



# CO<sub>2</sub> Separation Enhancement in Pebax<sup>®</sup> 1657 Thin-Film Nanocomposite Membranes via Calix[4]arene Incorporation

Mohammad Ebrahim Mohammadpour <sup>a</sup>, Reza Abedini <sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> EOR and Gas Processing Research lab., Faculty of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.

## Original Article

Use your device to scan and read the article online



**Citation:** Mohammadpour M E, Abedini R. CO<sub>2</sub> Separation Enhancement in Pebax<sup>®</sup> 1657 Thin-Film Nanocomposite Membranes via Calix[4]arene Incorporation. *Industrial Innovations*. 2024;2(4):407-423.

 <https://doi.org/10.61882/jii.2.4.407>

## KEYWORDS

Pebax;  
CO<sub>2</sub> Separation;  
Calix[4]arene;  
Thin film nanocomposite.

## ABSTRACT

The emission of the greenhouse gas carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) from the combustion of fossil fuels has been one of the major challenges for industries in recent years. Therefore, the separation of this gas from various gas streams in industries such as refineries, petrochemical plants, and power plants is of significant importance. Thin-film nanocomposite (TFN) membranes have attracted great attention due to their excellent performance, including high permeability and selectivity, as well as their ability to overcome the limitations of polymeric membranes. In this study, a novel TFN membrane based on Pebax 1657 (polyether block amide) coated on a PES substrate was developed to improve CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. Calix[4]arene (CA) particles were incorporated into the Pebax matrix owing to their unique cup-shaped host-guest structure and the presence of polar hydroxyl (-OH) groups, which serve as effective adsorption sites for CO<sub>2</sub> molecules. The pristine Pebax membrane was modified with different CA loadings (0–1 wt%), and FESEM analysis confirmed uniform dispersion of the particles within the polymer network. Gas permeation tests were performed at 30 °C and pressures of 2, 6, and 10 bar. The best performance was obtained at 0.5 wt% CA loading and 2 bar pressure. In this membrane, the permeability and selectivity of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> increased from 278.9 barrer and 23.04, respectively, for the pristine membrane to 389.7 Barrer and 40.17. With increasing pressure to 10 bar, CO<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity further increased to 568.3 barrer and 55.71, respectively.

At a pressure of 6 bar, when the temperature was raised from 30°C to 50°C, CO<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity changed from 472.4 barrer and 47.71 to 694.7 barrer and 41.35, respectively. These findings demonstrate that organic fillers such as CA, with their unique cup-like structures and polar hydroxyl functional groups, hold great promise for efficient CO<sub>2</sub> separation applications.

## Extended Abstract

### 1. Introduction

Due to the increase in greenhouse gases such as carbon dioxide resulting from fossil fuel consumption, many problems related to atmospheric changes and the like have been created. Moreover, the presence of carbon dioxide in natural gas reduces the gas's quality value. For this reason, carbon dioxide separation is a necessity. One of the novel methods for separation is the use of thin-film membranes. In this research, we investigated the performance of a Pebax-based thin-film membrane modified with Calix[4]arene particles.

\* Corresponding author.

E-mail address: [abedini@nit.ac.ir](mailto:abedini@nit.ac.ir)

DOI: <https://doi.org/10.618862/jii.2.4.407>

Received: October 14, 2025; Received in revised form: October 21, 2025; Accepted: October 22, 2025.

Article type: Research Paper



## 2. Method

In this study, CA nanoparticles synthesized with different weight percentages (0–1 wt%) were incorporated into the Pebax 1657 polymer matrix, which was coated on a PES substrate. The PES substrate and the selective thin layer (Pebax–CA) were fabricated by the phase inversion and dip-coating methods, respectively. SEM, FTIR, and XRD tests were performed on both the particle and the membrane. Furthermore, gas permeation tests were conducted at three different pressures: 2, 6, and 10 bar. Membrane performance tests were also carried out at three distinct temperatures.

## 3. Results

FESEM analysis confirmed uniform dispersion of the particles within the polymer network. Increasing the loading of CA from 0 to 0.5 wt% enhanced the CO<sub>2</sub> permeability from 278.9 barrer in pure Pebax to 389.7 barrer. The presence of particles in the polymer matrix causes the rupture of the hydrogen bond of the internal chain in the PA segment, which increases the mobility and flexibility of the polymer chains. Also, the existence of polar O-H functional groups on the lower edge of CA particle increases the tendency of the particles to adsorb CO<sub>2</sub> according to the Lewis acid-base mechanism. The best performance was obtained at 0.5 wt% CA loading and 2 bar pressure, where CO<sub>2</sub> permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity increased by 40% and 74%, respectively, compared to the pristine Pebax membrane. With increasing pressure, the membrane performance surpassed the 2008 Robeson upper bound. These findings demonstrate that organic fillers such as CA, with their unique cup-like structures and polar hydroxyl functional groups, hold great promise for efficient CO<sub>2</sub> separation applications.



