

A Two-Way Facilitated Transport Membrane for CO₂ Separation with Synergy of Nucleophilic Addition and Π -Complexing Reactions: Molecular Simulation and Experimental Study

Mahdi Elyasi Kojabad^{1*}, Parya Amirabedi¹, Masoud Dorfeshan²

1. Department of Chemical Engineering, 2. Department of Mechanic Engineering; Faculty of Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Postal Code: 63973-63716, Behbahan, Iran

Received: 10 January 2024, accepted: 19 June 2024

ABSTRACT

Hypothesis: PEBA, also known as polyether-block-amide, has emerged as a highly favorable polymer material for the production of CO₂ separator membranes. The membranes made from PEBA rely on the solution-diffusion mechanism for separation. However, the trade-off limitation hinders the enhancement of both permeability and selectivity, posing a crucial challenge in the widespread adoption of these membranes in various industries. To address this issue, incorporating compounds that create facilitate transport mechanism into the separation process proves to be a viable solution.

Methods: To address the trade-off limitation in polymer membranes, a novel two-way facilitated transfer membrane was developed in this research. This membrane consisted of a PEBA matrix with two different carriers. Aniline was selected for its nucleophilic addition reaction towards CO₂, while alumina particles served as carriers for π -complexation reactions. The combination of these two carriers within the polymer matrix resulted in the establishment of a two-way facilitated transport mechanism.

Findings: As a result of adding two types of carriers, aniline and alumina, to the PEBA matrix, the permeability of CO₂ increased 4.2 times compared to the pure membrane, and the CO₂/N₂ selectivity also increased 2.1 times compared to the pure membrane, demonstrating the high potential of these two carriers in enhancing separation performance. Molecular simulation results showed that the increase in CO₂ permeability was due to the increase in its diffusion coefficient within the membrane thickness, facilitated by the pathways created by alumina and aniline in the polymer matrix. Comparison of the permeability and selectivity of the membrane with the results reported in other works on the Robeson curve shown that the resulting membrane was able to easily overcome the trade-off limitation, surpass the Robeson boundary, and transform into a membrane suitable for industrial applications in CO₂ separation.

Keywords:

membrane,
polyether-block-amide,
molecular simulation,
aniline,
alumina

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.elyasi@bkatu.ac.ir

Please cite this article using:

Elyasi Kojabad M., Amirabedi P., Dorfeshan M., A Two-Way Facilitated Transport Membrane for CO₂ Separation with Synergy of Nucleophilic Addition and Π -Complexing Reactions: Molecular Simulation and Experimental Study, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 669-682, 2024.

غشای انتقال تسهیل یافته دو-مسیری برای جداسازی CO₂ با هم افزایی واکنش های افزایش هسته دوستی و کمپلکس ساز π: بررسی تجربی و شبیه سازی مولکولی

مهدی الیاسی کجاباد^{*}، پریا امیرعابدی^۲، مسعود درفشان^۲

۱- بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۶۳۹۷۳-۶۳۷۱۶

۲- بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مکانیک، کد پستی ۶۳۹۷۳-۶۳۷۱۶

دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۲۰، پذیرش: ۱۴۰۳/۳/۳۰

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و ششم، شماره ۶،

صفحه ۶۸۲-۶۶۹، ۱۴۰۲

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2024.3561.2295

چکیده

فرضیه: پلی اتر قطعه-آمید (PEBA) یکی از مناسب ترین مواد پلیمری برای ساخت غشاهای جداساز CO₂ است. از آنجا که سازوکار جداسازی در غشاهای ساخته شده از این ماده پلیمری معمولاً براساس سازوکار حل پذیری-نفوذ بوده، عملکرد جداسازی در این غشاها با محدودیت مبادله (trade-off) روبه رو است. این محدودیت که مانع از افزایش همزمان تراوایی و گزینش پذیری می شود، مشکل مهمی بوده که مانع از استفاده گسترده این غشاها در صنعت شده است. در این میان، استفاده از ترکیباتی برای افزودن سازوکار انتقال تسهیل یافته به سازوکار جداسازی، راه حل مناسبی برای غلبه بر این مشکل است.

روش ها: در راستای غلبه بر محدودیت مبادله در غشاهای پلیمری در این مطالعه غشای انتقال تسهیل یافته دو-مسیری پلی اتر قطعه-آمید دارای دو نوع حامل آنیلین و آلومینا ساخته شد. مولکول های آنیلین به دلیل قابلیت ایجاد واکنش کمپلکس ساز π با مولکول های CO₂ انتخاب شده و ذرات آلومینا به عنوان حامل های برقرارکننده واکنش کمپلکس ساز π با مولکول های CO₂ استفاده شدند. وجود این دو حامل در کنار هم در ماتریس پلیمری به ایجاد سازوکار انتقال تسهیل یافته دو-مسیری منجر شد.

یافته ها: در اثر افزودن دو نوع حامل آنیلین و آلومینا به ماتریس PEBA، تراوایی CO₂ نسبت به غشای خالص افزایش ۴/۲ برابری داشته و گزینش پذیری CO₂/N₂ نیز نسبت به غشای خالص ۲/۱ برابر شد. نتایج حاصل از شبیه سازی مولکولی نشان داد، افزایش تراوایی CO₂ به دلیل افزایش ضریب نفوذ آن در عرض غشا بود که به کمک مسیره های ایجاد شده با آلومینا و آنیلین در ماتریس پلیمری میسر شد. مقایسه تراوایی و گزینش پذیری غشای ساخته شده با سایر کارها در منحنی Robeson نشان داد، غشای حاصل به آسانی بر محدودیت مبادله غلبه کرده، از مرز Robeson عبور می کند تا به غشایی مناسب با کاربرد صنعتی در راستای جداسازی CO₂ تبدیل شود.

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:
m.elyasi@bkatu.ac.ir

واژه های کلیدی

غشا،
پلی اتر قطعه-آمید،
شبیه سازی مولکولی،
آنیلین،
آلومینا

مقدمه

امروزه آلودگی ناشی از گازهای گلخانه‌ای یکی از چالش‌های اصلی هر کشوری است [۱]. در بین گازهای گلخانه‌ای، CO₂ یکی از مضرترین گازهاست که نقش حیاتی در اثر گلخانه‌ای و گرمایش کره زمین دارد [۲]. گازهای دودکش دارای مقادیر شایان توجهی CO₂ هستند که با روش‌های مختلف باید حذف شوند [۳]. فناوری جداسازی غشایی روشی استاندارد و مناسب در این زمینه بوده که در سال‌های اخیر اهمیت شایان توجهی یافته است [۴].

بیشتر غشاهای استفاده‌شده در زمینه جداسازی CO₂ غشاهای پلیمری هستند که مزایای مختلفی از جمله انعطاف‌پذیری و تولید و مدوله کردن آسان دارند [۵،۶]. غشاهای پلیمری ساخته‌شده از کوپلیمر پلی اتر قطعه-آمید (PEBA) یکی از مناسب‌ترین غشاها در جداسازی CO₂ هستند که در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۷]. از آنجا که جداسازی در این غشاها معمولاً براساس سازوکار حل‌پذیری-نفوذ است، افزایش گزینش‌پذیری در این غشاها باعث کاهش نفوذپذیری می‌شود و برعکس [۸]. این مشکل که به‌عنوان محدودیت مبادله (trade-off) در غشاهای پلیمری شناخته می‌شود، مشکل مهمی بوده که مانع از استفاده گسترده این غشاها در صنعت شده است [۹]. استفاده از سازوکار انتقال تسهیل یافته در غشاهای پلیمری راه‌حل مناسبی برای غلبه بر این محدودیت است [۱۰]. غشاهای انتقال تسهیل یافته غشاهایی هستند که حامل‌های واکنشی دارند که به‌طور برگشت‌پذیر با برخی مولکول‌ها واکنش برگشت‌پذیر می‌دهند و در نتیجه انتقال آن‌ها را به‌کمک غشا آسان می‌کنند [۱۱].

دو نوع واکنش برگشت‌پذیر بین CO₂ و حامل‌ها در غشاهای انتقال تسهیل یافته وجود دارد: واکنش کمپلکس‌ساز π و واکنش افزایش هسته‌دوستی [۱۲]. در واکنش کمپلکس‌ساز π ، پیوند دوگانه در CO₂، الکترون‌های π خود را به اوربیتال‌های اشغال‌نشده در حامل می‌دهد تا پیوند δ را ایجاد کند. سپس اوربیتال‌های ناپیوندی π^* در CO₂ الکترون‌های اوربیتال‌های اشغال‌شده را در حامل دریافت می‌کنند تا پیوند π را تشکیل دهند [۱۳]. در واکنش افزایش هسته‌دوستی، اتم‌های کربن CO₂ با عوامل هسته‌دوست مورد حمله قرار می‌گیرند و به‌طور برگشت‌پذیر با حامل‌ها واکنش می‌دهند [۱۲]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های مختلفی برای ساخت غشاهای انتقال تسهیل یافته با حامل کمپکس‌ساز π انجام شده است. در کار قبلی [۱۴] ذرات آلومینای اصلاح‌شده با دو نوع مایع یونی اسیدی و بازی به‌عنوان حامل کمپلکس‌ساز π به ماتریس پلیمری PEBA اضافه شد. ذرات آلومینای اصلاح‌شده با مایع یونی اسیدی عملکرد انتقال تسهیل یافته بهتری داشته و تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ برای غشاهای دارای این ذرات

