

جداسازی دی اکسید کربن / نیتروژن با استفاده از غشای آلیاژی ABS/PEG

آبتین عبادی عموقین^۱، حمیدرضا سنایی پور^۱، عبدالرضا مقدسی^{۱*}، علی کارگری^۲، داود قنبری^۲، زهرا شیخی مهرآبادی^۳ و مجتبی قائمی^۱

۱- دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی
 ۲- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد ماهشهر، گروه مهندسی شیمی
 ۳- دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو
 ۴- دانشگاه اراک، دانشکده علوم، گروه شیمی

A-moghadassi@araku.ac.ir

پژوهش نفت

سال بیستم

شماره ۶۴

صفحه ۱۲-۲۶، ۱۳۸۹

واژه‌های کلیدی: جداسازی، دی اکسید کربن/نیتروژن، تراوایی، غشای آلیاژی

چکیده

میزان گاز گلخانه‌ای دی اکسید کربن در اتمسفر زمین رو به افزایش می‌باشد. جداسازی این گاز از منابع اصلی تولید کننده آن نظیر نیروگاه‌ها، صنایع فولاد و سایر صنایع شیمیایی به دلیل افزایش اثرات مخرب گازهای گلخانه‌ای مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. در این راستا، با توجه به مزایای غشاهای پلیمری برای جداسازی گازها به روش آلیاژی، غشاهای آلیاژی از اکریلونیتریل-بوتادین-استایرن (ABS) و پلی اتیلن گلاکول (PEG) تهیه شده است. سپس اثر افزودن ترکیب درصدی مختلف پلی اتیلن گلاکول افزوده شده به ABS بر تراوایی و گزینش پذیری گازهای دی اکسید کربن و نیتروژن، بررسی گردید. همچنین، اثر فشار بر تراوایی دی اکسید کربن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل نشان می‌دهد که تراوایی دی اکسید کربن در غشای آلیاژی ساخته شده از ABS و ۱۰ درصد وزنی PEG ۲۰۰۰۰، دارای مطلوب‌ترین خواص جداسازی بوده و میزان تراوایی دی اکسید کربن و گزینش پذیری دی اکسید کربن/نیتروژن آن در مقایسه با غشای ABS افزایش مطلوبی یافته است.

مقدمه

انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو زمین عموماً به وسیله صنایع انجام می‌شود. در این باره، سوخت‌های فسیلی (زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی) که سهم عمده‌ای در قسمت تجاری مصرف انرژی دارند، از منابع اصلی آلودگی گازهای گلخانه‌ای می‌باشند [۱]. گازهای حاصل از دودکش‌های صنایع که در اثر مصرف سوخت‌های فسیلی تولید شده‌اند، شامل گازهای نیتروژن، اکسیژن، بخار آب، دی اکسید کربن، دی اکسید گوگرد و اکسیدهای نیتروژن دار و مقادیر کمی اسید کلریدریک هستند [۲]. شکل ۱ نشان‌دهنده ترکیب درصد این گازها بر اساس نوع سوخت فسیلی در گاز خروجی از دودکش می‌باشد [۲ و ۳]. با توجه به شکل ۱ در می‌یابیم که بیشترین سهم گاز

جداسازی غشایی یک فرآیند جدید می باشد که به علت هزینه پایین آن امروزه مورد توجه صنایع قرار گرفته است.

به هنگام استفاده از فرآیند جداسازی غشایی در احتراق سوخت های فسیلی دو دیدگاه متفاوت در نظر گرفته می شود:

۱- جداسازی هوا از خوراک ورودی به قسمت احتراق.
۲- جداسازی دی اکسیدکربن از نیتروژن در خروجی دودکش های قسمت احتراق [۵ و ۶]

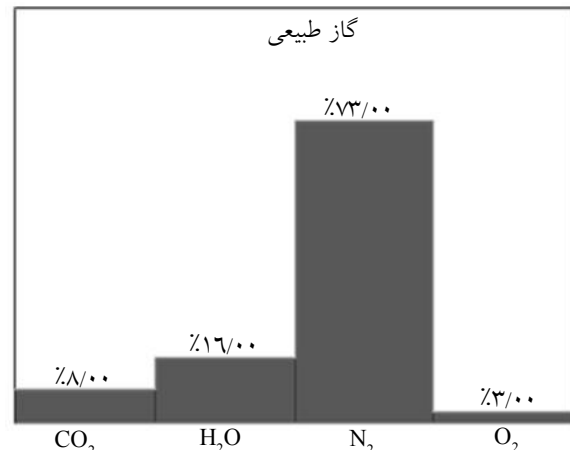
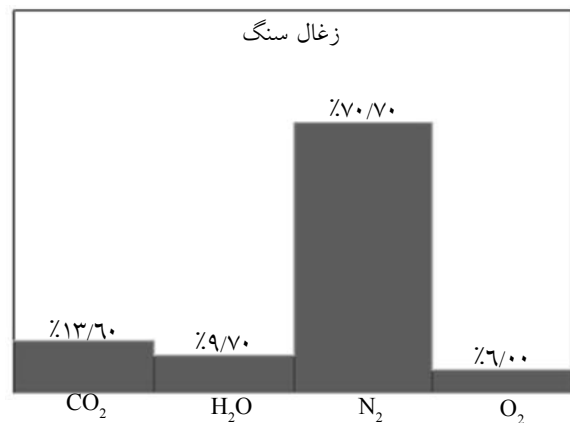
در انتخاب سیستم جداساز گاز دی اکسیدکربن از نیتروژن در منطقه بعد از احتراق، با چالش های گوناگونی روبرو هستیم: - استفاده از یک سیستم جداساز غشایی تک مرحله ای نمی تواند هدف جداسازی دی اکسیدکربن تا غلظت بالا (بیشتر از ۹۵ درصد) را برآورده کند، زیرا ترکیب درصد و فشار دی اکسیدکربن در گاز خروجی دودکش پایین است. - استفاده از سیستم های جداساز غشایی چند مرحله ای: با توجه به اینکه تراوایی و گزینش پذیری غشای مورد استفاده باید دارای یک ارتباط منطقی باشد (بدین مفهوم که گزینش پذیری بالا همراه با تراوایی مناسب، مدنظر است) این سیستم ها توصیه شده اند.

- مسئله بهینه سازی مصرف انرژی: امروزه انرژی مسئله بسیار مهمی محسوب می شود مقایسه بین فرآیندهای تک مرحله ای و چند مرحله ای جداسازی غشایی، نشانگر مصرف انرژی بالاتر در سیستم چند مرحله ای است [۶]. بنابراین بعد از ارزیابی موارد فوق، سیستم غشایی تک مرحله ای (در صورتی که گزینش پذیری همراه با تراوایی آن مطلوب باشد) پیشنهاد بهتری برای جداسازی گاز دی اکسیدکربن خواهد بود.

لازم به ذکر است دی اکسیدکربن جداسازی شده را می توان در فرآیندهای دیگر نظیر تزریق گاز به چاه های نفت، به منظور ازدیاد برداشت مورد استفاده قرار داد [۳ و ۷]. تحقیقات اخیر جهت بالا بردن بازده جداسازی در فرآیندهای غشایی، در غشاهای متفاوت پلیمری انجام گرفته است. از پلیمرهای مورد استفاده در جداسازی دی اکسیدکربن/نیتروژن می توان به ترکیبات پلی ایمیدها،

خروجی دودکش را نیتروژن و سپس دی اکسیدکربن تشکیل می دهد با توجه به اینکه گاز دی اکسیدکربن اثرات مهمی از نظر آلودگی گلخانه ای دارد، جداسازی این آلاینده از گاز خروجی دودکش ضروری به نظر می رسد. کنترل نشر گازهای گلخانه ای (در اینجا دی اکسیدکربن) به چند طریق امکان پذیر می باشد [۴]:

- استفاده از انرژی های نو (انرژی خورشیدی) و توسعه بهره وری مصرف انرژی
- استفاده از سوخت های غیر فسیلی (نظیر سوخت هسته ای)
- توسعه مدیریت خاک
- کاهش تولید دی اکسیدکربن و جداسازی آن به منظور جلوگیری از نشر بیشتر



شکل ۱- ترکیبات گاز خروجی از دودکش براساس نوع سوخت نیروگاهها

بعضی از روش های مرسوم که برای جداسازی و جمع آوری دی اکسیدکربن مورد استفاده قرار می گیرند، عبارتند از: جذب شیمیایی، جذب فیزیکی، جذب سطحی با نوسان فشاری و دمایی و تقطیر برودتی.

نتیجه رسیدند که هر قدر گروه‌های سولفون‌دار افزایش یابد، تراوایی دی‌اکسیدکربن به مقدار قابل توجهی کاهش خواهد یافت [۱۸]. یوشینو و همکارانش، جداسازی دی‌اکسیدکربن/نیتروژن را با دسته‌ای از کوپلیمرهای حاوی حلقه‌های پلی‌اتیلن اکساید به همراه پلی‌ایمیدها، پلی‌آمیدها و پلی‌یورتان‌ها بررسی کردند [۱۹]. گزینش‌پذیری بالای دی‌اکسیدکربن/نیتروژن در این غشاها نتیجه حلالیت بالای دی‌اکسیدکربن در حلقه‌های پلی‌اتیلن اکساید است.

