

key words

Composite
Thin layer membrane
Chitosan-galic acid
Polysulfone
CO₂ separation

Exploring the performance of a composite membrane with a nanometer-thin selective layer of chitosan-gallic acid for the separation of carbon dioxide

Roghayeh Khazaei, Reza Abedini*

EOR and Gas Processing Research Lab., Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

Abstract

Research subject: Permeability and high selectivity are two important factors of gas separation membranes. To achieve such parameters, gas separation membranes can be modified and improved in terms of material type, material ratio, structure, and etc. For this purpose, in this research, the performance of chitosan-gallic acid/polysulfone thin film composite membranes (TFC) has been improved in CO₂ gas separation.

Research approach: To prepare chitosan-gallic acid/polysulfone TFC membranes, a nanometer-scale thin layer of chitosan-gallic acid was formed on the polysulfone support layer (PSF). Following this, chitosan-gallic acid composite thin layer membranes were synthesized with different mass ratios (1:1, 2:1, and 1:2). Various analytical techniques, including Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) were used to examine the structure of the TFC membranes, alongside CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation tests.

Main results: Examining the chemical structure of the synthesized membranes showed the successful formation of chitosan-gallic acid chains on the PSF surface. The microscopic images of the synthesized membranes showed that a dense thin layer of chitosan-gallic acid was uniformly formed on the PSF support layer. The highest CO₂ separation was achieved with a chitosan-gallic acid mass ratio of 1:2. Increasing the gallic acid content in the selective layer of the thin film composite membrane resulted in improved CO₂ permeability, increasing from 294.4 GPU and 347.2 GPU for the 1:1 and 2:1 membrane, respectively, to 411.1 GPU for the 1:2 membrane. Additionally, the permeability of CH₄ and N₂ gases through the thin film composite (1:2) membrane was measured at 24.6 GPU and 19.2 GPU, respectively. The gas selectivity calculations revealed an increase in selectivity for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂, rising from 13.84 and 17.165 in the 1:1 membrane and 9.684 and 12.969 in the 2:1 membrane to 16.711 and 21.411 in the 1:2 membranes. The results showed that the performance of the chitosan-gallic acid thin layer membrane, which was used for the first time in CO₂ separation, was acceptable.

*To whom correspondence should be addressed:
abedini@nit.ac.ir

بررسی غشای کامپوزیتی با لایه گزینش‌پذیر نانومتری کیتوسان-اسیدگالیک در جداسازی دی‌اکسیدکربن

رقیه خزائی، رضا عابدینی*

آزمایشگاه تحقیقاتی ازدیاد برداشت نفت و فراوری گاز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: نفوذپذیری و گزینش‌پذیری بالا دو عامل مهم غشاهای جداسازی گاز به شمار می‌روند. برای دستیابی به چنین پارامترهایی غشاهای جداسازی گاز را می‌توان از لحاظ نوع پلیمر استفاده‌شده، نسبت مواد و ساختار اصلاح کرد. به همین منظور، در این پژوهش به بهبود عملکرد غشاهای لایه نازک کامپوزیتی (TFC) کیتوسان-اسیدگالیک/پلی‌سولفون در جداسازی گاز CO_2 پرداخته شده است.

روش تحقیق: برای تهیه غشاهای TFC کیتوسان-اسیدگالیک/پلی‌سولفون، لایه‌ای نازک در مقیاس نانومتری از کیتوسان-اسیدگالیک روی لایه پشتیبان پلی‌سولفون (PSF) تشکیل شد. سپس، غشاهای لایه نازک کامپوزیتی کیتوسان-اسیدگالیک با نسبت‌های جرمی مختلف (کیتوسان : اسیدگالیک برابر با ۱:۱، ۲:۱ و ۱:۲) ساخته شدند. از روش‌های مختلفی نظیر تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتوی ایکس (XPS) به همراه آزمون گاز تراوایی برای جداسازی‌های CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 برای بررسی ساختار و عملکرد غشاهای TFC بهره گرفته شد.

نتایج اصلی: بررسی ساختار شیمیایی غشاهای سنتز شده نشان‌دهنده‌ی تشکیل موفقیت‌آمیز زنجیره‌های کیتوسان-اسیدگالیک در سطح PSF بود. تصاویر میکروسکوپی غشاهای سنتز شده نشان داد که لایه نازک متراکمی از کیتوسان-اسیدگالیک به صورت یکنواخت بر روی لایه‌ی پشتیبان PSF تشکیل شد. حداکثر جداسازی CO_2 با نسبت جرمی (۱:۲) کیتوسان-اسیدگالیک به دست آمد. افزایش کسر جرمی اسیدگالیک در لایه‌ی انتخاب‌پذیر غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) منجر به افزایش نفوذپذیری CO_2 نسبت به دو غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۱) و (۲:۱) از $347/2$ و $294/4$ به $411/1$ GPU شد. علاوه بر این، تراوایی هر یک از گازهای CH_4 و N_2 از طریق غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) به ترتیب $24/6$ و $19/2$ GPU به دست آمد. همچنین، محاسبات گزینش‌پذیری گازها حاکی از افزایش گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 از $13/84$ و $17/165$ در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۱) و $9/68$ و $12/96$ در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۲:۱) به $16/71$ و $21/41$ در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) بوده است. نتایج حاصل نشان داد که عملکرد غشای لایه نازک کیتوسان-اسیدگالیک که برای نخستین بار در جداسازی CO_2 مورد استفاده قرار گرفت، قابل قبول بوده است.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال هفتم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۴۰۲، صفحه ۶۱-۴۷

کلمات کلیدی

کامپوزیت

غشای لایه نازک

کیتوسان-اسیدگالیک

پلی‌سولفون

جداسازی CO_2

*مسئول مکاتبات:

abedini@nit.ac.ir

۱ مقدمه

امروزه، یکی از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی، گرمایش جهانی است که مهم‌ترین دلیل آن را انتشار گاز گلخانه‌ای دی‌اکسیدکربن (CO_2) ناشی از تولید و احتراق سوخت‌های فسیلی می‌دانند [۱،۲]. بنابراین، جداسازی و به دنبال آن ذخیره‌سازی دی‌اکسیدکربن به‌عنوان راه‌حلی کارآمد برای کاهش انتشار CO_2 پیشنهاد می‌شود. به‌علاوه، حضور CO_2 به‌عنوان گاز اسیدی در جریان گاز طبیعی موجب معضلاتی نظیر خوردگی خطوط انتقال و همچنین کاهش ارزش حرارتی گاز طبیعی می‌شود. از این رو، حذف CO_2 از جریان گاز طبیعی نیز از اهمیت بسزایی برخوردار است [۳].

در سال‌های اخیر، فناوری‌های متفاوتی برای جداسازی گاز CO_2 همانند جذب جامد [۴]، جذب حلال [۵]، جداسازی برودتی [۶] و جداسازی مبتنی بر غشا [۷، ۸] مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این میان، جداسازی گاز به‌وسیله فناوری غشایی به‌دلیل سازگاری بیشتر با محیط‌زیست، انرژی مورد نیاز کمتر، عملکرد انعطاف‌پذیر و صرفه اقتصادی بیشتر، به‌عنوان روش امیدوارکننده‌ای شناخته می‌شود [۹].

در عین حال غشاهای جداساز گاز موجود در بازار تجاری می‌بایست از نظر تراوایی و گزینش‌پذیری پیشرفت بیشتری داشته باشند تا بتوانند سهم خود از بازار جهانی را گسترش داده و با فناوری‌های جداسازی مرسوم رقابت کنند. از آنجایی که نفوذ گاز در غشا با ضخامت لایه متراکم نسبت معکوس دارد، بنابراین به‌منظور تهیه غشاهای تراوا، انتخاب ماده‌ای با خصوصیات تراوایی مناسب به همراه ضخامت کم لایه متراکم جداساز دو متغیر مهمی است که می‌بایست مورد توجه قرار گیرد. با این وجود، رابطه تداخلی (Trade-off) میان تراوایی و گزینش‌پذیری در اغلب مواد پلیمری مورد استفاده در ساخت غشاهای جداساز گاز، یکی از مشکلات ساخت غشاهایی با عملکرد مناسب از نظر تراوایی و هم‌گزینش‌پذیری، شناخته می‌شود [۱۰، ۱۱]. بنابراین، ساخت غشاهای کامپوزیتی متشکل از یک یا چند لایه نازک بر روی بسترهای متخلخل که غشاهای کامپوزیتی لایه نازک (Thin film composite) نامیده می‌شوند، به راه‌حلی مناسب برای به حداکثر رساندن گزینش‌پذیری در کنار تراوایی بالا تبدیل شده است [۱۵-۱۲]. در مقایسه با غشاهای نامتقارن معمولی با پوسته یکپارچه، غشاهای TFC دارای مزایای متفاوتی است: از جمله (۱) مقادیر بسیار کمی از مواد لایه انتخابی (تقریباً کمتر از ۲ گرم در متر مربع) برای پوشش دادن روی لایه‌های متخلخل به‌عنوان لایه انتخابی مورد نیاز است. در صورتی که مقادیر بیشتری (در حدود ۵۰ گرم در متر مربع) برای ساخت پوسته یکپارچه غشاهای نامتقارن مورد نیاز است. در نتیجه، باعث صرفه‌جویی قابل توجهی در هزینه‌های مواد مورد

نیاز برای ساخت غشا می‌شود. (۲) امکان بهینه‌سازی مواد و مورفولوژی غشا در هر لایه به‌طور مستقل با توجه به نیاز محصول وجود دارد. (۳) محدودیت‌های کمتری در خواص مکانیکی و گزینش‌پذیری مواد غشایی وجود دارد تا زمانی که بتوان آن‌ها را به‌عنوان لایه نازک در بالای بسترها تشکیل یا رسوب داد.

