

## سامانه‌های پلیمری پلی‌وینیل الکل - گلو تار آلدهید آغشته شده به دی‌اتیل آمین به عنوان غشاهای جداسازی گاز $\text{CO}_2\text{-CH}_4$

مونا زمانی پدram<sup>۱</sup>، محمدرضا امیدخواه<sup>۱\*</sup>، آبتین عبادی عموقین<sup>۱</sup>، رضا یگانی<sup>۲</sup>، فرهاد مقدم<sup>۱</sup>

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

۲- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۹۹۶-۱۳۳۵

دریافت: ۹۱/۷/۱۹، پذیرش: ۹۱/۱۱/۲۵

### چکیده

توسعه روش‌ها و فناوری‌های جدید برای حذف کربن دی‌اکسید با کاربردهای متفاوت از قبیل خالص‌سازی گاز سنتزی، شیرین‌سازی گاز طبیعی و جداسازی گازهای گلخانه‌ای سهم قابل توجهی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه ساخت غشاهای پلیمری را به خود اختصاص داده است. به‌کارگیری حامل‌های واکنش‌دهنده مناسب در شبکه پلیمر، انحلال‌پذیری و شدت جذب گاز کربن دی‌اکسید را به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهد. در غشاهای انتقال تسهیل‌یافته، انتقال از غشا با توجه به واکنش برگشت‌پذیر بین حامل‌های واکنش‌دهنده و جزء گازی مدنظر، از نوع گزینشی است، در حالی که سازوکار انتقال گازهای بی‌اثر (از نظر واکنش‌پذیری با حامل) نظیر نیتروژن، هیدروژن و متان، سازوکار انحلال - نفوذ است. در این پژوهش، شبکه‌دارکردن غشاهای پلی‌وینیل الکل حاوی دی‌اتانول آمین با استفاده از عامل شبکه‌ساز گلو تار آلدهید با ترکیب درصدی مختلف (نسبت عامل شبکه‌ساز به پلیمر برابر ۰، ۱، ۳، ۵ و ۷٪) بررسی شده است. برای جلوگیری از آثار تداخلی اسید و حلال در واکنش آمین و کربن دی‌اکسید این آزمون‌ها در غیاب کاتالیزور اسیدی و حلال آلی انجام شدند. شکل‌شناسی غشاهای سنتز شده با استفاده از آزمون‌های DSC، FTIR و SEM بررسی شد. افزون بر این، اثر مقدار عامل شبکه‌ساز، ترکیب درصد و فشار خوراک بر خواص جداسازی کربن دی‌اکسید - متان در حالت گاز خالص ارزیابی شده است. غشاهای شبکه‌ای شده گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید - متان بیشتری را نسبت به نمونه شبکه‌ای نشده نشان داده‌اند. غشاهای تهیه شده DEA-PVA/GA (۷٪ wt)/PTFE برای خوراک خالص کربن دی‌اکسید - متان ۹۱/۱۳ بهترین نمونه بوده است.

### واژه‌های کلیدی

شیرین‌سازی گاز،  
غشاهای انتقال تسهیل یافته،  
جداسازی گاز،  
شبکه‌ای کردن،  
پلی‌وینیل الکل

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

omidkhah@modares.ac.ir

## مقدمه

استفاده از فناوری غشاهای پلیمری در زمینه جداسازی مخلوط گازی از قبیل شیرین‌سازی گاز طبیعی، بازیابی و خالص‌سازی هیدروژن، جداسازی گاز دودکش، جداسازی هوا و حذف ترکیبات آلی فرار رشد چشمگیری داشته است. این موضوع ناشی از قابلیت‌ها و پتانسیل زیاد این فناوری نظیر مصرف و هزینه انرژی کم، انعطاف‌پذیری فرایند در شرایط مختلف (سادگی فرایند و حجم کم واحد جداسازی) و همچنین ساختار فشرده و مدوله آن است [۹-۱]. تراوش‌پذیری گاز از غشاهای متراکم، غشاهای مایع و تماس یکنواخت از راه غشاهای ریزمتخلخل سه فرایند اساسی در نظر گرفته شده برای جداسازی کربن دی‌اکسید است [۱۳-۱۰].

گزینش‌پذیری زیاد ناشی از واکنش انتخابی غشاهای انتقال تسهیل‌یافته، آنها را به عنوان یکی از گزینه‌های مهم و راهکاری مناسب برای غلبه بر محدودیت‌های نمودار روبسون در غشاهای پلیمری متراکم معرفی کرده است [۱۵، ۱۴]. به‌کارگیری حامل‌های واکنش‌دهنده مناسب در شبکه پلیمر، انحلال‌پذیری و شدت جذب گازهای واکنشگر (یعنی کربن دی‌اکسید) را به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهد [۱۶]. در غشاهای انتقال تسهیل‌یافته، انتقال از غشا با توجه به واکنش برگشت‌پذیر بین حامل‌های واکنش‌دهنده و جزء گازی مدنظر، از نوع گزینشی است. در حالی که سازوکار انتقال گازهای بی‌اثر (از نظر واکنش‌پذیری با حامل) نظیر نیتروژن، هیدروژن و متان، سازوکار انحلال - نفوذ است [۱۴]. از این رو، غلظت حامل، دما و فشار عملیاتی از پارامترهای مؤثر بر عملکرد غشاهای مایع است.

پلی‌وینیل الکل از راه آبکافت پلی‌وینیل استات تهیه می‌شود. در مجاورت سدیم هیدروکسید آبی یا سدیم متیلات بدون آب، استر با گروه‌های استات آبکافت متانول تبادل انجام می‌دهد [۱۷]. پلی‌وینیل الکل به عنوان یکی از پلیمرهای آب‌دوست معتبر برای ساخت غشاهای پلیمری استفاده می‌شود. از مشخصات اصلی این پلیمر مقاومت ضربه‌ای و کششی زیاد، شکل‌پذیری مناسب، مقاومت شیمیایی زیاد، خواص ضد رسوب‌دهی خوب و پایداری آن در pHهای مختلف است [۲۰-۱۸]. همچنین، پلی‌وینیل الکل کاربرد گسترده‌ای در ساخت غشاها برای کاربردهایی نظیر تبخیر، تراوش گازی و انتقال تسهیل‌یافته دارد [۲۴-۲۱].

در همین زمینه، استفاده از حامل‌های شبکه‌ساز برای افزایش پایداری مکانیکی و گرمایی ارائه شده است. چند روش از قبیل عملیات گرمایی، واکنش شیمیایی، شبکه‌ای کردن فیزیکی و تابش‌دهی نیز برای شبکه‌ای کردن پلیمر استفاده می‌شود. افزون بر این، چند عامل

شبکه‌ساز شیمیایی به‌طور ویژه در غشاهای پلی‌وینیل الکل استفاده شده‌اند که می‌توان به گلوپتارآلدئید [۲۷-۲۵]، فرمالدهید [۲۸]، گلیوکسال [۲۹]، آدیپیک آلدئید [۳۰]، آکرولین [۳۱] و تترافتالدهید [۳۲، ۳۳] اشاره کرد. در روش شیمیایی، بین گروه‌های هیدروکسیل پلی‌وینیل الکل و عامل شبکه‌ساز واکنش انجام می‌شود. به تازگی گلوپتارآلدئید به دلیل عدم نیاز به عملیات گرمایی و متورم‌شدن کمتر شبکه غشا، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۳۴].

Park و Lee غشاهای PVA/GA/PEI را به ازای ترکیب درصدی مختلف PVA/GA برای جداسازی مخلوط‌های گازی سنتز کردند [۲۲]. نتایج به‌دست آمده نشان داد، رفتار افزایش حجمی (تورمی) غشاهای PVA/GA به چگالی عامل شبکه‌ساز و گروه‌های عاملی شیمیایی تشکیل شده به وسیله واکنش PVA/GA، نظیر گروه استال، پیوند اتر و گروه‌های آلدئیدی معلق واکنش نداده بستگی دارد. افزون بر این مشاهده شد، تراوایی و گزینش‌پذیری غشای شبکه‌دار شده PVA/GA برای جداسازی کربن دی‌اکسید - نیتروژن به ترتیب ۱۰۵ و ۸۰ بوده است.

