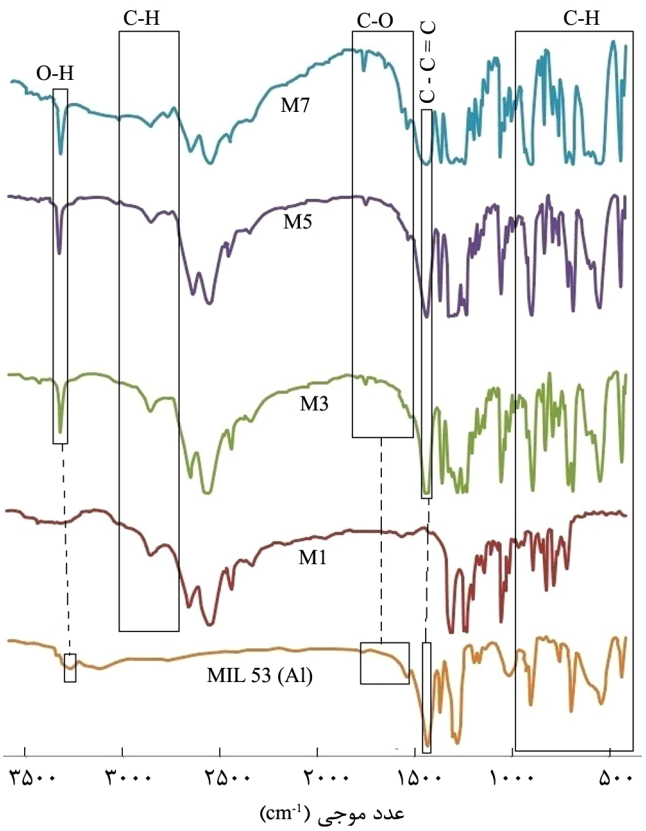
(فشار سمت خوراک گازی)، به‌دست می‌آید [۱۵].

نتایج و بحث

طیف‌سنجی FTIR

نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR مربوط به ذرات MIL-53، غشای PMP خالص و غشاهای ماتریس ترکیبی در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف MIL-53 پیک‌های ۱۶۰۴، ۱۵۷۳ و ۱۷۳۲ cm^{-1} مربوط به پیوندهای گروه کربوکسیلات و هسته Al مرکزی MIL-53، پیک‌های ارتعاشی ۳۴۹۵، ۳۶۵۶ و محدوده ۲۵۰۰-۳۰۰۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی OH و ترفتالیک اسید موجود در حفره‌هاست [۱۶]. افزون بر این، پیوند C = O در DMF (۱۶۷۰ cm^{-1}) جانشین پیوند C = O در اسید آزاد موجود در حفره‌ها (۱۶۸۷ cm^{-1}) شده است [۱۷].

در طیف PMP، گروه‌های متیل چسبیده به زنجیر پلیمری که دارای پیوندهای کششی نامتقارن هستند، در پیک‌های ۲۹۵۴ و ۲۹۷۳ cm^{-1} دیده می‌شوند. افزون بر این، پیک‌های ۲۸۶۹ و ۲۸۸۸ cm^{-1} نشان‌دهنده



شکل ۲- طیف‌های FTIR ذرات MIL-53، غشای پلیمری خالص و غشاهای ماتریس ترکیبی حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ wt٪ از MIL-53.

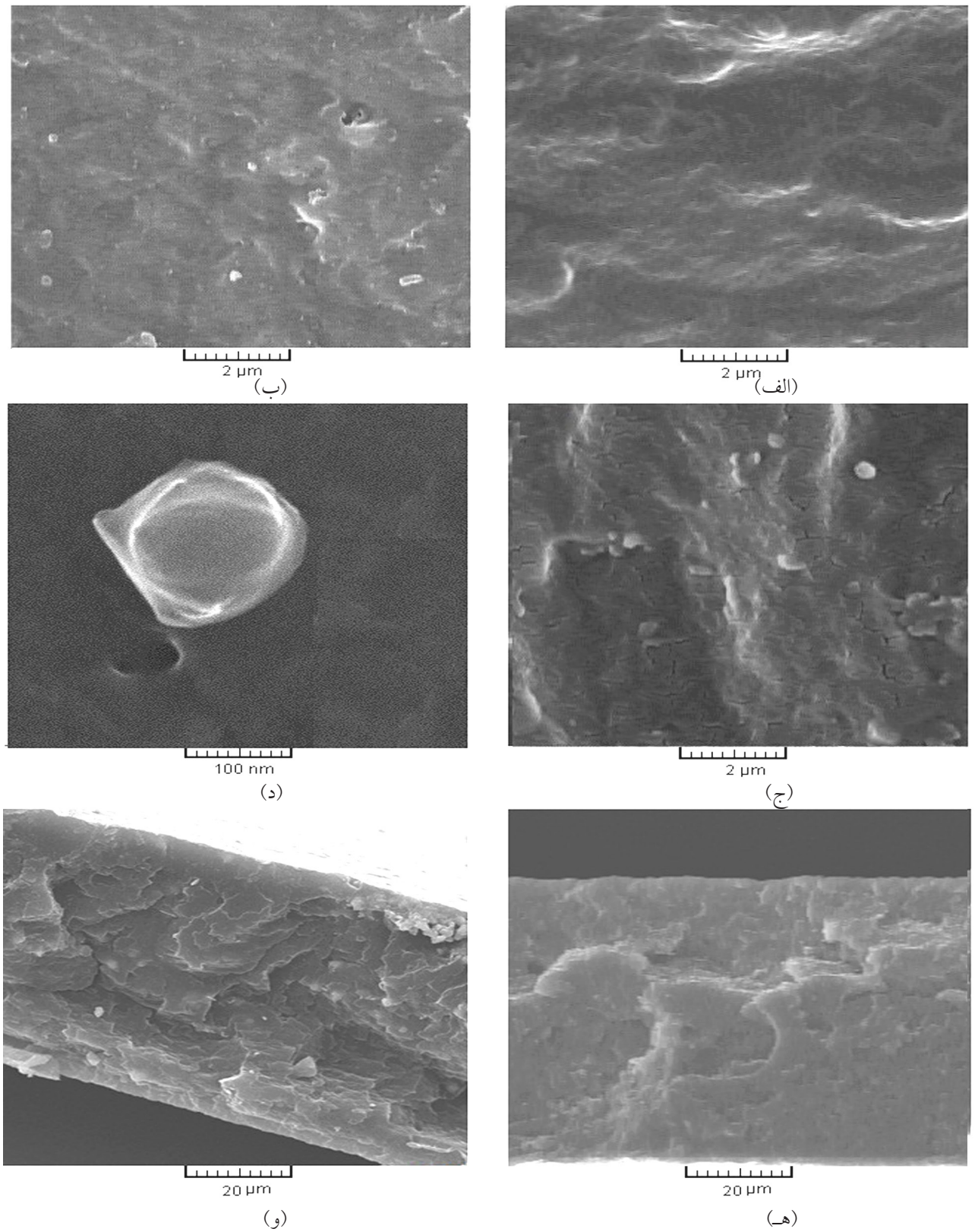
پیوندهای متقارن قوی CH_3 هستند [۱۸]. از طرفی، زنجیر پلی‌متیلنی $-CH_2-CH-(CH_3)_2-$ به تمام کربن‌های نوع دوم موجود متصل است. درنتیجه، پیک‌های ۲۸۸۷، ۲۹۲۸، ۱۹۴۹ و ۲۹۷۱ cm^{-1} نمایانگر پیوند نامتقارن کششی C – H با CH_3 و پیک ۲۸۶۴ cm^{-1} مربوط به پیوند C – H متقارن است. ارتعاش کششی C – C در پیک‌های ۹۹۶، ۱۰۵۴، ۱۰۶۳ و ۱۱۰۲ cm^{-1} مشهود است [۱۸]. همچنین، پیک‌های ۴۴۹، ۵۲۸، ۵۴۰ و ۶۱۸ cm^{-1} مربوط به پیوندهای ضعیف C – C است. غشاهای ماتریس ترکیبی دارای پیوندهای مشابهی با غشای پلیمری خالص هستند. به دلیل آثار متقابل بین MIL-53 و زنجیرهای پلیمری، پیک‌های مشخص‌کننده این پیوندها مقدار ناچیزی جابه‌جا شده‌اند. نمونه این جابه‌جایی در پیوند O – H موجود در MIL-53 است که همان‌طور در شکل ۲ نشان داده شده با مقداری جابه‌جایی در غشاهای ماتریس ترکیبی نیز دیده می‌شود. محدوده‌ای از پیوندهای C – H و C – O نیز در این دیده می‌شود.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