غشای کامپوزیتی چندلایه (TFC) حداقل از دو لایه تشکیل شده است که در آن لایه پوستی متراکم نازک در بالای لایه پشتیبان متخلخل قرار گرفته است. لایه پشتیبان، این لایه بستر متخلخل سفتی مکانیکی کافی را تأمین می‌کند و در صورت نیاز می‌توان آن را با یک ورق پارچه نفاخته تقویت کرد. علاوه بر ایجاد استحکام مکانیکی، لایه پشتیبان باید دارای (الف) استقامت حرارتی/شیمیایی کافی باشد. (ب) ساختار توده‌ای بسیار متخلخل. (ج) لایه پوستی متخلخل و نازک. (د) سطح بیرونی صاف و (ه) تخلخل سطح بالا اما با منافذ سطحی کوچک و توزیع اندازه منافذ باریک باشد [۱۸-۱۶]. ضخامت زیرلایه از ۵۰ تا ۲۰۰ میکرومتر (یا بیشتر) متغیر است. تخلخل سطح آن نیز بین ۱ تا ۱۰ درصد با منافذ سطحی کوچک کمتر از ۱۰۰ نانومتر است تا سطح نسبتاً صافی را برای لایه نازک پوستی فراهم کند [۱۹]. با این مزایا، مقاومت حمل‌ونقل جرم به حداقل می‌رسد و نفوذ محلول پوشش به داخل بستر به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد. برای اطمینان از اینکه لایه پشتیبان مقاومت انتقال جرم ناچیز ایجاد می‌کند، نفوذ آن باید حداقل ۱۰ برابر بیشتر از لایه انتخابی باشد [۲۰]. به‌دلیل گزینش‌پذیری خوب و هزینه ساخت پایین مواد آلی از قبیل، PSF، PEI، PI، پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌اکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF)، پلی‌پروپیلن و پلی‌تترافلوروئورواتیلن (PTFE) با اندازه منافذ بین ۱۰ تا ۳۰ نانومتر باعث شد این مواد به‌طور گسترده برای ساخت لایه پشتیبان مورد استفاده قرار گیرند [۲۱-۲۳]. لایه انتخابی، این لایه قلب غشاهای TFC محسوب می‌شود که به‌عنوان محل جذب فعال عمل می‌کند و عملکرد جداسازی غشای کامپوزیتی را تعیین می‌کند. برای به‌دست‌آوردن یک غشا با نفوذ بالا ضخامت لایه فعال باید به حداقل برسد. شار گاز و ضخامت لایه فعال با یکدیگر نسبت معکوس دارند [۲۳-۲۵]. از این رو، هر چه لایه فعال نازک‌تر باشد، عملکرد غشای کامپوزیتی بالاتر است. از سوی دیگر، با کاهش ضخامت لایه فعال، ساخت لایه فعال بدون نقص بسیار دشوار می‌شود. این امر مستلزم انتخاب آگاهانه مواد (پلیمر) برای توسعه غشاهای TFC با کارایی بالا است. هزینه معقول، شار گاز زیاد، انتخاب بالای CO_2 نسبت به سایر گازها، پایداری حرارتی و شیمیایی، پایداری طولانی مدت و مقاوم در برابر عوامل پلاستیک‌کننده از جمله معیارهایی هستند که ماده غشایی باید دارای آن باشد

داد که افزودن Im-CS به‌عنوان افزودنی آب‌دوست به محلول ریخته‌گری PES تخلخل و نفوذ CO_2 را به‌طور یکپارچه افزایش داده است. به‌علاوه آزمایش‌های نفوذ گاز نشان داد که این غشا دارای گزینش‌پذیری ۳۴ برای CO_2/CH_4 بوده است.

هدف از پژوهش حاضر ساخت غشاهای لایه نازک کامپوزیتی (TFC) با تراوایی زیاد و گزینش‌پذیری مناسب است. بنابراین، غشاهای TFC با جاگذاری کیتوسان-گالیک اسید به‌عنوان لایه انتخاب‌پذیر بر روی بستر پلی‌سولفون (PSF) ساخته شدند. ساختار غشاهای حاصل با روش‌های FTIR، XPS و FESEM ارزیابی شد. خواص گاز-تراوایی این غشاها با عبور گازهای خالص CO_2 ، CH_4 و N_2 مورد بررسی قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی مورد استفاده

پلی‌سولفون (PSF) از شرکت (Solvay) برای ساخت لایه‌ی پشتیبان خریداری شد. N,N-دی‌متیل‌فرمامید با نام اختصاری DMF به‌عنوان حلال PSF از شرکت Merck تهیه شد. اسیداستیک (Acetic acid) با خلوص ۹۹/۵٪، اسیدگالیک (Galic acid)، استات سدیم بی‌آب (Sodium acetate anhydrous)، گلیسرول (Glycerol)، پریدات سدیم (Sodium periodate) نیز از شرکت Merck برای ساخت لایه‌ی انتخاب‌پذیر تهیه شدند. کیتوسان (Chitosan) با وزن مولکولی بالا از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شده و آب یون‌زدوده به‌عنوان حلال ماتریس پلیمری کیتوسان-اسیدگالیک استفاده شد.

۲-۲ تهیه غشا

۲-۲-۱ تهیه لایه‌ی پشتیبان پلی‌سولفون

برای ساخت لایه پشتیبان، ابتدا پلیمر PSF در دمای 60°C به مدت ۱۲ ساعت داخل آن قرار گرفت تا رطوبت احتمالی موجود در آن حذف شود. محلول پلیمری با حل کردن ۱۵ wt٪ از PSF در DMF به مدت ۲۴ ساعت در دمای 75°C تهیه شد. محلول همگن به دست آمده برای حباب‌زدایی به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. محلول حباب‌زدایی‌شده روی صفحه صاف و مسطح شیشه‌ای به کمک فیلم‌کش به ضخامت $200\ \mu\text{m}$ ریخته‌گری شد. سپس صفحه‌ی شیشه‌ای به مدت ۲۴ ساعت به‌منظور حذف حلال درون آب یون‌زدوده قرار گرفت. پس از گذشت مدت زمان مورد نظر غشای پلیمری از داخل آب بیرون آورده و در دمای محیط خشک شد.

۲-۲-۲ تهیه غشای کامپوزیتی کیتوسان-اسیدگالیک/PSF

لایه‌ی پشتیبان PSF به‌صورت افقی روی تکیه‌گاه صفحه تخت چسبانده شد و قالب دایره‌ای شکلی با

تا به‌عنوان لایه انتخابی برای مقاصد صنعتی انتخاب شود.

سیدی و همکاران [۲۶] مشتق آمینوکیتوسان جدید را سنتز کردند و از آن به‌عنوان حامل ثابت برای تسهیل انتقال CO_2 در ترکیب با پلی‌وینیل‌الکل (PVA) استفاده کردند. غشا PVA/amino-CS عملکرد قابل‌قبولی از جمله نفوذپذیری بالا ($9/55\ \text{GPU}$) در هر میانگین و همچنین انتخاب‌پذیری ۹۴ را برای CO_2/CH_4 نشان داد. یافته‌های آن‌ها نشان داد که محتوای amino-CS بالاتر در غشای PVA/amino-CS منجر به افزایش انتخاب‌پذیری CO_2/CH_4 شده و بالاترین مقدار نفوذپذیری در غلظت بهینه amino-CS ۲۰ درصد وزنی به‌دست آمد.

Jiang و همکاران [۲۷] غشای TFC، Pebax®۱۶۵۷ را بر روی بستر پلی‌سولفون (PSF) تهیه کردند. غشای لایه نازک کامپوزیتی Pebax®۱۶۵۷ آماده‌شده عملکرد جداسازی مناسبی با نفوذ CO_2 بیش از $200\ \text{GPU}$ و گزینش‌پذیری CO_2/N_2 بیش از ۵۰ را برای آزمون مخلوط گازی نشان داد.