Winston Ho و همکاران اثر فرمالدهید را بر عملکرد غشاهای انتقال تسهیل‌یافته گزینش‌پذیر نسبت به کربن دی‌اکسید بررسی کردند. آنها نشان دادند، پایداری گرمایی غشا در مجاورت فرمالدهید به‌طور چشمگیری بهبود می‌یابد [۳۵، ۲۴]. غشاهای سنتز شده تراوایی قابل قبولی نسبت به کربن دی‌اکسید و همچنین گزینش‌پذیری زیاد در جداسازی کربن دی‌اکسید - نیتروژن، کربن دی‌اکسید - هیدروژن و کربن دی‌اکسید - کربن مونوکسید نشان دادند. در کار حاضر، غشای PVA شامل آلکانول آمین نوع دوم با گلوپتارآلدئید (GA/PVA) از ۰/۵٪ تا ۷٪ شبکه‌ای شده، سپس روی یک پایه ریزمتخلخل آب‌دوست شده PTFE کشیده شده و در نهایت عملکرد جداسازی آن برای کربن دی‌اکسید - متان ارزیابی شده است.

پلی‌وینیل الکل (PVA) به دلیل خواص مطلوب از قبیل شکل‌دهی خوب فیلم آن، خواص چسبندگی و امولسیون‌ی مناسب، مطلوب بودن از نظر زیست‌محیطی، مقاومت کششی و انعطاف‌پذیری زیاد، آب‌دوستی و سازگاری مناسب با حامل به عنوان شبکه اصلی غشا انتخاب شده است. هدف از این کار، تهیه غشاهای سنتزی جدید و منحصر به فرد شبکه‌ای شده PVA/GA حاوی آمین نوع دوم بوده است. در ابتدا غشاهای پلی‌وینیل الکل اشباع‌شده با DEA به ازای غلظت‌های مختلف آمین ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵٪ تهیه شده‌اند. سپس، اثر پارامترهای فشار خوراک، غلظت آمین و همچنین غلظت عامل شبکه‌ساز روی خواص جداسازی گاز خالص کربن دی‌اکسید - متان بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

به وسیله جریان سنج حجمی دستی اندازه‌گیری شده است. شایان ذکر است، تمام نتایج آزمایشگاهی به‌طور متوسط سه مرتبه تکرار شده است.

### روش‌ها

#### تهیه غشا

غشاهای اشباع‌شده با آمین به روش ریخته‌گری محلول روی پایه PTFE ریزمتخلخل و آب‌دوست سنتز شدند. محلول PVA (۱۵٪) از راه مخلوط کردن آب یون‌زدوده با پلی‌وینیل الکل تهیه شد. ابتدا، PVA در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  در آب حل شده و به مدت ۱۲ h هم‌زده شد. سپس، مقدار مشخصی از گلو تار آلدهید (GA) به پلیمر اضافه و محلول شبکه‌ای شده PVA سنتز شد. پس از آن، محلول PVA-GA به‌طور پیوسته و به مدت ۴۸ h در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  هم‌زده شد. مقدار مشخصی از DEA به‌منظور تهیه محلول با ترکیب درصد مشخص از حامل به محلول اضافه شد. سپس، مخلوط آمین - پلی‌وینیل الکل به‌طور مداوم هم‌زده شده و به مدت ۱۲ h در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  در یک شیشه سربسته گرما داده شد. در ادامه، برای گاززدایی و حذف حباب‌های احتمالی محلول تهیه شده به مدت ۱۰ h در حالت ساکن نگه‌داشته شد. محلول جزئی شبکه‌ای شده پلیمری تهیه شده با استفاده از یک تیغه مخصوص (Elcometer 3580) روی پایه‌ها کشیده و در نهایت، غشا به مدت ۲۴ h در دمای محیط خشک شد.

#### طیف‌سنجی FTIR

برای مشاهده تغییرات ایجاد شده در ساختار شیمیایی PVA و همچنین شبکه‌ای شدن ساختار پلی‌وینیل الکل به وسیله GA از طیف‌سنج FTIR مدل Mattson Technology, Fremont 5000 در محدوده  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  در حالت عبور استفاده شده است. برای هر نمونه ۲۲ پویش با دقت  $4\text{ cm}^{-1}$  انجام شد.

#### گرماسنجی پویشی دیفرانسیلی (DSC)

آزمون DSC غشاهای PVA و PVA-GA با غلظت‌های مختلف از GA با استفاده از گرماسنج PerkinElmer dsc7 انجام شده است. وزن متوسط نمونه‌های در آزمون  $4\text{ mg}$ ، سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، محدوده دمایی  $250^{\circ}\text{C}-0$  و محیط حاوی گاز نیتروژن بوده است.

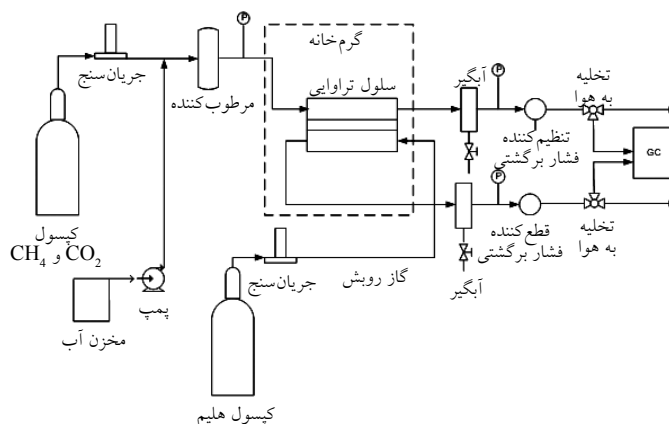
#### میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

برای مشاهده شکل‌شناسی نمونه‌های غشای تخت، ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع غوطه‌ور و شکسته شده، سپس با استفاده از فلز طلا به

پلی‌وینیل الکل، ۹۹٪ آبکافت شده از پلی‌وینیل استات با وزن مولکولی ۹۸۰۰۰-۸۹۰۰۰ از شرکت Sigma Aldrich خریداری شده و بدون خالص‌سازی اضافی استفاده شده است. دی‌اتانول آمین (DEA) با خلوص ۹۹٪ و گلو تار آلدهید (محلول ۲۵٪ در آب، GA) از شرکت Sigma Aldrich تهیه شده و به ترتیب به عنوان حامل و عامل شبکه‌ساز در ساخت غشا استفاده شدند. آب یون‌زدوده به عنوان حلال و پایه ریزمتخلخل آب‌دوست شده (Toyo Roshi Kaisha) به عنوان نگه‌دارنده در ساخت غشا به‌کار گرفته شد. پایه‌ها دارای تخلخل ۷۰٪ بوده و شعاع متوسط حفره‌ها  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  بود. سیلندرهای گازی استفاده شده (کربن دی‌اکسید، متان و هلیوم) با غلظت‌های بیشتر از ۹۹٪ نیز از شرکت الوند گاز تهیه شدند.

### دستگاه‌ها

تراوایی گاز به‌کمک دستگاه آمده در شکل ۱ اندازه‌گیری شده است. سلول غشایی تخت مدور با سطح مقطع  $4/9\text{ cm}^2$  از دو بخش فولاد ضدزنگ (AISI 316) تشکیل شده است. جریان خوراک و گاز جاروب‌کننده با استفاده از کنترل‌کننده‌های سرعت جرمی (M+W Instrument TM Model D-5111) استفاده شده است. گاز روبش، هلیوم، به بخش پایین دست سلول تراوایی وارد می‌شود. فشار جریان خوراک با تنظیم‌کننده فشار برگشتی (Control Air Inc., Model 710-BF) تنظیم شده است. محدوده فشار کاری تنظیم‌کننده فشار ۳۸ تا  $266\text{ cmHg}$  و آزمون‌ها در دمای محیط ( $298\text{ K}$ ) انجام شده است. بخار آب موجود در پسماند با استفاده از ظرف آبگیر حذف شد و سرعت حجمی جریان‌های گازهای خروجی از سلول غشایی



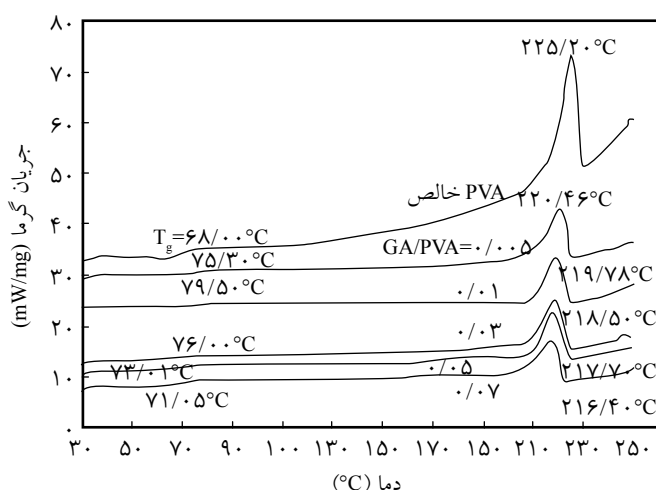
شکل ۱- سامانه آزمون تراوایی غشای پلیمری.