۴۷٪ و ۱۲۴ نسبت به غشای خالص افزایش داشت. Zhang و همکاران [۱۵] غشای انتقال تسهیل یافته را با گنجاندن چهارچوب‌های امیدازولات زئولیت جانشین شده با نیکل (Zn/Ni-ZIF) درون PEBA ساختند و نشان دادند، وجود یون‌های فلزی روی و نیکل در ماتریس پلیمری به تسهیل انتقال مولکول‌های CO₂ به‌کمک واکنش‌های کمپلکس‌ساز π منجر شده که به‌طور شایان توجهی موجب افزایش تراوایی این گاز شد. شمس‌آبادی و همکاران [۱۶] غشاهای انتقال تسهیل یافته را با افزودن ذرات TiO₂ اصلاح‌شده با عوامل سیلانی درون ماتریس PEBA تهیه کردند. آن‌ها افزایش تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ را به ایجاد سازوکار انتقال تسهیل یافته از نوع کمپلکس‌ساز π به‌وسیله ذرات TiO₂ نسبت دادند. در این کار، تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ به‌ترتیب ۵۵٪ و ۳۳٪ افزایش یافت. در کنار کارهای نام‌برده، از حامل‌های دارای قابلیت انجام واکنش افزایش هسته‌دوستی نیز در تهیه غشاهای انتقال تسهیل یافته استفاده شده است. در پژوهش دیگری [۱۷] آنیلین که گروه آمینی داشته و قابلیت انجام واکنش برگشت‌پذیر از نوع افزایش هسته‌دوستی با CO₂ را دارد، به‌عنوان حامل به ماتریس پلیمری اضافه شد و به‌تنهایی تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ را به‌ترتیب ۷۶٪ و ۱۰۱٪ نسبت به غشای خالص افزایش داد. Huang و همکاران [۱۸] پرکننده‌های گرافن اکسید را با مایعات یونی آمین‌دار اصلاح کرده و در ماتریس PEBA پراکنده کردند. نتایج این کار نشان داد، گروه‌های آمینی موجود در ساختار مایع یونی به ایجاد سازوکار انتقال تسهیل یافته به‌کمک واکنش افزایش هسته‌دوستی منجر شده است که در پی آن تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ نسبت به غشای خالص به‌ترتیب ۵۰٪ و ۹۰٪ افزایش یافت. طی سال‌های اخیر، در پژوهش‌های متعددی به‌طور جداگانه از واکنش‌های کمپلکس‌ساز π و افزایش هسته‌دوستی در تهیه غشاهای انتقال تسهیل یافته استفاده شده است. اما، پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه استفاده هم‌زمان از دو نوع حامل با دو سازوکار واکنشی مختلف وجود ندارد. در این مطالعه، از آلومینا و آنیلین به‌طور هم‌زمان و به‌ترتیب به‌عنوان عامل واکنش کمپلکس‌ساز π و عامل واکنش افزایش هسته‌دوستی استفاده شده است. وجود هم‌زمان دو نوع واکنش برگشت‌پذیر در کنار هم می‌تواند اثر هم‌افزایی داشته و نقش بسزایی در ارتقای عملکرد PEBA داشته باشد. در سال‌های اخیر شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به یکی از ابزارهای مهم برای حل مسائل پیچیده پیش‌روی علوم مختلف قرار گرفته است. شبیه‌سازی مولکولی این امکان را فراهم می‌آورد که رفتار پلیمرها در مقیاس مولکولی مطالعه شده و تحلیل عمیق‌تری نسبت به پدیده‌های تجربی حاصل شود [۱۹]. مطالعه سامانه‌های مختلف پلیمری در مقیاس مولکولی با آشکارکردن رفتار مولکول‌ها و زنجیرهای پلیمری از جمله

خریداری شد. ذرات آلومینا با اندازه متوسط $0.5 \mu\text{m}$ از شرکت نسوز خوزستان خریداری شده و آنیلین با وزن مولکولی $93/13 \text{ g/mol}$ و چگالی $1/02 \text{ g/cm}^3$ از شرکت Sumchun pure تهیه شد. همچنین، گازهای N₂ و CO₂ از شرکت خدمات گاز احترامی تأمین شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشای خالص

مقدار لازم PEBA (۳٪ وزنی) به مخلوط آب و اتانول (با نسبت وزنی ۳۰ به ۷۰) اضافه شده و تحت بازروانی به مدت ۲ h در دمای ۸۰ °C هم‌زده شد تا محلولی یکنواخت به دست آید. پس از رسیدن دمای محلول به دمای محیط، محلول حاصل در ظرف تفلونی ریخته شده و در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شود [۱۱].

ساخت غشای دارای آلومینا و آنیلین

مقدار معینی از ذرات آلومینا (۱۰٪ وزنی) به حلال اتانول اضافه شد و به مدت ۱۵ min در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. مقدار معینی از آب (با همان نسبت وزنی ۳۰ به ۷۰) به محلول حاصل اضافه شده و محلول به مدت ۱۵ min هم‌زده شد. مخلوط آب، اتانول و ذرات دو بار به مدت ۲۰ min در فواصل ۳ min در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. مقدار لازم PEBA به مخلوط سه‌تایی اتانول، آب و ذرات اضافه شد و تحت بازروانی به مدت ۲ h در دمای ۸۰ °C هم‌زده شد تا محلولی یکنواخت به دست آید. پس از رسیدن دمای محلول به دمای محیط، مقدار معینی آنیلین (۵۰٪ وزنی) به آن اضافه شده و محلول به مدت ۳ h در دمای محیط هم‌زده شد. سپس، محلول حاصل دو بار در معرض امواج فراصوت به مدت ۱۵ min قرار داده شده و در ظرف تفلونی ریخته شد. فیلم پلیمری حاصل در دمای محیط قرار داده شد تا خشک شود. در این پژوهش، دو نوع غشا ساخته شد که یکی به غشای خالص PEBA و دیگری به غشای PEBA دارای آنیلین و آلومینا ساخته شده و ۵۰٪ وزنی آنیلین مربوط است [۱۴]. غشاهای ساخته شده به ترتیب با اختصار Pe و PeAnAl نام‌گذاری شدند.

مشخصه‌یابی غشاها

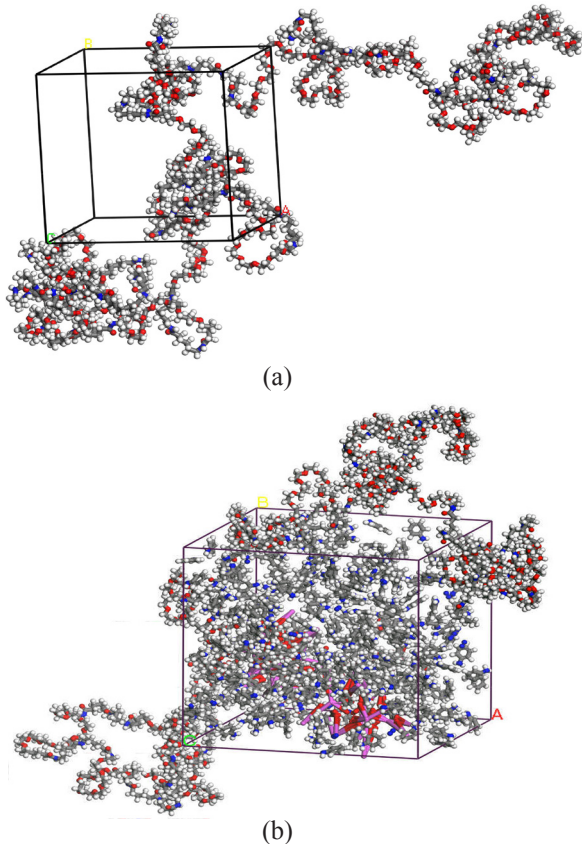
از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با دستگاه Bruker برای توصیف ساختار شیمیایی غشاها استفاده شد. ریزساختار غشاها با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ساخت شرکت Nanosurf با بررسی شد. ارزیابی رفتار گرمایی غشاها نیز با گرماسنج پویایی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت NETZSCH با سرعت گرمایی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام شد.

آرایش‌یافتگی آن‌ها نسبت به یکدیگر، نحوه برقراری برهم‌کنش‌ها و آگاهی از سازوکارهای مولکولی، دانش طراحی سامانه‌ها را در کاربردهای گوناگون فراهم کرده است. تلاش‌ها در زمینه شبیه‌سازی به دلیل کاهش هزینه‌های ساخت مواد و ارائه اطلاعات مفید بدون انجام آزمایش‌های متعدد و پرهزینه، شبیه‌سازی مولکولی را به‌عنوان روشی کارآمد در گسترش و طراحی سامانه‌های مختلف پلیمری معرفی کرده است [۲۰]. از این‌رو، استفاده از شبیه‌سازی مولکولی به‌منظور طراحی غشاهای مختلف پلیمری یکی از روش‌های مهم در راستای بررسی نحوه عملکرد و رفتار غشاها در مقیاس مولکولی است. به‌عبارتی شبیه‌سازی مولکولی روشی کم‌هزینه و کارآمد است که در بررسی خواص ساختاری و عملکردی غشاها استفاده می‌شود [۲۱]. شبیه‌سازی مولکولی می‌تواند درک بهتری از اثر هر یک از اجزای غشا بر جداسازی گاز ارائه دهد [۲۲، ۲۳]. افزون بر این، از آنجا که این نوع شبیه‌سازی در مقیاس مولکولی است، می‌تواند خواصی را محاسبه کند که دسترسی و اندازه‌گیری آن‌ها در مقیاس تجربی ناممکن است [۲۴]. در سال‌های اخیر برخی از پژوهشگران از روش شبیه‌سازی مولکولی به‌منظور بررسی عملکرد غشایی استفاده کرده‌اند. نوروزی و همکاران [۲۵] غشاهای انتقال تسهیل‌یافته پلی‌یورتان دارای ذرات ترکیبی گرافن اکسید-تیتانیم دی‌اکسید (GO-TiO₂) را با دینامیک مولکولی شبیه‌سازی کرده و حل‌پذیری CO₂ را در غشاهای شبیه‌سازی شده بررسی کردند. پذیرفته و همکاران [۲۱] غشاهای انتقال تسهیل‌یافته PEBA دارای TiO₂ را شبیه‌سازی کرده و ضرایب حل‌پذیری و نفوذ CO₂ را در غشاهای شبیه‌سازی شده ارزیابی کردند. استفاده از این روش شبیه‌سازی برای مقایسه خواص انتقال تسهیل‌یافته آلومینا و آنیلین می‌تواند روش کارآمدی باشد. در این پژوهش، ابتدا غشای خالص PEBA و نیز غشای دارای آنیلین و آلومینا ساخته شده و از نظر خواص ساختاری و عملکردی بررسی شدند. در ادامه، غشاهای مدنظر با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی شبیه‌سازی شده و از دید مولکولی بررسی شدند.