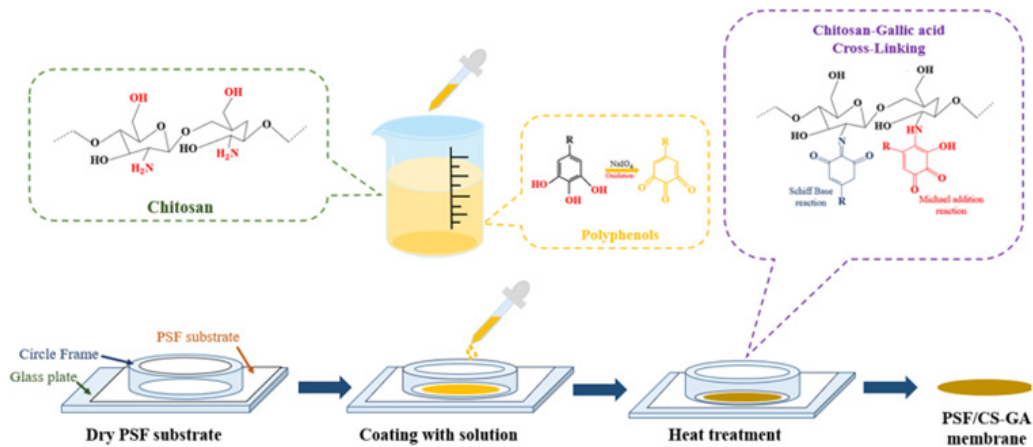
Xhiao و همکاران [۲۸] از تری‌مسوئیل کلرید (TMC) به‌عنوان عامل پیوند متقابل با غشاهای کیتوسان استفاده کردند. به‌دلیل تأثیر درجه اتصال متقابل بر نفوذ گاز خالص CO_2 و N_2 از طریق غشاهای متورم CS، مقدار نفوذپذیری CO_2 برابر ۱۶۳ بار و ضریب جداسازی ایده آل ۴۲ را به‌دست آوردند.

Zhong Gao و همکاران [۲۹] با استفاده از روش غوطه‌وری، پلی‌فنول (اسیدتانیک) را بر روی سطح غشای PIM-۱ (Polymers of Intrinsic Microporosity) پوشاندند و ساختار غشای کامپوزیتی تهیه کردند. از آنجایی که اسیدتانیک حاوی تعداد زیادی از گروه‌های قطبی حاوی اکسیژن (کینون، فنولیک و هیدروکسیل) است به‌خوبی بر روی سطح غشا خود ترکیب شده و لایه philic-CO_2 بدون نقص و نازک را تشکیل داده است. نتایج نشان داد گزینش‌پذیری غشاهای کامپوزیتی حاصل نسبت به CO_2/CH_4 پس از پوشش توسط اسیدتانیک افزایش یافته است و مقدار نفوذپذیری، بالاتر از غشای بکر PIM-۱ به‌دست آمده و از بالاترین حد گزارش‌شده در سال ۲۰۰۸ فراتر رفته است.

ساعدی و همکاران [۳۰] مشتق آلکیل ایمیدازول جدید کیتوسان (Im-CS) را سنتز کرده و با طیف‌سنجی FTIR و $^1\text{H-NMR}$ ویژگی‌های آن را بررسی کردند. این مشتق را در نسبت‌های مختلف با پلی‌اترسولفون (PES) مخلوط کردند و غشاهای PES تازه با پوست یکپارچه را تهیه کردند. غشاهای تهیه شده برای جداسازی CO_2 از CH_4 مورد استفاده قرار گرفتند. یافته‌های آن‌ها نشان داد که با افزودن مقدار کمی Im-CS، عملکرد غشا به‌طور قابل‌توجهی بهبود یافته است. همچنین نتایج نشان

جدول ۱ نام‌گذاری غشاهای لایه نازک کامپوزیتی بر اساس نسبت کیتوسان-اسیدگالیک
Table 1 Naming of thin film composite membranes based on chitosan-gallic acid ratio

Membrane	Ratio of chitosan to gallic acid
M1	1:1
M2	1:2
M3	2:1



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از مراحل ساخت غشای کامپوزیتی کیتوسان-اسیدگالیک/پلی‌سولفون

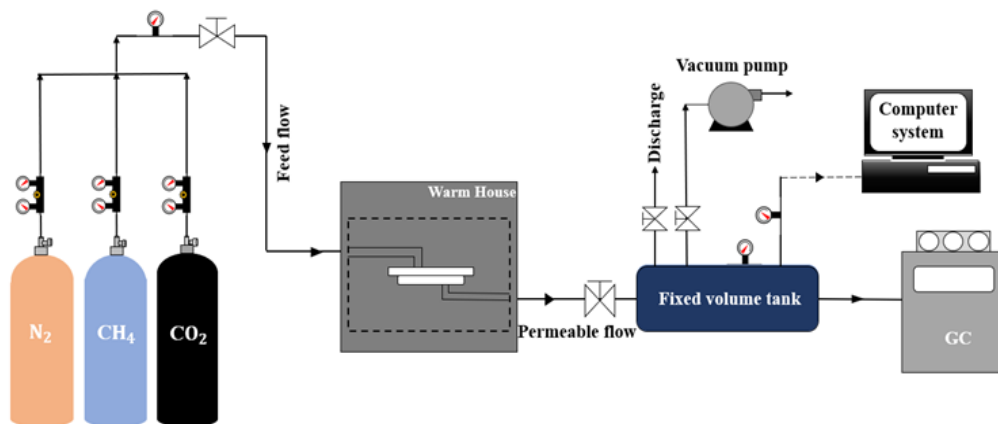
Figure 1 Schematic representation of synthesis stages of chitosan-gallic acid/polysulfone TFC membrane

مدت ۱ ساعت در آن در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. در نهایت غشاهای تهیه‌شده برای حذف کامل گلیسرول به مدت ۲۴ ساعت در آب یون‌زدوده کاملاً خیس‌انده و شسته شدند و در این مدت هر دو ساعت آب مورد استفاده برای شستشو عوض شد [۳۱].

۳-۲ سامانه اندازه‌گیری گاز تراوایی

تراوایی هر یک از گازهای CO_2 ، CH_4 و N_2 به‌وسیله‌ی سامانه‌ی حجم ثابت اندازه‌گیری و محاسبه شد. شکل (۲) نمایی از سامانه اندازه‌گیری تراوایی گاز را نشان می‌دهد که در این سامانه به‌دلیل تجمع گاز تراوش‌یافته در محفظه حجم ثابت و افزایش فشار گاز

۷ سانتی‌متر روی آن قرار گرفت. ابتدا، ۰/۱ گرم کیتوسان در ۱۰ mL محلول استیک‌اسید ۱ wt% حل شد تا محلولی همگن تشکیل شود. سپس، اسیدگالیک به نسبت‌های وزنی ۱:۱، ۱:۲ و ۲:۱ با کیتوسان به محلول اضافه شد. پس از آن بافر NaAc با نسبت مولی ۱:۱ با اسیدگالیک به‌منظور کنترل pH به محلول اضافه شد. در مرحله بعد گلیسرول به اندازه ۵۰% کل وزن محلول به آن افزوده شد و $NaIO_4$ به‌عنوان اکسیدان اضافه شد. سپس ۶ mL از غلظت‌های مختلف محلول کیتوسان و اسیدگالیک بر روی سطح غشای PSF ریخته شد و به مدت ۱ ساعت در محیط به‌منظور ته‌نشینی قرار داده شد. پس از آن غشاهای پوشش‌داده‌شده به



شکل ۲ طرح‌واره‌ای از سامانه اندازه‌گیری تراوایی استفاده شده

Figure 2 Schematic view of the used permeability measurement setup

مورفولوژی غشاهای تهیه‌شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی FESEM با مدل MIRA³TESCAN-XMU بهره گرفته شد. در این روش، ابتدا غشاهای در نیتروژن مایع غوطه‌ور شدند و پس از ترد شدن به راحتی شکسته شدند. همچنین، به منظور افزایش وضوح تصاویر، سطح شکست غشاهای با فلز طلا پوشش‌دهی شد. برای اندازه‌گیری و تعیین ترکیب شیمیایی و نوع پیوند در سطح غشاهای از آزمون XPS یا طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتوی ایکس مدل BESTEC (EA) (۱۰) استفاده شد.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ ساختار شیمیایی

نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR مربوط به غشاهای تهیه‌شده با نسبت‌های جرمی ۱:۱، ۱:۲ و ۲:۱ در شکل (۳) نشان داده شده است. در هر سه طیف قله‌های موجود در محدوده $872 - 715 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ناحیه متخلخل لایه‌ی پشتیبان غشا (Support Layer) است. قله‌های موجود در محدوده $1012 - 1293 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-O موجود در ساختار هر دو جزء یعنی کیتوسان و اسیدگالیک بوده است. نوار جذبی موجود در محدوده $1322 - 1485 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات پیوند C-C آروماتیکی (حلقه بنزنی موجود در ساختار واحدهای پلی فنول) است. قله‌های موجود در محدوده $1502 - 1584 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H و نشان‌دهنده واحدهای NH_2 کیتوسان موجود در ساختار غشا است. قله‌های موجود در ناحیه 1652 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات پیوند/گروه عاملی کربونیل C=O موجود در واحدهای اسیدگالیک و غشا و قله‌های موجود در محدوده‌های 1485 cm^{-1} و $3191 - 2961 \text{ cm}^{-1}$ به ترتیب ارتعاشات کششی و خمشی پیوند C-H هستند که به ساختار کیتوسان (گروه‌های

تراوا در واحد زمان و ثبت تغییرات فشار، می‌توان مقادیر دقیق‌تری از تراوایی گازها را به دست آورد. سلول غشایی تخت و مدور، داری سطح مقطع موثر cm^2 $11/234$ بوده و از فولاد زنگ نزن (AISI 316) ساخته شد. گاز مد نظر از مخزن وارد سامانه شده و از سلول غشایی عبور کرده و پس از آن وارد مخزن حجم ثابت cm^3 110 شده است. تغییرات فشار گاز تراوش‌یافته به کمک حسگر فشار با دقت 1 mbar در واحد زمان در رایانه ثبت شد تا در نهایت تراوایی آن محاسبه شود.