می‌کند. در نتیجه می‌توان گفت، GA نقش عامل اتصال‌دهنده را در بین زنجیره‌های PVA دارد.

### گرماسنجی پوششی تفاضلی

دماگشت‌های DSC غشاهای شبکه‌ای شده PVA/GA در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک گرماگیر نسبتاً بزرگ و تیز برای نمونه خالص PVA ارائه شده است. همان‌طور که نشان داده شده است، با افزایش مقدار GA پیک گرماگیر غشاهای شبکه‌ای شده پهن‌تر شده و در نهایت به سمت دماهای کم حرکت می‌کند. کاهش دمای ذوب و پهن شدن پیک کاهش پیوستگی میان مولکول‌های PVA را نشان می‌دهد [۲۲]. کاهش دمای ذوب ناشی از اصلاح شیمیایی و تغییرات شکل‌شناسی از قبیل درجه بلورینگی و ضخامت بلورهاست. این اصلاحات در نتیجه شبکه‌ای کردن و اتصال مقادیر بیشتری از آلدئید به شاخه‌های PVA است [۲۲].

افزون بر این، با شبکه‌ای کردن PVA به وسیله GA، دمای انتقال شیشه‌ای به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد (از ۸۵°C برای PVA خالص تا ۹۵°C برای (PVA/GA (۱٪ wt)). پس از آن، با افزایش مقدار GA، دمای انتقال شیشه‌ای روندی نزولی دارد (از ۹۵°C برای PVA/GA (۱٪ wt) تا ۹۰°C برای (PVA/GA (۷٪ wt)). در اصل افزایش چگالی اتصالات عرضی غشا منجر به کاهش تحرک زنجیره‌ها می‌شود. از سوی دیگر، مقدار بلورینگی غشا از دیگر عوامل اصلی است که باید مدنظر قرار گیرد. بدین معنی که افزایش GA فاصله بین زنجیره‌ها را بیشتر می‌کند که در نتیجه مقدار بلورینگی PVA در اثر شبکه‌ای شدن یا شاخه‌ای شدن آن کاهش یافته است. در غشاهای شبکه‌ای شده با گلوکارآلدئید، نتایج دمای شیشه‌ای و مقدار تورم غشا تطابق مفهومی دارند. به‌طوری که وقتی مقدار تورم غشا کمینه است، چگالی



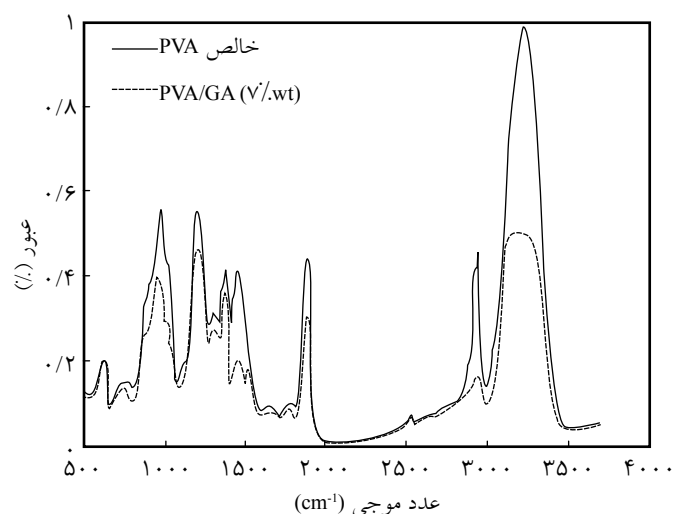
شکل ۳- گرمانگشت‌های DSC غشاهای شبکه‌ای شده PVA/GA.

منظور ایجاد وضوح مناسب سطح غشا پوشش‌دهی شدند [۳۶-۳۸]. سطح رویی و برش عرضی نمونه غشاهای تخت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل Philips XL30 بررسی شده است.

## نتایج و بحث

### طیف‌سنجی FTIR

طیف‌های FTIR غشای PVA و نمونه‌های شبکه‌ای شده با ۷٪ وزنی GA در شکل ۲ نشان داده شده است. در طیف PVA خالص، پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند OH در محدوده  $3200-3500\text{ cm}^{-1}$  (پیوندهای قوی هیدروکسیل برای الکل آزاد)، یک پیک در ناحیه  $2940\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه‌های متیلن و پیک جذب  $980\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-O از پیک‌های اصلی مشاهده شده هستند [۴۱-۳۹]. پیک مربوط به ارتعاش کشش OH ( $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ ) در نمونه غشای PVA/GA شبکه‌ای شده در مقایسه با غشای PVA خالص روندی کاهشی داشته است که ناشی از کاهش تعداد گروه‌های OH و تشکیل استال است [۴۲]. به دلیل افزایش پیوند C=O، واکنش گروه آلدئید GA با گروه OH غشای PVA به‌طور کامل انجام نمی‌شود. افزون بر این، پیک جذبی پیوند C-O (اتر) و C-O-C (حلقه استال) تشکیل شده در غشای PVA/GA شبکه‌ای شده ( $1000$  تا  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) جایگزین پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O ( $980\text{ cm}^{-1}$ ) در غشای PVA خالص شده است [۴۳، ۴۱، ۴۰]. نتایج طیف‌سنجی FTIR نشان می‌دهد، عامل شبکه‌ساز GA به عنوان شبکه‌ساز شیمیایی برای پلیمر PVA عمل



شکل ۲- طیف‌های FTIR نمونه غشاهای PVA و PVA/GA(۷٪wt)/PTFE.

شبکه‌ساز بر عملکرد جداسازی غشا به شکل نسبت جرمی عامل شبکه‌ساز به PVA بررسی شده است. این نسبت جرمی در محدوده ۱ تا ۷٪ wt متغیر بوده است. شایان ذکر است، افزودن درصد‌های بیشتر از ۷٪ wt عامل‌های شبکه‌ساز به محلول جزئی شبکه‌ای پلیمری به دلیل مشکلات به وجود آمده در مرحله کشیدن فیلم روی پایه غیرممکن بوده است. غشاهای PVA شبکه‌ای شده حاوی DEA به ازای غلظت‌های مختلف آمین ۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵٪ wt و نسبت متوسط ۴٪ wt از عامل شبکه‌ساز سنتز شده و نتایج به دست آمده در جدول ۱ آمده است. مطابق با داده‌های به دست آمده، غشای PVA/PTFE حاوی ۱۵٪ دی‌اتانول آمین عملکرد بهتری نشان داده است. همچنین، نتایج انتخاب‌پذیری برای غشای PVA/PTFE به ازای مقداری مشخص از عامل شبکه‌ساز نشان می‌دهد که بهترین عملکرد جداسازی به ازای غلظت ۱۵٪ wt از DEA رخ داده است. به طور کلی به ازای غلظت‌های زیاد از مولکول‌های حامل، مقادیر بیشتری از کربن دی‌اکسید به وسیله واکنش حامل - کربن دی‌اکسید عبور می‌کند. اگرچه افزایش غلظت آمین آثار نامطلوبی بر تراوایی غشا داشته است [۴۴]. روند تغییر شار کربن دی‌اکسید با غلظت آمین به سه عامل افزایش قدرت یونی، درجه تورم و همچنین اشباع شدن حامل‌های کربن دی‌اکسید بستگی دارد [۵۴-۱۰، ۱۶، ۴۴]. طی واکنش‌های آمین - کربن دی‌اکسید، اجزای یونی مختلف از قبیل کربامات، آمین‌های پروتون‌دار شده و یون دوقطبی‌ها تشکیل می‌شوند. افزایش قدرت یونی غشا منجر به کاهش انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید و نفوذپذیری کمپلکس‌های آمین - کربن دی‌اکسید در شبکه غشا می‌شود (اثر salting-out). از مشکلات اساسی درباره

جدول ۱- اثر غلظت آمین بر عملکرد غشای PVA شبکه‌ای شده با نسبت متوسط ۴٪ وزنی از عامل شبکه‌ساز (نتایج گاز خالص، فشار ۱۰۵۲ cmHg).