تجربی

مواد

پلی‌اتر قطعه-آمید (PEBA 1657) با دمای ذوب 204°C و وزن مولکولی 1440 g/mol از شرکت Arkema تهیه شده و اتانول با وزن مولکولی $46/07 \text{ g/mol}$ و چگالی $0/789 \text{ g/cm}^3$ از شرکت Merck



شکل ۱- ساختار جعبه‌های غشایی شبیه‌سازی شده: (a) Pe و (b) PeAnAl.

Fig. 1. Structure of simulated membrane boxes: (a) Pe and (b) PeAnAl.

ساخت جعبه غشایی

جعبه غشایی برای غشاهای Pe و PeAnAl با نرم‌افزار Material Studio شبیه‌سازی شد. ابتدا مونومرهای PEBA ساخته شده و سپس زنجیرهای پلیمری دارای ۲۰ واحد تکرارشونده از این مونومرها شبیه‌سازی شدند. در ادامه، از این زنجیرها برای ساخت جعبه محتوی این زنجیرها و حامل‌ها استفاده شد. شکل ۱ و جدول ۱ به ترتیب ساختار و ویژگی جعبه‌های غشایی ساخته شده را نشان می‌دهند.

انرژی و شکل هندسی جعبه‌های اولیه پس از ساخت بهینه شد. برای بهینه‌سازی انرژی و شکل هندسی جعبه‌های غشایی ساخته شده، از مدول‌های Forcite نرم‌افزار Materials Studio استفاده شد. تابع پتانسیل COMPASSII به همراه روش حداقل ساز هوشمند به کار گرفته شد که بخشی از مدول Amorphous Cell نرم‌افزار Materials Studio است. این روش شیب‌دارترین روش‌های نزولی، گرادیان مزدوج و روش نیوتن را ترکیب می‌کند تا انرژی پیکربندی مولکولی جعبه غشایی را به حداقل برساند. در ادامه، جعبه‌های غشایی در شرایط NPT که در

ارزیابی عملکرد جداسازی غشاها

گاز تراوایی غشاهای ساخته شده با استفاده از مدول صفحه تخت در سامانه فشار ثابت اندازه‌گیری شد. غشاهای آماده شده در یک دیسک دایره‌ای با قطر ۶ cm بریده و سپس در مدول آزمون قرار داده شدند. اندازه‌گیری گاز در دمای محیط و فشار خوراک ۷ bar انجام شد. نفوذپذیری گاز (P) با معادله (۱) محاسبه شد:

$$P = \frac{QL}{A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

که در آن A سطح مؤثر غشا (cm²)، Q شدت جریان حجمی گازهای عبوری از غشا (cm³/s)، L ضخامت غشا (cm) و Δp اختلاف فشار طرفین غشا (cmHg) هستند. واحد ضریب تراوایی به طور معمول بر حسب Barrer بیان می‌شود (1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm / (cm² cmHg s)). همچنین، گزینش‌پذیری ایده‌آل گاز A به گاز B ($\alpha_{A/B}$)، با استفاده از ضریب تراوایی گازهای A و B، از معادله (۲) به دست می‌آید:

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

جزئیات شبیه‌سازی مولکولی

میدان نیرو

میدان نیرو مجموعه‌ای از توابع است که تمام برهم‌کنش‌های یک سامانه را تعریف می‌کند. در دهه‌های اخیر، از نیروهای میدانی مختلفی نظیر ساخت مدل کمکی با پالایش انرژی (AMBER) و شیمی در مکانیک درشت‌مولکولی Harvard (CHARMM) در شبیه‌سازی مولکولی استفاده شده است [۲۶]. AMBER و CHARMM میدان‌های نیروی نسل اول هستند که به ترتیب برای پروتئین‌ها و پلیمرها استفاده می‌شوند [۲۷]. نسل دوم میدان‌های نیرو که برای محاسبه خواص پیچیده استفاده می‌شوند، عبارت‌اند از میدان نیروی ثابت (CFF)، میدان نیروی ثابت پلیمری (PCFF) و قابلیت‌های مولکولی بهینه‌شده فاز چگال در مطالعات شبیه‌سازی اتمی (COMPASS). در این میان، CFF برای هیدروکربن‌ها و پروتئین‌ها، PCFF برای پلیمرها و پلی‌کربنات‌ها و COMPASS برای پلیمرها و فلزات آلی و معدنی مناسب است. PCFF و COMPASS متعلق به خانواده CFF هستند، اما COMPASS می‌تواند گستره وسیعی از مولکول‌ها را پیش‌بینی کند. در این پژوهش، از نوع جدید و پیشرفته COMPASS با نام COMPASSII استفاده شده که برای بررسی ساختارهای پلیمری و انتشار گازها در پلیمرها مناسب است.

جدول ۱- مشخصات جعبه‌های غشایی شبیه‌سازی شده.

Table 1. Characteristics of the simulated membrane boxes.

Characteristic	Pe	PeAnAl
Number of PEBA chains	1	1
The number of molecules carrying aniline	0	177
Number of alumina particles	0	2
Simulated box volume (Å ³)	24673.4	77406.2
Simulated box length (Å)	29.1	42.6

می‌توان ضریب نفوذ را محاسبه کرد [۲۹]:

$$MSD=(2dD)t^n \quad (۳)$$

D، ضریب نفوذ؛ t، زمان شبیه‌سازی؛ d، تعداد ابعادی است که در آن ابعاد نفوذ صورت می‌گیرد و MSD، میانگین مربع جابه‌جایی است که از معادله (۴) محاسبه می‌شود [۳۰]:

$$MSD = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (۴)$$

در معادله (۴) $r_i(t)$ و $r_i(0)$ به ترتیب بردارهای مکان اولیه و نهایی مولکول i هستند.

ضریب حل‌پذیری

به‌منظور محاسبه ضریب حل‌پذیری گازها در هر یک از غشاها از روش مونت کارلو استفاده شد. در این راستا برای انجام محاسبات شبیه‌سازی، مولکول‌های گاز به‌طور تصادفی در سلول‌های شبیه‌سازی پراکنده شدند. برای شبیه‌سازی حل‌پذیری در فرایند غشایی، می‌توان مولکول‌های حل‌شده را با احتمال‌های تصادفی ایجاد کرد، چرخاند، حرکت داد و از بین برد. در این راستا با انجام شبیه‌سازی در محدوده فشاری ۰ تا ۱ atm و در دمای ثابت، غلظت گاز نفوذکننده نسبت به فشار می‌تواند رسم شود. گفتنی است، در هر فشار، ۱۰۰۰۰۰۰ مرحله محاسباتی مونت کارلو به‌همراه ۱۰۰۰۰۰ مرحله تعادل‌سازی اولیه انجام شد. با استفاده از نمودار رسم‌شده و با به‌کارگیری معادله (۵) می‌توان ضریب حل‌پذیری را محاسبه کرد که در آن C غلظت گاز و P فشار است [۲۲]:

$$S = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{C}{P} \right) \quad (۵)$$

نتایج و بحث

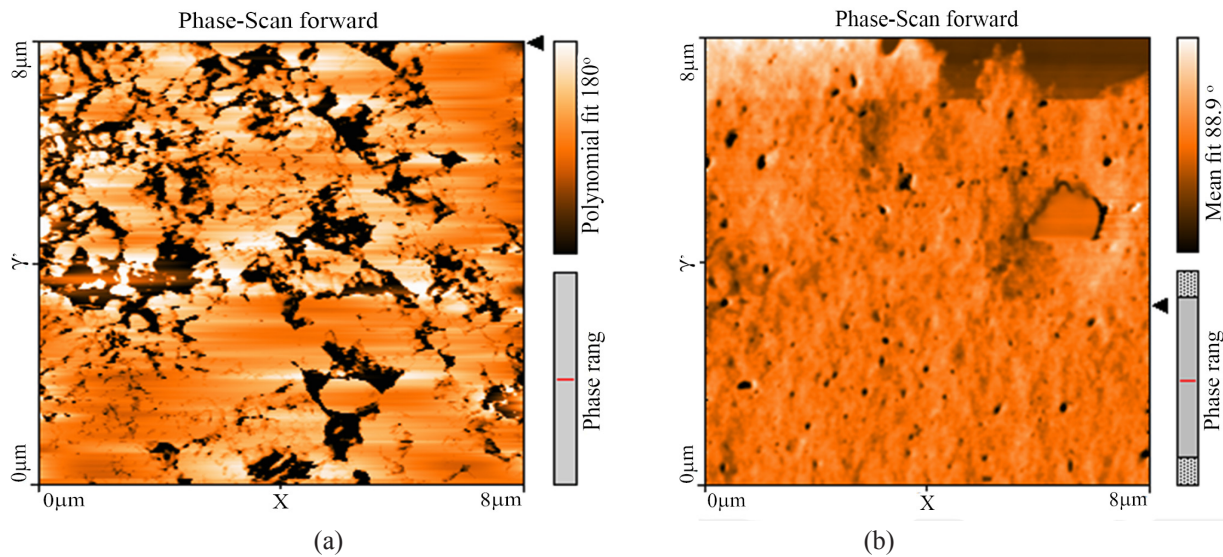
نتایج آزمون AFM

تصویر فازی غشاهای ساخته‌شده در شکل ۲ نشان داده شده است. از تصویر فازی غشای خالص مشخص است که بخش‌های تاریک و روشنی وجود دارد که به ترتیب به قطعه سخت (پلی‌آمیدی) و نرم (پلی‌اتری) کوپلیمر PEBA مربوط است. افزون بر این کاملاً واضح است، قطعه نرم و سخت در غشای خالص از هم جدا بوده و جدایش میکروفازی در این غشا برقرار است. برخلاف غشای