محاسبه مقادیر تراوایی گازهای خالص CO_2 ، CH_4 و N_2 با استفاده از معادله (۱) انجام شد [۳۲]:

$$P = [(273/15 \times 10^6 \text{ V}) / (760 \times 76 \text{ ATP} \cdot 0)] \times (dp/dt)$$

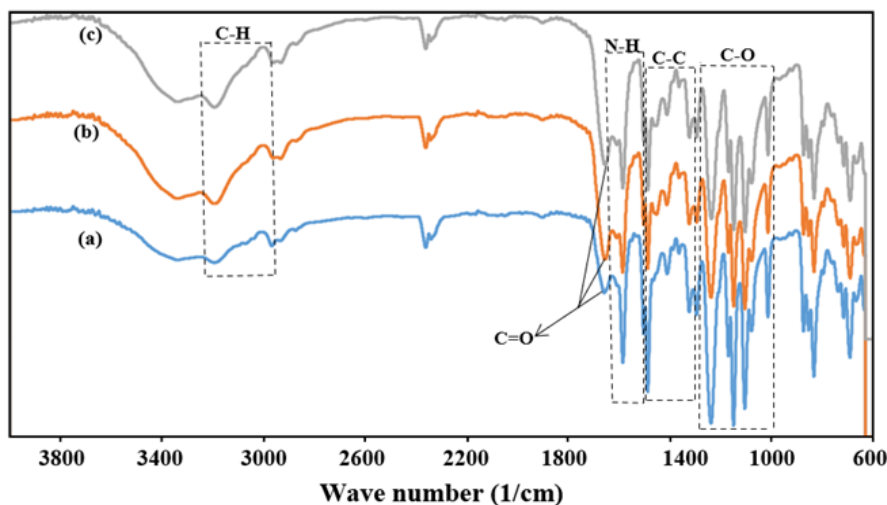
در معادله (۱)، P تراوایی گاز (V، GPU) حجم محفظه (cm^3) ، A مساحت سطح غشا (cm^2) ، T دمای آزمون (K)، P_0 فشار گاز خوراک (mmHg) و dp/dt شیب تغییرات فشار تراوا بر حسب زمان (mmHg/s) است.

گزینش‌پذیری نیز از معادله (۲) که نسبت تراوایی دو گاز به هم بوده، قابل محاسبه است:

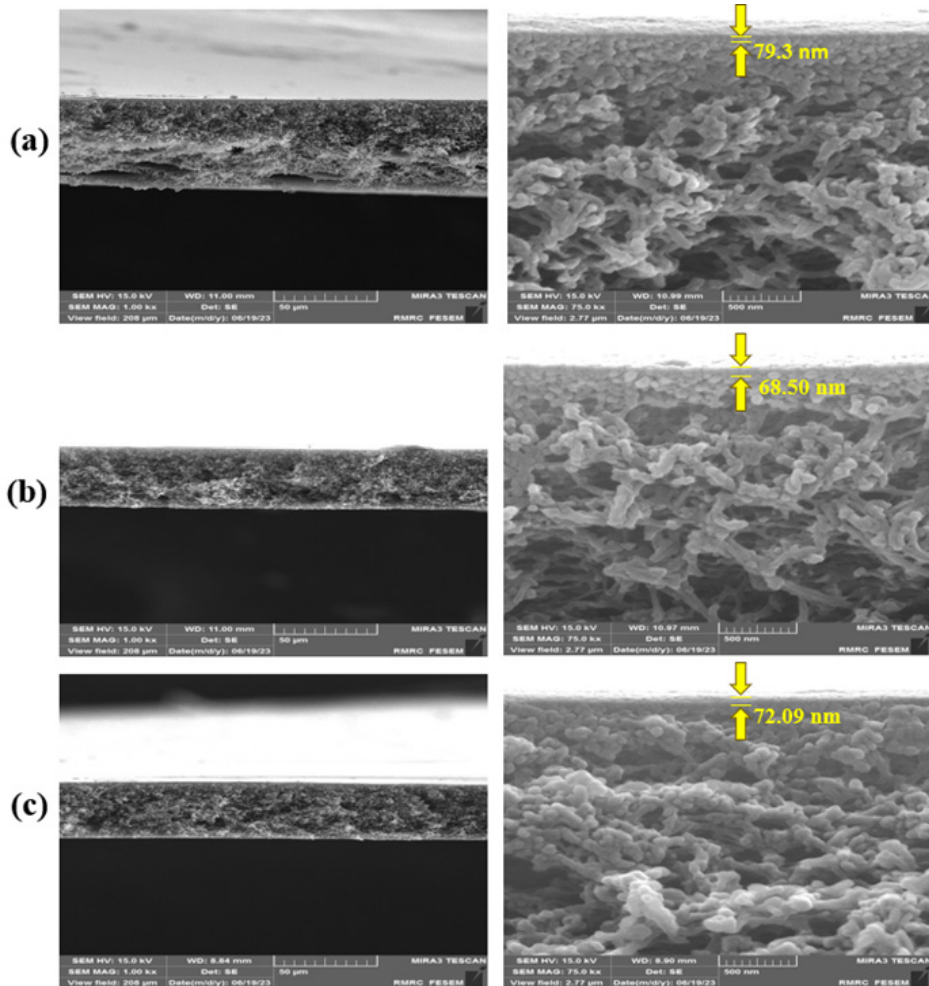
$$\text{selectivity} = P(\text{CO}_2) / P(\text{CH}_4)$$

۴-۲ مشخصه‌یابی غشاهای

برای بررسی پیوندهای ایجادشده در غشاهای لایه نازک کامپوزیتی از طیف‌سنج FTIR مدل Thermo Scientific Nicolet aS10 استفاده شد. بدین منظور، آزمون در محدوده اعداد موجی $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ در حالت عبور انجام شد. به‌منظور بررسی ساختار و



شکل ۳ طیف FTIR غشاهای TFC کیتوسان-اسیدگالیک با نسبت‌های جرمی: (a) ۱:۱، (b) ۱:۲ و (c) ۲:۱
Figure 3 FTIR spectrum of TFC chitosan-gallic acid membrane with mass ratio: (a) 1:1, (b) 1:2 and (c)



شکل ۴ تصاویر FESEM از مقطع عرضی غشاهای TFC کیتوسان-گالیک اسید/پلی سولفون با نسبت های جرمی (a) ۱:۱، (b) ۱:۲ و (c) ۲:۱
Figure 4 The cross-sectional FESEM image of TFC chitosan-gallic acid/polysulfone membrane with mass ratio (a) 1:1, (b) 1:2 and (c) 2:1

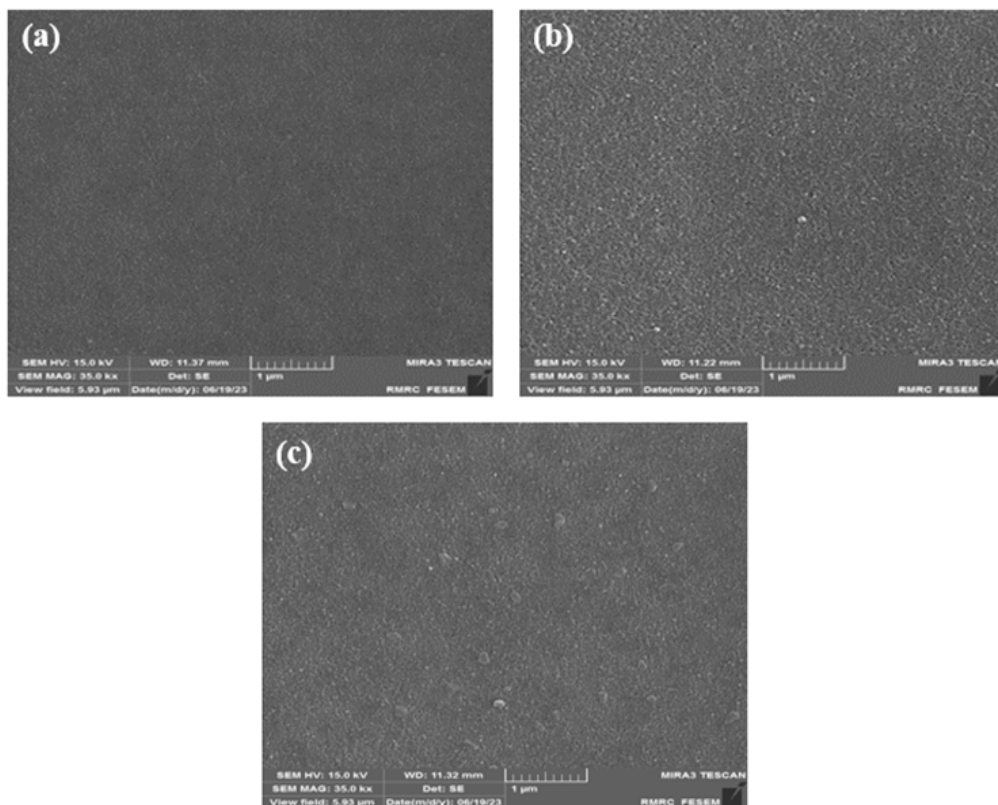
می‌دهد این لایه گزینش‌پذیر با ضخامت یکنواختی روی لایه پلی‌سولفون قرار گرفته و فصل مشترک همگن و مناسبی میان دو لایه پشتیبان و گزینش‌پذیر ایجاد شده است. ضخامت این لایه-ی متراکم برای هر یک از غشاهای در شکل (۴) مشخص شده است. ضخامت لایه‌ی متراکم در غشا با نسبت جرمی ۱:۲ از دو غشای دیگر کمتر و در حدود ۶۸ نانومتر است. همچنین ضخامت لایه متراکم در دو غشای دیگر نیز کمتر از ۱۰۰ nm بوده که می‌تواند تراوایی مناسبی را برای غشاهای منجر شود.