غلظت آمین (% wt)	تراوایی*		گزینش پذیری کربن دی‌اکسید - متان
	کربن دی‌اکسید	متان	
۰	۱/۶۲۰	۰/۰۳۹۲	۴۱/۳۳
۵	۳/۵۲۸	۰/۰۸۸۱	۴۰/۰۴
۱۵	۴/۵۴۳	۰/۰۹۵۱	۴۰/۷۷
۲۵	۳/۷۷۷	۰/۰۸۲۷	۴۵/۶۹
۳۵	۲/۵۸۶	۰/۰۷۸۰	۳۳/۱۵
۴۵	۲/۰۹۷	۰/۰۵۹۲	۳۵/۳۷

\* تراوایی  $(10^6 \times [cm^3(STP)/cm^2 \cdot cmHg \cdot s])$

اتصالات عرضی ماتریس غشایی بیشینه است و زنجیرهای پلیمری به یکدیگر فشرده شده‌اند. بنابراین با افزایش نظم زنجیرها، مقدار بلورینگی افزایش و دمای انتقال شیشه‌ای نیز افزایش می‌یابد. در کار مشابهی، Figueiredo و همکاران [۲۳] شبکه‌دار کردن PVA را با اتصال‌دهنده عرضی GA بررسی و سپس غشای حاصل از آن را تهیه کردند. نتایج پژوهش آنها نشان داد، بیشترین مقدار دمای انتقال شیشه‌ای در غلظت‌های کمتر GA مشاهده می‌شود. این موضوع به بیشینه شدن مقدار اتصال عرضی در این غلظت‌ها نسبت داده شد که نتایج پژوهش حاضر را تأیید می‌کند.

### میکروسکوپی الکترونی پوشی

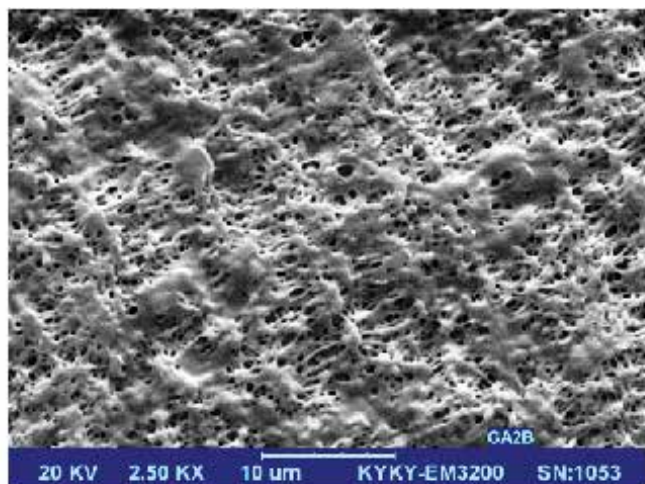
شکل ۴ تصاویر SEM از سطح بالایی، سطح زیری و سطح مقطع پایه ریزمتخلخل آب‌دوست PTFE و غشای PVA/GA (۷٪wt) را نشان می‌دهد. شکل‌های ۴ - الف تا ج سطح روبه‌روی و زیری PTFE ریزمتخلخل آب‌دوست را نشان می‌دهد. مشاهده شده است، مشخصات شکل‌شناسی پایه (اندازه حفره‌ها  $1 \mu m$ ) مطابق با ادعاهای پیشین است. شکل ۴-د شکل‌شناسی سطح غشای PVA/GA (۷٪wt) را نشان می‌دهد. این شکل یکنواختی و نبود حفره‌های میکرونی را اثبات می‌کند. حفره‌های پایه PTFE به‌طور کامل به وسیله محلول جزئی شبکه‌ای شده PVA پر شده‌اند. ساختار غیرمتخلخل از نفوذ محلول جزئی شبکه‌ای شده PVA به داخل حفره‌های پایه ناشی شده است. همان‌طور که در شکل ۴ - ه و ۴ - و نشان داده شده است، لایه‌ای نازک از PVA نیز روی سطح بالایی پایه ریزمتخلخل، تشکیل شده است.

### نتایج تراوایی

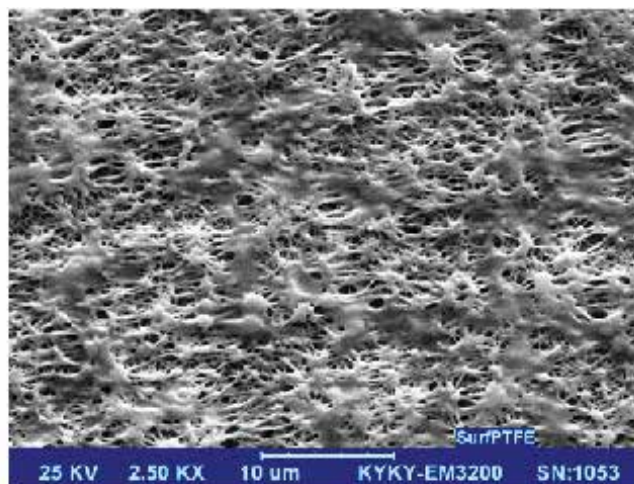
برای ارزیابی و بررسی اثر عامل شبکه‌ساز بر انتقال تسهیل‌یافته کربن دی‌اکسید از غشا و همچنین پایداری آن، مجموعه‌ای از آزمون‌های گاز خالص روی غشاهای سنتزی انجام شد. اثر غلظت عامل شبکه‌ساز و اختلاف فشار دو طرف غشا نیز بررسی شده است. غشاهای مایع به ازای غلظت‌های متفاوت از DEA (۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵٪ wt) تهیه شده‌اند. همچنین، غشاهای PVA به ازای ترکیب درصد‌های مختلف GA (از ۰/۵٪ تا ۷٪ wt) شبکه‌ای شده‌اند. شایان ذکر است، تمام غشاهای سنتز شده روی پایه ریزمتخلخل PTFE تهیه شده‌اند. فشار خوراک در محدوده ۰/۵ bar تا ۳/۵ bar تغییر داشته است.

برای جلوگیری از اثر تداخلی حلال‌ها و اسید در واکنش انتخابی گاز کربن دی‌اکسید با دی‌اتانول آمین، از عامل شبکه‌ساز عاری از کاتالیزورهای اسیدی یعنی GA استفاده شده است. اثر مقدار عامل‌های

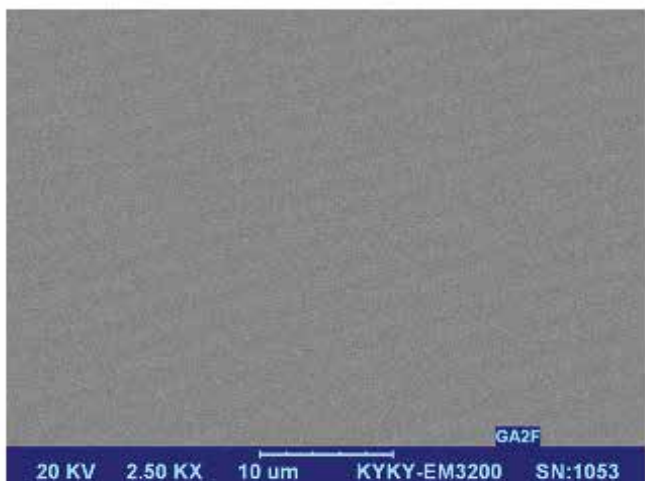




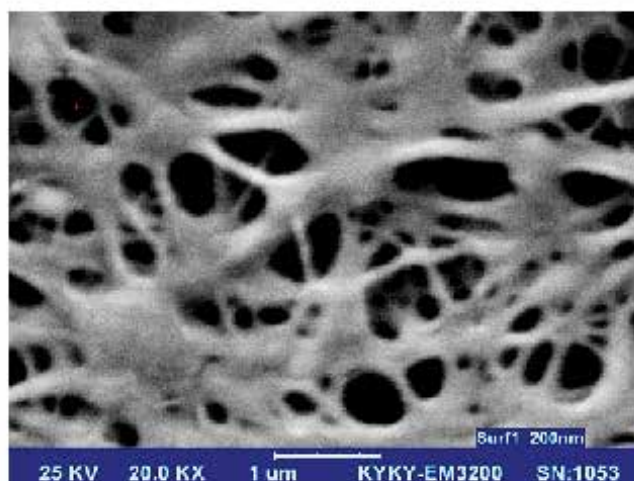
(ب)