نمونه‌ای دیگر از کاربرد کوپلیمرهای حاوی بلوک سخت‌استاین در ترکیب با بلوک میانی شیشه‌ای، کار مارچز و همکارانش می‌باشد [۲۰]. آنها نشان دادند که در غشای ساخته شده از کوپلیمر اکریلونیتریل-بوتادین-استایرن (ABS) (Lustran ۲۴۶)، تراوایی دی‌اکسیدکربن از ۲/۹۷ در ۲۰ °C به ۴/۹۵ در ۵۰ °C افزایش یافته و گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن/نیتروژن متناظر با آن از ۲۸/۸۴ به ۱۸/۷۵ کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش فشار از ۲ تا ۱۰ بار، تغییر قابل ملاحظه‌ای در تراوایی دی‌اکسیدکربن مشاهده نمی‌شود.

ژائو و همکارانش [۲۱]، از یک کوپلیمر جدید (پلی پروپیلن گلایکول-پلی اتیلن گلایکول-پلی پروپیلن گلایکول دی‌آمین (PPG/PEG/PPGDA) که در دمای اتاق با ماتریمید ۵۲۱۸ پیوند عرضی شیمیایی زده شده است) استفاده کردند؛ غشای پیوند عرضی زده شده، دارای تراوایی دی‌اکسیدکربن بسیار زیاد و گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن/گاز سبک بالایی در مقایسه با حالت فاقد پیوند بود. در دمای ۲۵ °C و فشار ۲ اتمسفر، تراوایی ماتریمید ۵۲۱۸ دارای پیوند عرضی برای دی‌اکسیدکربن ۱۱۵/۷۶ بار^۳ شد که در حالت بدون پیوند عرضی، ۵/۳۹ بود و این افزایش تراوایی در اثر وارد کردن پلی‌اتر به ساختار اسکلت ماتریمید ایجاد شد. گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن/نیتروژن هم از ۳۳/۴۷ به ۵۲/۴۹ افزایش یافت. از مقایسه گزینش‌پذیری نفوذی (۱۹/۱۸) با گزینش‌پذیری انحلالی (۱/۰۸)

پلی سولفون‌ها، پلی کربنات‌ها، پلی آریلیت‌ها، پلی پیرولون‌ها، پلی آمیدها، پلی اترایمیدها، پلی اتیلن اکساید، پلی فنیلن اکساید و ... اشاره کرد [۲].

پلی‌ایمیدها دارای پایداری دمایی و شیمیایی بالایی هستند و تراوایی بالایی نسبت به گاز دی‌اکسیدکربن دارند [۸ و ۹]. کازاما و همکارانش [۱۰ و ۱۲]، امکان استفاده از غشاهای پلی‌ایمیدی کاردو^۱ جهت جداسازی دی‌اکسیدکربن از گاز خروجی دودکش را بررسی کرده و به این نتیجه رسیدند که این نوع جداسازی دارای هزینه پایینی نسبت به واحدهای جداسازی صنعتی آمین می‌باشد (البته به‌جز کارخانه‌های صنایع فولاد).

پلی سولفون‌ها امروزه به‌طور گسترده در فرآیندهای جداسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا بسیار کم هزینه بوده و کارایی بالایی دارند [۱۴]. کالدیس و همکارانش، غشاهای پلی سولفون و پلی‌ایمید را در فشارهای بالای دی‌اکسیدکربن جهت جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن، آزمودند و نتایج خوبی در جهت افزایش تراوایی دی‌اکسیدکربن به دست آوردند. مشکل کار آنها وابستگی زمانی خواص غشای و نقصان‌پذیری آن بود [۱۵].

پلی پیرولون‌ها نیز مانند پلی‌ایمیدها دارای پایداری دمایی و شیمیایی بالایی هستند اما به مراتب از پلی‌ایمیدها متراکم‌تر می‌باشند [۲]. لیانگ و مارتین غشایی از N-متیل پیروول ساختند و برای دی‌اکسیدکربن به تراوایی GPU^۲ و گزینش‌پذیری ۱۷/۶ نسبت به نیتروژن رسیدند [۱۶]. پترسون و پینمن، غشایی کامپوزیتی از پلی‌ایمیدها ساختند که نشان می‌داد این غشای دارای تراوایی دی‌اکسیدکربن GPU^{۵۴} و گزینش‌پذیری ۲۴ نسبت به نیتروژن می‌باشد [۱۷]. امروزه استفاده از کوپلیمرها به‌علت هزینه کم آنها در مقایسه با پلیمرهای سنتزی ارتقاء شایانی یافته است. در جداسازی گاز، کنار هم قرارگرفتن هموپلیمرهایی با خصوصیات متفاوت و تشکیل یک کوپلیمر جدید بسیار سودمند است. پیروکس و همکارانش، دسته‌ای از کوپلی‌ایمیدهای سولفون‌دار را مورد بررسی قرار داده و به این

۱. در زبان لاتین کاردو (cardo) به معنی «حلقه» یا «مدار» است. از این رو، کورشاک و همکارانش، پلیمرهایی که در زنجیرهای اصلی خود حاوی بخش‌های حلقه‌ای شکل هستند را «پلیمرهای کاردو» (cardo polymers) نامیدند [۱۳].

2. Gas Permeation Unit

3. Barrer; 1 Barrer = $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \text{ s cmHg} = 7.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \text{ s Pa}$

می‌گردد. در این راستا، تراوایی دی‌اکسیدکربن از ۷۳ به ۱۵۱ بارر افزایش یافت، اما گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن/نیتروژن تغییرات قابل توجهی نداشت.

در مطالعه دیگری توسط استرن [۸]، تراوایی دی‌اکسیدکربن برای غشاهای پلی‌استایرن و پلی‌بوتادین استایرن به ترتیب ۱۲/۴ و ۱۷۱ بارر گزارش شد. همچنین گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن/نیتروژن برای غشاهای ذکر شده به ترتیب ۲۳/۸۵ و ۱۶/۶ اعلام گردید. با افزودن پلی‌بوتادین، محتوای لاستیکی پلی‌استایرن و در نتیجه تراوایی افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل حضور بیشتر زنجیرهای اصلی انعطاف‌پذیر بوتادین بوده و اثری منفی بر گزینش‌پذیری می‌گذارد.

در مقایسه با پلی‌سولفون، ABS از مقاومت شیمیایی بالایی در برابر مواد آلی، اسیدها (به استثنای اسیدهای اکسیدکننده غلیظ) و بازها برخوردار است. همچنین از مقاومت زیادی در برابر شکست تحت تنش محیطی (ESC) از خود نشان می‌دهد. علاوه بر آن، در دمای ۴۰- تا ۱۰۰ °C مقاومت ضربه‌ای و سفتی خوب، دمای تغییر شکل حرارتی مناسب و قابلیت فرآیندپذیری مطلوبی را دارا بوده همچنین از هزینه‌ای متوسط برخوردار است [۲۶]. به خاطر خواص بسیار مناسبی که این ماده در شکل دادن یک فیلم پلیمری از خود نشان می‌دهد، پیشنهاد می‌شود که ABS در ساخت غشا جداساز گاز استفاده شده و کارایی آن در این مورد ارزیابی گردد.

در اینجا، غشاهای آلیاژی جداساز گاز از کوپلیمر اکریلونیتریل-بوتادین-استایرن (ABS) و پلی‌اتیلن گلایکول (PEG) با وزن‌های ملکولی مختلف تهیه شده‌اند و خواص جداسازی دی‌اکسیدکربن/نیتروژن در آنها مورد بررسی قرار گرفته است.

روش کار

مواد

کوپلیمر اکریلونیتریل-بوتادین-استایرن (ABS)، با محتوای اکریلونیتریل حدود ۲۵ درصد، از شرکت آلد ریچ تهیه و قبل از مصرف به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ °C خشک شد. پلی‌اتیلن گلایکول (PEG) (با وزن‌های ملکولی

برای ماتریمید دارای پیوند عرضی و بدون پیوند، این نتیجه حاصل شد که اثر گزینش‌پذیری نفوذی بیشتر بوده است.