# بهبود جداسازی CO<sub>2</sub> در غشاهای نانوکامپوزیتی لایه نازک Pebax<sup>®</sup> 1657 از طریق افزودن کالیکس [۴] آرن

محمدابراهیم محمدپور الف<sup>\*</sup>، رضا عابدینی الف<sup>\*</sup>

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

چکیده	واژگان کلیدی
انتشار گاز گلخانه‌ای دی‌اکسیدکربن ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی، یکی از بزرگترین مشکلات صنایع در چند سال اخیر بوده است. لذا جداسازی این گاز از انواع جریان‌های گازی در صنایعی نظیر پالایشگاهی، پتروشیمی و نیروگاهی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. غشاهای لایه نازک نانوکامپوزیتی (TFN) به دلیل عملکرد بسیار خوب (تراوایی و گزینش‌پذیری بالا) و کاهش مشکلات غشاهای پلیمری مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این مطالعه، جهت بهبود فرآیند جداسازی CO <sub>2</sub> از CH <sub>4</sub> از یک غشای TFN جدید بر پایه Pebax 1657 که روی زیر لایه PES قرار دارد استفاده شد. از ذرات Calix[4]arene(CA) به دلیل ساختار منحصر به فرد (فنجان‌ی) مهمان - میزبان و حضور گروه‌های عاملی قطبی OH که جاذب مناسبی برای CO <sub>2</sub> می‌باشد بر روی شبکه پلیمری Pebax استفاده شد. غشای خالص Pebax با درصد وزنی مختلف (۰ تا ۱) از ذرات سنتز شده CA اصلاح شد. نتایج آنالیز FESEM حاکی از آن بوده که ذرات به‌خوبی در شبکه پلیمری پراکنده شده‌اند. آزمون گاز تراوایی در دمای ۳۰ °C و در فشارهای ۲ bar و ۶ bar و ۱۰ انجام شد. بهترین عملکرد غشا در ۵/۰ درصد وزنی ذره CA در فشار ۲ bar در ۳۰ °C بود. در این غشا میزان تراوایی و گزینش‌پذیری CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> نسبت به غشای خالص به ترتیب از ۲۷۸/۹ barrer و ۲۳/۰۴ به ۳۸۹/۷ barrer و ۴۰/۱۷ افزایش یافت. با افزایش فشار به ۱۰ bar، میزان تراوایی و گزینش‌پذیری CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> به ترتیب به ۵۶۸/۳ barrer و ۵۵/۷۱ افزایش یافت. در فشار ۶ bar با افزایش دما از ۳۰ °C به ۵۰ °C، میزان تراوایی و گزینش‌پذیری CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> به ترتیب از ۴۷۲/۴ barrer و ۴۷/۷۱ به ۶۹۴/۷ barrer و ۴۱/۳۵ تغییر یافت. این مطالعه نشان داده که می‌توان به ذرات آلی همانند CA با ساختار فنجان‌ی منحصر به فرد که در خود گروه‌های عاملی قطبی هیدروکسیل دارند جهت جداسازی CO <sub>2</sub> امیدوار بود.	Pebax جداسازی دی‌اکسید کربن؛ Calix[4]arene؛ غشای لایه نازک.  تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۲۲ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۷/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۳۰

## ۱- مقدمه

وابستگی بسیار زیاد جامعه جهانی به سوخت فسیلی به‌عنوان منابع مهم انرژی، میزان انتشار گاز گلخانه‌ای را افزایش داده است [۱]. وجود بیش از اندازه گازهای گلخانه‌ای در جو زمین، سبب مشکلات زیادی از جمله افزایش دمای جو زمین، مشکلات زیست‌محیطی، ذوب‌شدن یخچال‌های قطبی و مواردی از این دست می‌شود. به همین دلیل در سال‌های اخیر استفاده از سوخت‌های پاک و تجدیدپذیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در مقابل به دلیل پتانسیل بالای سوخت‌های فسیلی در مقایسه با سایر

\* نویسنده مسئول؛

منابع جدید انرژی، استفاده از آنها همچنان مورد توجه است. نمونه‌ای از این سوخت‌های فسیلی، گاز طبیعی است که متشکل از متان بوده و به‌عنوان سوخت نیروگاه‌ها و صنایع دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. حضور دی‌اکسیدکربن در گاز طبیعی سبب مشکلاتی همچون افت حرارتی و ارزش سوختی آن می‌شود و در خطوط انتقال و تاسیسات معضلات خوردگی را به همراه دارد. به‌همین دلیل جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن از گاز طبیعی امری بسیار مهم و ضروریست [۲].

جذب شیمیایی، جذب سطحی و فرآیندهای برودتی از جمله روش‌های متداول و قدیمی جداسازی CO<sub>2</sub> از گاز طبیعی به شمار می‌روند. این روش‌ها با معایبی نظیر هزینه‌های عملیاتی بالا، مصرف زیاد انرژی و بازدهی محدود همراه هستند. در دهه‌های اخیر، کاربرد فناوری غشایی در جداسازی محصولات به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. این فناوری به‌دلیل مزایای متعددی از جمله سرمایه‌گذاری پایین، کاهش مصرف انرژی و کارایی بالا مورد توجه پژوهشگران و متخصصان صنعتی قرار گرفته است [۳].

غشاهای پلیمری به‌دلیل پایداری مکانیکی مناسب، سهولت در استفاده و مقرون‌به‌صرفه بودن، توجه زیادی از محققان را به خود جلب کرده است. پلی‌سولفون، پلی‌اتر سولفون، سلولز استات و پلی‌اتر بلاک آمید یا Pebax از رایج‌ترین پلیمرهای مورد استفاده در جداسازی گاز هستند. به‌طور کلی، در غشاهای پلیمری بین تراوایی و گزینش‌پذیری برهم‌کنشی وجود دارد بدین صورت که با افزایش گزینش‌پذیری، تراوایی آن کاهش می‌یابد و بالعکس، که این رابطه معکوس در نمودار رابسون بیان می‌شود [۴، ۵]. غشاهای شبکه آمیخته (Mixed Matrix Membranes)، یکی از روش‌های پرکاربرد برای بهبود عملکرد غشا در جداسازی گاز به‌شمار می‌رود. غشاهای شبکه آمیخته، شامل یک ماتریس پلیمری (فاز پیوسته) هستند که ذرات آلی یا معدنی (فاز پراکنده) در آن تعبیه شده‌اند [۶-۸]. در غشای شبکه آمیخته، نوع ذرات، تعامل آن‌ها با شبکه پلیمری و کیفیت پراکندگی این ذرات در شبکه پلیمری، از عوامل کلیدی تأثیرگذار بر عملکرد نهایی غشاهای شبکه آمیخته می‌باشند.

Pebax®1657 یکی از گزینه‌های مناسب در میان پلیمرهای الاستومری ترموپلاستی جهت ساخت غشا است. این پلیمر از ۴۰ درصد وزنی بخش سخت (پلی آمید) و ۶۰ درصد وزنی بخش نرم (پلی اتیلن اکساید) تشکیل شده است. پلی اتیلن اکساید به دلیل حضور پیوندهای اتر، انعطاف‌پذیری بالایی دارد که باعث افزایش تراوایی غشا می‌شود. درحالی‌که پلی آمید به دلیل مقاومت مکانیکی بالا، استحکام غشا را افزایش می‌دهد [۹، ۱۰].

