

## key words

Composite

Thin layer membrane

Chitosan-gallic acid

Polysulfone

CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub> 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  برای بررسی ساختار و عملکرد غشاهای TFC بهره گرفته شد.

**نتایج اصلی:** بررسی ساختار شیمیایی غشاهای سنتز شده نشان‌دهنده 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 لایه پشتیبان PSF تشکیل شد. حداکثر جداسازی  $\text{CO}_2$  با نسبت جرمی (۱:۲) کیتوسان-اسیدگالیک به‌دست آمد. افزایش کسر جرمی اسیدگالیک در لایه انتخاب‌پذیر غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) منجر به افزایش نفوذپذیری  $\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  از طریق غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) به ترتیب  $24/6$  و  $19/2$  GPU به‌دست آمد. همچنین، محاسبات گزینش‌پذیری گازها حاکی از افزایش گزینش‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  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  $\text{CO}_2$  مورد استفاده قرار گرفت، قابل قبول بوده است.

### کلمات کلیدی

کامپوزیت

غشای لایه نازک

کیتوسان-اسیدگالیک

پلی سولفون

جداسازی  $\text{CO}_2$

\*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، PI، PEI، پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌اکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیلیدین‌فلوراید (PVDF)، پلی‌پروپیلن و پلی‌تترافلوروئوراتیلن (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 به‌دست آوردن یک غشا با نفوذ بالا ضخامت لایه فعال باید به حداقل برسد. شار گاز و ضخامت لایه فعال با یکدیگر نسبت معکوس دارند [۲۵-۲۳]. 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 به عنوان افزودنی آب‌دوست به محلول ریخته‌گری PES تخلخل و نفوذ  $\text{CO}_2$  را به‌طور یکپارچه افزایش داده است. به‌علاوه آزمایش‌های نفوذ گاز نشان داد که این غشا دارای گزینش‌پذیری ۳۴ برای  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  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  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲ بخش تجربی

### ۲-۱ مواد شیمیایی مورد استفاده

پلی‌سولفون (PSF) از شرکت (Solvay) برای ساخت لایه‌ی پشتیبان خریداری شد.  $\text{N}_2\text{N}$ -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  $60^\circ\text{C}$  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  $75^\circ\text{C}$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  نشان داد. یافته‌های آن‌ها نشان داد که محتوای amino-CS بالاتر در غشای PVA/amino-CS منجر به افزایش انتخاب‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  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  $\text{CO}_2$  بیش از  $200\ \text{GPU}$  و گزینش‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  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  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  از طریق غشاهای متورم CS، مقدار نفوذپذیری  $\text{CO}_2$  برابر ۱۶۳ بار و ضریب جداسازی ایده آل ۴۲ را به‌دست آوردند.

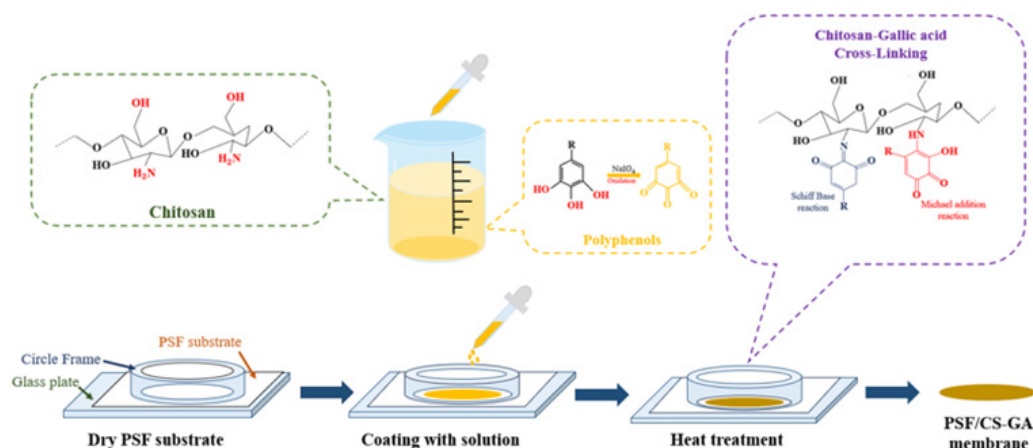
Zhong Gao و همکاران [۲۹] با استفاده از روش غوطه‌وری، پلی‌فنول (اسیدتانیک) را بر روی سطح غشای ۱-PIM (Polymers of Intrinsic Microporosity) پوشاندند و ساختار غشای کامپوزیتی تهیه کردند. از آنجایی که اسیدتانیک حاوی تعداد زیادی از گروه‌های قطبی حاوی اکسیژن (کینون، فنولیک و هیدروکسیل) است به‌خوبی بر روی سطح غشا خود ترکیب شده و لایه philic- $\text{CO}_2$  بدون نقص و نازک را تشکیل داده است. نتایج نشان داد گزینش‌پذیری غشاهای کامپوزیتی حاصل نسبت به  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  پس از پوشش توسط اسیدتانیک افزایش یافته است و مقدار نفوذپذیری، بالاتر از غشای بکر ۱-PIM 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  $\text{CO}_2$  از  $\text{CH}_4$  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