در شکل (۵)، تصاویر مربوط به سطح مقطع هر سه غشا به نمایش گذاشته شده است. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، سطح غشاهای یکنواخت، بدون عیب و عاری از هرگونه شکاف است که درستی خشک‌شدن غشاهای را نشان می‌دهد. از طرفی، میزان یکنواختی سطح غشاهای مشاهده‌شده در شکل ۵- (a) و (b) بیشتر از غشا در شکل ۵- (c) است که این مسئله مربوط به نحوه اتصال عرضی کیتوسان-اسیدگالیک در نسبت‌های جرمی متفاوت است.

CH_2 - و C-H موجود در غشا، مربوط می‌شوند. عموماً در هنگام تشکیل غشا، امکان ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل (R-O-H) موجود در اسیدگالیک با گروه‌های آمینی (R-NH_2) در کیتوسان وجود دارد، بنابراین، برهم‌کنش قوی بین این دو جزء منجر به تشکیل غشا با مخلوطی از کیتوسان و پلی‌فنول می‌شود.

۲-۳ ریخت‌شناسی

به‌منظور بررسی مورفولوژی غشاهای، سطح و مقطع هر یک از غشاهای از طریق میکروسکوپی الکترونی پویشی مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل (۴) a، b و c به‌ترتیب مربوط به غشاهای با نسبت جرمی ۱:۱، ۱:۲ و ۲:۱ از کیتوسان-اسیدگالیک است. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، در هر سه غشا، لایه‌ی زیرین یا پشتیبان، لایه‌ی اسفنجی کاملاً متخلخل از جنس پلیمر پلی‌سولفون است که هیچ مقاومتی در برابر عبور گاز ندارد. تصاویر از مقطع عرضی با بزرگ‌نمایی بیشتر نشانگر تشکیل لایه گزینش‌پذیر متراکم است که متشکل از کیتوسان و اسیدگالیک است. تصاویر نشان



شکل ۵ تصاویر FESEM از سطح مقطع غشاهای TFC کیتوسان-اسیدگالیک/پلی سولفون با نسبت های جرمی (a) ۱:۱، (b) ۱:۲ و (c) ۲:۱
Figure 5 The cross-sectional FESEM image of TFC chitosan-gallic acid/polysulfone membrane with mass ratio (a) 1:1, (b) 1:2 and (c) 2:1

۳-۳ ارزیابی سطح غشاهای لایه نازک کامپوزیتی

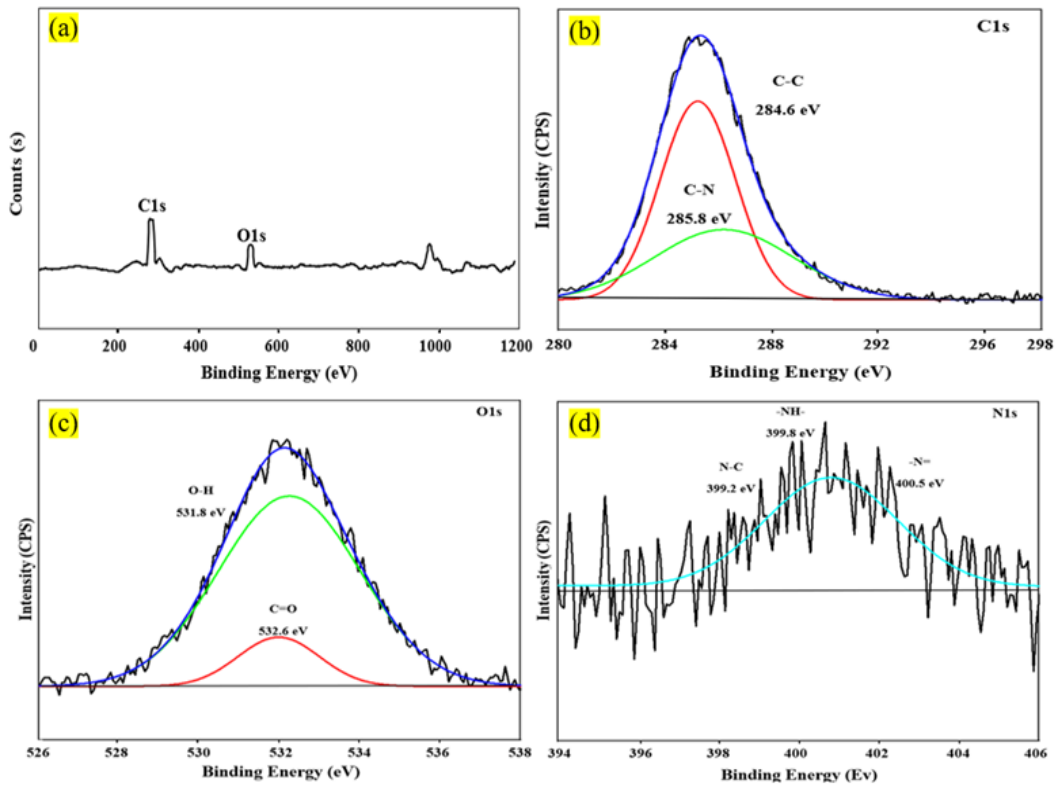
N1s با وضوح بالا را می‌توان به صورت منحنی با سه جز از حالت‌های انرژی اتصال مختلف، یعنی ۳۹۹/۲ eV، ۳۹۹/۸ eV و ۴۰۰/۵ eV قرار داد. این قله‌ها را می‌توان به ترتیب به گروه‌های -NH، -C-N (آمین بنزنوئید) و -N= (آمین کینوئید) نسبت داد [۳۴]. در حالی که طیف C1s با وضوح بالا به صورت دو قله مختلف در ۲۸۴/۶ eV و ۲۸۵/۸ eV به نمایش در آمده است که مربوط به اتم‌های کربن موجود در گروه‌های C-C و C-N است [۳۵]. گروه‌های C-C هم در ساختار کیتوسان و هم در ساختار اسیدگالیک و نیز گروه‌های C-N در مکان اتصال بین زنجیره‌های کیتوسان با اسیدگالیک موجود هستند. طیف O1s با وضوح بالا به دو قله در ۵۳۱/۸ eV و ۵۳۲/۶ eV تقسیم شده است که به ترتیب مربوط به گروه‌های -OH و C=O است [۳۶]. گروه‌های -OH مربوط به ساختار کیتوسان و گروه‌های C=O مربوط به ساختار اسیدگالیک است.

نتایج XPS به خوبی با نتایج FTIR مطابقت داشته و تشکیل موفقیت‌آمیز لایه‌ی کیتوسان-اسیدگالیک بر روی لایه‌ی پشتیبان PSF را تأیید کرده است.