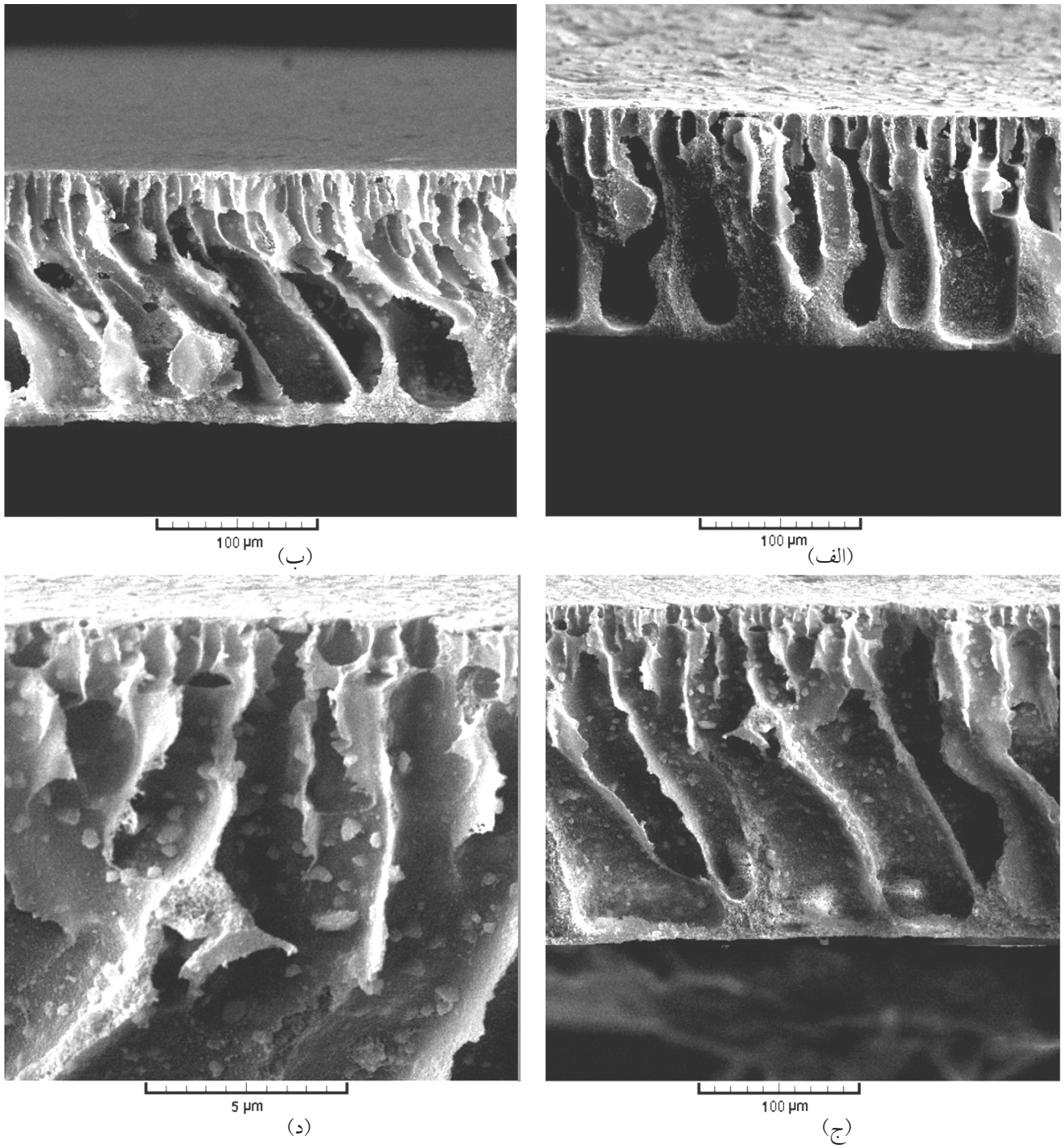
شکل‌های ۳ و ۴ سطح مقطع و چگونگی پراکنش ذرات MIL-53 را در غشاهای متقارن و نامتقارن نشان می‌دهد. شکل‌های ۳- ب و ج، مربوط به غشاهای ماتریس ترکیبی حاوی ۱۰ و ۳۰ wt٪ از ذرات MIL-53 بوده که حاکی از پراکندگی یکنواخت و مناسب ذرات MIL-53 است. شکل ۳- د، فصل مشترک بین ذره MIL-53 و شبکه پلیمری را با بزرگ‌نمایی بیشتری نشان می‌دهد که تقریباً گویای نبودن حفره‌های گزینش‌ناپذیر در فصل مشترک ذره و پلیمر است. همچنین، شکل ۴ تصویری از کل مقطع عرضی غشای پلیمری خالص و ماتریس ترکیبی را نشان می‌دهد.