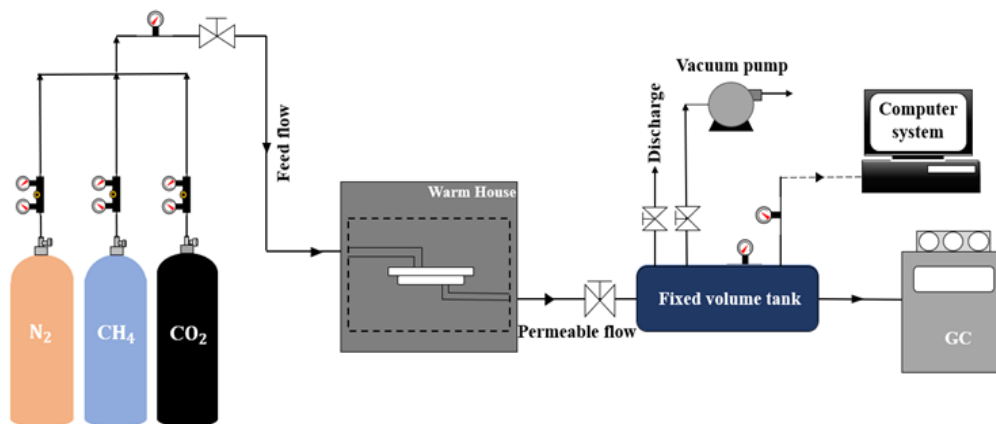
Figure 1 Schematic representation of synthesis stages of chitosan-gallic acid/polysulfone TFC membrane

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].

## ۲-۳ سامانه اندازه‌گیری گاز تراوایی

تراوایی هر یک از گازهای  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  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

شعاع 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  $\text{NaIO}_4$  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 MIRA<sup>3</sup>TESCAN-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  $\text{NH}_2$ -کیتوسان موجود در ساختار غشا است. قله‌های موجود در ناحیه  $1652 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات پیوند/گروه عاملی کربونیل C=O موجود در واحدهای اسیدگالیک غشا و قله‌های موجود در محدوده‌های  $1485 \text{ cm}^{-1}$  و  $1319 - 1291 \text{ cm}^{-1}$  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  $11/234 \text{ cm}^2$  بوده و از فولاد زنگ نزن (AISI ۳۱۶) ساخته شد. گاز مد نظر از مخزن وارد سامانه شده و از سلول غشایی عبور کرده و پس از آن وارد مخزن حجم ثابت  $110 \text{ cm}^3$  شده است. تغییرات فشار گاز تراوش‌یافته به کمک حسگر فشار با دقت ۱ mbar در واحد زمان در رایانه ثبت شد تا در نهایت تراوایی آن محاسبه شود.