۳-۴ عملکرد گاز تراوایی غشاهای لایه نازک کامپوزیتی

آزمون گاز تراوایی برای هر سه گاز مورد مطالعه انجام گرفت. تراوایی هر یک از گازهای CO_۲، CH_۴ و N_۲، و

تجزیه و تحلیل نتایج آزمون XPS به منظور آشکار کردن ترکیب شیمیایی سطح غشا با نسبت ۱:۲ کیتوسان-اسیدگالیک به عنوان نمونه انجام شد. پایش گسترده XPS غشای TFC تهیه شده با نسبت ۱:۲ در شکل (۶-۱) نشان داده شده است. نتایج حاصل از XPS نشان داد که تمام سطح غشا عمدتاً حاوی اکسیژن، نیتروژن و کربن بوده است. همچنین، دو قله با شدت‌های ۲۸۴ eV و ۵۳۱ eV در نتایج XPS به ترتیب مربوط به انرژی‌های اتصال کربن و اکسیژن است. قله مربوط به ساختار نیتروژن را می‌توان با انجام XPS با وضوح بالاتر مشاهده کرد. به علاوه، به دلیل عدم تطابق هیدروژن با آزمون XPS، این عنصر در محاسبات لحاظ نشده است. در ادامه‌ی بررسی‌های بیشتر ساختار غشا توسط آزمون XPS، تجزیه و تحلیل طیف‌های C1s، N1s و O1s با وضوح بالاتر انجام شده و در شکل (۶-۲) و (۶-۳) و (۶-۴) نشان داده شده است. با توجه به طیف N1s، قله مشاهده شده در ۴۰۰/۵ eV مربوط به ساختار آمین کینوئید (-N=) ناشی از حلقه‌های بنزنی اسیدگالیک متصل به زنجیره‌ی کیتوسان است [۳۳]. این طیف نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز زنجیره‌ی کیتوسان-اسیدگالیک در سطح PSF است. از طرفی، منطقه قله



شکل ۶ (a) پایش گسترده XPS از غشای لایه نازک کامپوزیتی کیتوسان-اسیدگالیک/پلی سولفون با نسبت جرمی (۱:۲)، (b) طیف C1s، (c) طیف O1s، (d) و N1s غشا

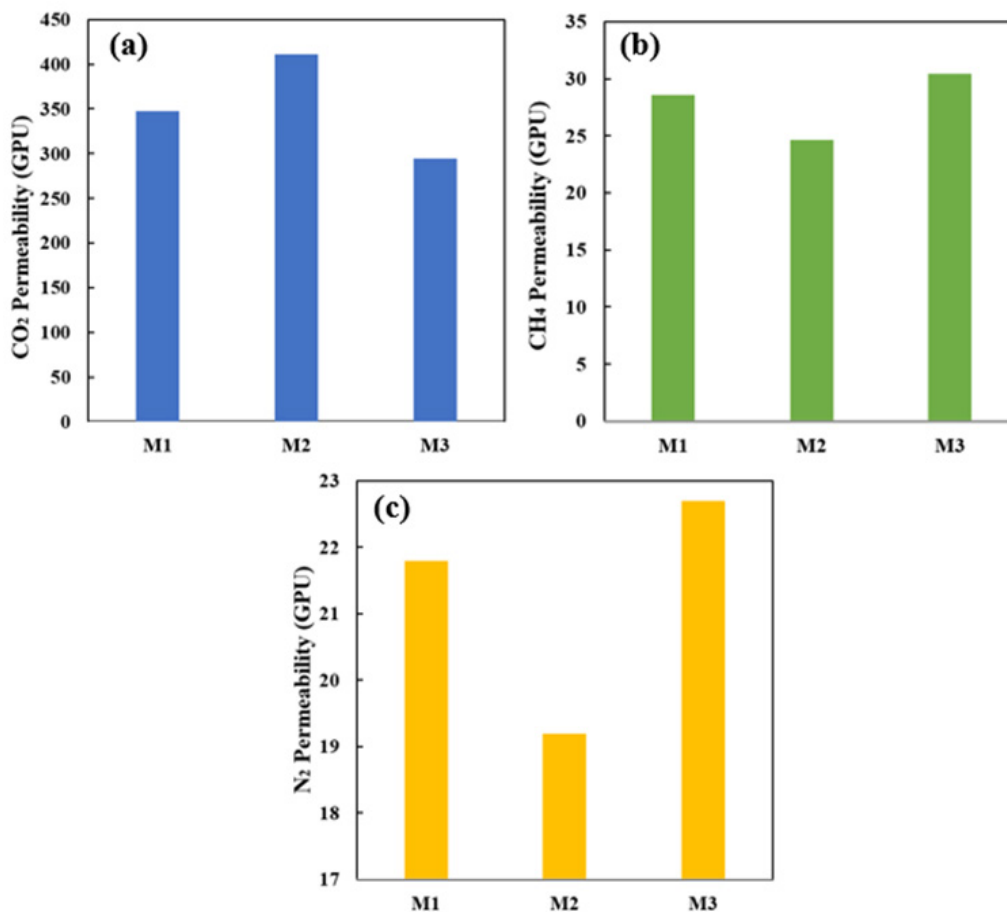
Figure 6 (a) XPS wide scan of chitosan-gallic acid /polysulfone thin film composite membrane with mass ratio (1:2), (b) C1s spectrum, (c) O1s, and (d) N1s membrane

کاهش یافته است، این کاهش در میزان تراوایی برای گاز N_2 بسیار چشمگیر است. نیتروژن به دلیل ماهیت غیرقطبی و خنثی، حلالیت کمی در غشاهای کامپوزیتی دارد، بنابراین نفوذپذیری آن کمتر از گازهای دیگر است. مقادیر تراوایی برای هر یک از گازهای CH_4 ، CO_2 و N_2 در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) به ترتیب ۴۱۱/۱، ۲۴/۶ و ۱۹/۲ GPU بوده است.

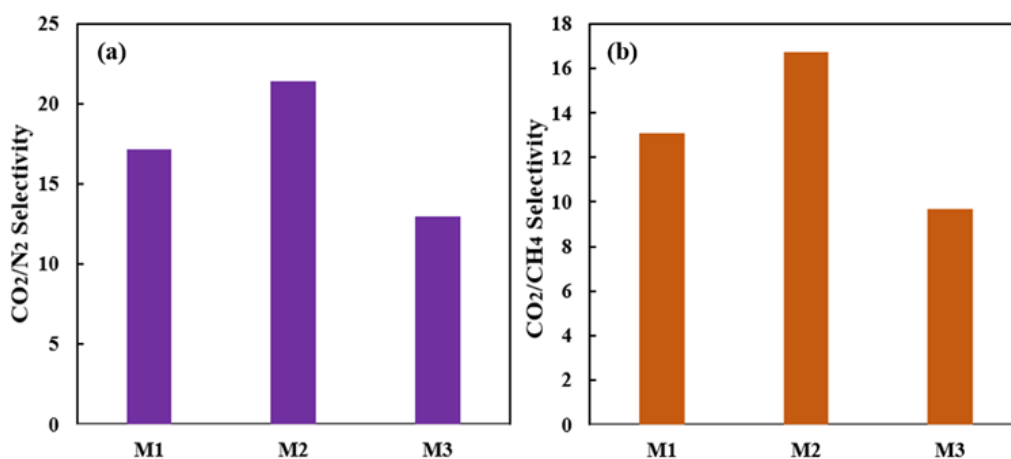
همان‌طور که در شکل ۸ (a) و (b) می‌توان مشاهده کرد، مقادیر گزینش‌پذیری جفت گاز CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 با افزایش نسبت جرمی اسیدگالیک در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) افزایش یافته است. گزینش‌پذیری معکوس CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) به ترتیب ۱۶/۷۱۱ و ۲۱/۴۱۱ بوده است. جذب گزینشی گاز CO_2 نسبت به گازهای CH_4 و N_2 به وسیله کیتوسان-اسیدگالیک منجر به تسهیل عبور گاز CO_2 شده که در نتیجه افزایش گزینش‌پذیری را موجب می‌شود. علاوه بر این، از آنجا که تراوایی N_2 و CH_4 در غشا بسیار متأثر از نفوذ این گازها است، کمتر بودن ضریب نفوذ این گازها نسبت به CO_2 کاهش تراوایی این گازها را در مقابل CO_2 رقم زده و افزایش گزینش‌پذیری CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 را به همراه دارد.

لایه‌ی انتخاب‌پذیر غشاهای ساخته‌شده از کیتوسان و اسیدگالیک تشکیل شده است. ترکیب این دو ماده

گزینش‌پذیری CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 در دمای $35^\circ C$ و فشار ۲ bar با سه تکرار اندازه‌گیری و محاسبه شد و نتایج حاصل در شکل ۷ و ۸ نشان داده شده است. باتوجه به شکل ۷ (a)، (b) و (c)، مقادیر گاز تراوایی CO_2 به‌طور معناداری از مقادیر مربوط به گازهای CH_4 و N_2 بیشتر است. این افزایش تراوایی را می‌توان در درجه اول به شعاع سنتیکی کمتر و میعان‌پذیری بیشتر مولکول‌های CO_2 نسبت به گازهای N_2 و CH_4 نسبت داد [۳۷]. همچنین حضور گروه‌های آمین و ایمین در ساختار غشا موجب افزایش تراوایی گاز CO_2 شد. همان‌طور که می‌توان از شکل ۷ (الف) مشاهده کرد، با افزایش نسبت وزنی اسیدگالیک در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲)، میزان تراوایی CO_2 نسبت به دو غشای دیگر افزایش یافته است. افزایش کسر جرمی اسیدگالیک در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) منجر به غلظت کلی بالاتر بخش‌های با حلقه‌های بنزنی در لایه انتخابی شد که این امر موجب افزایش خاصیت الکتروناتیوی در سطح غشا شده و غشا را مستعد جذب CO_2 می‌کند. همچنین به نظر می‌رسد که افزایش نسبت وزنی اسیدگالیک به دلیل حضور گروه‌های هیدروکسیل بیشتر در هر واحد مولکولی موجب بهبود تراوایی گاز CO_2 می‌شود. با توجه به شکل ۷ (b) و (c)، مقادیر تراوایی گازهای CH_4 و N_2 با افزایش نسبت جرمی اسیدگالیک در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲)