شکل ۴ نشان‌دهنده ساختار متخلخل در غشاهای نامتقارن تهیه شده به روش رسوب‌دادن است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد، غشاهای نامتقارن ساخته شده در غلظت‌های کمتر MIL-53 ساختاری متراکم‌تری دارند، اما در غلظت‌های بیشتر یعنی ۳۰٪، ساختار غشاها متخلخل‌تر، درشت‌حفره‌ها بزرگ‌تر و ضخامت آنها بیشتر می‌شود.

فرایند تشکیل غشای متخلخل در حمام انعقاد، یک فرایند رسوب‌دادن است. طی فرایند رسوب‌دادن که به علت امتزاج‌ناپذیری پلیمر با آب روی می‌دهد، رفته رفته ضخامت لایه ریخته‌گری شده کاهش می‌یابد. هم‌زمان حلال از لایه خارج شده و در مقابل آب به داخل نفوذ می‌کند. با نفوذ آب، زنجیرهای پلیمری موجود در همسایگی قطره‌های آب نفوذی، به اطراف پس زده می‌شود و تراکم آنها افزایش می‌یابد. این روند تا شکل‌گیری نهایی غشا (انجماد زنجیرهای پلیمری) ادامه می‌یابد [۱۹]. هرچه فرایند رسوب‌دادن (یا

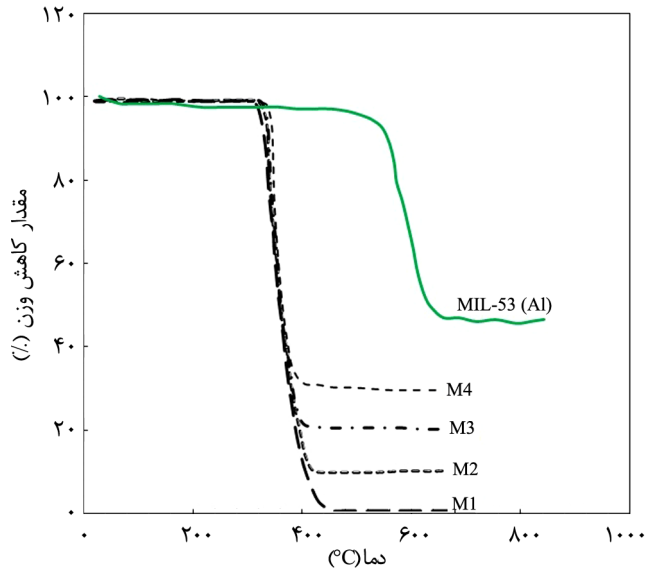


شکل ۳- تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای متقارن: (الف) غشای پلیمری خالص، (ب) غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪wt ۱۰ از MIL-53، (ج) غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪wt ۳۰ از MIL-53، (د) فصل مشترک پلیمر و ذره در بزرگ‌نمایی بیشتر، (ه) سطح مقطع کامل غشای پلیمری خالص و (و) سطح مقطع کامل غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪wt ۳۰ از MIL-53.



شکل ۴- تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای نامتقارن: (الف) غشای پلیمری خالص، (ب) غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪wt ۱۰ از MIL-53، (ج) غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪wt ۳۰ از MIL-53 و (د) نمایی از پراکنش ذرات در بزرگ‌نمایی بیشتر.

شکل‌گیری غشا) طولانی‌تر باشد، ضخامت لایه بیشتر کاهش می‌یابد. درنتیجه، وزن پلیمر موجود در واحد حجم آن افزایش می‌یابد و این بدان معناست که غشای نهایی تخلخل کمتری دارد. متخلخل‌ترشدن و افزایش ضخامت غشا را می‌توان به محتمل‌بودن خواص ضدحلالی MIL-53 مربوط دانست. بنابراین، با افزایش غلظت MIL-53 در لایه غوطه‌ور شده به مقدار آب کمتری برای شکل‌گیری غشا (توقف فرایند ترسیب) نیاز است. این بدان معناست که غشای نهایی ضخامت بیشتر و درنتیجه، حفره‌های بزرگ‌تری دارند که افزایش بیشتر تخلخل غشا را به دنبال دارد.

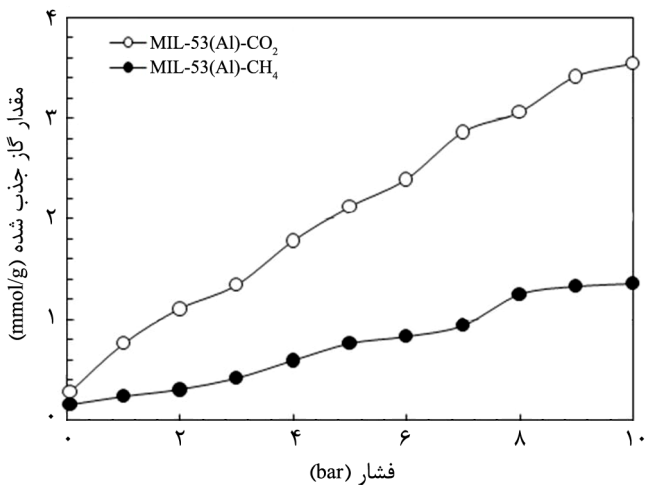


شکل ۵- دمانگاشت TGA ذرات MIL-53 و غشاهای متقارن پلیمری و ماتریس ترکیبی حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ wt٪ از MIL-53.

آزمون گرماوزن‌سنجی

منحنی‌های TGA مربوط به ذرات MIL-53، غشاهای متقارن پلیمری خالص PMP ماتریس ترکیبی در شکل ۵ نشان داده شده است. غشای پلیمری PMP دارای دمای تخریب تقریبی ۳۲۰°C است.

دمای تخریب غشاهای متقارن ماتریس ترکیبی با افزایش درصد وزنی ذرات MIL-53 افزایش یافته و درنهایت به دمای تقریبی ۳۴۵°C می‌رسد. افزایش دمای تخریب غشا می‌تواند به دلیل آثار متقابل بین ذرات و ماتریس پلیمری باشد که باعث تقویت و سختی زنجیرهای پلیمری می‌شود. نمونه‌ای از این آثار متقابل، تشکیل پیوند کووالانسی قوی بین MIL-53 و پلیمر است که سختی زنجیرهای پلیمری را به همراه دارد و منجر به افزایش انرژی لازم برای تخریب آنها می‌شود [۹]. با استفاده از منحنی TGA و مقدار درصد وزنی باقی‌مانده می‌توان از مقدار دقیق‌تر ذرات MIL-53 در داخل شبکه پلیمری غشا آگاهی یافت که تأییدکننده مقادیر استفاده شده MIL-53 حین ساخت غشاست.



شکل ۶- مقادیر CO_2 و CH_4 جذب شده به وسیله ذرات MIL-53 در دمای ۳۰۳ K.