محاسبه مقادیر تراوایی گازهای خالص  $\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2$  با استفاده از معادله (۱) انجام شد [۳۲]:

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

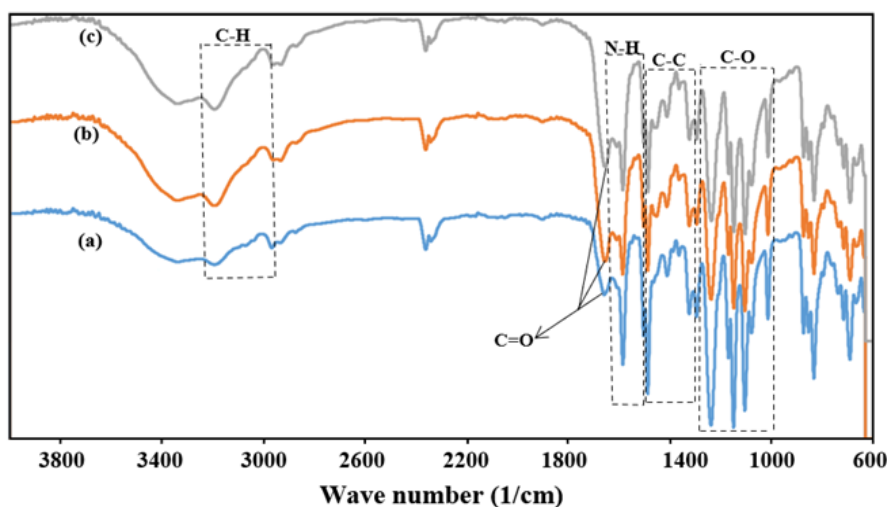
در معادله (۱)،  $P$  تراوایی گاز ( $\text{GPU}$ )،  $V$  حجم محفظه ( $\text{cm}^3$ )،  $A$  مساحت سطح غشا ( $\text{cm}^2$ )،  $T$  دمای آزمون ( $K$ )،  $P_0$  فشار گاز خوراک ( $\text{mmHg}$ ) و  $dp/dt$  شیب تغییرات فشار تراوا بر حسب زمان ( $\text{mmHg/s}$ ) است.

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

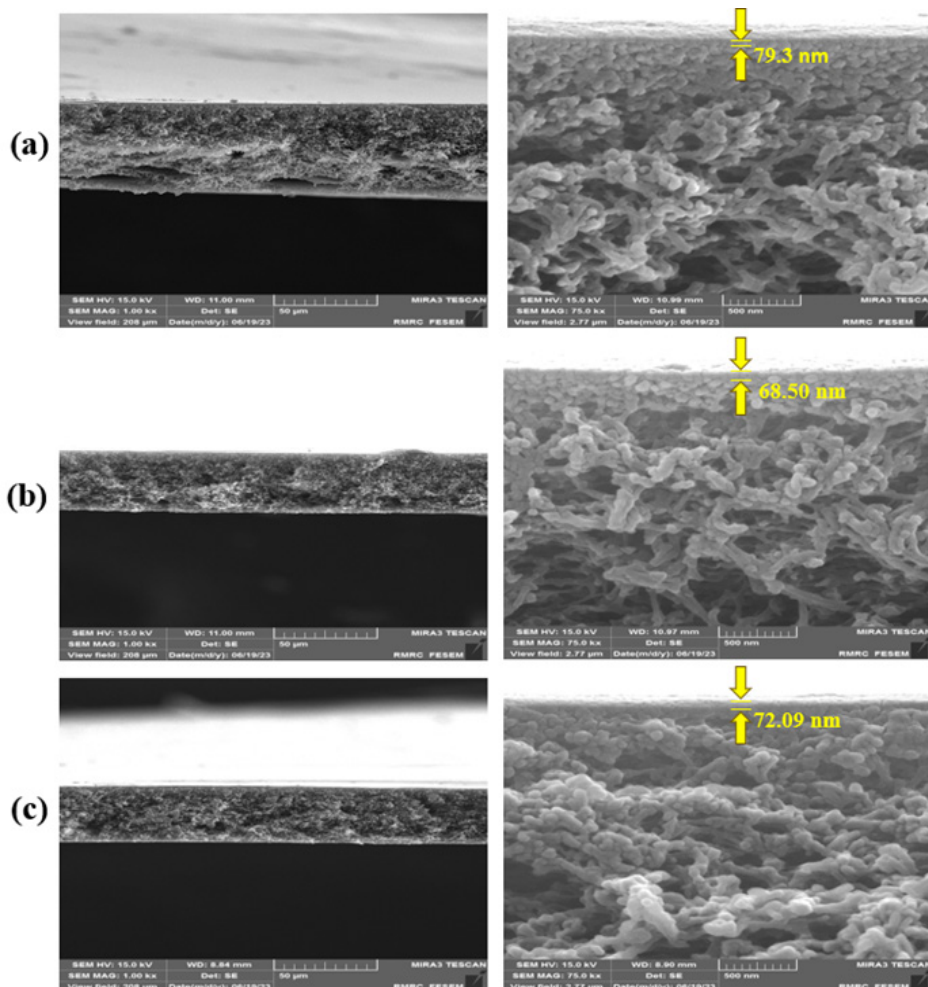
$$\text{selectivity} = P(\text{CO}_2)/P(\text{CH}_4)$$