نانولوله‌های کربنی [۱۱]، گرافن اکساید [۱۲]، اکسید فلزی [۱۳] و چارچوب‌های آلی - فلزی [۱۴-۱۸] نمونه‌هایی از ذرات مورد استفاده در شبکه پلیمری می‌باشند. استفاده از ذرات آلی به دلیل چسبندگی مناسب با شبکه پلیمری و همچنین عدم تشکیل حفرات غیر انتخابی، سازگاری قابل توجهی با شبکه پلیمری دارد [۱۹].

Calix[4]arene(CA) یک درشت مولکول شیمیایی است که شامل تکرار واحدهای فنول که به‌وسیله گروه‌های متیلن به هم متصل‌اند و یک حفره لوله‌ای شکل که قسمت بالای آن عریض‌تر و قسمت پایین آن که هیدروکسیل در آن قسمت قرار دارند کم‌عرض‌تر است. این ترکیب‌ها به علت توانایی تشکیل کمپلکس مهمان - میزبان دارای موقعیت مهمی در بین میزبان‌ها هستند. در واقع ساختار فنجانی CA سبب به دام انداختن مولکول‌های مهمان تحت فعل و انفعالات مهمان - میزبان می‌شود [۲۰-۲۴]. CA هم‌زمان هم خاصیت قطبی (لبه پایینی) و هم خاصیت غیر قطبی (لبه بالایی) دارد [۲۵]. گروه‌های قطبی موجود در CA می‌توانند منجر به افزایش سازگاری با شبکه پلیمری شده و احتمال ایجاد حفره‌های غیرگزینشی در مرز بین پلیمر و ذرات را کاهش دهند. CA را می‌توان به‌عنوان جداسازی مولکول‌های گازی کوچک، سنسور الکتروشیمیایی، جداسازی مولکول‌های آلی خنثی، شناساگر ترکیبات فعال بیولوژیکی و همچنین حامل‌های مولکولی و کپسول مولکولی به‌کار برد [۲۲-۲۵].

یکی از فاکتورهای بسیار مهم در عملکرد غشاها ضخامت آنها می‌باشد. افزایش ضخامت، سبب افزایش مسیر انتقال و مقاومت برای مولکول‌های گاز می‌شود. هر چه غشا ضخیم‌تر باشد میزان عبور و تراوایی گازها از آن نیز کاهش می‌یابد. در سالهای اخیر، ساخت غشاهای نانو کامپوزیتی لایه نازک با هدف حل مشکل مکانیکی غشاهای پلیمری با ضخامت خیلی کم و افزایش عبوردهی گازها توسط یک لایه گزینش‌پذیر خیلی نازک که استحکام مکانیکی آن به‌وسیله یک زیرلایه متخلخل ضمانت می‌گردد، مورد توجه قرار گرفته است. لایه‌های متخلخل مورد استفاده در این نوع از غشاها از طریق فرآیند تغییر فاز ساخته می‌شوند [۲۶]. در ادامه

به چندین مطالعه در خصوص استفاده از غشای TFN جهت جداسازی گاز CO<sub>2</sub> خواهیم پرداخت. رنجبر و همکاران به بررسی اثر ذره آلی (Porous organic polymers) POP-CH<sub>3</sub> روی غشای TFN شامل لایه نازک گزینش‌پذیر Pebax که بر روی زیر لایه Polysulfone قرار داشت جهت جداسازی CO<sub>2</sub> از CH<sub>4</sub> پرداختند. نتایج به‌دست‌آمده از تست FESEM حاکی از آن بوده ذرات POP سازگاری بسیار خوبی با شبکه پلیمری Pebax داشته است. در درصد وزنی ۵ درصد از ذره POP-CH<sub>3</sub> میزان تراوایی CO<sub>2</sub> و گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> در فشار ۲ bar به ترتیب برابر با ۳۱۰/۴ و ۷۰/۰۴ بوده که در مقایسه با غشای خالص افزایش قابل توجهی داشته است. همچنین میزان تراوایی گاز CO<sub>2</sub> و گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> در فشار ۱۰ bar به ترتیب برابر با ۳۴۸/۸ barrer و ۹۴/۱۶ گزارش شده است [۲۷]. موسوی نژاد و همکاران به بررسی عملکرد غشای TFN، شامل ذرات Ni-NH<sub>2</sub>-BDC که روی شبکه پلیمری Pebax که روی زیر لایه PES قرار دارد پرداختند. طبق تصاویر FESEM، ذرات پراکندگی مناسبی روی شبکه پلیمری دارند. غشا با ذرات Ni-NH<sub>2</sub>-BDC عملکرد بهتری نسبت به غشای خالص داشته است که علت آن حضور گروه عاملی -NH<sub>2</sub> در ذره می‌باشد. غشا با ۵ درصد وزنی Ni-NH<sub>2</sub>-BDC نیز بهترین عملکرد را داشته است. میزان تراوایی گاز CO<sub>2</sub> و گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> غشا با ۵ درصد وزنی به ترتیب ۴۰ و ۱۹۱ درصد نسبت به غشای خالص افزایش یافت [۲۷]. مظفری و همکاران به بررسی اثر ذره CNF/Uio-66-NH<sub>2</sub> بر روی غشای (PMP) Pebax1657/poly(4-methyl-1-pentene) پرداختند. با افزودن ذره، تراوایی CO<sub>2</sub> و گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> به‌صورت قابل توجهی افزایش یافت. در دمای محیط و فشار ۳ bar و درصد وزنی ۳، میزان تراوایی CO<sub>2</sub> ۳۲۸ barrer و گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> برابر با ۲۷ بود. تزئین CNF با Uio-66-NH<sub>2</sub> اندازه کریستالی را کاهش داد و همچنین سبب بهبود برهم‌کنش بین ذره و پلیمر شده که میزان تشکیل حفرات غیر انتخابی را کاهش داده است. همچنین حضور پیوند NH<sub>2</sub> نیز سبب کاهش تراوایی از طریق حفرات غیر انتخابی شده و گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> را افزایش داده است [۲۸].