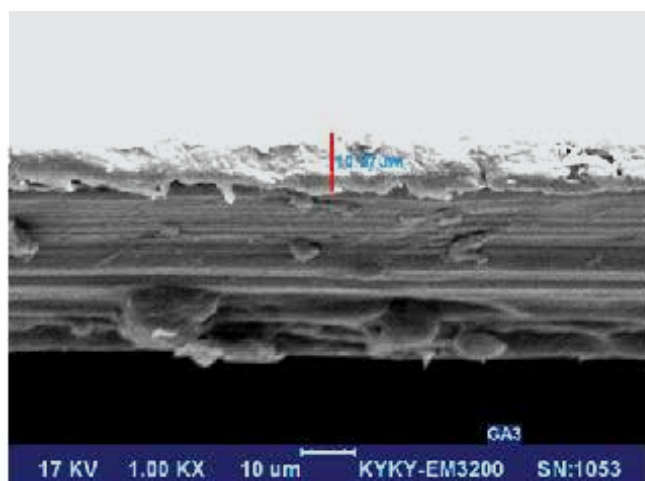
(الف)



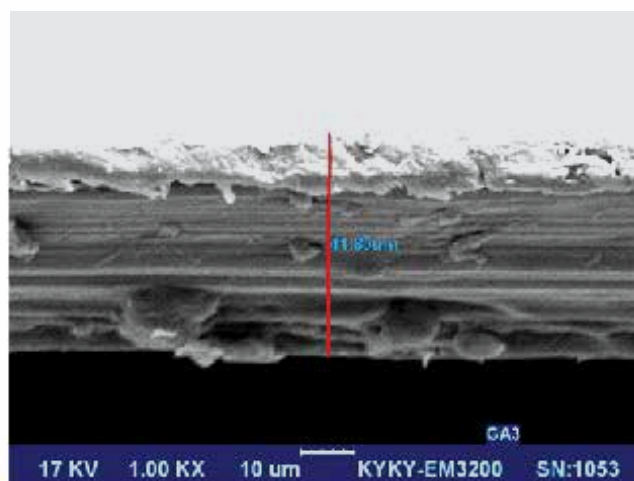
(د)



(ج)

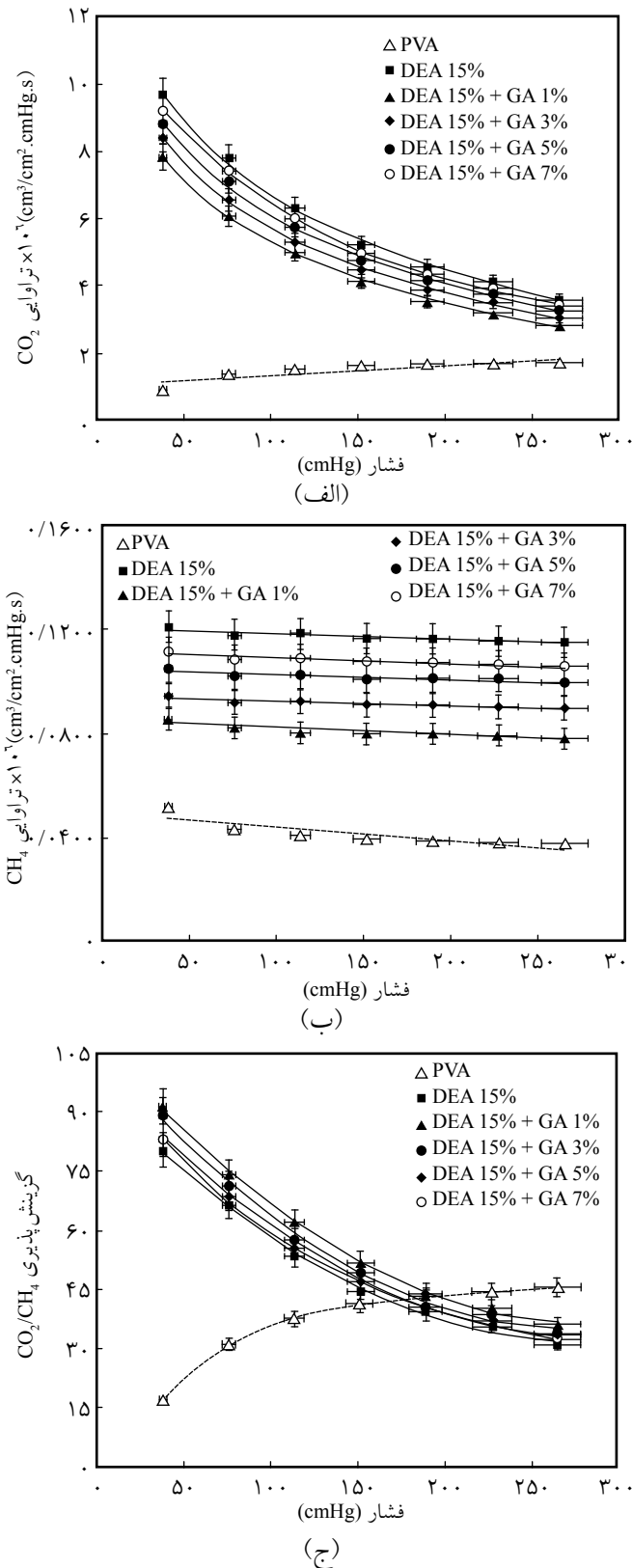


(و)



(هـ)

شکل ۴- تصاویر SEM از: (الف) سطح بالایی، (ب) سطح زیری و (ج) سطح مقطع پایه ریزمتخلخل آبدوست PTFE و غشای PVA/GA (V/wt)، (د) سطح روبه‌روی و زیری PTFE ریزمتخلخل، (هـ) و (و) شکل‌شناسی سطح غشای PVA/GA (V/wt)، یک لایه نازک از PVA روی سطح بالایی پایه ریزمتخلخل.



شکل ۵- اثر فشار عبوری از غشا بر گزینش پذیری کربن دی‌اکسید- متان غشای PVA/PTFE حاوی ۱۵٪ وزنی دی‌اتانول آمین به ازای نسبت‌های جرمی مختلف از عامل شبکه‌ساز به PVA.

وجود یون‌های گفته شده این است که زنجیرهای پلیمر PVA به وسیله این یون‌ها احاطه شده و در نتیجه آن مقدار دسترسی مولکول‌های کربن دی‌اکسید به شبکه PVA محدود می‌شود. به طوری که انتقال مولکول‌های کربن دی‌اکسید از راه سازوکار انحلال - نفوذ در شبکه PVA کاهش می‌یابد. از این رو، این غشا برای بررسی‌های بیشتر ارزیابی شده است.

شکل ۵ اثر فشار عبوری غشا را بر گزینش پذیری کربن دی‌اکسید - متان غشای PVA/PTFE حاوی ۱۵٪ وزنی دی‌اتانول آمین و به ازای نسبت‌های جرمی مختلف از عامل شبکه‌ساز به PVA نشان می‌دهد. در حالت کلی، با افزایش نسبت عامل شبکه‌ساز به PVA، تراوایی غشا به ازای واحد ضخامت غشا در مقایسه با غشای شبکه‌ای نشده روندی کاهشی داشته است. در حالی که گزینش پذیری به طور چشمگیری افزایش داشته است. در حقیقت با افزایش مقدار GA، تراوایی گاز بهبود یافته است. این روند نشان می‌دهد، غلظت‌های کم GA مقدار چگالی اتصالات عرضی را در پلیمر افزایش می‌دهد. سازوکار واکنش GA با PVA بیشترین سهم را در چگالی اتصالات عرضی دارد [۵۵]. مقدار تورم پلیمری و دمای انتقال شیشه‌ای غشاهای PVA شبکه‌ای شده در شکل ۶ نشان داده شده است. به منظور تعیین مقدار نسبت تورم، نوارهای فیلمی PVA/GA خشک (۳×۳ cm<sup>2</sup>) به مدت ۴۸ h و در دمای ۴۰°C به منظور رسیدن به جذب تعادلی در آب غوطه‌ور شده‌اند. نوار در خلأ و دمای محیط به مدت یک شب خشک شده و در نهایت وزن فیلم خشک شده اندازه‌گیری شده است. نسبت تورم غشای PVA/GA از معادله (۱) معین می‌شود:

$$SR = \left[ \frac{(W_w - W_d)}{W_d} \right] \quad (1)$$

برای غلظت‌های کمتر از ۱٪ wt، غشا افزایش حجم چشمگیری داشته است (شکل ۶). این موضوع نشان می‌دهد، تعداد کمی از مولکول‌های دی‌آلدئید قابلیت تشکیل شبکه مناسب را برای جلوگیری از انحلال پلیمر در آب ندارند. بنابراین، با افزایش غلظت عامل شبکه‌ساز، واکنش در دو طرف مولکول (C=O) GA افزایش یافته و در نتیجه آن مقاومت پلیمر در برابر انحلال در آب و حجم آزاد غشا کاهش یافته است. بیشترین چگالی اتصالات عرضی برای نسبت جرمی GA/PVA برابر ۱٪ مشاهده شده است. نتیجه تراوایی متان نیز این روند را تأیید می‌کند.