#### ۴-۲ مشخصه‌یابی غشاهای

برای بررسی پیوندهای ایجادشده در غشاهای لایه نازک کامپوزیتی از طیف‌سنج FTIR مدل Thermo Scientific Nicolet aS۱۰ استفاده شد. بدین منظور، آزمون در محدوده اعداد موجی  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$  در حالت عبور انجام شد. به منظور 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) 2:1



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

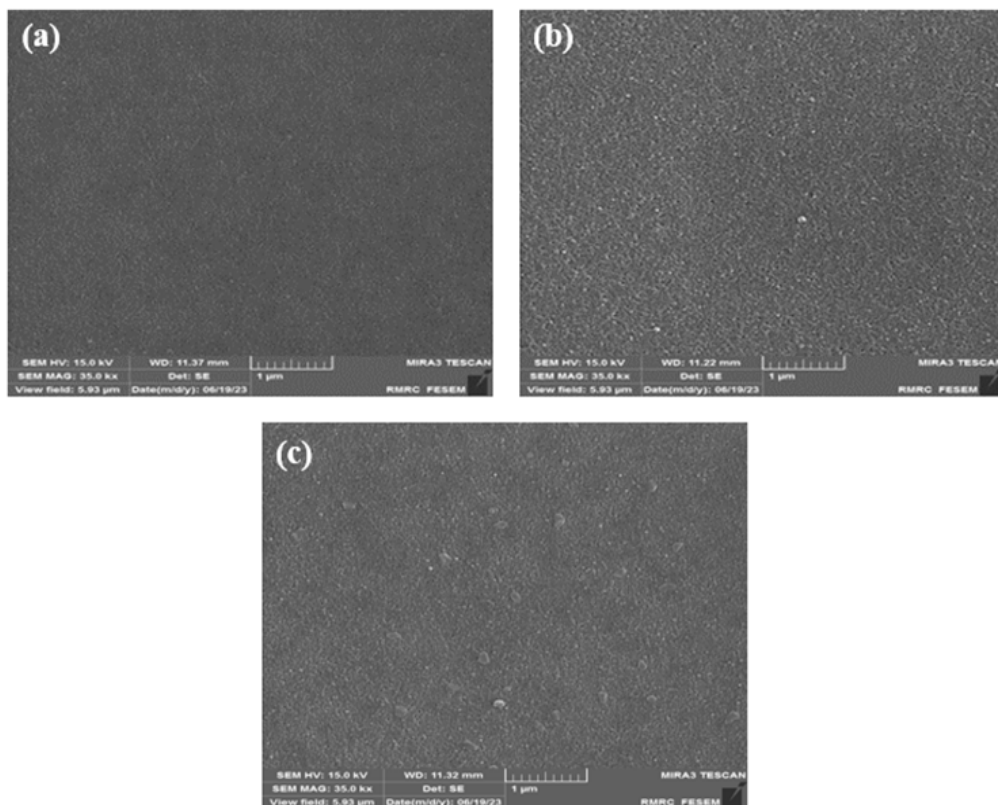
می‌دهد این لایه گزینش‌پذیر با ضخامت یکنواختی روی لایه پلی‌سولفون قرار گرفته و فصل مشترک همگن و مناسبی میان دو لایه پشتیبان و گزینش‌پذیر ایجاد شده است. ضخامت این لایه-ی متراکم برای هر یک از غشاهای در شکل (۴) مشخص شده است. ضخامت لایه‌ی متراکم در غشا با نسبت جرمی ۱:۲ از دو غشای دیگر کمتر و در حدود ۶۸ نانومتر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