تابه‌حال گزارشی در مورد عملکرد غشای TFN با ذرات افزودنی CA بر روی شبکه پلیمری Pebax جهت جداسازی CO<sub>2</sub> از CH<sub>4</sub> ارائه نشده است. در این مطالعه، جهت بهبود فرآیند جداسازی CO<sub>2</sub> از CH<sub>4</sub> از یک غشای TFN بر پایه Pebax ۱۶۵۷ که روی زیر لایه PES قرار دارد استفاده شد. از ذرات CA به‌عنوان فاز پراکنده در شبکه پلیمری Pebax استفاده شد. تست‌های FTIR، XRD و FESEM جهت مشخصه‌یابی ذرات و غشا انجام شد. تست گاز تراوایی جهت جداسازی CO<sub>2</sub> از CH<sub>4</sub> در فشار ۲bar، ۶ و ۱۰ و در دمای C ۳۰° انجام شد. سپس عملکرد غشا در دمای C ۳۰°، ۴۰ و ۵۰ مورد بررسی قرار گرفت. در انتها، نتایج به‌دست‌آمده با حد رابسون مقایسه شده تا پتانسیل جداسازی غشا مورد ارزیابی قرار گیرد.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

Pebax-۱۶۵۷ از شرکت Arkema به‌عنوان شبکه پلیمری (لایه انتخاب‌پذیر) و PES از شرکت Basf به‌عنوان زیرلایه تهیه گردید. همچنین دی‌متیل‌فرم‌آمید و اتانول به‌عنوان حلال به ترتیب از شرکت Scharlau و Merck خریداری شد. جهت سنتز CA، 4-tert-butylphenol، سدیم‌هیدروکسید، اتیلن‌استات، فرمالدهید ۳۷ درصد، دی‌فنیل‌اتر، آلومینیوم‌تری‌کلراید، اسیدکلریدریک ۰/۲، متانول و تولوین از شرکت Merck خریداری شد.

### ۲-۲- سنتز ترشیوبوتیل

مقدار gr ۶۰ از ۴-تترا-بوتیل‌فنول و محلولی از ۰/۸ gr سدیم‌هیدروکسید در ۴۰ ml محلول ۳۷٪ فرمالدهید در بالن ۲ لیتری مخلوط شده و به مدت ۲/۵ h در دمای C ۱۳۰-۱۲۰ هم می‌خورد. محلول به تدریج ویسکوز شده و به جامدی زرد تیره‌رنگ تبدیل می‌گردد. پس از سرد شدن، به آن ۲۵۰ ml دی‌فنیل‌اتر افزوده و به مدت ۳ h در دمای C ۱۲۰ و تحت گاز آرگون هم می‌خورد. سپس به مدت ۴ h در دمای C ۲۵۰-۲۴۰ بازروانی می‌شود. در ادامه با افزایش ۳۰۰ ml اتیل‌استات به محلول سرد شده، محصول به‌صورت رسوب سفیدرنگ به‌دست می‌آید [۲۲].

## ۳-۲- سنتز ذرات کالیکس

مخلوط ترشوبوتیل کالیکس (۴) آرن (۱۳/۳ gr)، فنول (۹/۰۲ gr) و آلومینیوم تری کلراید (۱۴ gr) در حلال تولوئن (۱۲۵ ml) برای ۲ h، تحت گاز نیتروژن در دمای اتاق هم خورد. ۲۵۰ ml محلول اسید کلریدریک ۰/۲ نرمال به بالن اضافه شد و فزآلی جدا و حلال آن تبخیر شد. بعد تشکیل رسوب، به آن ۲۰۰ ml متانول اضافه شد تا یک جامد سفیدرنگ تشکیل گردد [۲۲].

## ۴-۲- ساخت غشا

جهت ساخت غشای زیرلایه PES، ۱۵ درصد وزنی از PES را در حلال DMF ریخته و بر روی همزن مغناطیسی به مدت ۶h در دمای اتاق هم زده می شود تا محلول پلیمری با ویسکوزیته قابل قبول حاصل شود. سپس محلول در یک حمام روغن در دمای ثابت ۶۰ °C به منظور توزیع یکنواخت دما به مدت ۲۴h روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. به منظور حباب زدایی، همزن محلول خاموش شد. در ادامه فرایند محلول پلیمری روی پلی استر که از قبل روی سطح شیشه‌ای چسبانده شده بود، به وسیله تیغه قالب گیری با ضخامت ۲۰۰ μm، قالب گیری شد. فیلم قالب گیری شده در ظرفی از آب مقطر قرار داده شد تا حلال DMF از ساختار پلیمری خارج شده و فیلم نازک پلیمر تشکیل شود. غشا تشکیل شده به مدت ۲۴h در ظرف آب در دمای ۲۵ °C نگهداری شد تا از خارج شدن حلال اطمینان حاصل شود. زیرلایه‌های تهیه شده PES برای سنتز غشا دو لایه آماده می باشد. جهت ساخت غشاهای TFN، ابتدا مقدار مشخص از ذرات افزودنی را متناسب با درصد وزنی‌های مورد نظر وزن کرده و در حلال شامل مخلوطی از اتانول و آب با درصد وزنی ۷۰ به ۳۰ در یک بالن ته گرد ریخته و محلول کلوییدی حاصل به مدت سی دقیقه در حمام التراسونیک به منظور جلوگیری از تجمع ذرات قرار گرفت؛ و به منظور هم خوردن یکنواخت به مدت سی دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از آن ۵ wt% از پلیمر Pebax که به مدت ۱۰h در دمای ۵۰ °C قرار داده شد تا تمام رطوبت آن از بین رود، به محلول کلوییدی اضافه گردید و محلول در دمای ۸۰ °C در حمام روغن قرار داده شد. این شرایط محلول به مدت ۴h حفظ گردید. سپس همزن مغناطیسی خاموش و محلول در دمای محیط خنک شد. غشاهای PES روی شیشه چسبانده شد. سپس به مدت ۵ min در محلول پلیمری همگن Pebax و ذرات افزودنی که در بالا اشاره شد، غوطه‌ور گردید. غشاهای پوشش داده شده در آون با دمای ۵۵ °C به مدت ۴۰ min قرار گرفت تا حلال آن تبخیر شود. ترکیبات همه محلول‌های پلیمری تهیه شده در این مطالعه شامل Pebax و ذرات افزودنی در جدول ۱ لیست شده است.