خواص جذب گاز MIL-53

جذب CO_2 و CH_4 به وسیله MIL-53 از فشار تقریبی ۰ تا ۱۰ bar و در دمای ۳۰۳ K ارزیابی شد. همان‌طور که شکل ۶ نشان می‌دهد، مقادیر جذب CO_2 نسبت به CH_4 بسیار بیشتر بوده که به دلیل اثر متقابل بین چهار قطبی‌های پایدار CO_2 و بار مثبت آلومینیم مرکزی ذرات MIL-53 بوده است. در مقابل، نبود تقابل مشابه بین CH_4 و ذرات MIL-53 موجبات جذب ضعیف‌تر CH_4 را فراهم می‌کند [۲۰]. همچنین، اختلاف قابل توجه بین جذب این دو گاز به وسیله ذرات MIL-53 را می‌توان مربوط به اختلاف زیاد آنتالپی جذب این دو گاز دانست. آنتالپی جذب CO_2 به وسیله MIL-53 برابر ۳۵ kJ/mol بوده در حالی که برای CH_4 برابر ۱۷ kJ/mol است [۲۱]. با افزایش فشار، اختلاف مقادیر جذب CO_2 و CH_4 نیز افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده جذب کاملاً انتخابی نسبت به CO_2 به وسیله ذرات MIL-53 است.

برای ارزیابی داده‌های جذب CO_2 و CH_4 از معادله لانگ‌مایر استفاده شد. مقادیر q_m و b این معادله به همراه ثابت هنری برای داده‌های جذب در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج این جدول نشان می‌دهد، مقدار q_m به‌دست آمده برای CO_2 بیشتر از CH_4 است.

جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده معادله لانگ‌مایر برای مقادیر جذب شده CO_2 و CH_4.

جاذب	گاز	q_m (mmol/g)	$K_H \times 10^2$ (mmol/g kPa)	$b \times 10^3$ (kPa^{-1})
MIL-53 (Al)	CO_2	۳/۸۴ ± ۰/۱۱	۴/۲۷ ± ۰/۱۲	۲/۳۵ ± ۰/۰۸
	CH_4	۱/۴۲ ± ۰/۰۹	۳/۷۶ ± ۰/۱۴	۲/۷۹ ± ۰/۱۰

جدول ۳- مقادیر تراوایی و گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 غشاهای حاصل در ۳۰°C و فشار ۲ bar.

کد غشا	تراوایی CO_2		تراوایی CH_4		گزینش‌پذیری CO_2/CH_4	
	غشای متقارن (barrer)	غشای نامتقارن (GPU)	غشای متقارن (barrer)	غشای نامتقارن (GPU)	غشای متقارن	غشای نامتقارن
M1	۹۸/۷۴ ± ۲/۹۳	۷۶/۷۳ ± ۲/۸۶	۱۰/۳۵ ± ۰/۶۷	۸/۵۶ ± ۰/۳۷	۹/۵۴ ± ۰/۳۲	۷/۹۶ ± ۰/۶۶
M2	۱۲۹/۶۲ ± ۳/۲۴	۹۹/۵۲ ± ۲/۴۴	۱۰/۷۶ ± ۰/۵۴	۸/۶۳ ± ۰/۲۹	۱۲/۰۴ ± ۰/ ۲۵	۹/۵۳ ± ۰/۵۶
M3	۱۷۴/۶۷ ± ۴/۱۲	۱۲۹/۱۸ ± ۳/۷۸	۱۰/۸۷ ± ۰/۷۹	۸/۸۰ ± ۰/۶۳	۱۶/۰۷ ± ۰/۲۱	۱۲/۲۷ ± ۰/۴۳
M4	۲۱۷/۶۵ ± ۳/۷۶	۱۵۵/۸۹ ± ۵/۵۱	۱۱/۲۹ ± ۱/۰۱	۹/۰۴ ± ۰/۸۵	۱۹/۲۸ ± ۰/۳۷	۱۴/۶۱ ± ۰/۷۸

خواص گازتراوایی

تراوایی و گزینش‌پذیری

از سامانه حجم ثابت برای اندازه‌گیری تراوایی گازها استفاده شد. تراوایی CO_2، CH_4 و گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 در دمای ۳۰°C و فشار ۲ bar در سه تکرار اندازه‌گیری و محاسبه شد. مقادیر تراوایی و گزینش‌پذیری غشای پلیمری خالص و غشاهای ماتریس ترکیبی در جدول ۳ آمده است.

تراوایی CO_2 به‌طور قابل توجهی از مقادیر مربوط به CH_4 بیشتر است. درمقایسه با CH_4، مولکول CO_2 به دلیل داشتن شعاع سینتیکی کمتر، میعان‌پذیری بیشتر و آثار متقابل با گروه‌های قطبی پلیمر تراوایی بیشتری نسبت به CH_4 دارد. همچنین، در جدول ۴ خواص هر یک از گازهای CH_4 و CO_2 آمده است.

نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد، افزایش درصد وزنی ذرات MIL-53 در شبکه پلیمری غشا باعث بهبود تراوایی گازهای CO_2 و CH_4 شده است. افزایش تراوایی گاز CO_2 نسبت به CH_4 بسیار محسوس و قابل توجه‌تر است. همچنین، تراوایی CO_2 از ۹۸/۷۴ barrer به ۲۱۷/۶۵ barrer در غشای متقارن افزایش یافته، در حالی که این افزایش برای CH_4 بسیار کمتر بوده است و از ۱۰/۳۵ barrer به ۱۱/۲۹ barrer می‌رسد. دو دلیل اصلی می‌تواند موجب افزایش تراوایی CO_2 در مجاورت ذرات MIL-53 شود. دلیل اول اینکه افزودن ذرات MIL-53 به شبکه پلیمری PMP باعث افزایش حجم آزاد غشا شده و شرایطی را برای CO_2 فراهم می‌کند تا به علت میعان‌پذیری زیاد از غشا عبور کند. دلیل دوم به جذب انتخابی CO_2 نسبت به CH_4 به وسیله ذرات MIL-53 برمی‌گردد. برخلاف CO_2، افزودن ذرات MIL-53 اثر ناچیزی بر تراوایی CH_4 دارد که این افزایش ناچیز را می‌توان به دلیل جذب ضعیف CH_4 به وسیله ذرات MIL-53 و تا حدی افزایش حجم آزاد غشا دانست.

جدول ۴- خواص گازهای CO_2 و CH_4 در دمای ۲۵°C و فشار از ۱ bar تا ۱۰ bar [۲۲].