$\text{CH}_3$ - و  $\text{C-H}$  موجود در غشا، مربوط می‌شوند. عموماً، در هنگام تشکیل غشا، امکان ایجاد پیوند هیدروژنی بین گروه هیدروکسیل ( $\text{R-O-H}$ ) موجود در اسیدگالیک با گروه‌های آمینی ( $\text{R-NH}_2$ ) 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

N<sub>1s</sub> با وضوح بالا را می توان به صورت منحنی با سه جز از حالت های انرژی اتصال مختلف، یعنی ۳۹۹/۲ eV و ۴۰۰/۵ eV قرار داد. این قله ها را می توان به ترتیب به گروه های -NH، -N-C- (آمین بنزنوئید) و -N= (آمین کینوئید) نسبت داد [۳۴]. در حالی که طیف C<sub>1s</sub> با وضوح بالا به صورت دو قله مختلف در ۲۸۴/۶ eV و ۲۸۵/۸ eV به نمایش در آمده است که مربوط به اتم های کربن موجود در گروه های C-C و C-N است [۳۵]. گروه های C-C هم در ساختار کیتوسان و هم در ساختار اسیدگالیک و نیز گروه های C-N در مکان اتصال بین زنجیره های کیتوسان با اسیدگالیک موجود هستند. طیف O<sub>1s</sub> با وضوح بالا به دو قله در ۵۳۱/۸ eV و ۵۳۲/۶ eV تقسیم شده است که به ترتیب مربوط به گروه های -OH و C=O است [۳۶]. گروه های -OH مربوط به ساختار کیتوسان و گروه های C=O مربوط به ساختار اسیدگالیک است.

نتایج XPS به خوبی با نتایج FTIR مطابقت داشته و تشکیل موفقیت آمیز لایه ی کیتوسان-اسیدگالیک بر روی لایه ی پشتیبان PSF را تأیید کرده است.

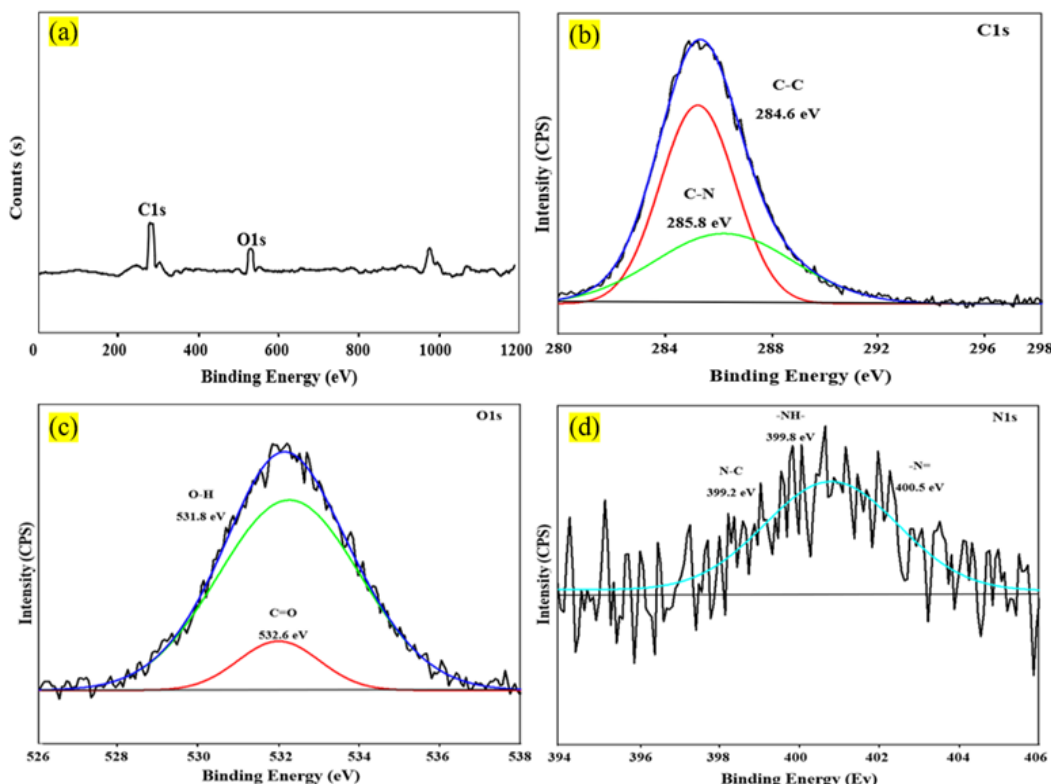
### ۳-۴ عملکرد گاز تراوایی غشاهای لایه نازک کامپوزیتی