جدول ۱ ترکیب محلول پلیمری هر یک از غشاهای TFN

کد	درصد وزنی حلال اتانول و آب (۳۰/۷۰ درصد وزنی)	پلیمر ۵ درصد وزنی		غشا
		کلیکس	پیکس	
PP	۹۵	۰	۱۰۰	PES/Pebax
PPC 0.1	۹۵	۰/۱	۹۹/۹	PES/Pebax-CA
PPC 0.5	۹۵	۰/۵	۹۹/۵	PES/Pebax-CA
PPC 0.75	۹۵	۰/۷۵	۹۹/۲۵	PES/Pebax-CA
PPC 1	۹۵	۱	۹۹	PES/Pebax-CA

برای بررسی پیوندهای شکل گرفته در ساختار شیمیایی غشاها، از دستگاه طیف‌سنج FTIR مدل Perkin Elmer (ساخت کشور آمریکا)، در محدوده اعداد موجی  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد.

برای اطمینان از تشکیل فاز خالص غشا و اندازه‌گیری بلورینگی آن‌ها، از آزمون XRD استفاده می‌شود. این آزمون توسط دستگاه X Pert Pro MPD (ساخت کشور هلند) انجام شد. این آزمون با تابش مس و پتاسیم (۴۰ Ma و ۴۰ kv) در طول موج  $1/54 \text{ \AA}$  با اندازه گام  $0/01$  درجه بر ثانیه با  $2\theta$  بین ۴ تا ۸۰ و در دمای اتاق انجام شد. جهت اندازه‌گیری سطح ویژه، حجم کلی و اندازه حفرات از آزمون BET استفاده می‌شود. این آزمون بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده به کمک سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن مایع ۷۷K کار می‌کند. دستگاه استفاده شده در این آزمون Belsorp mini II ساخت شرکت ژاپنی Bel Japan بوده است.

## ۲-۵- آزمون گاز تراوایی

تراوایی گازها به وسیله سامانه حجم ثابت محاسبه شد. در این سامانه، گاز موردنظر در یک فشار معین از یک طرف وارد سلول می‌شود. گازها پس از عبور از غشا، وارد محفظه‌ای با حجم ثابت می‌گردند. به مرور زمان فشار در داخل محفظه افزایش می‌یابد، این افزایش فشار توسط حسگرهای دقیق فشار به رایانه منتقل می‌شود و میزان تغییرات فشار برحسب زمان توسط رایانه محاسبه می‌شود. به علت تجمع گاز تراوش یافته در یک محفظه با حجم ثابت، مقادیر تراوایی به دست آمده در سامانه حجم ثابت دقیق‌تر بوده است.

برای محاسبه تراوایی گازهای خالص از رابطه ۱ استفاده می‌شود [۲۹]:

$$P = \frac{273.15 \times 10^6 V}{760 \times ATp_0 76} \left( \frac{dp}{dt} \right) \quad (1)$$

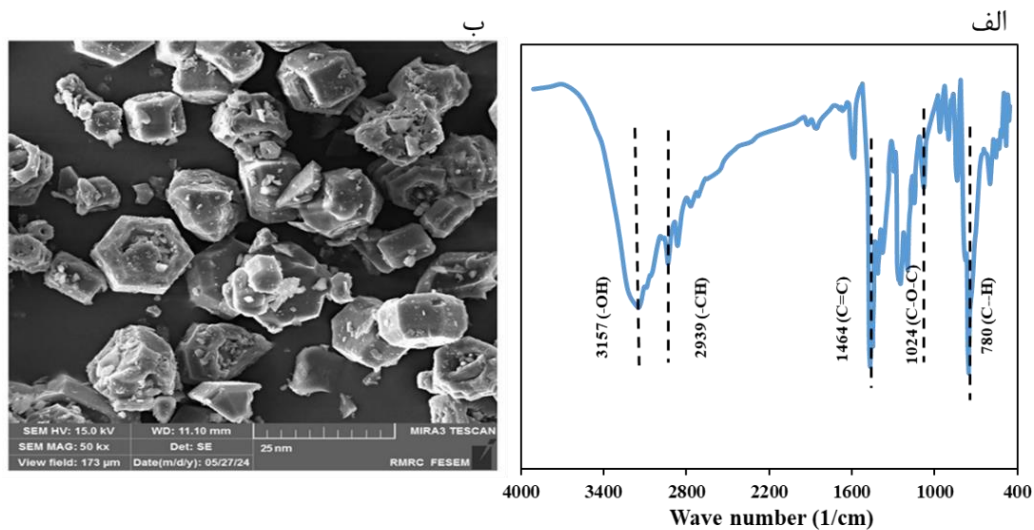
در رابطه فوق P تراوایی گاز (barrer = 10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup>(STP)-cm/cm<sup>2</sup>.s.cmHg)، V حجم محفظه (cm<sup>3</sup>)، L ضخامت غشا (cm)، A مساحت سطح غشا (cm<sup>2</sup>)، T دمای آزمایش (K)، Pa فشار خوراک گازی به سامانه (psia) و dp/dt شیب تغییرات فشار تراوا برحسب زمان است. جهت محاسبه گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> از رابطه ۲ استفاده می‌شود [۳۰]:

$$Selectivity = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}} \quad (2)$$

## ۳- نتایج

### ۳-۱- مشخصه یابی ذره کلیکس

مشخصه‌های ساختاری برای ذرات CA با استفاده از طیف‌سنجی FTIR در بازه ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج حاصل در شکل ۱ الف گزارش شده است. پیک‌های ۳۱۵۷ و ۲۹۳۹، ۱۴۶۴، ۱۰۲۴، ۷۸۰ cm<sup>-1</sup>، پیوند کششی آروماتیک C=C، پیوند C-H، پیوند C-O-C، پیوند کششی آروماتیک C-H، پیوند O-H می‌باشد [۳۱]. شکل ۱ ب تصاویر FESEM ذرات نانو سنتز شده CA را نشان می‌دهد. اندازه ذرات CA در محدوده ۱۵ تا ۲۰ nm قرار دارد و ساختاری چندوجهی و شبکه‌ای دارند. این ظاهر می‌تواند ناشی از ساختار فنجانی ذرات CA باشد که می‌تواند به‌طور ترجیحی بر نفوذ گاز تأثیر بگذارد.