گاز	دمای بحرانی (K)	شعاع سینتیکی (nm)	حجم مولی (cm^3/mol)	فشار بخار اشباع (bar)
CO_2	۳۰۴/۲	۰/۳۳	۵۲/۰	۶۳/۳
CH_4	۱۹۰/۶	۰/۳۸	۵۳/۹	۳۱۹/۰

اثر وجود ذرات MIL-53 بر حجم آزاد غشای حاصل از محاسبه حجم آزاد جزئی قابل ارزیابی است. حجم جزئی آزاد (free fractional volume, FFV) از معادله (۹) محاسبه می‌شود:

$$FFV = \frac{V - V_o}{V} \qquad (۹)$$

در این معادله، V حجم ویژه (cm^3/g) و V_o حجم اشغال شده به‌وسیله زنجیرهای پلیمری است. در جدول ۵ مقادیر FFV هر یک از غشاها و تغییرات آنها به واسطه وجود ذرات MIL-53 آمده است.

طبق نتایج حاصل از محاسبه FFV، وجود ذرات MIL-53 در ساختار ماتریسی غشا منجر به افزایش حجم آزاد غشا شده که مقدار نفوذ را، به‌ویژه برای CH_4، تسهیل می‌بخشد و نسبت ضریب نفوذ گازها را کاهش می‌دهد. به عبارت دیگر، افزایش حجم آزاد غشا از اثر گزینش‌پذیری نفوذی بر گزینش‌پذیری کلی می‌کاهد و سهم گزینش‌پذیری انحلالی را در جداسازی گازها افزایش می‌دهد.

همان‌طور که نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد، در غشای متقارن گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 از ۹/۵۴ (غشای M1) به ۱۹/۲۸ (غشای M4) افزایش می‌یابد. افزایش قابل توجه گزینش‌پذیری را می‌توان به سه دلیل اصلی نسبت داد که عبارت‌اند از:

۱- حجم آزاد زیاد پلیمر PMP باعث می‌شود، گازها به‌وسیله انحلال‌پذیری غالب، از غشا عبور کنند. از آنجا که در پلیمرهای شیشه‌ای نظیر PMP وجود انواع افزودنی‌ها باعث گسستن

جدول ۵- مقادیر FFV محاسبه شده برای غشای پلیمری خالص و غشاهای ماتریس ترکیبی.

کد غشا	M1		M2		M3		M4	
	متقارن	نامتقارن	متقارن	نامتقارن	متقارن	نامتقارن	متقارن	نامتقارن
حجم جزئی آزاد (FFV)	۰/۲۸۳	۰/۲۸۷	۰/۳۰۴	۰/۳۰۹	۰/۳۲۱	۰/۳۲۴	۰/۳۵۷	۰/۳۶۱

زنجیرهای پلیمری می‌شود و درنتیجه افزایش حجم آزاد را به همراه دارد، در چنین شرایطی CO_2 به دلیل میعان‌پذیری و انحلال‌پذیری بیشتر نسبت به CH_4 از تراوایی بیشتری برخوردار است که افزایش گزینش‌پذیری را نیز به همراه دارد.

۲- جذب گزینشی CO_2 به‌وسیله ذرات MIL-53 باعث تسهیل و بهبود عبوردهی این گاز شده و به دنبال آن افزایش گزینش‌پذیری غشا را منجر می‌شود.

۳- سازگاری بین گروه‌های آلی MIL-53 و زنجیرهای پلیمری باعث کمترشدن هرچه بیشتر تشکیل فضاهای خالی در فصل مشترک پلیمر- افزودنی می‌شود که از عبور غیرگزینشی گازها (عبور CH_4) جلوگیری می‌کند و درنتیجه افزایش گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 را به دنبال دارد.

ضرایب نفوذ و انحلال‌پذیری در غشای متقارن

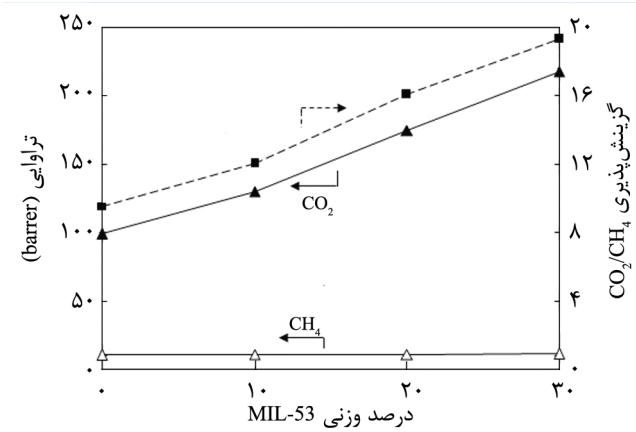
نفوذ و انحلال‌پذیری دو عامل اصلی اثرگذار بر انتقال گازها در غشاهای پلیمری و ماتریس ترکیبی هستند. به همین دلیل، برای درک بهتر خواص گاز تراوایی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی، ضرایب نفوذپذیری و انحلال‌پذیری گازها با استفاده از معادله‌های (۴) تا (۸) محاسبه شده و در جدول ۶ آمده است.

با توجه به جدول ۶، انحلال‌پذیری CO_2 با افزایش درصد وزنی MIL-53 در غشا افزایش می‌یابد. تمایل ذرات MIL-53 به جذب CO_2 به دلیل برهم‌کنش بین چهارقطبی‌های پایدار CO_2 و بارهای مثبت فلز Al مرکزی در MIL-53، باعث افزایش نقاط فعال برای جذب گاز CO_2 در پلیمر شده و این پدیده به همراه میعان‌پذیری زیاد CO_2، به افزایش انحلال‌پذیری CO_2 در غشای ماتریس ترکیبی می‌انجامد. همان‌طور که نتایج در جدول ۶ نشان می‌دهد، ضریب نفوذ CO_2 در غشاهای ماتریس ترکیبی روندی نامنظم دارد و ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است. به‌طور کلی، نفوذ گازها در پلیمر پیچیدگی زیادی دارد. وجود ذرات MIL-53 در شبکه پلیمری غشا موجب پیچ و خم‌دارشدن و به همراه آن طولانی‌ترشدن مسیر نفوذ گازها شده که درنتیجه ضریب نفوذ گاز CO_2 را این چنین دستخوش تغییرات می‌کند [۲۲،۲۳]. با افزایش درصد وزنی ذرات MIL-53 از ۰ تا ۱۰ wt٪ ضریب نفوذ CO_2 افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش حجم آزاد پلیمر باشد، ولی با افزایش بیشتر ذرات MIL-53 در شبکه پلیمری غشا، روند ضریب نفوذ CO_2 کاهشی می‌شود.