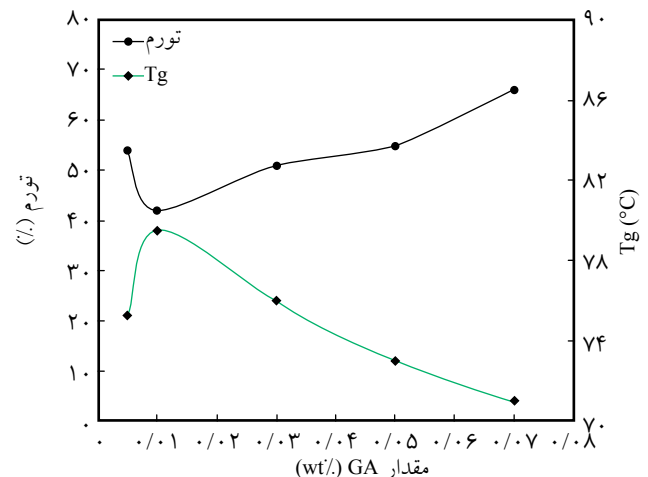
همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده شده است، غشای حاوی ۱٪ wt از عامل شبکه‌ساز بیشترین دمای انتقال شیشه‌ای را نشان می‌دهد. با

می‌شود. در واقع در غشاهای انتقال تسهیل‌یافته، نقش اصلی حامل در غشا انجام واکنش کمپلکسی برگشت‌پذیر با گاز هدف است. هرچه مولکول‌های حامل درگیر چنین واکنشی باشند، یعنی از تعداد بیشتری از حامل‌ها استفاده شود، بدین مفهوم است که از آمین‌ها به شکل بهینه‌تر استفاده شده است.

با افزایش تعداد مولکول‌های گاز واکنش‌دهنده با حامل، در موقعیتی همه حامل‌ها درگیر واکنش می‌شوند (tied up) و تعداد حامل برای واکنش با گاز واکنش‌دهنده که در اینجا  $\text{CO}_2$  است، کافی نیست و اصطلاحاً گفته می‌شود که حامل اشباع شده است. اشباع حامل و کاهش نسبی شار گاز نسبت به فشار در غشاهای انتقال تسهیل‌یافته روندی بسیار متداول است [۱۰، ۴۶، ۵۳، ۵۴، ۵۸]. تمایل شدید انتقال مولکول‌های کربن دی‌اکسید از راه سازوکار انتقال تسهیل‌یافته در فشارهای زیاد خوراک کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، تراوایی گاز متان با افزایش فشار خوراک نیز به‌طور جزئی کاهش می‌یابد. رفتار مشاهده شده به سازوکار حاکم در انتقال گاز متان مربوط است.

با توجه به اینکه انتقال متان بر اساس سازوکار انحلال - نفوذ است، افزایش فشار و در نتیجه آن افزایش تراکم زنجیره‌های پلیمر مقدار تراوایی متان را کاهش می‌دهد. مولکول‌های متان هیچ نوع برهم‌کنش شیمیایی با آمین ندارند و این پدیده نقش عامل بازدارنده را ایفا می‌کند [۳۷]. به‌طور کلی، در انتقال مولکول کربن دی‌اکسید بر اساس سازوکار تسهیل‌یافته، فشار انتقالی، نوع و غلظت آمین و چگالی اتصالات عرضی سه عامل اصلی هستند که به‌طور قابل توجهی بر گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید - متان اثرگذارند. بیشترین گزینش‌پذیری برای غشای PVA/GA (۱٪ wt)/PTFE مشاهده شده است. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، این غشا بیشترین تراکم را در شبکه و چگالی اتصالات عرضی به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای زیاد و مقدار تورم کم دارد (شکل ۶). مشاهده شد، با افزایش نسبت جرمی عامل شبکه‌ساز به پلیمر (PVA) از ۱٪ wt به ۷٪ wt، گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید - متان به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است.

Teramoto و همکاران [۵۹] غشای PVDF را با حامل‌های MEA و DEA به منظور جداسازی کربن دی‌اکسید از متان به کار گرفتند. آنها تراوایی کربن دی‌اکسید و گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید - متان را به ترتیب حدود  $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{s}$  و  $100$  گزارش کردند. Davis و همکاران [۶۰] غشای انتقال تسهیل‌یافته DEA/PEG را برای جداسازی کربن دی‌اکسید از مخلوط آن با متان استفاده کردند که نتایج تراوایی و گزینش‌پذیری به ترتیب  $1/5 \times 10^{-5}$  تا  $4/3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{s}$  و  $1/5$  تا  $43$  گزارش شده است. با توجه به کارهای انجام شده باید در نظر گرفت، که شبکه‌دار کردن



شکل ۶- مقدار تورم و دمای انتقال شیشه‌ای غشاهای PVA شبکه‌ای شده.

افزایش بیشتر مقدار GA، دمای انتقال شیشه‌ای نیز کاهش می‌یابد. با وجود این، نسبت افزایش حجم (تورم) فیلم تا غلظت ۱٪ wt از GA افزایش و پس از آن به‌طور ناچیز کاهش یافته است. بنابراین، به عنوان نتیجه کلی افزایش چگالی عامل شبکه‌ساز به ازای غلظت‌های بیش از ۱٪ wt، افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و کاهش مقدار تورم شبکه غشا را به همراه دارد. در حالت خاص، بیشترین انتقال شیشه‌ای (کمترین مقدار تورم) زمانی اتفاق می‌افتد که چگالی اتصالات عرضی پلیمر به مقدار بیشینه برسد. با توجه به تحرک کم زنجیره‌های پلیمر و ساختار فشرده شبکه، در غلظت‌های بیشتر GA، محلول‌گرانرور شده و مقدار نفوذپذیری کمپلکس‌های آمین - دی‌اکسیدکربن محدود شده است. در این حالت اثر شاخه‌ای شدن PVA بیشتر از شبکه‌ای شدن آن است. از این رو، به دلیل افزایش فاصله میان زنجیره‌های پلیمر (در اثر شاخه‌ای شدن پلیمر) مقدار تراکم شبکه پلیمر کاهش یافته و در نتیجه تورم آن روندی صعودی خواهد داشت [۵۸-۵۶].

همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، تراوایی غشا (به ازای واحد ضخامت غشا) در فشارهای کم به شدت کاهش یافته و در ادامه در فشارهای زیاد با شدت کمتری کاهش می‌یابد. از دلایل اصلی رفتار مشاهده شده اشباع شدن ظرفیت جذب حامل‌های DEA است.

با افزایش فشار انتقالی، غلظت کربن دی‌اکسید حل شده در غشا افزایش و در نتیجه سرعت تشکیل کمپلکس‌های آمین - کربن دی‌اکسید نیز افزایش یافته است. با افزایش سرعت تشکیل کمپلکس مقدار استفاده بهینه از مولکول‌های آمین نیز پیشرفت داشته به‌طوری که مقدار برهم‌کنش میان مولکول‌های حامل کاهش می‌یابد. رفتار مشاهده شده در نهایت منجر به اشباع شدن آمین‌ها در غشای PVA



۷۹/۵°C برای غشای (PVA/GA (۱٪ wt). همچنین، با افزایش غلظت GA، دمای انتقال شیشه‌ای با شیب بسیار ملایم (از ۷۹/۵°C برای (PVA/GA (۱٪ wt) تا ۷۱°C برای غشای (PVA/GA (۷٪ wt) کاهش یافته است. به عبارت دیگر، افزایش چگالی اتصالات عرضی غشا منجر به کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری می‌شود. از این رو، مقدار بلورینگی پلی‌وینیل الکل در اثر شبکه‌ای شدن یا شاخه‌ای شدن پلیمر کاهش یافته است. نتایج SEM نیز یکنواختی ساختار غشا، عدم وجود ریزحفره‌ها و پرشدن حفره‌های پایه را به وسیله محلول جزئی شبکه‌ای پلی‌وینیل الکل نشان داده است. نتایج تراوایی گازهای خالص نشان می‌دهد، با افزایش نسبت GA/PVA تراوایی (به ازای واحد ضخامت غشا) گازهای کربن دی‌اکسید و متان در مقایسه با غشای شبکه‌ای نشده روندی کاهشی داشته است. در حالی که گزینش پذیری افزایش یافته است. افزایش فشار انتقالی نیز مقدار انحلال گاز کربن دی‌اکسید در غشا و در نتیجه آن سرعت تشکیل کمپلکس‌های آمین - کربن دی‌اکسید را افزایش داده است. بنابراین، با افزایش فشار انتقالی مقدار بهره‌وری از مولکول‌های آمین بهبود یافته و برهم‌کنش‌های آمین - کربن دی‌اکسید به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. روند مشاهده شده ناشی از افزایش فشار انتقالی منجر به اشباع شدن حامل‌های آمینی می‌شود. اشباع آمین‌ها و کاهش تدریجی شار گاز با افزایش فشار در غشاهای انتقال تسهیل یافته متداول است.