جایگزینی آلیاژسازی پلیمرها به جای سنتز پلیمرهای جدید، روشی مفید، ساده و اقتصادی در جهت کاربردهای جداسازی گاز می‌باشد [۲۲]. ارتقاء خواص مکانیکی غشای و ازدیاد تراوایی گاز از مهمترین فواید آلیاژسازی محسوب می‌شود. از محدوده وسیعی از پلیمرها بر اساس خواص تراوایی آنها به عنوان ماده اصلی شبکه پلیمری غشاها استفاده شده است. در این راستا، پلی‌اترها نقش مهمی را بازی می‌کنند که از میان آنها، پلی‌اتیلن گلایکول به دلیل حضور سرهای قطبی در زنجیرهای تشکیل‌دهنده آن و انعطاف‌پذیری زیاد این زنجیرها که یکی از مهمترین حلال‌های گازهای اسیدی به شمار می‌روند، استفاده فراوانی دارد. در این زمینه تحقیقات فراوانی انجام شده است. هو و همکارانش [۲۳]، گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن/نیتروژن را با وارد کردن PEG ۲۰۰۰ (در مقایسه با PEG ۷۵۰) به یک غشای پلی‌یونی نظیر پلی‌وینیل بنزیل تری متیل آمونیوم تترا فلورو بورات (P[VBtMA][BF₄]) و پلی ۲-(متیل اکریلوکسی) اتیل تری متیل آمونیوم تترا فلورو بورات (P[VBtMA][BF₄]) ارتقاء داده و غشاهایی مناسب با شکنندگی کمتری ساختند. آنها نشان دادند که در غشای دارای PEG ۲۰۰۰، مقدار گزینش‌پذیری نفوذی، کم (چیزی در حدود ۰/۹) و گزینش‌پذیری انحلالی، زیاد (۷۱ برای ۲۰۰۰-PEG-g-P[VBtMA][BF₄] و ۸۱ برای ۲۰۰۰-PEG-g-P[VBtMA][BF₄]) می‌باشد.

لی و همکارانش [۲۴]، غشاهای آلیاژی سلولز استات/پلی‌اتیلن گلایکول را تهیه کرده و نشان دادند که تراوایی دی‌اکسیدکربن در حضور PEG ۲۰۰۰ با ۱۰ درصد وزنی در غشا، از ۵/۹۶ به ۷/۴۹ ارتقاء می‌یابد. همچنین گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن/نیتروژن نیز از ۲۵/۸ به ۳۶/۲ افزایش پیدا کرد. کار و همکارانش [۲۵]، نشان دادند که در غشای آلیاژی PEG ۲۰۰/Pebax® افزایش ترکیب درصد PEG ۲۰۰ از صفر تا ۵۰ درصد موجب کاهش دمای شیشه‌ای (T_g) از ۵۳ °C تا ۷۶ °C- درجه می‌شود. همچنین افزایش ترکیب درصد PEG ۲۰۰ در غشای آلیاژی موجب افزایش لاستیکی شدن غشا

هنگامی که فشار ماده تراوشی نسبت به فشار خوراک ناچیز باشد، و نفوذ [فیک]، نقش مرحله محدودکننده سرعت در انتقال ماده رسوخ‌کننده را داشته باشد، در مورد فرآیند انحلال-نفوذ گاز در غشاهای پلیمری غیرمتخلخل، ضریب تراوایی طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$P=D \times S \quad (2)$$

در اینجا، $D(\text{cm}^2/\text{s})$ متوسط ضریب نفوذ موثر غلظتی و S^1 ضریب انحلال‌پذیری بر اساس نسبت حجم گاز حل شده به حجم پلیمر بر فشار جزئی گاز در قسمت بالادستی غشای باشد. ضریب انحلال‌پذیری (S) نیز به وسیله آزمایش در محفظه جذب، اندازه‌گیری شد؛ بدین منظور، مخزن دستگاه جذب را از گاز در فشار ۱ بار پر نموده و به سلول غشایی که محتوی غشای پلیمری مورد نظر با حجم معین می‌باشد، متصل می‌نماییم. میزان تغییر حجم گاز که از روی افت فشار و به کمک رابطه بویل-ماریوت ($P_0 V_0 = P_1 V_1$) در دمای ثابت قابل اندازه‌گیری است، میزان انحلال‌پذیری را مشخص می‌کند. در رابطه مذکور P_0 فشار اولیه مخزن و سلول غشایی، V_0 حجم اولیه آنها یا حجم گاز در حالت اولیه، P_1 فشار ثانویه بعد از مدت زمان لازم برای جذب اختلاف این دو حجم میزان انحلال‌پذیری را نشان می‌دهد. ضریب نفوذ (D) برای غشای مورد نظر با داشتن مقدار تراوایی از رابطه ۱ و مقدار به‌دست آمده برای انحلال‌پذیری از آزمایش در محفظه جذب، به کمک رابطه ۲ قابل محاسبه خواهد بود.

گزینش‌پذیری ($\alpha_{A,B}$) ایده‌آل مربوط به تراوایی گازهای خالص A و B به صورت رابطه زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha_{A,B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3)$$

بدون وجود برهمکنش‌های قوی بین پلیمر و غشا [۲۴] (رقابت جایگاهی [۲۰] یا اثر نرم‌کنندگی) و وابستگی تراوایی به فشار (اثر فشار جزئی در حالتی که آزمون گازهای مخلوط انجام شود)، گزینش‌پذیری گازهای مخلوط را می‌توان با گزینش‌پذیری ایده‌آل گازهای خالص A و B با $\alpha_{A,B}$ با ۱۰ درصد خطا تخمین زد.

۴۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۴۰۰۰، ۱۰۰۰۰ و ۲۰۰۰۰ خریداری شده از شرکت مرک) و دی کلرومتان (شرکت اکروس) بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

دی اکسیدکربن با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت فرافن گاز و نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد از شرکت رهام گاز تهیه شد. این گازها در اندازه‌گیری‌های تراوایی مورد استفاده واقع شدند.

نحوه اندازه‌گیری و محاسبات

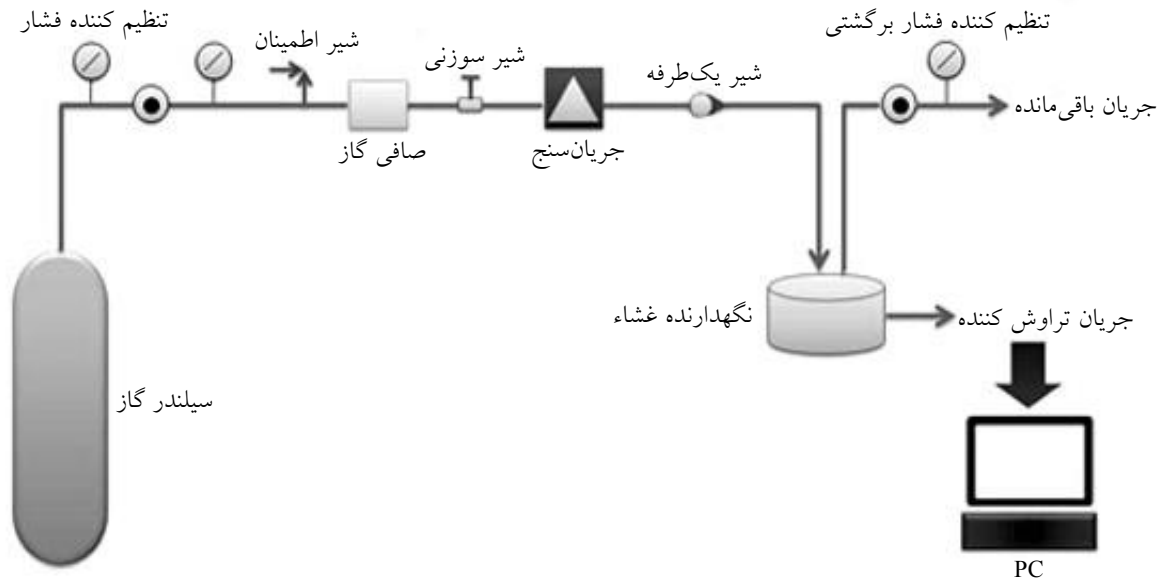
تراوایی گاز به کمک دستگاهی که به این منظور ساخته شده، اندازه‌گیری شده است (شکل ۲). سلول نگهدارنده غشایی (XX45 047 00 from Millipore Co., USA) از جنس فولاد ضدزنگ با مساحت موثر $15/90 \text{ cm}^2$ ساخته شده که این سلول برای اندازه‌گیری تراوایی گاز خالص بسیار مناسب می‌باشد [۲۷]. جهت تنظیم دقیق جریان، با یک جریان سنج از جنس فولاد ضدزنگ (Fisher Co., USA) استفاده شد. همچنین برای تنظیم فشار از یک تنظیم‌کننده فشار برگشتی (GO Co., USA) مطلوب استفاده شده است. هر دو تنظیم‌کننده، از جنس فولاد ضدزنگ (316L) می‌باشند و از یک صافی گاز (Gasklin® form Pall Co., USA) با لایه صافی تفلونی به $0.3 \mu\text{m}$ میکرونی و نگهدارنده AISI 316L holder در مسیر جریان گاز استفاده شد تا هیچ ذره جامدی وارد غشا نشود. جریان ماده تراوشی، با توجه به نرخ تراوش آن، به کمک یک جریان‌سنج اندازه‌گیری شد. دما و فشار آزمایشگاه در ۲۵ درجه سلسیوس و 620 mm جیوه ثابت بودند.