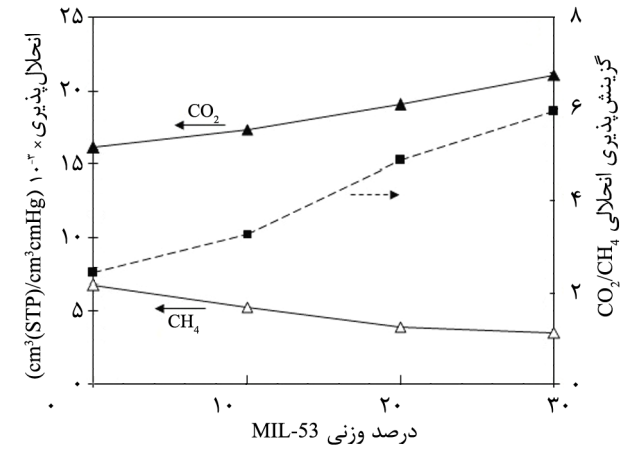
ضریب نفوذ CH_4 با افزایش درصد وزنی ذرات MIL-53 افزایش می‌یابد. نفوذ هر گازی در غشا تابع قوی از اندازه مولکولی آن است. بنابراین، با افزایش حجم آزاد پلیمر به دلیل وجود ذرات، گازهای بزرگ‌تری مانند CH_4 برای نفوذ به پلیمر بیشتر از گازهای کوچک‌تری مثل CO_2 تحریک می‌شوند که افزایش ضریب نفوذ CH_4 را نسبت به CO_2 منجر می‌شود [۲۴]. برخلاف CO_2، ضریب انحلال‌پذیری CH_4 با افزایش درصد وزنی ذرات MIL-53 کاهش می‌یابد. میعان‌پذیری کم CH_4 و اثر متقابل ضعیف بین CH_4 و نقاط قطبی غشاهای ماتریس ترکیبی می‌تواند دلیلی بر کاهش ضریب انحلال‌پذیری CH_4 باشد. درنهایت می‌توان نتیجه گرفت، وجود ذرات MIL-53 در غشاها بیشتر بر ضریب انحلال‌پذیری CO_2 نسبت به ضریب نفوذ آن اثرگذار

جدول ۶- مقادیر انحلال‌پذیری و نفوذ گازها در غشاهای متقارن ساخته شده در ۳۰°C و فشار ۲ bar.

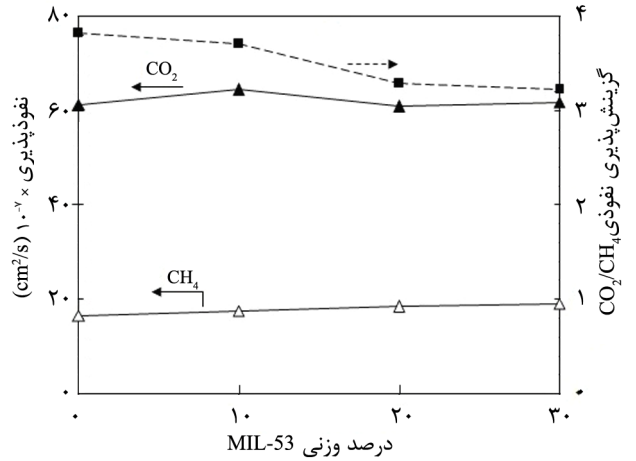
کد غشا	تراوایی CO_2 (barrer)		تراوایی CH_4 (barrer)	
	غشای متقارن	غشای نامتقارن	غشای متقارن	غشای نامتقارن
M1	۹۸/۷۴ ± ۲/۹۳	۵۴۲/۲۳ ± ۶/۵۵	۱۰/۳۵ ± ۰/۶۷	۶۸/۱۱ ± ۳/۲۰
M2	۱۲۹/۶۲ ± ۳/۲۴	۶۶۸/۴۳ ± ۵/۳۳	۱۰/۷۶ ± ۰/۵۴	۷۰/۱۴ ± ۲/۳۳
M3	۱۷۴/۶۷ ± ۴/۱۲	۸۸۳/۹۳ ± ۷/۸۴	۱۰/۸۷ ± ۰/۷۹	۷۲/۰۴ ± ۳/۵۴
M4	۲۱۷/۶۵ ± ۳/۷۶	۱۰۶۵/۳۷ ± ۷/۴۸	۱۱/۲۹ ± ۱/۰۱	۷۲/۹۲ ± ۲/۶۷



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۷- اثر انحلال‌پذیری و نفوذ گازها بر انواع گزینش‌پذیری‌های غشاهای متقارن حاصل برحسب درصد وزنی MIL-53.

بوده در حالی که عکس این پدیده برای CH_4 اتفاق افتاده است.

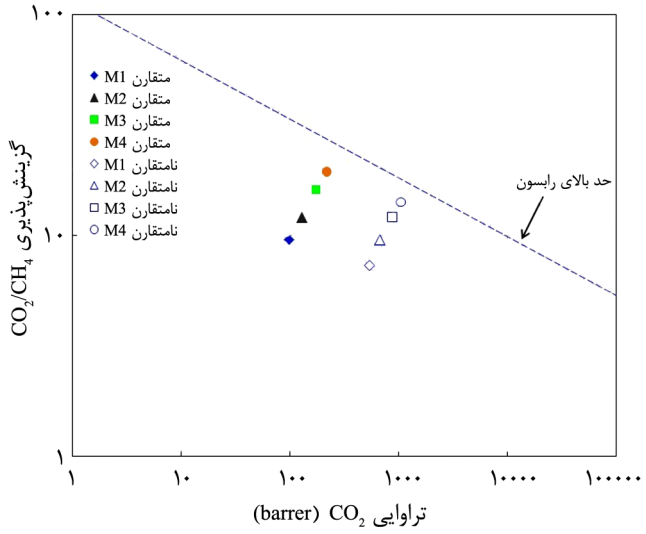
شکل ۷ تغییرات تراوایی هر یک از گازها، گزینش‌پذیری کلی، گزینش‌پذیری انحلالی و گزینش‌پذیری نفوذی را برحسب درصد وزنی ذرات MIL-53 در هر یک از غشاها نشان می‌دهد. در شکل ۷-الف، روند افزایش گزینش‌پذیری و تراوایی CO_2 همسو است. دلیل این همسوبودن سهم زیاد انحلال‌پذیری CO_2 در تراوایی آن است که در شکل ۷- ب نیز نشان داده شده است. این شکل بیانگر همسوبودن انحلال‌پذیری CO_2 و گزینش‌پذیری انحلالی است. همان‌طور که شکل ۷- ج نیز نشان می‌دهد، با افزایش درصد وزنی ذرات MIL-53 مقادیر نفوذ CO_2 روند افزایشی و سپس کاهشی داشته است.