آن دما (T)، فشار (P) و تعداد ذره (N) ثابت نگه داشته می‌شود، برای زمان ۱۰۰۰ ps (پیکوثانیه) قرار گرفت تا به شرایط پایدار برسد. با این پایدارسازی انرژی‌های ناپیوندی، انرژی پتانسیل، انرژی سینتیکی و انرژی کل به حداقل مقدار ممکن رسید. در ادامه، برای دستیابی به ضرایب نفوذ و نیز بررسی دینامیک زنجیرهای پلیمری و حامل‌ها، جعبه‌های غشایی حدود ۲۵۰۰ ps در شرایط NVT قرار گرفتند که دما (T)، حجم (V) و تعداد ذرات (N) ثابت است.

ضریب نفوذ

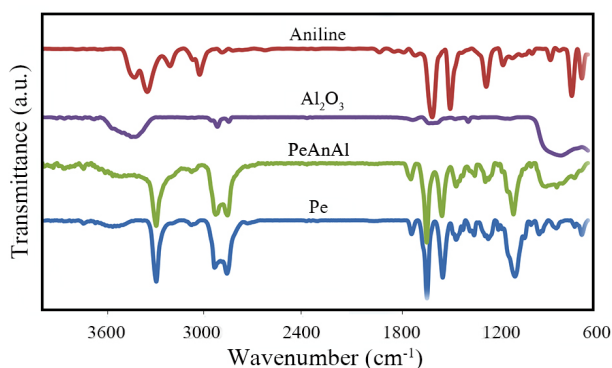
در غشاهای چگال، انتشار گاز از غشا به‌شدت به حجم آزاد بین زنجیرهای پلیمری وابسته است. زنجیرهای پلیمری غیرفشرده و انعطاف‌پذیر به مولکول‌های گاز اجازه می‌دهند، آزادانه در ماتریس پلیمری پخش شوند [۲۲، ۲۸]. بنابراین، انتشار مولکول‌های گاز و در پی آن ضریب نفوذ، با افزایش حجم آزاد بین زنجیرهای پلیمری و کاهش اندازه مولکول‌های نفوذکننده افزایش می‌یابد. برای تعیین ضریب نفوذ گازها در ماتریس غشایی با استفاده از روش دینامیک مولکولی، تعداد مولکول‌ها در ناحیه خوراک در طول شبیه‌سازی باید ثابت بماند. بنابراین، با فرض ثابت نگه‌داشتن تعداد مولکول‌ها در منطقه خوراک، به‌منظور نفوذ مولکول گاز در زمان ۵۰ ps از ناحیه خوراک به داخل ناحیه نفوذ، مولکول نفوذ کرده باید حذف شده و به جای آن یک مولکول در ناحیه خوراک باید وارد شود. این فرایند باید در کل زمان شبیه‌سازی و شرایط NVT تکرار شود که در آن تعداد مولکول‌ها (N)، حجم (V) و دمای (T) سامانه ثابت نگه داشته می‌شود. در پایان شبیه‌سازی، میانگین مربع جابه‌جایی مولکول‌های عبورکرده از غشا (MSD)، که معیاری از مسیر حرکت مولکول‌های گازی است و موفق به نفوذ از ناحیه خوراک به ناحیه نفوذ شده‌اند، پایش شده و مقدار نفوذ گازها با استفاده از مسیر حرکت آن‌ها محاسبه شد. با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی و به‌کارگیری معادله (۳)



شکل ۲- عکس‌های AFM فازی (a) غشای Pe و (b) غشای PeAnAl.

Fig. 2. Phased AFM images of (a) Pe membrane and (b) PeAnAl membrane.

هستند [۱۷،۲۴]. در طیف FTIR غشای خالص، پیک در 1088 cm^{-1} به گروه C-O-C موجود در بخش پلی‌اتری PEBA مربوط بوده و پیک ظاهر شده در محدوده $2874-2446 \text{ cm}^{-1}$ به گروه عاملی CH_2 مربوط است [۳۱]. پیک در 1642 cm^{-1} به گروه H-N-C=O مربوط بوده و پیک قابل مشاهده در 1741 cm^{-1} به گروه C=O مربوط است. گروه N-H موجود در ساختار PEBA نیز در 3305 cm^{-1} ظاهر شده است [۳۲،۳۳]. از مقایسه FTIR غشای خالص با FTIR غشای دارای آنیلین و آلومینا، می‌توان دریافت، با افزودن آنیلین و آلومینا به ماتریس پلیمری PEBA، پیک جدیدی ظاهر نشده و پیک مربوط به گروه C-O-C، شدیدتر شده و به سمت بسامدهای کمتر جابه‌جا شده.



شکل ۳- طیف‌های FTIR آنیلین، آلومینا و غشاهای دارای آنیلین-آلومینا و غشای خالص.

Fig. 3. FTIR spectra of aniline, alumina and membranes containing aniline, alumina, and pure membrane.

خالص، تصویر فازی غشای دارای آنیلین و آلومینا نشان می‌دهد، مرز مشخص بین قطعه‌های نرم و سخت تا حدودی از بین رفته و نواحی تاریک مساحت بسیار کوچکی از فاز غشایی را اشغال کرده‌اند. این رفتار نشان می‌دهد، وجود مولکول‌های آنیلین و ذرات آلومینا در زنجیره‌های پلیمری نظم فازی آنها را به هم زده است و باعث شده‌اند، بخش زیادی از فازهای پلی‌اتری و پلی‌امیدی درهم آمیخته شوند. افزون بر مقایسه غشاهای از نظر تغییرات فازی، با استفاده از آزمون AFM زبری غشاهای تهیه شده نیز اندازه‌گیری شد که زبری غشای دارای آنیلین و آلومینا $18/435 \text{ nm}$ و زبری غشای خالص $7/934 \text{ nm}$ به دست آمد. مقایسه زبری غشاهای نشان می‌دهد، وجود ذرات آلومینا در ساختار پلیمری باعث افزایش زبری آن شده است. افزایش زبری به دلیل افزایش سطح مؤثر تماس با مولکول‌های گاز می‌تواند در بهبود عملکرد غشایی نقش مؤثری داشته باشد.

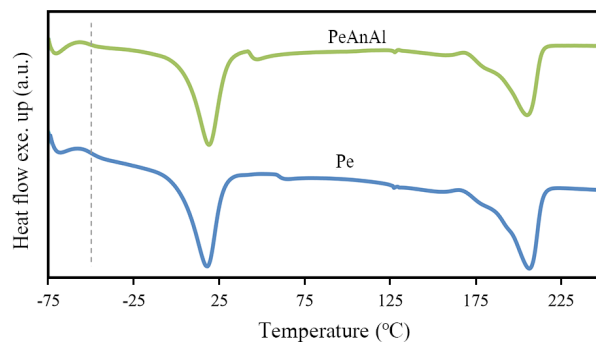
نتایج آزمون FTIR

شکل ۳ طیف FTIR مربوط به آلومینا، آنیلین، غشای خالص و غشاهای دارای آنیلین و آلومینا را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل پیک مربوط به Al-O در محدوده $400-1000 \text{ cm}^{-1}$ پدیدار شده و پیک گروه‌های هیدروکسیل آلومینا در 3400 cm^{-1} ظاهر شده است [۲۳]. در طیف FTIR آنیلین، پیک در 1500 cm^{-1} به پیوند C-C حلقه آروماتیکی مربوط بوده و پیک‌ها در 3380 ، 3480 ، 1619 و 756 cm^{-1} به گروه آمینی و پیوند N-H موجود در ساختار آنیلین مربوط

غشای دارای آنیلین و آلومینا، کمتر از غشای خالص است. وجود مولکول‌های آنیلین و ذرات آلومینا در بین زنجیره‌های پلیمری و جلوگیری از بلورش آن‌ها می‌تواند دلیل کاهش بلورینگی این دو بخش باشد. واضح است، دمای ذوب بخش پلی‌آمیدی بیشتر دستخوش تغییرات بوده است. با افزودن ذرات آلومینا، این ذرات از یک طرف باعث اختلاط دو بخش پلی‌اتری و پلی‌آمیدی شده و از سوی دیگر با قرارگیری در بین زنجیره‌های بخش پلی‌آمیدی مانع از تشکیل بلور به‌وسیله آن‌ها شده است. دلیل تغییر محسوس دمای ذوب بخش پلی‌آمیدی نیز این اتفاق بوده است.