از طریق دستگاه توصیف شده، تراوش گازهای خالص (تک جزئی) اندازه‌گیری و تراوایی در حالت-پایدار با رابطه زیر محاسبه گردید:

$$P = \frac{V L}{A t \Delta P} \frac{273.15}{T_0} \frac{P_0}{76} \quad (1)$$

که در این رابطه $V(\text{cm}^3)$ حجم ماده تراوشی جمع شده در سمت پایین دست غشای در دوره زمانی $t(\text{s})$ می‌باشد، به عبارتی V/t از شیب نمودار زمان-حجم محاسبه شده است. $L(\text{cm})$ ضخامت غشا، $A(\text{cm}^2)$ سطح موثر غشا، $\Delta P(\text{cmHg})$ اختلاف فشار عبوری از غشا و $T_0(\text{K})$ و $P_0(\text{cmHg})$ به ترتیب دما و فشار محیط می‌باشند.

1. $[\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{cmHg}]$



شکل ۲- سامانه آزمون غشای پلیمری

دمای اتاق با استفاده از تابش تکرنگ اشعه آلفا Cu در طول موج 1.054 \AA ، ولتاژ شتاب دهنده 40 kV و جریان 40 mA انجام و برای شناسایی ساختار بلورین، گستره روبشی (زاویه پراش (2θ)) از 1° تا 65° با گام 0.025° درجه بر ثانیه تغییر داده شد.

آنالیز DSC

نمودارهای DSC غشای ABS و آلیاژهای آن با 10% درصد وزنی از وزن‌های مختلف ملکولی PEG به کمک دستگاه Perkin-Elmer DSC7، در دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران) - واحد ماهشهر، انجام شد. برای این منظور نمونه‌های پلیمری با وزن متوسط 4 میلی گرم با نرخ روبشی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ با شروع از دمای تعادلی 110°C - تا دمای نهایی 130°C در جو نیتروژن جمع آوری شدند.

نتایج و بحث

تحلیل نتایج XRD

نمودار XRD غشای ABS و آلیاژهای آن با 10% درصد وزنی PEG با وزن‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. در نمودار ABS، دو قله تیز در بازه زاویه‌های کم، 2° و 6° درجه، مشاهده می شود (انحنای گسترده در نزدیکی 20° درجه در شناسایی ساختار بلورین در اینجا کاربردی ندارد). قله‌های تیز نشان دهنده طبیعت

تهیه غشا

ABS (پلیمر اسکلت غشای) و PEG (پلیمر اضافه شونده)، برای تهیه غشاهای آلیاژی ABS/PEG به کار گرفته شده‌اند و از روش ریخته‌گری محلول و تبخیر حلال، استفاده شده است. محلول‌های پلیمری ABS خالص و همچنین ترکیب آن با پلیمر اضافه‌شونده با انحلال 5% درصد وزنی مقادیر از پیش تعیین شده از گونه‌های سازنده، در دی کلرومتان به عنوان حلال ساخته شدند. به منظور شکل‌گیری محلول‌های پلیمری شفاف و همگن، مخلوط‌ها به مدت 5 ساعت در دمای محیط همزده و سپس حباب‌زدایی شدند. محلول عاری از حباب بر روی صفحه شیشه‌ای تمیز ریخته‌گری شده و پس از تبخیر حلال در یک بازه زمانی 2 تا 3 روزه در دما و فشار محیط، فیلم‌های متراکم از صفحه شیشه‌ای جدا شدند. به منظور خشک شدن کامل تر، غشاهای به مدت 12 ساعت در آون (در دمایی با توجه به نقطه ذوب پلیمر در فشار 1 اتمسفر) قرار داده شدند.

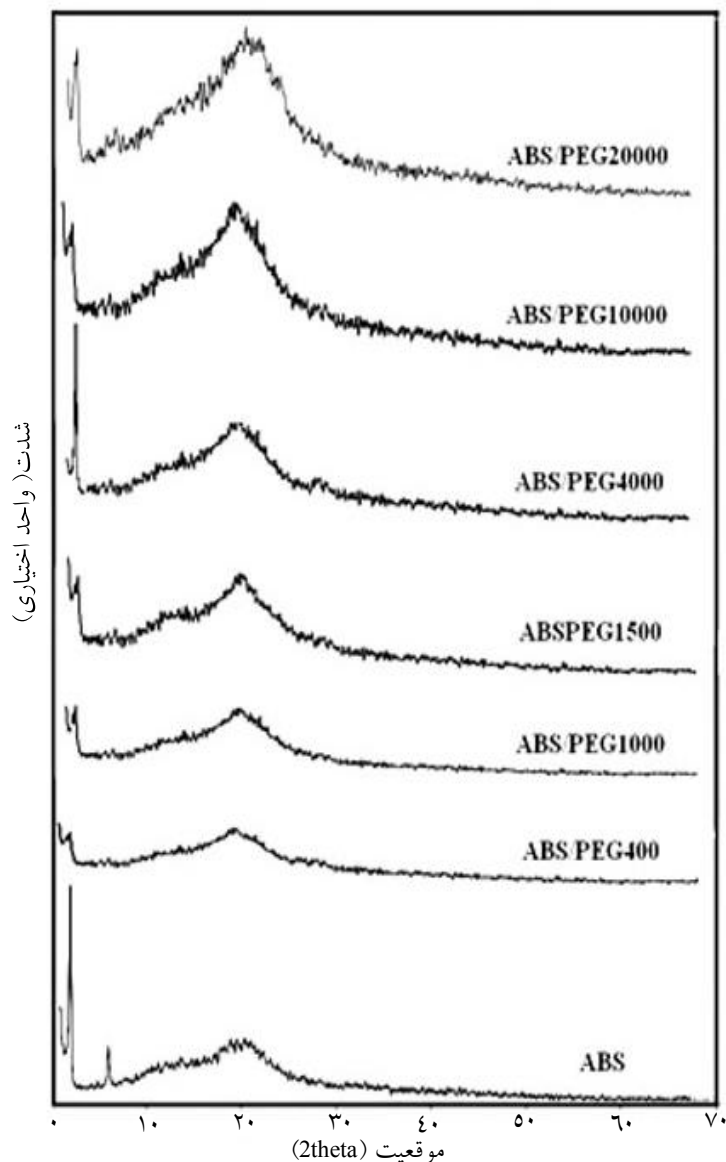
آنالیز XRD

خواص ریزساختاری ABS خالص و آلیاژهای 10% درصد وزنی آن با وزن‌های مختلف ملکولی PEG با استفاده از دستگاه (Xpert MPD wide-angle X-ray diffractometer) ساخت شرکت Philips کشور هلند، در دانشگاه تربیت مدرس، اندازه‌گیری شده است. اندازه‌گیری‌ها در

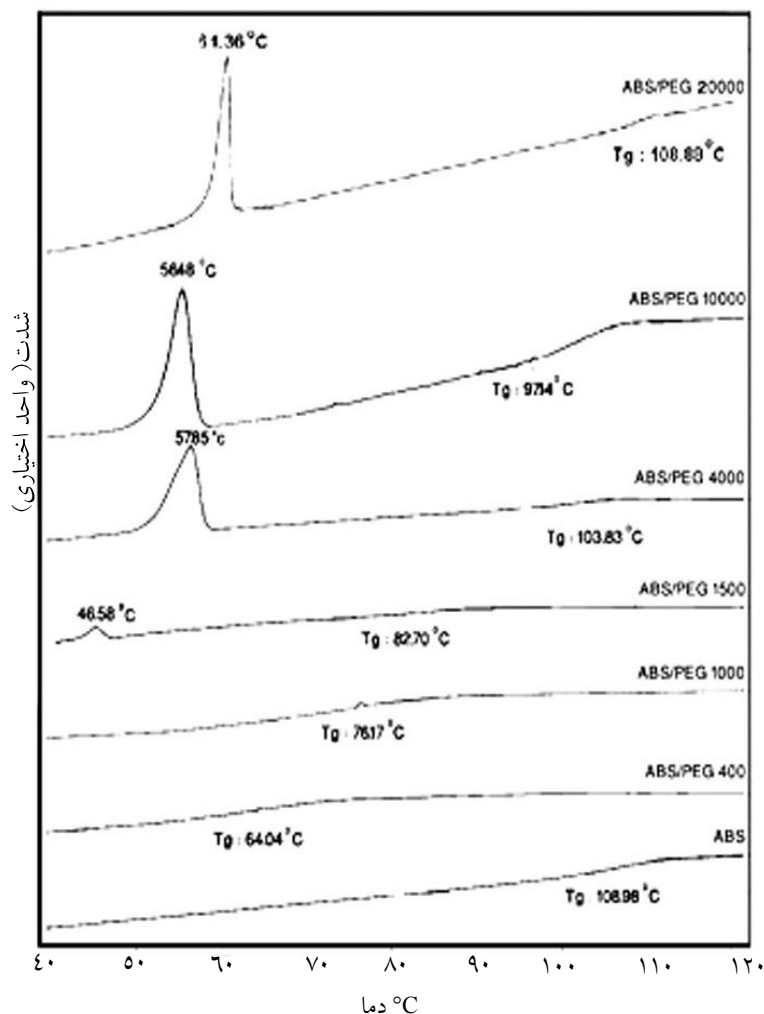
تحلیل نتایج DSC

شکل ۴ نمودار DSC مربوط به ABS و آلیاژهای ۱۰ درصد وزنی آن با وزن‌های ملکولی مختلف PEG را نشان می‌دهد. در این شکل، تغییر در دمای تبدیل شیشه‌ای (T_g) واضح است. در اینجا با توجه به اینکه هیچ تغییر قابل توجهی در انحنای نمودارها در دماهای پایین دیده نمی‌شود، فقط تغییرات بالای دمای 40°C در شکل نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، تبدیل شیشه‌ای ABS در $108/98^\circ\text{C}$ روی می‌دهد، این مشخصه به تبدیل شیشه‌ای استایرن-اکریلونیتریل (فاز شیشه‌ای پلیمر) در ABS نسبت داده می‌شود.