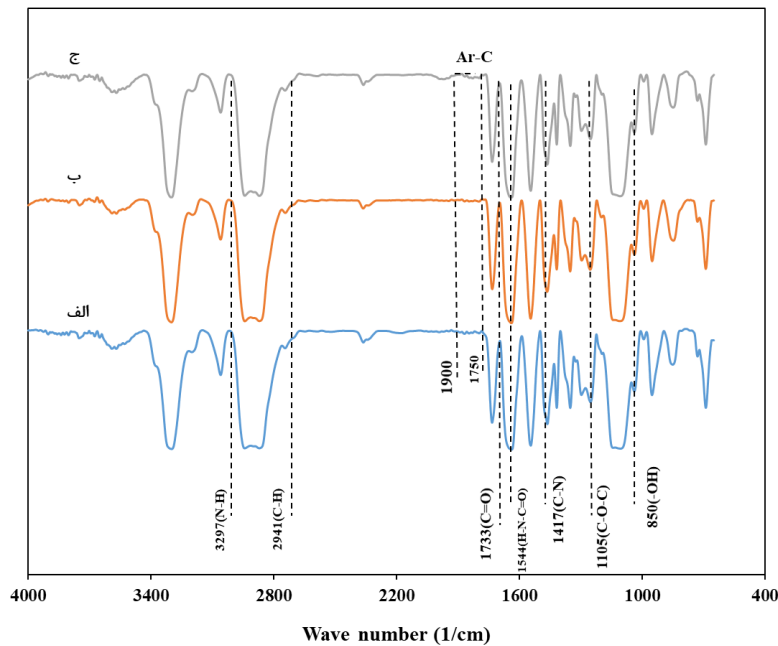


شکل ۱ مشخصه‌یابی ذره CA. الف) FTIR و ب) FESEM

### ۲-۳-۲- مشخصه‌یابی غشاها

#### ۲-۳-۱-۱- FTIR

مشخصه‌های ساختاری غشاهای PP، PPC 0.5 و PPC 1 با استفاده از طیف‌سنجی FTIR در بازه ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج حاصل در شکل ۲ گزارش شده است. در غشای خالص Pebax، نوار جذبی‌های ۸۵۰ cm<sup>-1</sup> و ۱۱۰۵/۶ به ترتیب مربوط به پیوند O-H و ارتعاش کششی پیوند C-O-C که مربوط به گروه عاملی اتر در بخش PEO در مولکول Pebax می‌باشند. بخش PA در پلیمر Pebax، دارای سه پیک مشخصه، با محدوده موجی ۱۵۴۴/۲۴ cm<sup>-1</sup>، ۱۶۳۶/۷۲ و ۱۷۳۳ که به ترتیب مربوط به گروه آمین، گروه C=O پیوند H-N-C=O و ارتعاش کششی کربونیل C=O می‌باشد. پیک در فرکانس ۱۴۱۷/۳۲ مربوط به ارتعاش کششی C-N در گروه PA اشاره دارد. پیک ۲۹۴۱/۲۷ cm<sup>-1</sup> مربوط به پیوند C-H چسبیده به زنجیره پلیمری دارای ویژگی پیوندهای کششی متقارن و غیرمتقارن بوده است. پیک در فرکانس ۳۲۹۷/۳۸ cm<sup>-1</sup> مربوط به ارتعاش کششی پیوند هیدروژنی N-H در گروه PA می‌باشد [۳۲، ۳۳]. ترکیب ذرات CA با درصد وزنی مختلف در شبکه پلیمری Pebax تغییراتی در طیف IR غشاهای اصلاح‌شده به وجود آورده است. شکل ۶، به مکانیزم برهم‌کنش بین مولکولی در غشاهای اصلاح‌شده Pebax/CA اشاره دارد. باتوجه به شکل ۵، غشاهای حاوی ذرات CA، پیک پهن ضعیفی در محدوده موجی ۱۷۰۰ - ۱۹۰۰ cm<sup>-1</sup> دارد که نشان از حضور حلقه آروماتیک ذرات در موقعیت پارا می‌باشد. نوار جذبی گروه N-H از ۳۲۹۴/۲۸ cm<sup>-1</sup> به ۳۲۸۹/۴۵ cm<sup>-1</sup> برای غشاهای حاوی CA کاهش یافت. این تغییر به برهم‌کنش بین گروه آمین Pebax و گروه هیدروکسیل ذرات CA اشاره دارد. جابه‌جایی نوار جذبی مربوط به گروه اتری در Pebax خالص از ۱۱۰۵/۶ cm<sup>-1</sup> به ۱۱۰۸/۶ cm<sup>-1</sup> می‌تواند بیانگر برهم‌کنش ایجاد شده بین گروه هیدروکسیل CA و گروه C-O بخش PEO پلیمر Pebax باشد [۳۳]. با توجه به نتایج طیف IR قبل و بعد اصلاح غشا، می‌توان دریافت که ذرات CA به‌خوبی با شبکه پلیمری تلفیق شده است.

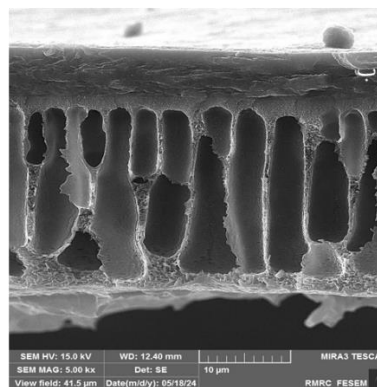
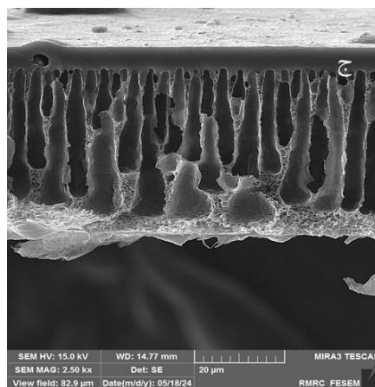
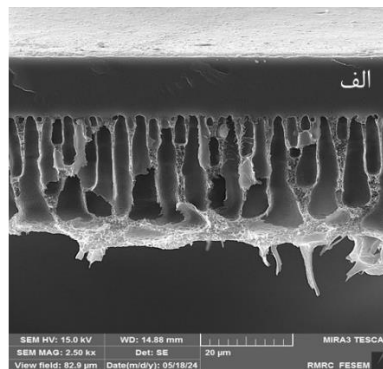