آزمون گاز تراوایی برای هر سه گاز مورد مطالعه انجام گرفت. تراوایی هر یک از گازهای CO<sub>۲</sub>، CH<sub>۴</sub> و N<sub>۲</sub>، و

### ۳-۳ ارزیابی سطح غشاهای لایه نازک کامپوزیتی

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 شدت های ۲۸۴ eV و ۵۳۱ eV در نتایج XPS به ترتیب مربوط به انرژی های اتصال کربن و اکسیژن است. قله مربوط به ساختار نیتروژن را می توان 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 ادامه ی بررسی های بیشتر ساختار غشا توسط آزمون XPS، تجزیه و تحلیل طیف های C<sub>1s</sub>، N<sub>1s</sub> و O<sub>1s</sub> با وضوح بالاتر انجام شده و در شکل ۶-۱(b)، (c) و (d) نشان داده شده است. باتوجه به طیف N<sub>1s</sub>، قله مشاهده شده در ۴۰۰/۵ eV مربوط به ساختار آمین کینوئید (-N=) ناشی از حلقه های بنزنی اسیدگالیک متصل به زنجیره ی کیتوسان است [۳۳]. این طیف نشان دهنده تشکیل موفقیت آمیز زنجیره ی 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 غشای N1s

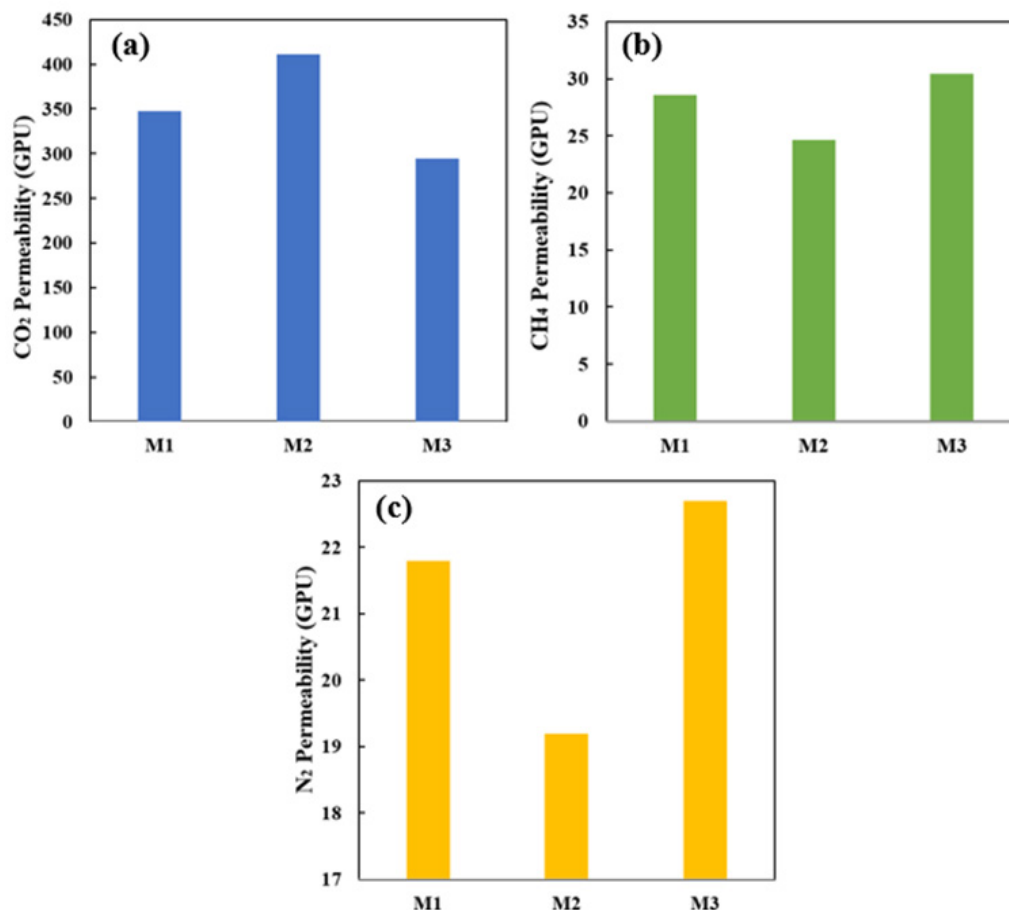
Figure 6 (a) XPS wide scan of chitosan-gallic acid /polysulfone thin film composite membrane with mass ratio (1:2), (b) C1s spectrum, (c) O1s, and (d) N1s membrane