نیمه بلورین پلیمر می‌باشد. چنانچه مشاهده می‌شود، افزایش PEG باعث پایین آمدن شدت قله‌ها و به صورت کیفی این تغییرات نشان دهنده بیشتر شدن رفتار بی‌شکل پلیمر در غشاهای آلیاژی می‌باشد. این امر باعث افزایش تراوایی در مقایسه با ساختار نیمه بلورین ABS خالص می‌شود. با افزایش وزن ملکولی PEG، از ۴۰۰ تا ۴۰۰۰، مقادیر شدت قله‌ها در بازه زاویه‌های کم، افزایش می‌یابد و برای ۱۰۰۰۰ PEG و ۲۰۰۰۰ شدت قله‌ها کاهش می‌یابد. البته مقدار شدت قله‌ها برای ۱۰۰۰۰ PEG و ۲۰۰۰۰ از بقیه وزن‌های PEG، به استثنای ۴۰۰۰ بیشتر است. در مورد ۴۰۰۰ PEG تغییر زیاد در شدت قله، نشان دهنده طبیعت بلوری‌تر آن در مقایسه با دیگر اوزان مولکولی است.



شکل ۳- نمودارهای XRD غشای ABS و آلیاژهای آن با ۱۰ درصد وزنی PEG با وزن‌های ملکولی مختلف



شکل ۴- نمودارهای DSC غشای ABS و آلیاژهای آن با ۱۰ درصد وزنی PEG با وزن‌های ملکولی مختلف

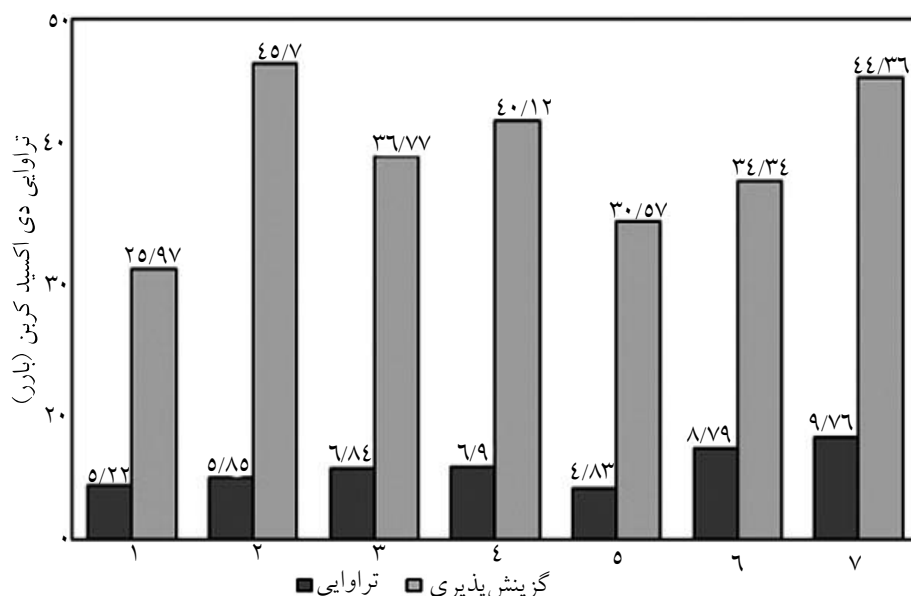
خواص انتقال گاز غشاهای آلیاژی با پایه ABS می‌باشد. به این منظور در گام نخست، غشاهای آلیاژی با محتوای ۱۰ درصد وزنی پلی اتیلن گلیکول با وزن‌های ملکولی مختلف تهیه شد و خواص انتقال در آنها مورد آزمایش قرار گرفت. در شکل ۵ ارتباط بین تراوایی و گزینش پذیری برای این غشاها به خوبی دیده می‌شود.

همان‌طور که مشاهده می‌شود به استثناء PEG ۴۰۰۰، تراوایی دی‌اکسیدکربن در غشاهای آلیاژی از PEG ۴۰۰ تا ۲۰۰۰۰ رفتار صعودی از خود نشان می‌دهد. دلیل این استثناء، نیمه بلورین بودن ساختار پلیمر PEG ۴۰۰۰ می‌باشد که با اضافه شدن به کوپلیمر ABS موجب افزایش تورم لایه‌ای آن می‌شود.

در شکل ۴ با افزایش وزن ملکولی PEG در غشاهای آلیاژی ABS/PEG، از PEG ۴۰۰ تا ۴۰۰۰، دمای شیشه‌ای آلیاژها افزایش می‌یابد و برای PEG ۱۰۰۰۰ و PEG ۲۰۰۰۰ کاهش می‌یابد، البته مقدار دمای شیشه‌ای برای PEG ۱۰۰۰۰ و PEG ۲۰۰۰۰ از بقیه وزن‌های PEG، به استثنای ۴۰۰۰ بیشتر است؛ PEG ۴۰۰۰ رفتار شیشه‌ای بیشتری نشان داده است و در مقایسه با وزن‌های دیگر PEG می‌تواند باعث کاهش بیشتری در نفوذ ملکول‌ها از غشای گردد.

تراوایی و گزینش پذیری غشاهای آلیاژی

راهبرد مورد نظر در این قسمت تغییر ترکیب درصد مواد سازنده غشای و در نتیجه آن، تغییر در مورفولوژی و



شکل ۵- تراوایی دی اکسید کربن و گزینش پذیری دی اکسید کربن/نیترژن غشاهای آلیاژی ۱۰ درصد وزنی ABS/PEG در دمای ۲۵ °C و فشار ۱ بار (۱) ABS (۲) ABS/PEG ۴۰۰ (۳) ABS/PEG ۱۰۰۰ (۴) ABS/PEG ۱۵۰۰ (۵) ABS/PEG ۱۰۰۰۰ (۶) ABS/PEG ۲۰۰۰۰ (۷) ABS/PEG ۲۰۰۰۰

می شود [۲۸]. از سوی دیگر، مولکول نیترژن در مقایسه با مولکول دی اکسید کربن، دارای ابعاد کوچکتری است (قطر مولکولی موثر نیترژن و دی اکسید کربن به ترتیب $3/04 \text{ \AA}$ و $3/50 \text{ \AA}$ می باشد [۲۹ و ۲۰]). همچنین نیترژن دارای برهمکنش زیادی با زنجیرهای قطبی پلیمر نیست. بنابراین نفوذ، عامل تعیین کننده در انتقال نیترژن است. با توجه به این تفاسیر، بالاتر بودن ضریب گزینش پذیری دی اکسید کربن/نیترژن در PEG ۴۰۰ نسبت به بقیه وزن های PEG قابل توجیه است.

همان طور که در شکل ۵ دیده می شود، غشای آلیاژی PEG ۲۰۰۰۰ (۱۰ درصد وزنی) ABS/ در مقایسه با سایر وزن های مولکولی پلی اتیلن گلاکول دارای بیشترین تراوایی گاز دی اکسید کربن می باشد. پلی اتیلن گلاکول با وزن مولکولی ۲۰۰۰۰ در اینجا بهترین کارایی فرآیندی را از خود نشان داده است. بنابراین در قسمت های بعد توجه ما معطوف به غشای آلیاژی PEG ۲۰۰۰۰ ABS/ در مقایسه با ABS خالص می شود.

ضریب نفوذ و انحلال پذیری

مقادیر عددی ضریب نفوذ و انحلال پذیری ABS خالص و آلیاژ آن با PEG ۲۰۰۰۰ (تراواترین غشای آلیاژی) در جدول ۱ ارائه شده است.

بنابراین، با ایجاد این فاز بلورین در پلی اتر، در اثر ممانعت نواحی هم خط شده در مناطق بلورها، رسوخ گاز در نواحی مذکور از ساختار غشا با مشکل مواجه می گردد. بلورها موجب یک فضای نامطلوب برای عبور ملکولی می شوند [۲۸]. وارد کردن PEG ۲۰۰۰۰ در ABS بیشترین اثر را در افزایش تراوایی آلیاژ دارد که دلیل آن می تواند افزایش انعطاف پذیری زنجیر اصلی پلی اتر با افزایش وزن ملکولی آن (به ویژه در وزن های ملکولی خیلی زیاد مانند ۲۰۰۰۰) باشد [۲۴]. اگرچه در همین راستا، بلورینگی نیز در قسمت بی شکل شبکه پلیمر افزایش می یابد؛ در این مورد، می توان اثر انعطاف پذیری در افزایش تراوایی در وزن های ملکولی بالاتر را، بر اثر کاهش تراوایی به علت افزایش بلورینگی، غالب دانست. به بیان دیگر می توان نتیجه گرفت که تراوایی، متأثر از موازنه بین دو عامل متقابل انعطاف پذیری و بلورینگی خواهد بود.