مقایسه عملکرد غشاهای متقارن و نامتقارن

برای مقایسه صحیح علمکرد دو نوع غشای متقارن و نامتقارن، باید مقادیر تراوایی گازها برحسب واحد یکسان ارائه شود. تراوایی غشاهای متقارن برحسب barrer و غشاهای نامتقارن برحسب GPU بیان می‌شود، بنابراین مقایسه امکان‌پذیر نیست. با استفاده از تصاویر SEM و به‌دست آوردن ضخامت غشاها و معادله (۱۰)، می‌توان تراوایی این غشاها را مانند غشاهای متقارن برحسب barrer طبق معادله (۱۰) ارائه کرد:

$$p(barrer) = p(GPU) \times t(cm) \times 10^4 \qquad (۱۰)$$

طبق نتایج جدول ۷، تراوایی در غشاهای نامتقارن بسیار بیشتر از



شکل ۸- مقایسه عملکرد غشاهای پلیمری و ماتریس ترکیبی متقارن و نامتقارن با حد بالایی نمودار رابسون.

جدول ۷- مقایسه بین تراوایی گازها در غشاهای متقارن و نامتقارن.

کد غشا	تراوایی CO_2 (barrer)		تراوایی CH_4 (barrer)	
	غشای متقارن	غشای نامتقارن	غشای متقارن	غشای نامتقارن
M1	۹۸/۷۴ ± ۲/۹۳	۵۴۲/۲۳ ± ۶/۵۵	۱۰/۳۵ ± ۰/۶۷	۶۸/۱۱ ± ۳/۲۰
M2	۱۲۹/۶۲ ± ۳/۲۴	۶۶۸/۴۳ ± ۵/۳۳	۱۰/۷۶ ± ۰/۵۴	۷۰/۱۴ ± ۲/۳۳
M3	۱۷۴/۶۷ ± ۴/۱۲	۸۸۳/۹۳ ± ۷/۸۴	۱۰/۸۷ ± ۰/۷۹	۷۲/۰۴ ± ۳/۵۴
M4	۲۱۷/۶۵ ± ۳/۷۶	۱۰۶۵/۳۷ ± ۷/۴۸	۱۱/۲۹ ± ۱/۰۱	۷۲/۹۲ ± ۲/۶۷

غشاهای متقارن است. این تغییر محسوس به دلیل کاهش ضخامت لایه گزینش‌پذیر در بخش بالایی غشاهای نامتقارن است. همچنین، متخلخل‌بودن بخش عمده‌ای از ضخامت غشا باعث کاهش هر چه بیشتر مقاومت در برابر عبور گاز می‌شود که افزایش قابل توجه تراوایی را در غشاهای نامتقارن به همراه دارد. برخلاف تراوایی بیشتر در غشاهای نامتقارن، مقادیر گزینش‌پذیری این غشاها از نمونه‌های همسان متقارن کمتر است. افزایش ضریب نفوذ CH_4 به دلیل ساختار متخلخل غشاهای نامتقارن نسبت به CO_2 می‌تواند از مهم‌ترین دلایل کاهش گزینش‌پذیری در این نوع غشاها باشد.

شکل ۸ کارایی و قابلیت غشاهای ماتریس ترکیبی را در مقایسه با غشای خالص پلیمری PMP نسبت به حد بالایی رابسون نشان می‌دهد [۲۵]. با توجه به این شکل، افزایش درصد وزنی MIL-53 افزون بر افزایش تراوایی CO_2، موجب افزایش مقادیر گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 نیز شده به‌طوری که عملکرد غشای M4 با ٪wt ۳۰ از ذرات MIL-53 به حد بالایی رابسون بسیار نزدیک شده است. اغلب غشاهای ماتریس ترکیبی دارای روند تغییرات تراوایی و گزینش‌پذیری ناهمسو هستند، اما غشای ماتریس ترکیبی PMP/MIL-53 این نوع تغییرات را ندارد. به‌طوری که افزایش تراوایی CO_2 با افزایش گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 همراه است. این خصوصیت ویژه را می‌توان به افزایش حجم آزاد PMP و نیز جذب CO_2 به وسیله ذرات MIL-53 مربوط دانست. جدول ۸ نشان‌دهنده مقایسه عملکرد غشای PMP/MIL-53 و غشاهای ماتریس ترکیبی در جداسازی CO_2/CH_4 است. همان‌طور که نتایج این جدول نشان می‌دهد، غشای حاصل شده از افزودن ذرات MIL-53 به PMP با داشتن گزینش‌پذیری مناسب تراوایی بسیاری نسبت به موارد مشابه دارد که از مزیت‌های اصلی این غشای ماتریس ترکیبی است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی متقارن و نامتقارن PMP/MIL-53 به روش ریخته‌گری محلول انجام شد. نتایج طیف‌سنجی FTIR نشان داد، برهم‌کنش مناسبی بین فاز پلیمری و ذرات MIL-53 برقرار شده است. همچنین با توجه به نتایج آزمون TGA، دمای تخریب غشاهای پلیمری با افزایش درصد وزنی MIL-53 افزایش یافت. وجود ذرات MIL-53 در غشا باعث شد تا

جدول ۸- مقایسه عملکرد چند غشای ماتریس ترکیبی با غشای PMP/MIL-53.

پلیمر	افزودنی	مقدار افزودنی (wt٪)	شرایط عملیاتی		تراوایی		گزینش‌پذیری CO_2/CH_4	مرجع
			دما (°C)	فشار (bar)	CO_2	CH_4		
Matrimid	TiO_2	۱۵	۳۵	۲	۱۲/۱۱	۱/۸۴	۱۳/۸۱	[۲]
PU	SiO_2	۱۵	۳۵	۱۰	۸/۹۵	۰/۳۱	۲۸/۲۳	[۳]
Matrimid	Cu–BPY–HFS	۲۵	۳۰	۴	۱۵/۰۶	۰/۵۹	۲۵/۵۵	[۸]
Matrimid	MIL-53 (Al)	۳۰	۳۵	۱۰	۱۴/۷۸	۰/۷۸	۱۸/۶۲	[۹]
Matrimid	MOF-5	۳۲	۳۰	۳	۲۰/۲۵	۰/۴۵	۴۴/۷۱	[۱۰]
PMP	MIL-53 (Al)	۳۰	۳۰	۲	۲۱۷/۶۵	۱۱/۲۹	۱۹/۲۸	این مطالعه

تراوایی CO_2 به‌طور قابل توجهی افزایش یابد. افزایش حجم آزاد پلیمر به همراه جذب قابل توجه CO_2 به وسیله MIL-53 منجر به افزایش تراوایی و به دنبال آن افزایش انحلال‌پذیری CO_2 شده است. در مقابل، افزایش حجم آزاد غشا موجب بهبود نسبی ضریب نفوذ CH_4 شد که افزایش اندک تراوایی آن را نیز به همراه داشت. در غشای متقارن گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 در فشار ۲ bar و با افزایش درصد وزنی MIL-53 از ۹/۵۴ به ۱۹/۲۸ افزایش یافت. عامل اصلی در این بهبود گزینش‌پذیری، افزایش ضریب انحلال‌پذیری CO_2 نسبت به CH_4 بوده است. نکته قابل توجه در عملکرد غشای ماتریس ترکیبی PMP/MIL-53 همسوبودن روند تراوایی و گزینش‌پذیری است که درنهایت عملکرد آن را به حد رابسون بسیار نزدیک کرده و با داشتن تراوایی CO_2 خوب از گزینش‌پذیری مناسبی نیز برخوردار است.