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.

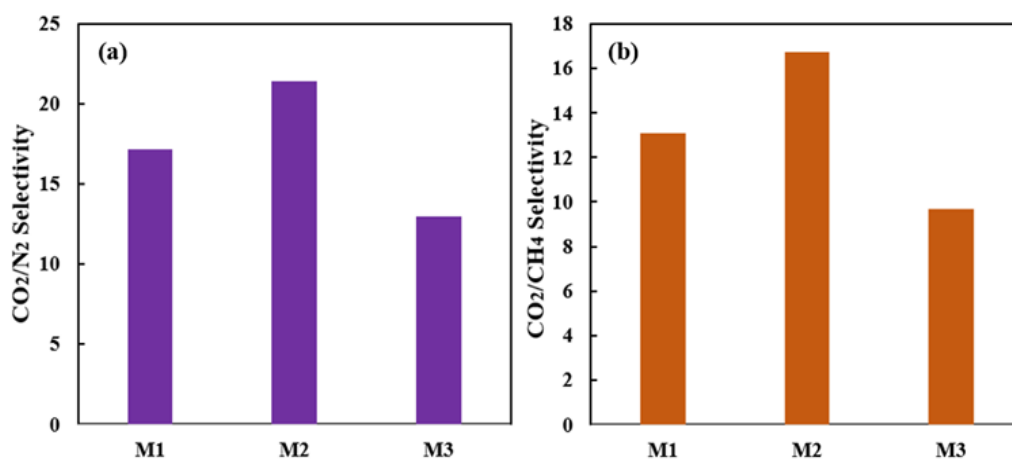
همان‌طور که در شکل ۸ (a) و (b) می‌توان مشاهده کرد، مقادیر گزینش‌پذیری جفت گاز  $CO_2/CH_4$  و  $N_2/CH_4$  با افزایش نسبت جرمی اسیدگالیک در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) افزایش یافته است. گزینش‌پذیری معکوس  $CO_2/CH_4$  و  $CO_2/N_2$  در غشای لایه نازک کامپوزیتی (۱:۲) به ترتیب ۱۶/۷۱۱ و ۲۱/۴۱۱ بوده است. جذب گزینشی گاز  $CO_2$  نسبت به گازهای  $N_2$  و  $CH_4$  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  $CO_2/CH_4$  و  $CO_2/N_2$  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 (b)، (a) 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 الکتروناپوی 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)



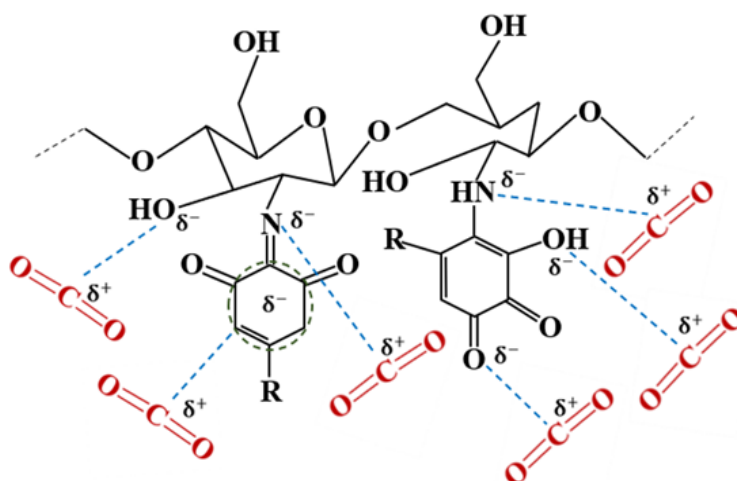
شکل ۷ نمودار تراوایی گازهای (a) CO<sub>2</sub>، (b) CH<sub>4</sub> و (c) N<sub>2</sub>  
Figure 7 Permeability diagram of gases (a) CO<sub>2</sub>, (b) CH<sub>4</sub> and (c) N<sub>2</sub>