همان طور که در شکل ۵ مشخص است، گزینش پذیری دی اکسید کربن/نیترژن رفتار منظمی از خود نشان نمی دهد. بالاترین گزینش پذیری مربوط به غشای PEG ۴۰۰ است که یک مایع بی شکل در دمای محیط می باشد. همان طور که از نتایج XRD هم برمی آید وارد کردن PEG ۴۰۰ در ABS موجب کاهش بلورینگی غشای آلیاژی نسبت به غشای ABS خالص شده است (شکل ۳). کاهش بلورینگی موجب بهبود حلالیت دی اکسید کربن در آن و پویایی مولکولی

جدول ۱- ضریب نفوذ و انحلال پذیری دی اکسیدکربن و نسبت های ضرایب نفوذ و انحلال پذیری مرتبط با آنها، برای (۱) ABS و (۲) (۱۰٪) ABS/PEG ۲۰۰۰۰ در دمای ۲۵ °C و فشار ۱ بار

ضریب نفوذ (D) $\times 10^8$ [cm ² /s]	انحلال پذیری (S) $\times 10^3$ [cm ³ (STP)/cm ³ cmHg]
۰/۲۲۲	۲۳۵
۰/۲۵۰	۳۹۰

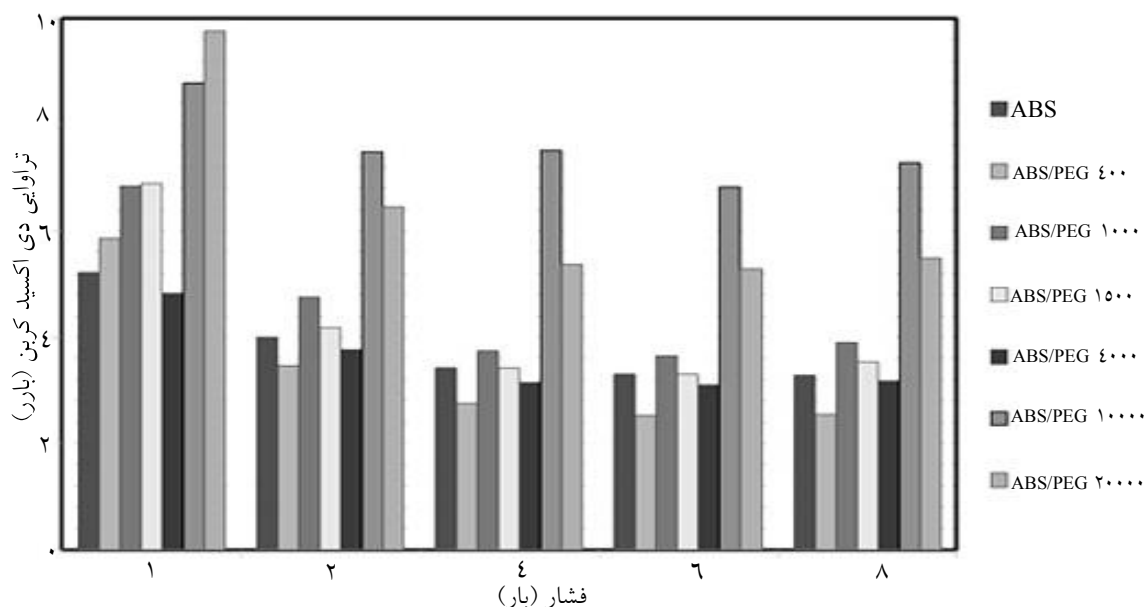
و سرهای قطبی پلیمر PEG و عامل های اکریلونیتریل ABS است. به بیان دیگر، با افزایش فشار، انتظار می رود حلالیت دی اکسیدکربن افزایش یافته و با افزایش حلالیت به دلیل تاثیر نرم کنندگی، ضریب نفوذ نیز افزایش یابد. از طرف دیگر در صورت افزایش بلورینگی آلیاژ پلیمری، ضریب نفوذ کاهش می یابد.

پلی اتیلن گلیکول با وزن های ملکولی بالا انعطاف پذیری زنجیر خوب و برهمکنش بین ملکولی موثری با دی اکسیدکربن دارد که باعث تسهیل در عبور اجزاء و بالا بودن تراوایی وزن های بالای پلی اتر نسبت به وزن های پایین تر آن شده است؛ البته با افزایش فشار، کاهش نامحسوسی در داده های تراوایی PEG ۱۰۰۰۰ و PEG ۲۰۰۰۰ رخ می دهد که در حال حاضر تعبیر خاصی برای این رفتار وجود ندارد. به منظور بررسی بیشتر اثر فشار بر کارایی تراواترین غشای (۱۰ درصد) ABS/PEG ۲۰۰۰۰، تغییرات تراوایی با فشار، برای غشاهای ABS/PEG ۲۰۰۰۰ با ترکیب درصد های متفاوت از PEG ۲۰۰۰۰ در مقایسه با ABS به صورت جداگانه در شکل ۷ آورده شده است. تقریباً رفتاری مشابه آنچه در شکل ۶ دیده شد، برای این غشاهای نیز در محتوای ۱۰ و ۲۰ درصد پلی اتر قابل مشاهده است. از نتایج مطالعات یامپولسکی و همکارانش [۳۱] برمی آید که افزایش پلی اتیلن گلیکول با وزن ملکولی خیلی بالا (۲۰۰۰۰) باعث افزایش توده ای شدن زنجیری^۱ و در نتیجه کاهش تراوایی دی اکسیدکربن می شود. برای فشارهای ۴ بار و بالاتر و با افزایش فشار برای محتوای پلی اتر ۳۰ درصد، افزایشی در تراوایی مشاهده شد؛ غلظت دی اکسیدکربن در فشارهای بالا می تواند انعطاف پذیری زنجیر پلیمری و در نتیجه نفوذپذیری گاز و تراوایی را افزایش دهد.

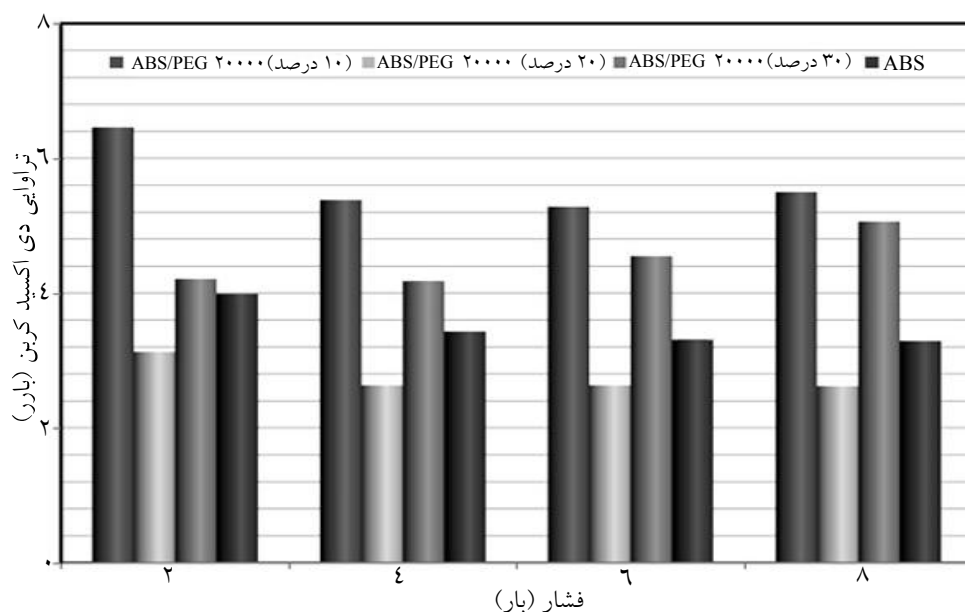
اضافه کردن پلی اتیلن گلیکول دارای وزن ملکولی بالا، باعث افزایش ضریب نفوذ و انحلال پذیری گاز دی اکسیدکربن در غشای ABS شده و از داده ها چنین برمی آید که اثر حضور پلی اتیلن گلیکول بر انحلال پذیری نسبت به نفوذپذیری بیشتر است. نسبت انحلال پذیری ABS/PEG ۲۰۰۰۰ به ABS، (۱/۶۶) بیشتر از نسبت نفوذپذیری آنها (۱/۱۳) می باشد که نشان دهنده اهمیت بیشتر انحلال پذیری در مقایسه با نفوذپذیری است. انحلال پذیری به ساختار شیمیایی ماده نفوذکننده و غشا و برهمکنش بین این دو وابسته است. وارد کردن PEG ۲۰۰۰۰ باعث افزایش در مقدار و الکتروننگاتیوی سرهای قطبی در شبکه پلیمری غشا و در نتیجه ارتقاء انحلال پذیری دی اکسیدکربن می شود. از سوی دیگر وجود گروه های جانبی قطبی در غشای آلیاژی، نفوذپذیری ملکول های قطبش پذیر دی اکسیدکربن را افزایش می دهد. البته، افزایش تراکم غشا به علت ۲۰۰۰۰ PEG با وزن ملکولی بالا و در نتیجه، کاهش مقدار حجم آزاد شبکه پلیمر می تواند باعث محبوس شدن ملکول های دی اکسیدکربن و مانعی بر سر راه نفوذ باشد [۳۰]. بنابراین نفوذپذیری از موازنه بین این دو اثر منتج می شود.