عملکرد جداسازی گاز

در شکل ۵ (a)، تراوایی CO₂ و N₂ برای غشای خالص و غشای دارای آلومینا و آنیلین نشان داده شده است. مطابق شکل تراوایی غشای خالص با افزودن آنیلین و آلومینا به شدت افزایش یافته و تقریباً ۲/۵ برابر شده است. دلیل این رفتار می‌تواند به اثر هم‌زمان آلومینا و آنیلین در کنار هم به‌عنوان عوامل ایجادکننده سازوکار انتقال تسهیل یافته مربوط باشد. در غشای خالص تنها برهم‌کنش حاکم بر غشا در تراوایی CO₂ برهم‌کنش دوقطبی-چهارقطبی بین گروه‌های اتری و CO₂ است. در حالی که در غشای دارای آنیلین و آلومینا افزون بر این برهم‌کنش، از یک طرف آلومینا از واکنش کمپلکس ساز π [۱۴] و از طرف دیگر آنیلین از واکنش افزایش هسته‌دوستی [۱۷] به سازوکار انتقال تسهیل یافته منجر شده و نفوذ CO₂ و به دنبال آن تراوایی این گاز را تا حد شایان توجهی ارتقا داده‌اند. به‌عبارتی در غشای خالص تنها سازوکار حاکم سازوکار حل‌پذیری-نفوذ است. در حالی که به دلیل واکنش‌های برگشت‌پذیر اشاره شده سازوکار انتقال تسهیل یافته باعث تسریع در نفوذ CO₂ در عرض غشا شده و تراوایی آن را افزایش داده است. شکل ۶ طرحی از عملکرد آنیلین و آلومینا را در انتقال CO₂ از غشا نشان می‌دهد. این در حالی است که با افزودن آلومینا و آنیلین به ماتریس پلیمری تراوش نیتروژن تغییر چندانی نداشته است. دلیل این پدیده نبود قابلیت واکنش گاز نیتروژن با حامل‌های مدنظر است، اگرچه تراوایی این گاز تا حدودی با



شکل ۴- گرمانگاشت‌های DSC غشاهای Pe و PeAnAl.

Fig. 4. DSC thermograms of Pe and PeAnAl membranes.

است. این رفتار نشان می‌دهد، پیوند بین ذرات آلومینا و مولکول‌های آنیلین با ماتریس پلیمری بیشتر از نوع فیزیکی بوده است.

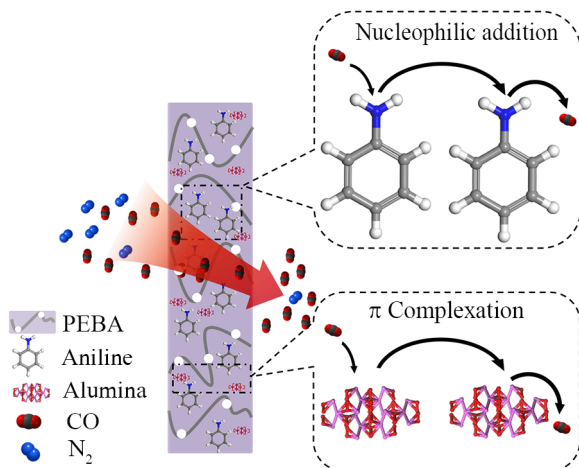
نتایج آزمون DSC

نتایج آزمون DSC مربوط به غشای خالص و غشای دارای آلومینا و آنیلین در شکل ۴ و جدول ۲ آمده است. مطابق شکل، غشاهای ساخته شده دارای دو پیک ذوب بوده که یکی به بخش پلی‌آمیدی PEBA و دیگری به بخش پلی‌اتری PEBA مربوط است [۲۶]. از جدول ۱ نیز مشخص است، دمای گذار شیشه‌ای (T_g) غشای دارای آنیلین و آلومینا نسبت به غشای خالص کاهش یافته است که می‌تواند دلیل نرم‌کننده عمل کردن آنیلین در ماتریس PEBA باشد. به‌عبارتی آنیلین به‌عنوان نرم‌کننده ماتریس پلیمری را لاستیکی تر کرده است. افزون بر این، دمای ذوب قطعه نرم (T_{m,PE}) مربوط به غشای دارای آنیلین و آلومینا بیشتر از غشای خالص است و این بخش با کاهش دما زودتر بلوری شده است. دمای ذوب قطعه سخت (T_{m,PE}) مربوط به غشای دارای آنیلین و آلومینا کمتر از غشای خالص است. به‌عبارت دیگر، قسمت سخت ماتریس پلیمری با کاهش دما دیرتر بلوری شده است. افزایش دمای ذوب قطعه نرم و کاهش دمای ذوب قطعه سخت می‌تواند به دلیل اختلاط فازی باشد که در نتایج آزمون AFM به آن رسیده شد. از نتایج واضح است، بلورینگی بخش‌های پلی‌آمیدی (X_{c,PA}) و پلی‌اتری (X_{c,PE}) در

جدول ۲- خواص گرمایی و فیزیکی غشاهای Pe و PeAnAl.

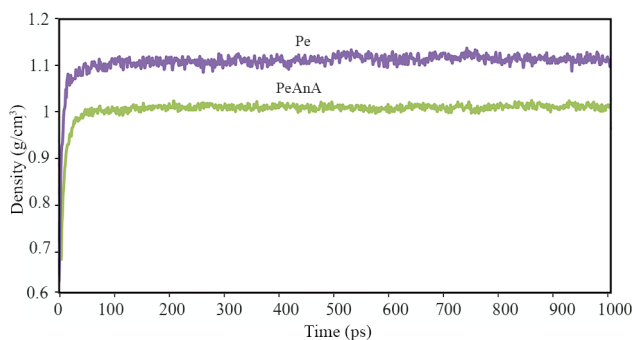
Table 2. Thermal and physical properties of the Pe and PeAnAl membranes.

Membranes	T _g (°C)	T _{m,PE} (°C)	T _{m,PA} (°C)	ΔH _{m,PE} (J/g)	ΔH _{m,PA} (J/g)	X _{c,PE} (%)	X _{c,PA} (%)
Pe	-48.8	17.7	206.4	20.02	21.24	20.05	23.09
PeAnAl	-50.6	20.11	205.0	19.76	18.39	19.79	19.99



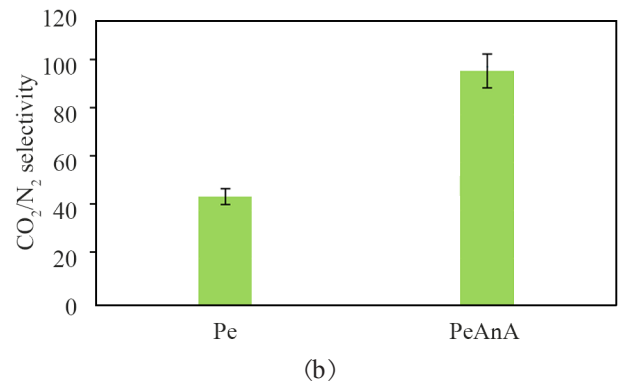
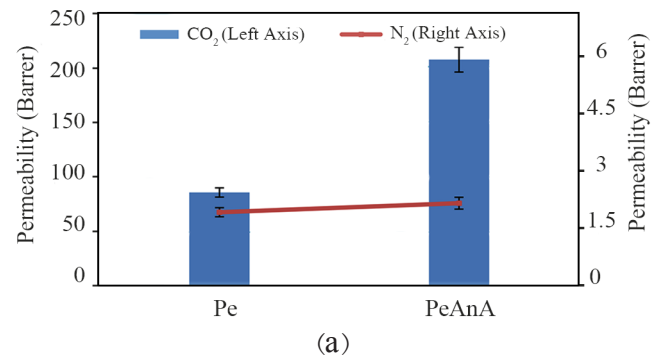
شکل ۶- طرحی از عملکرد آنیلین و آلومینا در غشای PeAnAl.
Fig. 6. Schematic of the function of aniline and alumina in PeAnAl membrane.

است که می تواند تأییدی بر صحت مراحل شبیه سازی غشا باشد [۳۴]. غشای دارای آنیلین و آلومینا نسبت به غشای خالص افزایش یافته است. دلیل این رفتار می تواند ناشی از قرارگیری ذرات آلومینا در لابه لای زنجیره های پلیمری و افزایش فضای خالی میان آن ها باشد. با توجه به اینکه ذرات آلومینا قابلیت قرارگیری میان زنجیره های پلیمری و افزایش فاصله بین آن ها را دارند، این ذرات به عنوان عامل اصلی افزایش FFV هستند، در حالی که آنیلین به دلیل حالت فیزیکی مایع قابلیت افزایش فاصله زنجیره ها را ندارد. شکل ۸، FFV غشاها را به رنگ آبی نشان می دهد. تغییرات در حجم مقاطع آبی قابل مشاهده در این شکل می تواند درک بهتری از تغییرات در فضاهای خالی بین زنجیره های پلیمری را ارائه دهد. مقایسه ضریب نفوذ CO₂ در غشای Pe و غشای PeAnAl اثر وجود هم زمان دو حامل آنیلین و آلومینا را به خوبی



شکل ۷- چگالی غشاها شبیه سازی شده.

Fig. 7. Density of the simulated membranes.



شکل ۵- (a) تراوایی CO₂ و N₂ و (b) گزینش پذیری CO₂/N₂ غشاهای Pe و PeAnAl.

Fig. 5. (a) CO₂ and N₂ permeability and (b) CO₂/N₂ selectivity for Pe and PeAnAl membranes.

افزایش آنیلین و آلومینا به دلیل نرم شدن ماتریس پلیمری (نتایج DSC) بیشتر شده است. مطابق شکل ۵ (b) افزایش تراوایی CO₂ باعث افزایش گزینش پذیری CO₂/N₂ نیز شده است.