شکل ۲ طیف FTIR (الف) PP (ب) PPC 0.5 (ج) PPC 1

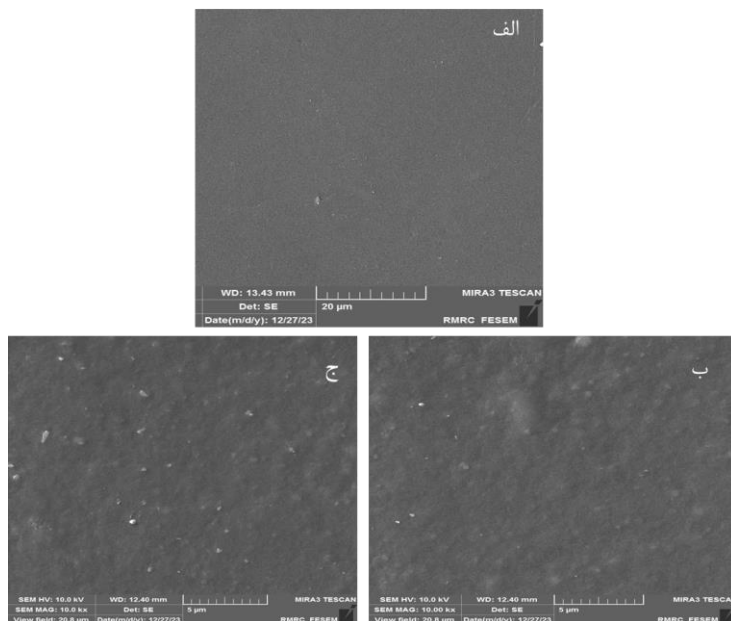
#### ۲-۳-۲-۲- FESEM

تراوایی گاز در غشاها به‌شدت به ساختار و ریزساختار لایه انتخاب‌پذیر وابسته است، به‌طوری‌که هرگونه عیب، ناهماهنگی یا نقص در ساختار غشا می‌تواند موجب کاهش چشمگیر در شار تراوشی و ضریب جداسازی گازها شود. از این‌رو، بررسی مورفولوژی غشا با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای تحلیل ساختار سطحی و مقطع عرضی غشاها

ضروری است. شکل‌های ۳ و ۴ تصاویر FESEM از مقطع عرضی و سطح لایه انتخاب‌پذیر غشاهای ساخته‌شده با درصدهای وزنی مختلف از ذرات CA را نشان می‌دهند. در شکل ۳، ساختار لایه نازک انتخاب‌پذیر به‌وضوح قابل مشاهده است؛ این لایه به‌صورت یکنواخت بر روی لایه متخلخل زیرین قرار گرفته و اتصال مناسبی میان دو بخش برقرار شده است. همان‌گونه که در تصاویر ۳ ب و ۳ ج مشاهده می‌شود، ذرات CA به‌خوبی درون شبکه پلیمری توزیع شده‌اند. این موضوع بیانگر برهم‌کنش مؤثر میان فاز آلی (ماتریس پلیمری Pebax) و فاز معدنی (ذرات CA) است. چنین برهم‌کنشی، مانع از تشکیل فاز جداگانه در مقیاس میکرونی شده و موجب پایداری ساختاری و یکنواختی فاز پراکنده در تمام ضخامت غشا می‌شود. مطابق با شکل ۴ الف، سطح غشای خالص (بدون افزودن ذرات CA) کاملاً صاف، یکنواخت و فاقد هرگونه نقص سطحی است. اما با افزودن ذرات CA (شکل‌های ۴ ب و ۴ ج) تغییراتی در مورفولوژی سطحی مشاهده می‌شود؛ ذرات به‌طور واضح در سطح ظاهر شده و در ماتریس پلیمری پراکنده‌اند. افزایش درصد وزنی ذرات منجر به توزیع یکنواخت‌تر و گسترده‌تر آن‌ها در سطح غشا می‌شود، که این امر نشان‌دهنده سازگاری و همگنی مناسب بین ذرات CA و زنجیره‌های پلیمری Pebax است. این سازگاری به بهبود خواص فیزیکی و پایداری مکانیکی غشا کمک می‌کند. باین‌حال، در غشاهایی با درصد وزنی بالاتر از ۱٪ از ذرات CA، پدیده تجمع یا کلوخه شدن ذرات در برخی نواحی سطح مشاهده می‌شود. این تجمع می‌تواند ناشی از ته‌نشینی ذرات پراکنده در محلول پلیمری Pebax در حین فرآیند پوشش‌دهی لایه انتخاب‌پذیر بر روی زیرلایه PES باشد. چنین پدیده‌ای ممکن است منجر به ایجاد نواحی با تراکم بالای ذرات شده و بر یکنواختی غشا تأثیر منفی بگذارد. در نتیجه، کنترل دقیق شرایط پراکندگی ذرات در محلول، به‌ویژه در غشاهای با غلظت بالاتر از ۱٪ وزنی، برای دستیابی به عملکرد جداسازی بهینه ضروری است. به‌طورکلی، بررسی تصاویر FESEM نشان می‌دهد که افزودن ذرات CA تا حد معینی موجب بهبود یکنواختی، سازگاری فازی و استحکام ساختاری غشا می‌شود، اما افزایش بیش‌ازحد آن می‌تواند منجر به تجمع ذرات و در نتیجه کاهش کارایی جداسازی گردد.