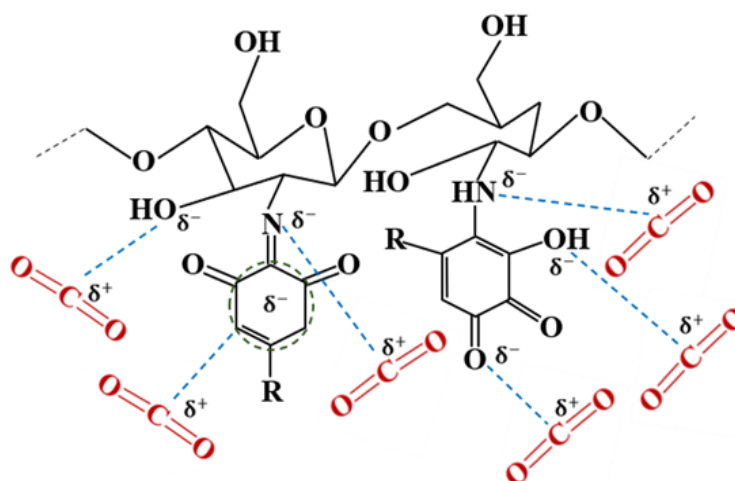
شکل ۷ نمودار تراوایی گازهای (a) CO₂، (b) CH₄ و (c) N₂
 Figure 7 Permeability diagram of gases (a) CO₂, (b) CH₄ and (c) N₂



شکل ۸ نمودار گزینش‌پذیری معکوس (a) CO₂/N₂ و (b) CO₂/CH₄
 Figure 8 Inverse selectivity diagram (a) CO₂/N₂ and (b) CO₂/CH₄

همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد، وجود حلقه بنزن در ساختار اسیدگالیک به دلیل تمایل بر جذب CO₂ تراوایی این گاز در غشا افزایش می‌دهد. شکل ۹ تعامل بین CO₂ و گروه‌های عاملی لایه‌ی گزینش‌پذیر غشاهای تهیه‌شده را نشان می‌دهد.

سبب تشکیل گروه‌های عاملی مانند آمین، ایمین، کتون و هیدوکسیل در سطح غشا می‌شود. گروه‌های نام‌برده تمایل به جذب الکترون مولکول‌های دیگر داشته و به همین دلیل، با توجه به ساختار CO₂، منجر به افزایش تراوایی آن نسبت به دو گاز CH₄ و N₂ در غشاهای تهیه‌شده می‌شوند. علاوه بر این،



شکل ۹ برهم‌کنش CO_2 با گروه‌های عاملی لایه گزینش‌پذیر کیتوسان-اسید گالیک
Figure 9 Interaction of CO_2 with functional groups of chitosan-gallic acid selective layer

جدول ۲ مقایسه عملکرد چند غشای لایه نازک کامپوزیتی در جداسازی CO_2/N_2
Table 2 Performance comparison of several thin film composite membranes in CO_2/N_2 separation

Selective layer	Support layer	Operating conditions		CO_2 permeability (GPU)	CO_2/N_2 selectivity	Ref
		Pressure (bar)	Temperature ($^\circ\text{C}$)			
PVP/H3BTC	PSF	2	25	1.2	8.5	38
PVAm-PVA	PSF	2	25	212	174	39
Pebax® 2533/HMA-PEO	PAN	3.5	35	305	14	40
CS-GA	PSF	2	35	411.1	21.41	This study

جدول ۲ مقایسه عملکرد چند غشای لایه نازک کامپوزیتی در جداسازی CO_2/CH_4
Table 2 Performance comparison of several thin film composite membranes in CO_2/CH_4 separation

Selective layer	Support layer	Operating conditions		CO_2 permeability (GPU)	CO_2/N_2 selectivity	Ref
		Pressure (bar)	Temperature ($^\circ\text{C}$)			
CHMA-TMC	PSF	1	30	25	28	41
TETA/TMC	PSF	1.1	20	13.3	94.1	41
PVA	PSF	1.1	25	120	10.9	42
CS-GA	PSF	2	35	411.1	16.71	This study

CH_4 و CO_2/N_2 ارزیابی شد. به‌منظور بررسی صحت ترکیب و ساختار غشاها، آزمون‌های مشخصه‌یابی متفاوتی صورت گرفت. نتایج FESEM حاکی از تشکیل لایه بسیار نازکی بر روی لایه پشتیبان متخلخل پلی‌سولفون بوده است. نتایج طیف‌سنجی FTIR نشان داد، برهم‌کنش مناسبی بین فاز پلیمری کیتوسان و اسیدگالیک برقرار شده است و همچنین نتایج مربوط به آزمون XPS این مسئله را تأیید کرده است. نتایج گاز تراوایی نشان داد، تراوایی CH_4 ، CO_2 و N_2 به همراه گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 به واسطه افزایش کسر جرمی اسیدگالیک در غشا افزایش یافتند. این افزایش تراوایی در CO_2 بسیار چشمگیرتر بوده است و به $411/1$ GPU در غشای لایه نازک کامپوزیتی کیتوسان-اسیدگالیک با نسبت ۲:۱ جرمی افزایش یافته است. همچنین گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 در این غشا به ترتیب به $16/7$ و $21/4$ افزایش یافتند.

قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل برای حمایت مالی از این پژوهش اعلام می‌دارند (Grant No. BNUT 393054/2022).

۳-۵ کارایی غشاهاى لایه نازک کامپوزیتی در جداسازی CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 .

جدول‌های ۲ و ۳ مقایسه‌ای میان عملکرد انواع غشاهاى لایه نازک کامپوزیتی در جداسازی CO_2/N_2 و CO_2/CH_4 با غشاهاى استفاده‌شده در این پژوهش را نشان می‌دهند. طبق نتایج نشان داده شده، عواملی نظیر نوع لایه‌ی انتخابی، لایه‌ی پشتیبان و حتی شرایط عملیاتی بر تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهاى لایه نازک کامپوزیتی مؤثرند. از غشاهاى نشان داده شده در جدول‌های ۲ و ۳، غشاهاى با پایه‌ی PVAm- PVA و TETA/TMC از گزینش‌پذیری بهتری برخوردارند، اما ضعف این نوع غشاها در تراوایی تا حدی استفاده از آنها را محدود کرده است. از این میان، غشای PSF/CS-GA تراوایی زیاد به همراه گزینش‌پذیری مناسبی را نشان می‌دهد.

۴ نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ساخت غشاهاى لایه نازک کامپوزیتی کیتوسان-اسیدگالیک به روش رسوب‌گذاری بر روی لایه پشتیبان پلی‌سولفون تهیه و کارایی آنها در عبور گازهای CH_4 ، CO_2 و N_2 به همراه گزینش‌پذیری $CO_2/$