شبیه سازی مولکولی

چگالی و کسر حجم آزاد (FFV) غشاها شبیه سازی شده

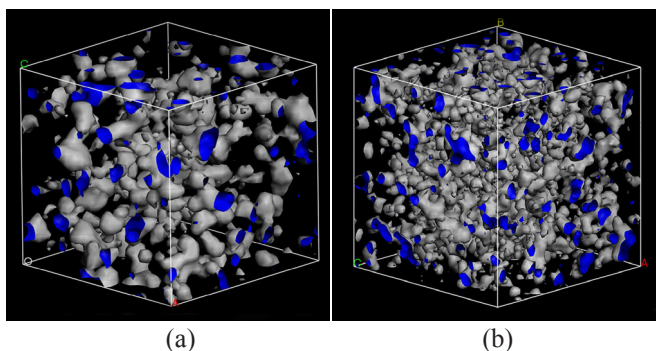
شکل ۷ چگالی غشاها شبیه سازی شده را نشان می دهد. با توجه به این شکل، چگالی غشاها، ابتدا ۰/۶ g/cm³ بود که پس از فرایند NPT افزایش یافت و به مقدار ثابت رسید. همان طور که در شکل مشاهده می شود، چگالی غشای دارای آنیلین و آلومینا کمتر از غشاها خالص است. دلیل این رفتار می تواند به چگالی کم آنیلین مربوط باشد. از آنجا که درصد آنیلین در غشای ساخته شده زیاد است، از این رو، نقش این ماده در کاهش چگالی بیشتر از آلومیناست.

چگالی، کسر حجم آزاد (FFV) و ضریب نفوذ و حل پذیری CO₂ برای غشای خالص و غشای دارای آنیلین و آلومینا در جدول ۳ آمده است. طبق این جدول، چگالی و FFV غشای خالص شبیه سازی شده نزدیک به مقادیر آزمایشی آن (اعداد داخل پرانتز)

جدول ۳- چگالی و کسر حجم آزاد (FFV) غشاهای شبیه‌سازی شده.

Table 3. Density and free volume fraction (FFV) of the simulated membranes.

Simulated membrane	Density (g/cm ³)	Free volume fraction, FFV	CO ₂ diffusion coefficient (×10 ⁻⁶ cm ² /s)	CO ₂ Solubility (×10 ⁻⁴ cm ³ (STP) cm ⁻³ (polymer) cmHg ⁻¹)
Pe	1.12 (1.14)	0.12 (0.13)	0.70	167
PeAnAl	1.01	0.15	1.71	110



شکل ۸- تصویری از فضاهای خالی بین زنجیرهای پلیمری (رنگ آبی) مربوط به غشاهای: (a) Pe و (b) PeAnAl.

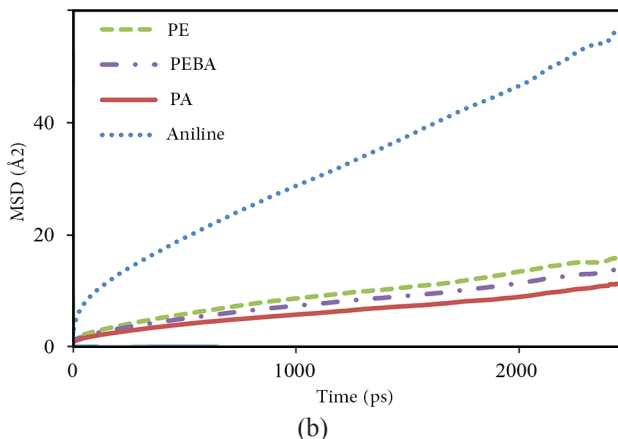
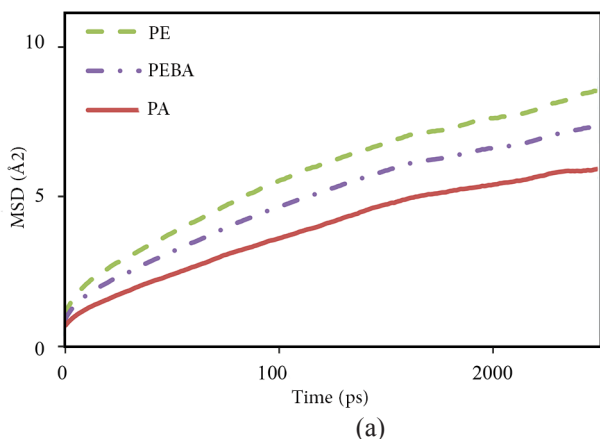
Fig. 8. Image of empty spaces between polymer chains (blue color) related to membranes: (a) Pe and (b) PeAnAl.

بیشتری نسبت به بخش پلی‌آمیدی دارد. از طرفی، منحنی MSD مربوط به PEBA در بین دو منحنی نام‌برده قرار گرفته است که نشان می‌دهد، تحرک زنجیرهای PEBA که ترکیبی از بخش‌های پلی‌اتری و پلی‌آمیدی هستند، بینابین تحرک دو بخش است. همان‌طور که از منحنی MSD مربوط به غشای PeAnAl مشخص

نشان می‌دهد، زیرا ضریب نفوذ CO₂ در غشای دارای آنیلین و آلومینا به دلیل هم‌افزایی دو واکنش افزایش هسته‌دوستی و واکنش کمپلکس ساز π، نسبت به غشای خالص به شدت افزایش یافته است. دلیل افزایش تراوایی CO₂ نیز افزایش ضریب نفوذ آن به دلیل سازوکار انتقال تسهیل یافته دو-مسیری (واکنش افزایش هسته‌دوستی و واکنش کمپلکس ساز) است. مقایسه حل‌پذیری CO₂ در غشاهای ساخته شده نشان می‌دهد، حل‌پذیری CO₂ در غشای دارای آنیلین و آلومینا تا حدودی کاهش یافته است. این کاهش حل‌پذیری می‌تواند به دلیل ممانعت فضایی ایجاد شده به وسیله مولکول‌های آنیلین در ماتریس غشایی باشد.

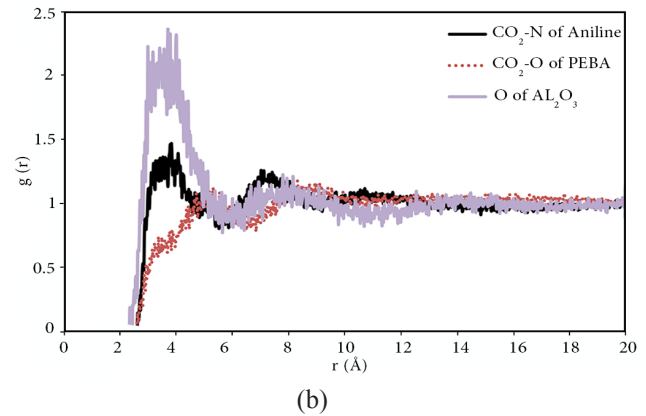
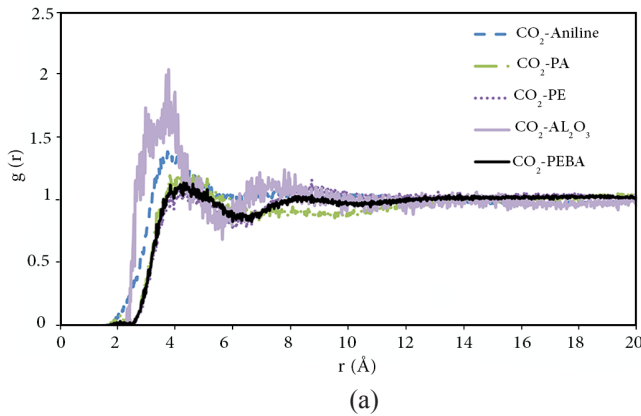
تحرک زنجیرهای پلیمری و حامل‌ها

شکل ۹ میانگین مربع جابه‌جایی (MSD) مربوط به PEBA و بخش‌های پلی‌اتری و پلی‌آمیدی آن و نیز آنیلین را نشان می‌دهد. شیب منحنی MSD می‌تواند معیاری از ضریب نفوذ و تحرک زنجیرها و مولکول‌ها باشد. از شکل واضح است، در هر دو غشای خالص و غشای دارای آلومینا و آنیلین، شیب مربوط به بخش پلی‌اتری بیشتر از بخش پلی‌آمیدی است که نشان می‌دهد، بخش پلی‌اتری تحرک



شکل ۹- MSD زنجیرهای پلیمری و آنیلین در غشاهای شبیه‌سازی شده: (a) Pe و (b) PeAnAl.

Fig. 9. MSD of polymer chains and aniline in the simulated membranes: (a) Pe and (b) PeAnAl.



شکل ۱۰- تابع توزیع شعاعی CO₂ در اطراف اجزای غشای PeAnAl.

Fig. 10. Radial distribution function of CO₂ around PeAnAl membrane components.