اثر فشار بر تراوایی دی اکسیدکربن

در شکل ۶ تراوایی دی اکسیدکربن برحسب فشار عبوری از غشا در بازه ۱ تا ۸ بار برای غشاهای تهیه شده نشان داده شده است (در تمام غشاهای حاوی پلی اتر، مقدار پلی اتر اضافه شده به غشا ۱۰ درصد وزنی می باشد). در تمامی موارد، در فشار ۱ بار، بالاترین مقادیر تراوایی مشاهده گردید. در فشار ۴ بار و بالاتر از آن، تغییرات قابل توجهی در مقادیر تراوایی دیده نشد. افزایش ناچیز تراوایی در فشارهای بالاتر، به دلیل افزایش برهمکنش بین ملکول های دی اکسیدکربن (که در واقع غلظت آنها افزایش یافته است)



شکل ۶- تغییرات تراوایی دی اکسید کربن برحسب فشار عبوری از غشا (محتوای پلی اتر اضافه شده به غشا، ۱۰ درصد وزنی می باشد)



شکل ۷- تغییرات تراوایی دی اکسید کربن برحسب فشار عبوری از غشای ABS/PEG 20000 در ترکیب درصدهای متفاوت PEG 20000 برای مقایسه داده های ABS خالص هم آورده شده است.

و گزینش پذیری دی اکسید کربن/نیتروژن (۴۴/۳۶) مربوط به ترکیب ۱۰ درصد از PEG 20000 در غشای آلیاژی است که علت آن به انعطاف پذیری زنجیر اصلی در 20000 PEG مربوط می شود که انتقال دی اکسید کربن را تسهیل می نماید از سوی دیگر در محتوای بیش از ۱۰ درصد PEG، با افزایش ترکیب درصد PEG 20000، بلورینگی غشای آلیاژی بیشتر می شود که این خود مانعی بر سر راه ماده رسوخ کننده از غشا بوده و باعث کاهش تراوایی دی اکسید کربن و گزینش پذیری دی اکسید کربن/نیتروژن

همچنین افزایش انحلال پذیری دی اکسید کربن که با افزایش فشار، میعان پذیری و در نتیجه انحلال آن بیشتر می شود، باعث افزایش تراوایی می گردد [۳۲ و ۳۳].

گزینش پذیری دی اکسید کربن/نیتروژن

در شکل ۸ مقایسه بین مقادیر تراوایی دی اکسید کربن با گزینش پذیری دی اکسید کربن/نیتروژن بر حسب ترکیب درصدهای مختلف PEG 20000 در فشار ۱ بار، نشان داده شده است. بالاترین مقادیر تراوایی دی اکسید کربن (۹/۷۶)

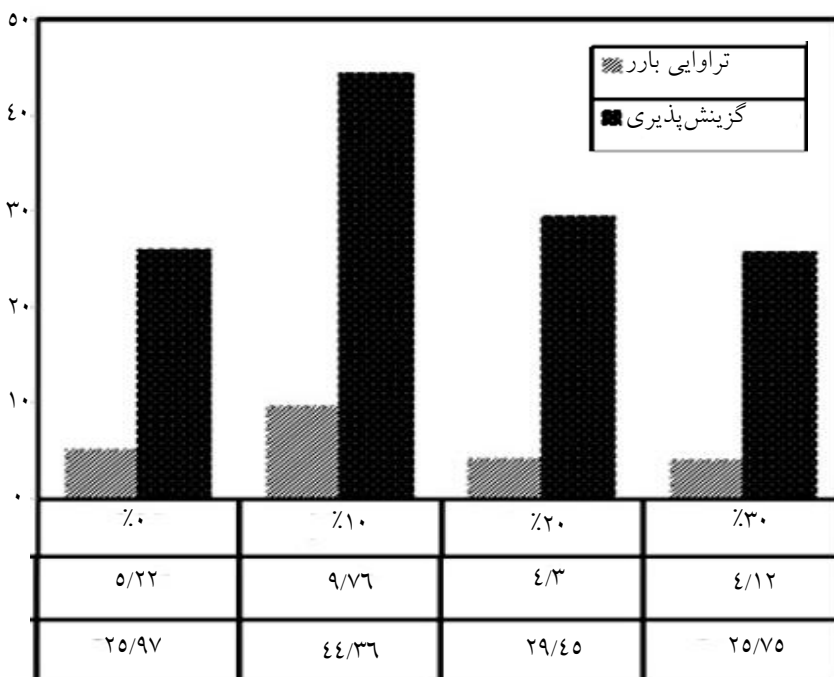
نتیجه گیری

در اینجا غشاهای آلیاژی، از آلیاژ سازی پلی اتیلن گلیکول (PEG) (با وزن های ملکولی مختلف) و ABS تهیه شده و به منظور بررسی مشخصات جداسازی دی اکسیدکربن / نیتروژن مورد آزمایش قرار گرفتند. این غشاها در فشارهای ۱ تا ۸ بار در دمای 25°C مورد آزمایش تراوش گاز واقع شدند. از نظر تراوایی، غشای PEG ۲۰۰۰۰ (۱۰ درصد وزنی) ABS/ و از نظر گزینش پذیری PEG ۴۰۰ (۱۰ درصد وزنی) ABS/ و PEG ۲۰۰۰۰ (۱۰ درصد وزنی) ABS/ دارای بالاترین مقادیر بودند. بنابراین، PEG ۲۰۰۰۰ (۱۰ درصد وزنی) ABS/ مطلوب ترین غشای در بیان خواص جداسازی (ایده آل) بود. گزینش پذیری بالای غشای آلیاژی به خاطر بالا بودن انحلال پذیری ملکول های دی اکسیدکربن (در اثر برهمکنش قوی آن با سرهای قطبی PEG ۲۰۰۰۰) می باشد.

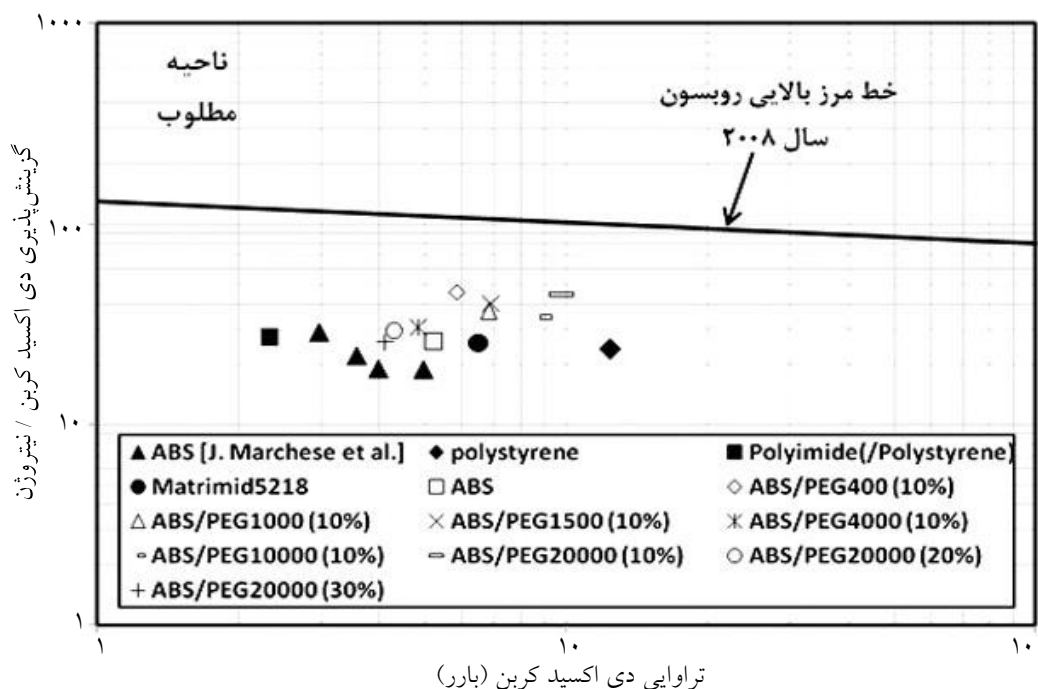
تشکر و قدردانی

این تحقیق توسط برنامه های تحقیقاتی دانشگاه اراک حمایت شده است. از همکاری پارک علم و فناوری استان مرکزی و همچنین زحمات بی دریغ سرکار خانم صالحه زندی در ویرایش کامل متن مقاله، صمیمانه سپاسگزاری می گردد.