بیشترین گزینش پذیری در غشای PVA/GA (۱٪ wt)/PTFE مشاهده شده است. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، این غشا متراکم‌ترین شبکه و بیشترین چگالی اتصالات عرضی را داشته است که به دلیل دمای انتقال شیشه‌ای زیاد و مقدار تورم کم شبکه غشاست. مشاهده شده است، با افزایش نسبت عامل شبکه‌ساز از ۱٪ wt به ۷٪ wt گزینش پذیری کربن دی‌اکسید - متان به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است.

## مراجع

- Xing R. and Winston Ho W.S., Synthesis and Characterization of Crosslinked Poly(vinyl alcohol)/Poly(ethylene glycol) Blend Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *J. Tai. Inst. Chem. Eng.*, **40**, 654-666, 2009.
- Moghadam F., Omidkhan M.R., Vashghani-Farahani E., Pedram M.Z., and Dorosti F., The Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Gas Transport Properties of Matrimid5218-based Mixed Matrix Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **77**, 128-136, 2011.
- Dorosti F., Omidkhan M.R., Pedram M.Z., and Moghadam F., Fabrication and Characterization of Polysulfone/Polyimide-Zeolite Mixed Matrix Membrane for Gas Separation, *Chem. Eng. J.*, **171**, 1469-1476, 2011.
- Kusworo T.D., Ismail A.F., Mustafa A., and Matsuura T., Dependence of Membrane Morphology and Performance on Prepara-

## نتیجه‌گیری

شبکه‌ای کردن غشاهای پلی‌وینیل الکل حاوی دی‌اتانول آمین به وسیله گلوکوتارآلدئید به ازای غلظت‌های مختلف از عامل شبکه‌ساز (نسبت عامل شبکه‌ساز به پلیمر برابر ۰، ۱، ۳، ۵ و ۷٪ wt) انجام شده و عملکرد آن در جداسازی گاز خالص ارزیابی شده است. عوامل اثرگذار بر بازده جداسازی از قبیل غلظت عامل شبکه‌ساز، فشار انتقالی و پایداری غشا بر انتقال تسهیل یافته کربن دی‌اکسید بررسی شده است. غشاهای پلی‌وینیل الکل اشباع شده با دی‌اتانول آمین به ازای غلظت‌های مختلف آمین (۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵٪ wt) نیز تهیه شده‌اند. در تمام نمونه‌های ساخته شده از PTFE ریزمتخلخل آب‌دوست شده به عنوان پایه استفاده شده است. فشار خوراک از ۰/۵ bar تا ۳/۵ bar متغیر بوده است.

مشخصه‌های غشاهای سنتز شده به کمک آزمون‌های FTIR، DSC و SEM تحلیل و بررسی شده است. مشاهده‌های شکل‌شناسی و ساختاری حاصل از آزمون‌های FTIR، DSC و SEM در غشاهای PVA/GA شبکه‌ای شده نشان می‌دهد، پیک ارتعاش کششی OH در غشای PVA/GA در مقایسه با غشای PVA خالص کاهش یافته است. این موضوع، به دلیل کاهش تعداد گروه‌های OH و استال است. استفاده از عامل شبکه‌ساز GA دمای انتقال شیشه‌ای را به مقدار قابل توجهی افزایش داده است (از ۶۸°C برای غشای PVA خالص تا

- tion Conditions: The Shear Rate Effect in Membrane Casting, *Sep. Purif. Technol.*, **61**, 249-257, 2008.
5. Kalipcilar D.S.H. and Yilmaz L., Development of Polycarbonate based Zeolite 4A Filled Mixed Matrix Gas Separation Membranes, *J. Membr. Sci.*, **303**, 194-203, 2007.
  6. Baker R.W., Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1393-1411, 2002.
  7. Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Chichester, England, 2004.
  8. Li N.N., Fane A.G., Winston Ho W.S., and Matsuura T., *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 2008.
  9. Douglas A. and Costas T., Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A Review, *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 321-348, 2005.
  10. Luis P., Van Gerven T., and Van der Bruggen B., Recent Developments in Membrane-Based Technologies for CO<sub>2</sub> Capture, *Prog. Energ. Comb. Sci.*, **38**, 419-448, 2012.
  11. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A., and Kargari A., Preparation and Characterization of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly(vinyl acetate) Membrane for CO<sub>2</sub> Removal, *Sep. Purif. Technol.*, **80**, 499-508, 2011.
  12. Ebadi Amooghin A., Sanaeepur H., Kargari A., and Moghadassi A., Direct Determination of Concentration-Dependent Diffusion Coefficient in Polymeric Membranes Based on the Frisch Method, *Sep. Purif. Technol.*, **82**, 102-113, 2011.
  13. Moradi Shehni P., Ebadi Amooghin A., Ghadimi A., Sadrzadeh M., and Mohammadi T., Modeling of Unsteady-State Permeation of Gas Mixture through a Self-synthesized PDMS Membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **76**, 385-399, 2011.
  14. Li F., Li Y., Chung T.S., and Kawi S., Facilitated Transport By Hybrid POSS®-Matrimid®-Zn<sup>2+</sup> Nanocomposite Membranes for the Separation of Natural Gas, *J. Membr. Sci.*, **356**, 14-21, 2010.
  15. Kim M.J., Park Y.I., Youm K.H., and Lee K.H., Facilitated Transport of CO<sub>2</sub> through Ethylenediamine-fixed Cation-exchange Polysaccharide Membranes, *J. Membr. Sci.*, **245**, 79-86, 2004.
  16. Francisco G.J., Chakma A., and Feng X., Membranes Comprising of Alkanolamines Incorporated into Poly(vinyl alcohol) Matrix for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation, *J. Membr. Sci.*, **303**, 54-63, 2007.
  17. Hassan C.M. and Peppas N.A., Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Method, *Adv. Polym. Sci.*, **153**, 37-65, 2000.
  18. Ahmad A.L., Yusuf N.M., and Ooi B.S., Preparation and Modification of Poly(vinyl alcohol) Membrane: Effect of Crosslinking Time towards Its Morphology, *Desalination*, **287**, 35-40, 2012.
  19. Kim S.G. and Lee K.H., Poly(vinyl alcohol) Membranes Having an Integrally Skinned Asymmetric Structure, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **512**, 32-39, 2009.
  20. Zhang Y., Li H., Li H., Li R., and Xiao C., Preparation and Characterization of Modified Poly(vinyl alcohol) Ultrafiltration Membranes, *Desalination*, **192**, 214-223, 2006.
  21. Xiao S., Huang R.Y.M., and Feng X., Membranes Comprising of Alkanolamines Incorporated into Poly(vinyl alcohol) Matrix for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation, *J. Membr. Sci.*, **286**, 245-254, 2006.
  22. Park Y.I. and Lee K.H.J., Preparation of Water-Swollen Hydrogel Membranes for Gas Separation, *Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1785-1791, 2001.
  23. Figueiredo K.C.S., Alves T.L.M., and Borges C.P., Poly(vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde under Mild Conditions, *Appl. Polym. Sci.*, **111**, 3074-3080, 2009.
  24. Zou J. and Winston Ho W.S., CO<sub>2</sub>-Selective Polymeric Membranes Containing Amines in Crosslinked Poly(vinyl alcohol), *J. Membr. Sci.*, **286**, 310-321, 2006.
  25. Krumova M., López D., Benavente R., Mijangos C., and Pereña J.M., Effect of Crosslinking on the Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol), *Polymer*, **41**, 9265-9272, 2000.
  26. Mukherjee G., Modification of Poly(vinyl alcohol) for Improvement of Mechanical Strength and Moisture Resistance, *J. Mater. Sci.*, **40**, 3017-3019, 2005.
  27. Li G., Zhang W., Yang J., and Wang X., Time-dependence of Pervaporation Performance for the Separation of Ethanol/Water Mixtures through Poly(vinyl alcohol) Membrane, *J. Col. Inter. Sci.*, **306**, 337-344, 2007.
  28. Han B., Li J., Chen C., Xu C., and Wickramasinghe S.R., Effects of Degree of Formaldehyde Acetal Treatment and Maleic Acid Crosslinking on Solubility and Diffusivity of Water in PVA Membranes, *Chem. Eng. Res. Des.*, **81**, 1385-1392, 2003.
  29. Lang K., Sourirajan S., Matsuura T., and Chowdhury G., A Study on the Preparation of Poly(vinyl alcohol) Thin-Film Composite Membranes and Reverse Osmosis Testing, *Desalination*, **104**, 185-196, 1996.