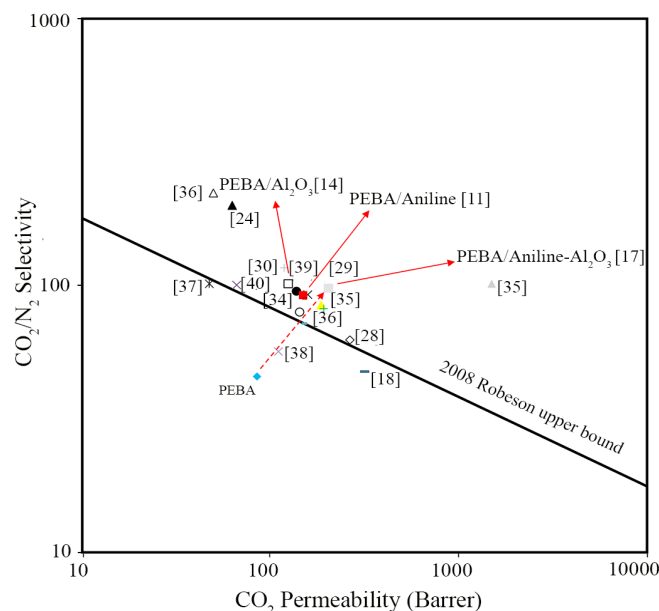
مقایسه عملکرد غشاهای این پژوهش با سایر غشاهای

در شکل ۱۱، عملکرد غشای خالص، غشای دارای آنیلین و آلومینا و غشاهای انتقال تسهیل یافته با ماتریس PEBA با غشاهای مختلف ساخته شده توسط سایر پژوهشگران مقایسه شده است [۳۰-۳۴، ۲۸-۲۴، ۱۸، ۱۷، ۱۴، ۱۱]. مطابق شکل، افزودن آنیلین و آلومینا به ماتریس PEBA عملکرد غشایی را به شدت ارتقا داده است. به دلیل وجود سازوکار انتقال تسهیل یافته دو-مسیری در غشای دارای آنیلین و آلومینا این غشا

است، شیب منحنی MSD مربوط به آنیلین بسیار بیشتر از شیب مربوط به زنجیرهای پلیمری است. این پدیده می‌تواند دلیلی برای اثبات شبه متحرک بودن مولکول‌های آنیلین در ماتریس پلیمری باشد. مولکول‌های آنیلین به دلیل ضریب نفوذ زیادی که دارند می‌توانند آزادانه در محدوده بین زنجیرهای پلیمری تحرک داشته و تبادل CO₂ انجام دهند. حرکت مولکول‌های آنیلین در بین زنجیرهای پلیمری PEBA رابطه مستقیمی با افزایش تراوایی CO₂ دارد، زیرا حرکت مولکول‌های آنیلین به عنوان عامل ارتباطی بین حامل‌های ثابت آلومینا نقش زیادی در افزایش تعداد واکنش‌های برگشت‌پذیر و تقویت سازوکار انتقال تسهیل یافته دارد. این رفتار در نتایج تجربی نیز مشاهده شد، به طوری که در حضور هم‌زمان آنیلین و آلومینا عملکرد غشایی به طور شایان توجهی افزایش داشت.

تابع توزیع شعاعی

شکل ۱۰، تابع توزیع شعاعی CO₂ با اجزای غشای دارای آنیلین و آلومینا را نشان می‌دهد. این تابع احتمال وجود لایه‌هایی از یک ذره در اطراف ذره دیگر را نشان می‌دهد. براساس شکل ۱۰ (a) می‌توان گفت، احتمال وجود CO₂ در اطراف آلومینا و آنیلین بیشتر از زنجیرهای پلیمری PEBA و بخش‌های پلی‌آمیدی و پلی‌اتری آن است. این رفتار نشان‌دهنده برهم‌کنش زیاد CO₂ با آلومینا به عنوان حامل ثابت و آنیلین به عنوان حامل متحرک است. افزون بر این از شکل ۱۰ (b) نیز مشخص است، اتم اکسیژن موجود در ساختار آلومینا و نیز اتم نیتروژن موجود در ساختار آمینی آنیلین نقش شایان توجهی در زیادبودن این برهم‌کنش دارند.



شکل ۱۱- عملکرد غشاهای این پژوهش با غشاهای ساخته شده در سایر پژوهش‌ها.

Fig. 11. The performance of the membranes in this research with the membranes made in other researches.

نتیجه گیری

در این پژوهش، آنیلین و آلومینا به عنوان دو حامل CO₂ به ماتریس پلیمری PEBA اضافه شده و غشای انتقال تسهیل یافته دو-مسیری برای جداسازی CO₂ از نیتروژن ساخته شد. بررسی ساختار فازی غشاها با استفاده از آزمون AFM نشان داد، با افزودن آنیلین و آلومینا به ماتریس PEBA جدایش فازی آن به هم خورده و اختلاط فازی اتفاق افتاده است. ساختار شیمیایی غشاها با آزمون FTIR بررسی شد که نشان داد، پیوندهای میان زنجیرهای پلیمری و آلومینا و آنیلین به طور عمده از نوع پیوند فیزیکی بوده است. از آزمون DSC به منظور تعیین خواص گرمایی و فیزیکی غشاها استفاده شد که نتایج حاکی از لاستیکی تر شدن غشا و کاهش بلورینگی آن بود. نتایج بررسی عملکرد جداسازی گاز نشان داد، تراوایی CO₂ و گزینش پذیری CO₂/N₂ در غشای دارای آنیلین و آلومینا نسبت به غشای خالص افزایش یافته و به ترتیب ۲/۴ و ۲/۱ برابر شده است. بررسی مولکولی غشاهای ساخته شده با شبیه سازی مولکولی نشان داد، آلومینا و آنیلین به دلیل تمایل زیادی که برای CO₂ دارند، با ایجاد سازوکار انتقال تسهیل یافته دو-مسیری باعث افزایش ضریب نفوذ CO₂ شده و از این راه تراوایی این گاز را بهبود داده اند. افزون بر این، شبیه سازی مولکولی نشان داد، مولکول های آنیلین می توانند در ماتریس پلیمری تحرک داشته و نقش حامل شبه متحرک را برای CO₂ داشته باشند. مقایسه عملکرد غشاهای ساخته شده در منحنی Robeson نشان داد، این غشا به راحتی توانست از مرز Robeson عبور کرده و بر محدوده مبادله غلبه کند که نشان از نقش مؤثر سازوکار انتقال تسهیل یافته دو-مسیری است.

به آسانی توانسته بر محدودیت مبادله غلبه کرده و به راحتی از منحنی Robeson عبور کند. به عبارتی، وجود هم زمان آلومینا آنیلین در ماتریس غشایی به عنوان عوامل ایجادکننده سازوکار انتقال تسهیل یافته باعث شده تا از یک طرف آلومینا با واکنش کمپلکس ساز π و از طرف دیگر آنیلین با واکنش افزایش هسته دوستی به سازوکار انتقال تسهیل یافته منجر شده است و با غلبه کردن بر محدودیت مبادله عملکرد غشایی را تا حد شایان توجهی ارتقا دهند. این در حالی است که سازوکار جداسازی حاکم در غشای خالص فقط از نوع حل پذیری نفوذ بوده که با محدودیت مبادله همراه بود. افزون بر این، با توجه به شکل می توان گفت، این غشا در مقایسه با اکثر غشاهای انتقال تسهیل یافته ساخته شده در این زمینه عملکرد مناسبی را نشان داده است. در سال های اخیر آنیلین به تنهایی به ماتریس PEBA افزوده شده که در آن تراوایی CO₂ و گزینش پذیری CO₂/N₂ به ترتیب ۱۵۱ Barrer و ۹۲/۵ بوده است. افزون بر این در سال های اخیر آلومینا نیز به تنهایی به ماتریس پلیمری اضافه شده که در آن تراوایی CO₂ و گزینش پذیری CO₂/N₂ به ترتیب به ۱۲۶ Barrer و ۱۰۲ رسیده است. با مقایسه عملکرد غشای ساخته شده که دارای هر دو نوع حامل است، با غشاهایی که دارای یک نوع حامل آنیلین یا آلومینا هستند، می توان گفت، غشای دارای دو نوع حامل با تراوایی CO₂ و گزینش پذیری CO₂/N₂ به ترتیب ۲۰۷ و ۹۷ نسبت به غشاهای دارای یک نوع حامل عملکرد بهتری داشته است. مقایسه عملکرد غشاهای نام برده می تواند دلیلی بر عملکرد تلفیقی آلومینا و آنیلین در زمینه غشایی دارای دو حامل هم زمان آلومینا و آنیلین به منظور بهبود عملکرد باشد.

علائم اختصاری

AFM	Atomic force microscopy	CFF	Consistent force field
AMBER	Assisted model building with energy refinement	FTIR	Fourier transforms infrared
CHMM	Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics	MSD	Mean square displacement
COMPASS	Condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies	PEBA	Polyether-block-amide
		PCFF	Polymer consistent force field

مراجع

- Zhang X., Xiong W., Peng L., Wu Y., and Hu X., Highly Selective Absorption Separation of H₂S and CO₂ from CH₄ by Novel Azole-Based Protic Ionic Liquids, *AIChE J.*, **66**, 2020.
- Patil T., Dharaskar S., Pandya J., Shinde S., Sasi S., Sillanpaa M., Yoo C., and Sekhara T.C., Efficient CO₂/CH₄ Separation Using [Bmim][Ac]/Pebax-1657 Supported Ionic Liquid Membranes and Its Prediction by Density Functional Theory, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, **124**, 103856, 2023.