می گردد. در شکل ۹ گزینش پذیری دی اکسیدکربن / نیتروژن بر حسب تراوایی دی اکسیدکربن برای غشاهای آلیاژی مورد مطالعه در کار حاضر و مقایسه آن با بعضی از غشاهای معروف با ساختار مشابه، آورده شده است [۲۰، ۲۶، ۳۴ و ۳۵]. پلیمرهای مورد مطالعه توسط دیگران، به وسیله یک خط توپر (خط مرز بالایی) مشخص شده اند [۳۶]. در کار حاضر، از آلیاژسازی پلی اتیلن گلیکول با ABS، غشاهایی تهیه گردید که به خط روبسون نزدیک شدند. این مطلب خصوصاً در مورد غشای PEG ۲۰۰۰۰ (۱۰ درصد وزنی) ABS / بارز است. همان طور که پیش از این گفته شد، تفاوت میان قطر ملکولی موثر دی اکسیدکربن و نیتروژن آن قدر زیاد نیست که اندازه ملکولی، عامل اثرگذار در عبور گزینشی از غشا باشد. در مقایسه با سایر گازها، دی اکسیدکربن دارای ممان های چهار قطبی و قابلیت قطبش پذیری بالایی می باشد. همچنین پلی اتیلن گلیکول گزینش پذیری خوبی برای گاز دی اکسیدکربن دارد (به علت حضور زنجیرهای اصلی انعطاف پذیر و سرهای قطبی در پلی اتر). با توجه به این مطالب، میزان گزینش پذیری دی اکسیدکربن / نیتروژن در غشای PEG ۲۰۰۰۰ (۱۰ درصد وزنی) ABS / بالاست.



شکل ۸- اثر محتوای پلی اتر بر کارایی غشاهای آلیاژی PEG/ABS



شکل ۹- مقایسه جداسازی دی اکسید کربن/نیتروژن برای غشاهای آلیاژی ABS/PEG مطالعه شده در کار حاضر (نمادهای توخالی) و برخی پلیمرهای مطالعه شده توسط دیگران (نمادهای توپر)

منابع

- [1] Zhang J., Webley P.A. & Xiao P., "Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas", Energy Conversion and Management, Vol. 49, pp. 346-356, 2008.
- [2] Powell C.E. & Qiao G.G., "polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases", J. Membr. Sci., Vol. 279, pp. 1-49, 2006.
- [3] Kohl A. & Nielsen R., Gas purification, 5th Ed., Gulf Publishing Co., Houston, Texas, 1997.
- [4] Pacala S. & Socolow R., "Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies", Science, Vol. 305, pp. 968-972, 2004.
- [5] Davidson O. & Metz B., Special report on carbon dioxide capture and storage, International Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 2005. www.ipcc.ch.
- [6] Zhao L., Riensche E., Menzer R., Blum L. & Stolten D., "A parametric study of CO₂/N₂ gas separation membrane processes for postcombustion capture", J. Membr. Sci., Vol. 325, pp. 284-294, 2008.
- [7] Koros W.J. & Fleming G.K., "Membrane based gas separations", J. Membr. Sci., Vol. 83, pp. 1-80, 1993.
- [8] Stern S.A., "Polymers for gas separations: the next decade", J. Membr. Sci., Vol. 94, pp. 1-65, 1994.
- [9] Mi Y. & Hirose T., "Molecular design of high-performance polyimide membranes for gas separations", J. Polym. Res., Vol. 3, pp. 11-19, 1996.
- [10] Kazama S., Morimoto S., Tanaka S., Mano H., Yashima T., Yamada K. & Haraya K., "Cardo polyimide membranes for CO₂ capture from flue gases", in: E.S. Rubin, D.W. Keith, C.F. Gilboy (Eds.), "Proceedings of seventh international conference on greenhouse gas control technologies", Cheltenham, UK, 2004.

- [11] Kazama S., Sakashita M., "Gas separation properties and morphology of asymmetric hollow fiber membranes made from cardo polyamide", J. Membr. Sci. Vol. 243, pp. 59-68, 2004.
- [12] Kazama S., Teramoto T. & Haraya K., "Carbon dioxide and nitrogen transport properties of bis(phenyl)fluorene-based cardo polymer membranes", J. Membr. Sci. Vol. 207, pp. 91-104, 2002.
- [13] Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Y.S., "Cardo polymers", Polymer Reviews, Vol. 11, pp. 45-142, 1974.
- [14] Baker R.W., "Future directions of membrane gas separation technology", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 41, pp. 1393-1411, 2002.
- [15] Kaldis S.P., Kapantaidakis G.C. & Sakellaropoulos G.P., "Polymer membrane conditioning and design for enhanced CO₂/N₂ separation", Coal Sci. Tech., Vol. 24, pp. 1927-1930, 1995.
- [16] Liang W., Martin C.R., "Gas transport in electronically conductive polymers", Chem. Mater. Vol. 3, pp. 390-391, 1991.
- [17] Petersen J. & Peinemann K.V., "Novel polyamide composite membranes for gas separation prepared by interfacial polycondensation", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 63, pp. 1557-1563, 1997.
- [18] Piroux F., Espuche E., Mercier R. & Pineri M., "Sulfonated copolyimides: influence of structural parameters on gas separation properties", Desalination, Vol. 145, pp. 371-374, 2002.
- [19] Yoshino M., Ito K., Kita H. & Okamoto K.I., "Effects of hard-segment polymers on CO₂/N₂ gas-separation properties of poly(ethylene oxide) segmented copolymers", J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., Vol. 38, pp. 1707-1715, 2000.
- [20] Marchese J., Garis E., Anson M., Ochoa N.A. & Pagliero C., "Gas sorption, permeation and separation of ABS copolymer membrane", J. Membr. Sci., Vol. 221, pp. 185-197, 2003.
- [21] Zhao H.Y., Cao Y.M., Ding X.L., Zhou M.Q., Liu J.H. & Yuan Q., "Poly(ethylene oxide) induced cross-linking modification of Matrimid membranes for selective separation of CO₂", J. Membr. Sci., Vol. 320, pp. 179-184, 2008.
- [22] Kuehne D.L. & Friedlander S.K., "Selective transport of sulfur dioxide through polymer membranes", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 19, pp. 609-616, 1980.
- [23] Hu X., Tang J., Blasig A., Shen Y. & Radosz M., "CO₂ permeability, diffusivity and solubility in polyethylene glycol-grafted polyionic membranes and their CO₂ selectivity relative to methane and nitrogen", J. Membr. Sci., Vol. 281, pp. 130-138, 2006.
- [24] Li J., Wang S., Nagai K., Nakagawa T. & Mau A.W-H, "Effect of polyethyleneglycol (PEG) on gas permeabilities and permselectivities in its cellulose acetate (CA) blend membranes", J. Membr. Sci., Vol. 138, pp. 143-152, 1998.
- [25] Car A., Stropnik Ch., Yave W. & Peinemann K.V., "PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation", J. Membr. Sci., Vol. 307, pp. 88-95, 2008.
- [26] Whelan T., Polymer technology dictionary, 1st ed., Chapman & Hall, UK, 1994.
- [27] Damle Sh. & Koros W.J., "Permeation equipment for high-pressure gas separation membranes", Ind. Eng.

Chem. Res., Vol. 42, pp. 6389-6395, 2003.

[28] Patel N.P. & Spontak R.J., "Gas-transport and thermal properties of a microphase-ordered poly(styrene-*b*-ethylene oxide-*b*-styrene) Triblock Copolymer and its Blends with Poly(ethylene glycol)", *Macromolecules*, Vol. 37, pp. 2829-2838, 2004.

[29] Teplyakov V. & Meares P., "Correlation aspects of the selective gas permeabilities of polymeric materials and membranes", *Gas Sep. Purif.*, Vol. 4, pp. 66-74, 1990.

[30] Ghosal A.S. & Koros W.J., "Energetic and entropic contributions to mobility selectivity in glassy polymers for gas separation membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, pp. 3647-3654, 1999.

[31] Yampolskii Y., Pinnau I. & Freeman B., *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, John Wiley & Sons Inc., England, 2006.

[32] Lin H. & Freeman B.D., "Gas permeation and diffusion in crosslinked poly(ethylene glycol diacrylate)", *Macromolecules*, Vol. 39, pp. 3568-3580, 2006.

[33] Lin H. & Freeman B.D., "Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide)", *J. Membr. Sci.*, Vol. 239, pp. 105-117, 2004.

[34] Xu Z.K., Xiao L., Wang J.L. & Springer J., "Gas separation properties of PMDA/ODA polyimide membranes filling with polymeric nanoparticles", *J. Membr. Sci.*, Vol. 202, pp. 27-34, 2002.

[35] Tin P.S., Chung T.S., Liu Y., Wang R., Liu S.L. & Pramoda K.P., "Effect of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 225, pp. 7790, 2003.

[36] Robeson L.M., "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, Vol. 320, pp. 390-400, 2008.