شکل ۸ نمودار گزینش‌پذیری معکوس (a) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> و (b) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  
Figure 8 Inverse selectivity diagram (a) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and (b) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد، وجود حلقه بنزن در ساختار اسیدگالیک به دلیل تمایل بر جذب CO<sub>2</sub> تراوایی این گاز در غشا افزایش می‌دهد. شکل ۹ تعامل بین CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>، منجر به افزایش تراوایی آن نسبت به دو گاز CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub> در غشاهای تهیه‌شده می‌شوند. علاوه بر این،



شکل ۹ برهم کنش  $\text{CO}_2$  با گروه‌های عاملی لایه گزینش پذیر کیتوسان-اسید گالیک  
Figure 9 Interaction of  $\text{CO}_2$  with functional groups of chitosan-gallic acid selective layer

جدول ۲ مقایسه عملکرد چند غشای لایه نازک کامپوزیتی در جداسازی  $\text{CO}_2/\text{N}_2$   
Table 2 Performance comparison of several thin film composite membranes in  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  separation

| Selective layer     | Support layer | Operating conditions |                                    | $\text{CO}_2$ permeability (GPU) | $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 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  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$   
Table 2 Performance comparison of several thin film composite membranes in  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation

| Selective layer | Support layer | Operating conditions |                                    | $\text{CO}_2$ permeability (GPU) | $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 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 |

### ۳-۵ کارایی غشاهای لایه نازک کامپوزیتی در جداسازی $\text{CO}_2/\text{N}_2$ و $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

جدول‌های ۲ و ۳ مقایسه‌ای میان عملکرد انواع غشاهای لایه نازک کامپوزیتی در جداسازی  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  و  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  با غشاهای 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 غشاهای لایه نازک کامپوزیتی مؤثرند. از غشاهای نشان داده شده در جدول‌های ۲ و ۳، غشاهای با پایه‌ی PVAm-، TETA/TMC و PVA 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 غشاهای لایه نازک کامپوزیتی کیتوسان-اسیدگالیک به روش رسوب‌گذاری بر روی لایه پشتیبان پلی‌سولفون تهیه و کارایی آن‌ها در عبور گازهای  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  به همراه گزینش‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$

$\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  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  $\text{CH}_4$ ،  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  به همراه گزینش‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  به واسطه افزایش کسر جرمی اسیدگالیک در غشا افزایش یافتند. این افزایش تراوایی در  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  و  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  در این غشا به‌ترتیب 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).



## 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 CO<sub>2</sub> Separation Using Binary Phases Membrane Consisting of Pebax®1657 and [Omim][PF<sub>6</sub>] 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> Separation, *Process Safety and Environmental Protection*, 170, 709-719, 2023.
- [8] Nematollahi M.H., Babaei S., and Abedini R., CO<sub>2</sub> Separation over Light Gases for Nano-Composite Membrane Comprising Modified Polyurethane with SiO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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-NH<sub>2</sub> Nanostructures into the Membrane Selective Layer on the CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 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 CO<sub>2</sub> Separation, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 42, 101296, 2020.
- [21] Dorosti F., Omidkhah M., and Abedini R., Enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 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 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, *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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation, *Journal of Membrane Science*, 638, 119708, 2021.
- [28] Xiao S., Feng X., and Huang R.Y.M., Trimesoyl Chloride Crosslinked Chitosan Membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> Separation, *Green Chemical Engineering*, 2(1), 70-76, 2021.
- [30] Saedi S., Nikraves B., Seidi F., Moradi L., Shamsabadi A.A., Salarabadi M.B., and Salimi H., Facilitated Transport of CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 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., Zhon 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>/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., CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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.