3. Ahmadi R., Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Heydari A., Modification of Poly(ether-*b*-amide) Membrane Properties Using Glycerol for CO₂/N₂ Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 461-474, 2018.
4. Du X., Feng S., Luo J., Zhuang Y., Song W., Li X., and Wan Y., Pebax Mixed Matrix Membrane with Bimetallic CeZr-MOFs to Enhance CO₂ Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **322**, 124251, 2023.
5. Elyasi Kojabad M.E., Momeni M., Babaluo A.A., and Vaezi M.J., PEBA/PSf Multilayer Composite Membranes for CO₂ Separation: Influence of Dip Coating Parameters, *Chem. Eng. Technol.*, **43**, 1451-1460, 2020.
6. Abedini R., Omidkhan M., and Dorosti F., CO₂/CH₄ Separation by a Mixed Matrix Membrane of Polymethylpentylene/MIL-53 Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 351-337, **2014**.
7. Momeni M., Kojabad M.E., Khanmohammadi S., Farhadi Z., Ghalandarzadeh R., Babaluo A., and Zare M., Impact of Support on the Fabrication of Poly(ether-*b*-amide) Composite Membrane and Economic Evaluation for Natural Gas Sweetening, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **62**, 236-246, 2019.
8. Sadrzadeh M., Amirilargani M., Shahidi K., and Mohammadi T., Gas Permeation through a Synthesized Composite PDMS/PES Membrane, *J. Membr. Sci.*, **342**, 236-250, 2009.
9. Amooghin A.E., Mashhadikhan S., Sanaeepur H., Moghadassi A., Matsuura T., and Ramakrishna S., Substantial Break throughs on Function-Led Design of Advanced Materials Used in Mixed Matrix Membranes (MMMs): A New Horizon for Efficient CO₂ Separation, *Prog. Mater. Sci.*, **102**, 222-295, 2019.
10. Min S.B., Kang M., Han Y.-J., An I., Park B.R., Kim J.H., and Kim J.-H., Chitosan/Ag(I) Thin-Film Composite Membranes with High CO/N₂ Separation Performance by Facilitated Transport: Effect of Preparation and Operation Conditions, *Sep. Purif. Technol.*, **328**, 124931, 2024.
11. Kojabad M.E., Babaluo A., Tavakoli A., and Kahnamouei H.G.A., Novel High-Performance Facilitated Transport Membrane by Simultaneously Using Semi-Mobile and Fixed Carriers for CO₂/N₂ Separation, *Process Saf. Environ. Prot.*, **156**, 304-314, 2021.
12. Wang S., Liu Y., Zhang M., Shi D., Li Y., Peng D., He G., Wu H., Chen J., and Jiang Z., Comparison of Facilitated Transport Behavior and Separation Properties of Membranes with Imidazole Groups and Zinc Ions as CO₂ Carriers, *J. Membr. Sci.*, **505**, 44-52, 2016.
13. Li Y., Xin Q., Wu H., Guo R., Tian Z., Liu Y., Wang S., He G., Pan F., and Jiang Z., Efficient CO₂ Capture by Humidified Polymer Electrolyte Membranes with Tunable Water State, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1489-1499, 2014.
14. Kojabad M.E., Babaluo A., Tavakoli A., Sofla R.L.M., and Kahnamouei H.G., Comparison of Acidic and Basic Ionic Liquids Effects on Dispersion of Alumina Particles in Pebax Composite Membranes for CO₂/N₂ Separation: Experimental Study and Molecular Simulation, *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 106116, 2021.
15. Zhang X., Zhang T., Wang Y., Li J., Liu C., Li N., and Liao J., Mixed-Matrix Membranes Based on Zn/Ni-ZIF-8-PEBA for High Performance CO₂ Separation, *J. Membr. Sci.*, **560**, 38-46, 2018.
16. Shamsabadi A.A., Seidi F., Salehi E., Nozari M., Rahimpour A., and Soroush M., Efficient CO₂-Removal Using Novel Mixed-Matrix Membranes with Modified TiO₂ Nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 4011-4025, 2017.
17. Kojabad M.E., Babaluo A., and Tavakoli A., A Novel Semi-Mobile Carrier Facilitated Transport Membrane Containing aniline/Poly(ether-*block*-amide) for CO₂/N₂ Separation: Molecular Simulation and Experimental Study, *Sep. Purif. Technol.*, **266**, 118494, 2021.
18. Huang G., Pournaghshband A., Muchtar A., and Sakurai K., Pebax/Ionic Liquid Modified Graphene Oxide Mixed Matrix Membranes for Enhanced CO₂ Capture, *J. Membr. Sci.*, **565** 370-379, 2018.
19. Karamouz F., Maghsoudi H., and Yegani R., Synthesis of High-Performance Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *Chem. Eng. Technol.*, **41**, 1767-1775, 2018.
20. Hoon C., Tocci E., Fontananova E., Bahattab M.A., Aljlil S.A., and Drioli E., Mixed Matrix Membranes Containing Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Mesoscale Simulation and Experimental Approach for Optimizing Dispersion, *J. Membr. Sci.*, **514**, 195-209, 2016.
21. Pazirofteh M., Abdolmajidi M., Samipoogiri M., Dehghani M., and Mohammadi A.H., Separation and Transport Specification of a Novel PEBA-1074/PEG-400/TiO₂ Nanocomposite Membrane for Light Gas Separation: Molecular Simulation Study, *J. Mol. Liq.*, **291**, 111268, 2019.
22. Pazirofteh M., Dehghani M., Niazi S., Mohammadi A.H., and Asghari M., Molecular Dynamics Simulation and Monte Carlo

- Study of Transport and Structural Properties of PEBA 1657 and 2533 Membranes Modified by Functionalized POSS-PEG Material, *J. Mol. Liq.*, **241**, 646-653, 2017.
23. Takagaki A., Jung C., and Hayashi S., Solid Lewis Acidity of Boehmite Y-AlO(OH) and Its Catalytic Activity for Transformation of Sugars, *RSC Adv.*, 43785-43791, 2014.
 24. Sanaeepur H., Ahmadi R., Ebadi A., and Ghanbari D., A Novel Ternary Mixed Matrix Membrane Containing Glycerol-Modified Poly(ether-block-amide) (Pebax 1657)/Copper Nanoparticles for CO₂ Separation, *J. Membr. Sci.*, **573**, 234-246, 2019.
 25. Norouzi A.M., Elyasi M., Chapalaghi M., Hosseinkhani A., Arabloo A., and Nemati E., Polyester-Based Polyurethane Mixed-Matrix Membranes Incorporating Carbon Nanotube-Titanium Oxide Coupled Nanohybrid for Carbon Dioxide Capture Enhancement: Molecular Simulation and Experimental Study, *J. Mol. Liq.*, **360**, 119540, 2022.
 26. Amini Z. and Asghari M., Preparation and Characterization of Ultra-Thin Polyether Block Amide/Nanoclay Nanocomposite Membrane for Gas Separation, *Appl. Clay Sci.*, **166**, 230-241, 2018.
 27. Golzar K., Modarress H., and Amjad-iranagh S., Separation of Gases by Using Pristine, Composite and Nanocomposite Polymeric Membranes: A Molecular Dynamics Simulation Study, *J. Membr. Sci.*, **539**, 238-256, 2017.
 28. Dong L., Chen M., Wu X., Shi D., Dong W., Zhang H., and Zhang C., Multi-Functional Polydopamine Coating: Simultaneous Enhancement of Interfacial Adhesion and CO₂ Separation Performance of Mixed Matrix Membranes, *New J. Chem.*, **40**, 9148-9159, 2016.
 29. Zhou T., Luo L., Hu S., Wang S., Zhang R., and Wu H., Janus Composite Nanoparticle-Incorporated Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation, *J. Membr. Sci.*, **489**, 1-10, 2015.
 30. Mosadegh M., Amirkhani F., Riasat H., and Asghari M., Effect of Nafion and APTEOS Functionalization on Mixed Gas Separation of PEBA-FAU Membranes: Experimental Study and MD and GCMC Simulations, *Sep. Purif. Technol.*, **247**, 116981, 2020.
 31. Isanejad M. and Mohammadi T., Effect of Amine Modification on Morphology and Performance of Poly(ether-block-amide)/Fumed Silica Nanocomposite Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *Mater. Chem. Phys.*, **205**, 303-314, 2018.
 32. Ghadimi A., Amirilargani M., Mohammadi T., and Kasiri N., Preparation of Alloyed Poly(ether-block-amide)/Poly(ethylene glycol diacrylate) Membranes for Separation of CO₂/H₂ (Syngas Application), *J. Membr. Sci.*, **458**, 14-26, 2014.
 33. Karamouz F., Maghsoudi H., and Yegani R., Synthesis and Characterization of High Permeable PEBA Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **35**, 980-985, 2016.
 34. Meshkat S., Kaliaguine S., and Rodrigue D., Mixed Matrix Membranes Based on Amine and Non-amine MIL-53(Al) in Pebax®MH-1657 for CO₂ Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **200**, 177-190, 2018.
 35. Meshkat S., Kaliaguine S., and Rodrigue D., Enhancing CO₂ Separation Performance of Pebax®MH-1657 with Aromatic Carboxylic Acids, *Sep. Purif. Technol.*, **212**, 901-912, 2019.
 36. Shamsabadi A.A., Seidi F., Salehi E., Nozari M., Rahimpour A., and Soroush M., Efficient CO₂-Removal Using Novel Mixed-Matrix Membranes with Modified TiO₂ Nanoparticles, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4011-4025, 2017.
 37. Habibiannajad S.A., Aroujalian A., and Raisi A., Pebax-1657 Mixed Matrix Membrane Containing Surface Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes for Gas Separation, *RSC Adv.*, **6**, 79563-79577, 2016.
 38. Wu H., Li X., Li Y., Wang S., Guo R., Jiang Z., Wu C., Xin Q., and Lu X., Facilitated Transport Mixed Matrix Membranes Incorporated with Amine Functionalized MCM-41 for Enhanced Gas Separation Properties, *J. Membr. Sci.*, **465**, 78-90, 2014.
 39. Amirkhani F., Mosadegh M., Asghari M., and Javad M., The Beneficial Impacts of Functional Groups of CNT on Structure and Gas Separation Properties of PEBA Mixed Matrix Membranes, *Polym. Test.*, **82**, 106285, 2020.
 40. Zhu H., Yuan J., Zhao J., Liu G., and Jin W., Enhanced CO₂/N₂ Separation Performance by Using Dopamine/Polyethyleneimine-grafted TiO₂ Nanoparticles Filled PEBA Mixed-Matrix Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **214**, 78-86, 2018.