مراجع

1. Zamani Pedram M., Omidkhah M.R., Ebadi Amooghin A., Yaghani R., and Moghadam F., DEA-Impregnated Cross-Linked Poly(vinyl alcohol)/Glutaraldehyde Polymeric Systems as CO_2/CH_4 Gas Separation Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian),* **25**, 477-489, 2013.
2. Moghadam F., Omidkhah M.R., Vasheghani-Farahani E., Pedram M.Z., and Dorosti F., The Effect of TiO_2 Nanoparticles on Gas Transport Properties of Matrimid5218-based Mixed Matrix Membranes, *Sep. Purif. Technol.,* **77**, 128-136, 2011.
3. Abedini R., Mousavi S.M., and Aminzadeh R., A Novel Cellulose Acetate (CA) Membrane Using TiO_2 Nanoparticles: Preparation, Characterization and Permeation Study, *Desalination,* **277**, 40-45, 2011.
4. Hassanajili S., Masoudi E., Karimi G., and Khademi M., Mixed Matrix Membranes Based on Polyetherurethane and Polyesterurethane Containing Silica Nanoparticles for Separation of CO_2/CH_4 Gases, *Sep. Purif. Technol.,* **116**, 1-12, 2013.
5. Jeazet H.B.T., Staudt C., and Janiak C., Metal–Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation, *Dalton. Trans.,* **41**, 14003-14027, 2012.
6. Abedini R., Omidkhah M., and Dorosti F., Hydrogen Separation and Purification with Poly(4-methyl-1-pentyne)/MIL-53 Mixed Matrix Membrane based on Reverse Selectivity, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 7897-7909, 2014.
7. Zhang Y., Musselman I.H., Ferraris J.P., and Balkus K.J., Gas Permeability Properties of Matrimid® Membranes Containing the Metal-Organic Framework Cu–BPY–HFS, *J. Membr. Sci.,* **313**, 170-181, 2008.
8. Basu S., Cano-Odena A., and Vankelecom I.F.J., Asymmetric Matrimid®/$[Cu_3(BTC)_2]$ Mixed-Matrix Membranes for Gas Separations, *J. Membr. Sci.,* **362**, 478-487, 2010.
9. Basu S., Cano-Odena A., and Vankelecom I.F.J., MOF-Containing Mixed-Matrix Membranes for CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 Binary Gas Mixture Separations, *Sep. Purif. Technol.,* **81**, 31-40, 2011.
10. Perez E.V., Balkus K.J., Ferraris P., and Musselman I.H., Mixed-Matrix Membranes Containing MOF-5 for Gas Separations, *J. Membr. Sci.,* **328**, 165-173, 2009.
11. Boutin A., Coudert F.X., Springuel-Huet M.A., Neimark A.V., Fe´rey G., and Fuchs A.H., The Behaviour of Flexible MIL-53(Al) upon CH_4 and CO_2 Adsorption, *J. Phys. Chem. C.,* **114**, 22237-22244, 2010.
12. Pinnau I., Casillas C.G., Morisato A., and Freeman B.D., Hydrocarbon/hydrogen Mixed Gas Permeation in Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP), Poly(1-phenyl-1-propyne) (PPP), and PTMSP/PPP Blends, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.,* **34**, 2613-2621, 1996.
13. Wanjale S.D. and Jog J.P., Poly(4-methyl-1-pentene)/Clay Nanocomposites: Effect of Organically Modified Layered Silicates, *Polym. Int.,* **53**, 101-105, 2004.
14. Kumazawa H., Inamori K., Messaoudi B., and Sada E., Permeation Behavior for Mixed Gases in Poly(4-methyl-1-pentene) Membrane Near the Glass Transition Temperature, *J. Membr. Sci.,* **97**, 7-l2, 1994.
15. Paul D.R. and Kemp P., The Diffusion Time Lag in Polymer Membranes Containing Adsorptive Fillers, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.,* **41**, 79-93, 1973.
16. Ahnfeldt T., Gunzelmann D., Loiseau T., Hirsemann D., and Senker J., Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology, *Inorg. Chem.,* **48**, 3057-3064, 2009.

17. Chen X.Y., Vinh-Thang H., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Amine-Functionalized MIL-53 Metal–Organic Framework in Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO_2/CH_4 Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **51**, 6895-906, 2012.
18. Samuel E.J. and Mohanb S., FTIR and FT Raman Spectra and Analysis of Poly(4-methyl-1-pentene), *Spectrochim. Acta.,* **60**, 19-24, 2004.
19. Abedini R., Mousavi S.M., and Aminzadeh R., Effect of Sonochemical Synthesized TiO_2 Nanoparticles and Coagulation Bath Temperature on Morphology, Thermal Stability and Pure Water Flux of Asymmetric Cellulose Acetate Nanocomposite Membranes Prepared via Phase Inversion Method, *Chem. Indust. Chem. Eng. Quarerly,* **18**, 385-398, 2012.
20. Finsy V., Maa L., Alaerts L., De-Vos D.E., Baron G.V., and Denayer J.F.M., Separation of CO_2/CH_4 Mixtures with the MIL-53(Al) Metal–Organic Framework, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **120**, 221-227, 2009.
21. Bourrelly S., Llewellyn P.L., Serre C., Millange F., Loiseau T., and Férey G., Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47, *J. Am. Chem. Soc.,* **127**, 13519-13521, 2005.
22. Semsarzadeh M.A. and Vakili E., Preparation and Characterization of Polyurethane-Polydimethylsiloxane/ Polyamide12-*b*-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes for Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Perisan),* **26**, 337-348, 2013.
23. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A.R., Kargari A., Ghanbari D., and Nademi M., CO_2/CH_4 Separation via Polymeric Blend Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Perisan),* **23**, 17-28, 2010.
24. Adams R., Carson C., Ward J., Tannenbaum R., and Koros W., Metal Organic Framework Mixed Matrix Membranes for Gas Separations, *Micropor. Mesopor. Mater.,* **131**, 13-20, 2010.
25. Dorosti F., Omidkhah M., and Abedini R., Fabrication and Characterization of Matrimid/MIL-53 Mixed Matrix Membrane for CO_2/CH_4 Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, DOI:10.1016/j.cherd.2014.02.018, 2014.