30. Peter S. and Stefan R., *Chemically Resistant Asymmetric Membranes Made from PVA for the Separation of Organic Solvents and Phenols from Aqueous Solution*, Turbak A.F. (Ed.), Synthetic Membranes, ACS Symposium Series 153, Washington, ACS, 281-291, 1981.
31. Krishna Rao K.S.V., Subha M.C.S., Sairam M., Mallikarjuna N.N., and Aminabhavi T.M., Blend Membranes of Chitosan and Poly(vinyl alcohol) in Pervaporation Dehydration of Isopropanol and Tetrahydrofuran, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1918-1926, 2006.
32. Ebra-Lima O.M. and Paul D.R., Hydraulic Permeation of Liquids through Swollen Polymeric Networks. I. Poly(vinyl alcohol)-Water, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1381-1386, 1975.
33. Braun D. and Walter E., Intra-und Intermolekulare Vernetzung von Polyvinylalkohol, *Coll. Polym. Sci.*, **254**, 396-399, 1976.
34. Bolto B., Tranl T., Hoang M., and Xiel Z., Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Membranes, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 969-981, 2009.
35. Huang J., Zou J., and Winston Ho W.S., Carbon Dioxide Capture Using a CO<sub>2</sub>-Selective Facilitated Transport Membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1261-1267, 2008.
36. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A.R., Kargari A., Moradi S., and Ghanbari D., A Novel Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly(ethylene glycol) Membrane: Preparation, Characterization and Gas Permeation Study, *Polym. Adv. Technol.*, **23**, 1207-1218, 2012.
37. Ebadi Amooghin A., Sanaeepur H., Moghadassi A.R., Kargari A., Ghanbari D., and Sheikhi Mehrabadi Z., Modification of ABS Membrane by PEG for Capturing Carbon Dioxide from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Streams, *Sep. Sci. Technol.*, **45**, 1385-1394, 2010.
38. Xu J. and Xu Z.L., Poly(vinyl chloride) (PVC) Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Prepared from PVC/Additives/Solvent, *J. Membr. Sci.*, **208**, 203-212, 1999.
39. Coates J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers R.A. (Ed.), **12**, Wiley, UK, 10815-10837, 2000.
40. Mansur H.S., Oréfice R.L., and Mansur A.A.P., Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Poly(ethylene glycol) Hydrogels and PVA-Derived Hybrids by Small Angle X-Ray Scattering and FTIR Spectroscopy, *Polymer*, **45**, 7193-7202, 2004.
41. Mansur H.S., Oréfice R.L., Pereira M.M., Lobato Z.I.P., Vasconcelos W.L., and Machado L.J.C., FTIR and UV-Vis Study of Chemically Engineered Biomaterial Surfaces for Protein Immobilization, *Spectroscopy*, **16**, 351-360, 2002.
42. Mansur H.S. and Mansur A.A.P., Small Angle X-Ray Scattering, FTIR and SEM Characterization of Nanostructured PVA/TEOS Hybrids by Chemical Crosslinking, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **873E**, 20-25, 2005.
43. Mansur H.S., Oréfice R.L., Vasconcelos W.L., Lobato Z.P., and Machado L.J.C., Biomaterial with Chemically Engineered Surface for Protein Immobilization, *J. Mat. Sci. Mat. Med.*, **16**, 333-340, 2005.
44. Teramoto M., Takeuchi N., Maki T., and Matsuyama H., Facilitated Transport of CO<sub>2</sub> through Liquid Membrane Accompanied by Permeation of Carrier Solution, *Sep. Purif. Technol.*, **27**, 25-31, 2002.
45. Sandru M., Kim T.J., and Hägg M.B., High Molecular Fixed-Site-Carrier PVAm Membrane for CO<sub>2</sub> Capture, *Desalination*, **240**, 298-300, 2009.
46. Al Marzouqi M.H., Abdulkarim M.A., Marzouk S.A., El-Naas M.H., and Hasanain H.M., Facilitated Transport of CO<sub>2</sub> through Immobilized Liquid Membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 923-927, 2005.
47. Cai Y., Wang Z., Yi C., Bai Y., Wang J., and Wang, S., Gas Transport Property of Polyallylamine-Poly(vinyl alcohol)/Polysulfone Composite Membranes, *J. Membr. Sci.*, **310**, 184-196, 2008.
48. Dong C., Wang Z., Yi C., and Wang S., Preparation of Polyvinylamine/Polysulfone Composite Hollow-Fiber Membranes and Their CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation Performance, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1885-1891, 2006.
49. Noble R.D., Analysis of Facilitated Transport with Fixed Site Carrier Membranes, *J. Membr. Sci.*, **50**, 207-214, 1990.
50. Noble R.D., Generalized Microscopic Mechanism of Facilitated Transport in Fixed Site Carrier Membranes, *J. Membr. Sci.*, **75**, 121-129, 1992.
51. Matsuyama H., Matsui K., Kitamura Y., Maki T., and Teramoto M., Effects of Membrane Thickness and Membrane Preparation Condition on Facilitated Transport of CO<sub>2</sub> Through Ionomer Membrane, *Sep. Purif. Technol.*, **17**, 235-241, 1999.
52. Liu L., Chakma A., and Feng X., Gas Permeation through Water-Swollen Hydrogel Membranes, *J. Membr. Sci.*, **310**, 66-75, 2008.
53. Yegani R., Hirozawa H., Teramoto M., Himei H., Okada O., Takigawa T., Ohmura N., Matsumiya N., and Matsuyama H.,

- Selective Separation of CO<sub>2</sub> by Using Novel Facilitated Transport Membrane at Elevated Temperatures and Pressures, *J. Membr. Sci.*, **291**, 157-164, 2007.
54. Xing R. and Winston Ho W.S., Crosslinked Polyvinyl alcohol-epolysiloxane/Fumed Silica Mixed Matrix Membranes Containing Amines for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Separation, *J. Membr. Sci.*, **367**, 91-102, 2011.
55. Yeom C.K. and Lee K.H., Pervaporation Separation of Water-Acetic Acid Mixtures through Poly(vinyl alcohol) Membranes Crosslinked with Glutaraldehyde, *J. Membr. Sci.*, **109**, 257-265, 1996.
56. Pellegrino J. and Kang Y.S., CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Transport Polyperfluorosulfonate Ionomers: Effects of Polar Solvents on Permeation and Solubility, *J. Membr. Sci.*, **99**, 163-174, 1995.
57. Selegny E., Ghogomu J.N., Langevin D., Roux R., and Metayer M., Carrier-mediated, Thermal Energy-Coupled, Non-isothermal Membrane Transport. II. A Gaseous System, *J. Membr. Sci.*, **108**, 161-169, 1995.
58. Yamaguchi T., Boetje L.M., Koval C.A., Noble R.D., and Bowman C.N., Transport Properties of Carbon Dioxide through Amine Functionalized Carrier Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4071-4077, 1995.
59. Teramoto M., Nakai K., Ohnishi N., Huang Q., Watari T., and Matsuyama H., Facilitated Transport of Carbon Dioxide through Supported Liquid Membranes of Aqueous Amine Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 538-545, 1996.
60. Davis R.A. and Sandall O.C., CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation by Facilitated Transport in Amine-Polyethylene Glycol Mixtures, *AIChE J.*, **39**, 1135-1145, 1993.