مراجع

- [1] Kheirtalab M., Abedini R., and Ghorbani M., Investigation of Performance of Pebax/Poly(vinyl Alcohol) Blend Membrane for Carbon Dioxide Separation from Nitrogen, *Journal of Applied Research of Chemical -Polymer Engineering* 3, 57-71, 2020.
- [2] Shahrezaei K., Abedini R., Lashkarbolooki M., and Rahimpour A., A Preferential CO₂ Separation Using Binary Phases Membrane Consisting of Pebax®1657 and [Omim][PF6] Ionic Liquid, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36, 2085-2094, 2019.
- [3] Siagian U.W.R., Raksajati A., Himma N.F., and Khoiruddin K., Wenten IG., Membrane-Based Carbon Capture Technologies: Membrane Gas Separation vs Membrane Contactor, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 67, 172-195, 2019.
- [4] Kheirtalab M., Abedini R., and Ghorbani M., Pebax/poly (vinyl Alcohol) Mixed Matrix Membrane Incorporated by Amine-Functionalized Graphene Oxide for CO₂ Separation, *Journal of Polymer Science*, 62, 517-535, 2024.
- [5] Aschenbrenner O. and Styring P., Comparative Study of Solvent Properties for Carbon Dioxide Absorption, *Energy & Environmental Science*, 3(8), 1106-1113, 2010.
- [6] Nematollahi M.H., Carvalho P.J., Coutinho J.A.P., and Abedini R., Tailoring the CO₂ Permeation of Pebax1657/Polyether Imide Thin Film Composite Membrane via Embedding Ag-Based Metal-Organic Framework, *Chemical Engineering Research and Design*, 197, 109-126, 2023.
- [7] Nobakht D. and Abedini R., A New Ternary Pebax® 1657/Maltitol/ZIF-8 Mixed Matrix Membrane for Efficient CO₂ Separation, *Process Safety and Environmental Protection*, 170, 709-719, 2023.
- [8] Nematollahi M.H., Babaei S., and Abedini R., CO₂ Separation over Light Gases for Nano-Composite Membrane Comprising Modified Polyurethane with SiO₂ Nanoparticles, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36, 763-779, 2019.
- [9] Bernardo P., Drioli E., and Golemme G., Membrane Gas Separation: a Review/State of the Art, *Industrial & engineering chemistry research*, 48(10), 4638-4663, 2009.
- [10] Robeson L.M., The Upper Bound Revisited, *Journal of Membrane Science*, 1(2), 390-400, 2008.
- [11] Nematollahi M.H., Carvalho P.J., Coutinho J.A.P., and Abedini R., Recent Progress on Pebax-Based Thin Film Nanocomposite Membranes for CO₂ Capture: The State of the Art and Future Outlooks, *Energy & Fuels*, 36, 12367-12428, 2022.
- [12] Ranjbar F, Abedini R., Ghorbani M., and Ghasemi M., The Experimental/Theoretical Study over the Effect of Using the POP-NH₂ Nanostructures into the Membrane Selective Layer on the CO₂ Permeability and Selectivity, *Chemical Engineering Research and Design*, 187, 184-195, 2022.
- [13] Doosti M. and Abedini R., Polyethyleneglycol-Modified Cellulose Acetate Membrane for Efficient Olefin/Paraffin Separation, *Energy & Fuels*, 36 (17), 10082-10095, 2022.
- [14] Pinnau I, Wijmans J.G., Blume I., Kuroda T., and Peinemann K.V., Gas Permeation Through Composite Membranes, *Journal of Membrane Science*, 37(1), 81-88, 1988.
- [15] Li P, Chen H.Z., and Chung T.S., The Effects of Substrate Characteristics and Pre-Wetting Agents on PAN-PDMS Composite Hollow Fiber Membranes for CO₂/N₂ and O₂/N₂ Separation, *Journal of Membrane Science*, 434, 18-25, 2013.
- [16] Ranjbar F, Ghorbani M., Abedini R., and Ghasemi M., Thin Film Nanocomposite (TFN) Membrane Comprising Pebax® 1657 and Porous Organic Polymers (POP) for Favored CO₂ Separation, *Journal of Membrane Science and Research* 8 (3), 535579, 2022.
- [17] Salestan S.K., Rahimpour A., and Abedini R., Experimental and Theoretical Studies of Biopolymers on the Efficient CO₂/CH₄ Separation of Thin-Film Pebax® 1657 Membrane, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 163, 108366, 2021.
- [18] Liang C.Z., Chung T.S., and Lai J.Y., A Review of Polymeric Composite Membranes for Gas Separation and Energy Production, *Progress in Polymer Science*, 97, 101141, 2019.
- [19] Fakoori M., Azdarpour A., Abedini R., and Honarvar B., Effect of Cu-MOFs Incorporation on Gas Separation of Pebax Thin Film Nanocomposite (TFN) Membrane, *Korean Journal of Chemical Engineering* 38, 121-128, 2021.

- [20] Ma C., Wang M., Wang Z., Gao M., and Wang J., Recent Progress on Thin Film Composite Membranes for CO₂ Separation, *Journal of CO₂ Utilization*, 42, 101296, 2020.
- [21] Dorosti F., Omidkhan M., and Abedini R., Enhanced CO₂/CH₄ Separation Properties of Asymmetric Mixed Matrix Membrane by Incorporating Nano-Porous ZSM-5 and MIL-53 Particles into Matrimid® 5218, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 25, 88-102, 2015.
- [22] Salestan S.K., Pirzadeh K., Rahimpour A., and Abedini R., Poly (ether-block amide) Thin-Film Membranes Containing Functionalized MIL-101 MOFs for Efficient Separation of CO₂/CH₄, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105820, 2021.
- [23] Chen B., Wan C., Kang X., Chen M., Zhang C., Bai Y., and Dong L., Enhanced CO₂ Separation of Mixed Matrix Membranes with ZIF-8@ GO Composites as Fillers: Effect of Reaction Time of ZIF-8@ GO, *Separation and Purification Technology*, 223, 113-122, 2019.
- [24] Mozafari M., Rahimpour A., and Abedini R., Exploiting the Effects of Zirconium-Based Metal Organic Framework Decorated Carbon Nanofibers to Improve CO₂/CH₄ Separation Performance of Thin Film Nanocomposite Membranes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 85, 102-110, 2020.
- [25] Babaei S., Nematollahi M.H., and Abedini R., Pure and Mixed Gas Permeation Study of Silica Incorporated Polyurethane-Urea Membrane Modified by MOCA Chain Extender, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98, 1543-1557, 2020.
- [26] Seidi F., Haghdust S., Saedi S., and Xu X., Synthesis and Characterization of a New Amino Chitosan Derivative for Facilitated Transport of CO₂ through Thin Film Composite Membranes, *Macromolecular Research*, 24, 1-8, 2016.
- [27] Jiang X., Chuah C.Y., Goh K., and Wang R., A Facile Direct Spray-Coating of Pebax® 1657: Towards Large-Scale Thin Film Composite Membranes for Efficient CO₂/N₂ Separation, *Journal of Membrane Science*, 638, 119708, 2021.
- [28] Xiao S., Feng X., and Huang R.Y.M., Trimesoyl Chloride Crosslinked Chitosan Membranes for CO₂/N₂ Separation and Pervaporation Dehydration of Isopropanol, *Journal of Membrane Science*, 306(1-2), 36-46, 2007.
- [29] Gao Z., Wang Y., Wu H., Ren Y., Guo Z., Liang X., Wu Y., Liu Y., and Jiang Z., Surface Functionalization of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) Membrane by Polyphenol for Efficient CO₂ Separation, *Green Chemical Engineering*, 2(1), 70-76, 2021.
- [30] Saedi S., Nikravesh B., Seidi F., Moradi L., Shamsabadi A.A., Salarabadi M.B., and Salimi H., Facilitated Transport of CO₂ through Novel Imidazole-Containing Chitosan Derivative/PES Membranes, *RSC Advances*, 5(82), 67299-67307, 2015.
- [31] Zeng H., Guo J., Zhang Y., Xing D., Yang F., Huang J., Huang S., and Shao L., Green Glycerol Tailored Composite Membranes with Boosted Nanofiltration Performance, *Journal of Membrane Science*, 663, 121064, 2022.
- [32] Chen X.Y., Nik O.G., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Mixed Matrix Membranes of Aminosilanes Grafted FAU/EMT Zeolite and Cross-Linked Polyimide for CO₂/CH₄ Separation, *Polymer*, 53(15), 3269-3280, 2012.
- [33] Waghmode B.J., Soni R., Patil K.R., and Malkhede D.D., Calixarene Based Nanocomposite Materials for High-Performance Supercapacitor Electrode, *New Journal of Chemistry*, 41, 9752-9761, 2017.
- [34] Wang C., Li Z., Chen J., Zhong Y., Ren L., Pu Y., Dong Z., and Wu H., Influence of Blending Zwitterionic Functionalized Titanium Nanotubes on Flux and Anti-Fouling Performance of Polyamide Nanofiltration Membranes, *Journal of Materials Science*, 53, 10499-10512, 2018.
- [35] Do V.T., Tang C.Y., Reinhard M., and Leckie J.O., Degradation of Polyamide Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes by Hypochlorite, *Environmental Science & Technology*, 46(2), 852-859, 2012.
- [36] Liu M., Chen Q., Lu K., Huang W., Lü Z., Zhou C., S Yu, and Gao C., High Efficient Removal of Dyes from Aqueous Solution through Nanofiltration Using Diethanolamine-Modified Polyamide Thin-Film Composite Membrane, *Separation and Purification Technology*, 173, 135-143, 2017.
- [37] Vakili E., Semsarzadeh M.A., Ghalei B., Khoshbin M., and Nasiri H., Characterization and Gas Permeation Properties of Synthesized polyurethane-Polydimethylsiloxane/Polyamide 12-b-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes, *Silicon*, 8, 75-85, 2016.
- [38] Choi Y., Kim Y.R., Kang Y.S., and Kang S.W.,

Enhanced CO₂ Separation Performance of Polymer Composite Membranes through the Synergistic Effect of 1, 3, 5-Benzenetricarboxylic Acid, *Chemical Engineering Journal*, 279, 273-276, 2015.

[39] Deng L., Kim T.L., and Hägg M.B., Facilitated Transport of CO₂ in Novel PVAm/PVA Blend Membrane, *Journal of Membrane Science*, 340, 154-163, 2009.

[40] Nezhadmoghadam E., Pourafshari Chenar M., Omidkhah M., Nezhadmoghadam A., and Abedini R., Aminosilane grafted Matrimid 5218/Nano-Silica Mixed Matrix Membrane for CO₂/Light Gases Separation, *Korean Journal of Chemical Engineering* 35, 526-534, 2018.

[41] Jo E.S., An X., Ingole P.G., Choi W.K., and Park Y.S., CO₂/CH₄ Separation Using inside Coated Thin Film Composite Hollow Fiber Membranes Prepared by Interfacial Polymerization, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(3), 278-287, 2017.

[42] Abedini R., Mosayebi A., and Mokhtari M., Improved CO₂ Separation of Azide Cross-Linked PMP Mixed Matrix Membrane Embedded by Nano-CuBTC Metal Organic Framework, *Process Safety and Environmental Protection*, 114, 229-239, 2018.