شکل ۳ تصاویر برش عرضی غشاهای الف (PP)، ب (PP 0.5) و ج (PPC 1)

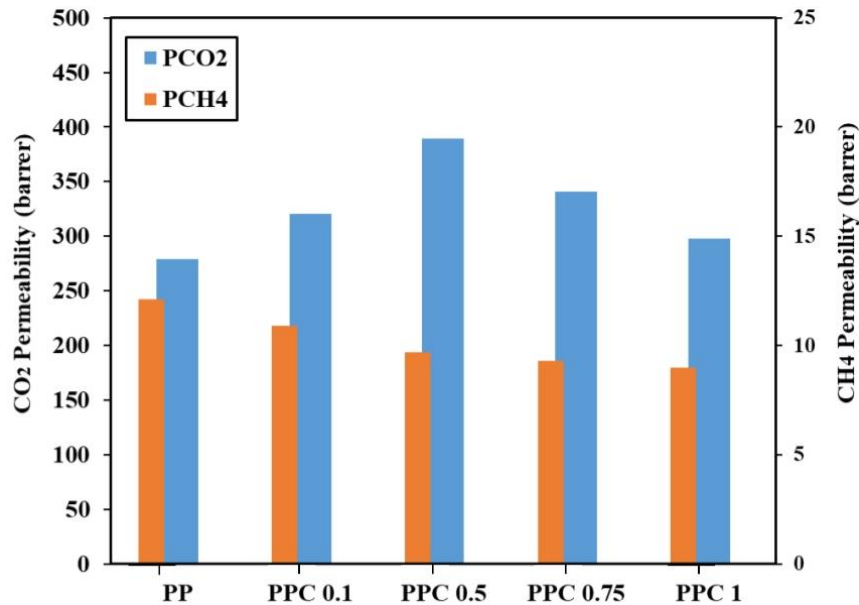


شکل ۴ تصاویر سطح مقطع غشاهای الف (PP، ب) PPC 0.5 و ج) PPC 1

### ۳-۲-۳- آنالیز XRD

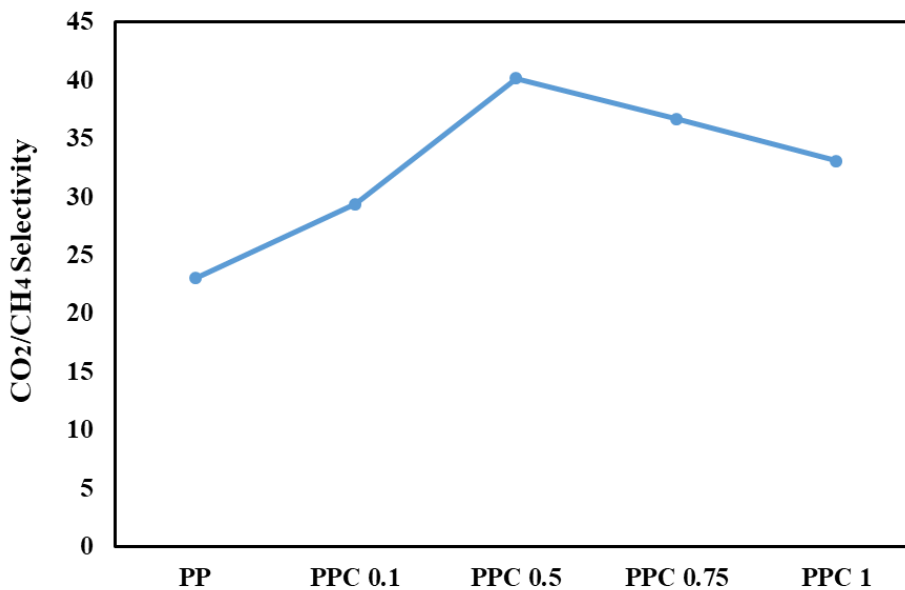
به طور کلی، در آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، پیک‌های تیز و باریک نشان‌دهنده نواحی بلورین (کریستالی) و نظم بالای زنجیره‌های پلیمری هستند، در حالی که پیک‌های پهن و با شدت کمتر بیانگر وجود بخش‌های آمورف (بی‌نظم) در ساختار غشا می‌باشند. شکل ۵، الگوهای پراش XRD مربوط به غشای خالص و غشاهای اصلاح‌شده با مقادیر مختلف از ذرات CA را نمایش می‌دهد. در الگوی XRD غشای خالص، یک پیک مشخص و قوی در حدود زاویه  $2\theta \approx 21^\circ$  مشاهده می‌شود که مربوط به فاز کریستالی بخش پلی‌آمید (PA) موجود در ساختار پلیمری Pebax است. همچنین، یک پیک پهن در حدود  $2\theta \approx 41^\circ$  مشاهده می‌شود که مربوط به بخش پلی‌اتیلن‌اکسید (PEO)، یعنی ناحیه آمورف زنجیره‌های پلیمری می‌باشد [۳۵، ۳۴]. این دو پیک بیانگر طبیعت دو فازی غشای Pebax هستند که شامل نواحی منظم (کریستالی) و نامنظم (آمورف) است. با افزودن ذرات CA به ماتریس پلیمری، شدت و وضوح پیک‌های کریستالی به تدریج کاهش یافته و پهن‌تر می‌شوند. این تغییرات نشان‌دهنده کاهش میزان نظم مولکولی و افزایش درجه آمورف بودن غشا است. در واقع، حضور ذرات CA باعث اختلال در آرایش منظم زنجیره‌های پلیمری و تخریب نسبی پیوندهای هیدروژنی بین بخش‌های PEO و PA می‌شود. در نتیجه، فواصل بین زنجیره‌های پلیمری افزایش یافته و تحرک سگمنت‌های پلیمری بیشتر می‌گردد. این تغییر ساختاری به طور مستقیم بر عملکرد جداسازی گاز تأثیر می‌گذارد. افزایش فاز آمورف، به دلیل افزایش فضای آزاد مولکولی و انعطاف‌پذیری زنجیره‌ها، نفوذپذیری گاز را افزایش می‌دهد. در مقابل، کاهش فاز کریستالی باعث کاهش مانع نفوذ گازها می‌شود. بنابراین، با افزودن ذرات CA، انتظار می‌رود که تراوایی گاز افزایش یافته در حالی که انتخاب‌پذیری تا حدی بسته به توزیع ذرات و سازگاری آن‌ها با ماتریس پلیمری تغییر یابد.





شکل ۶ اثر ذره CA بر تراوایی گازهای CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در فشار ۲bar و دمای ۳۰°C

شکل ۷، گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> را برای غشاهای TFN خالص و حاوی ذرات پرکننده را نشان می‌دهد. گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> غشای PP برابر با ۲۳/۰۴ می‌باشد، درحالی‌که سایر غشاهای حاوی ذرات CA گزینش پذیری را بهبود دادند. به‌عنوان مثال برای غشا حاوی CA با درصد وزنی ۰/۵ گزینش پذیری آن برابر با ۴۰/۱۷ می‌باشد.

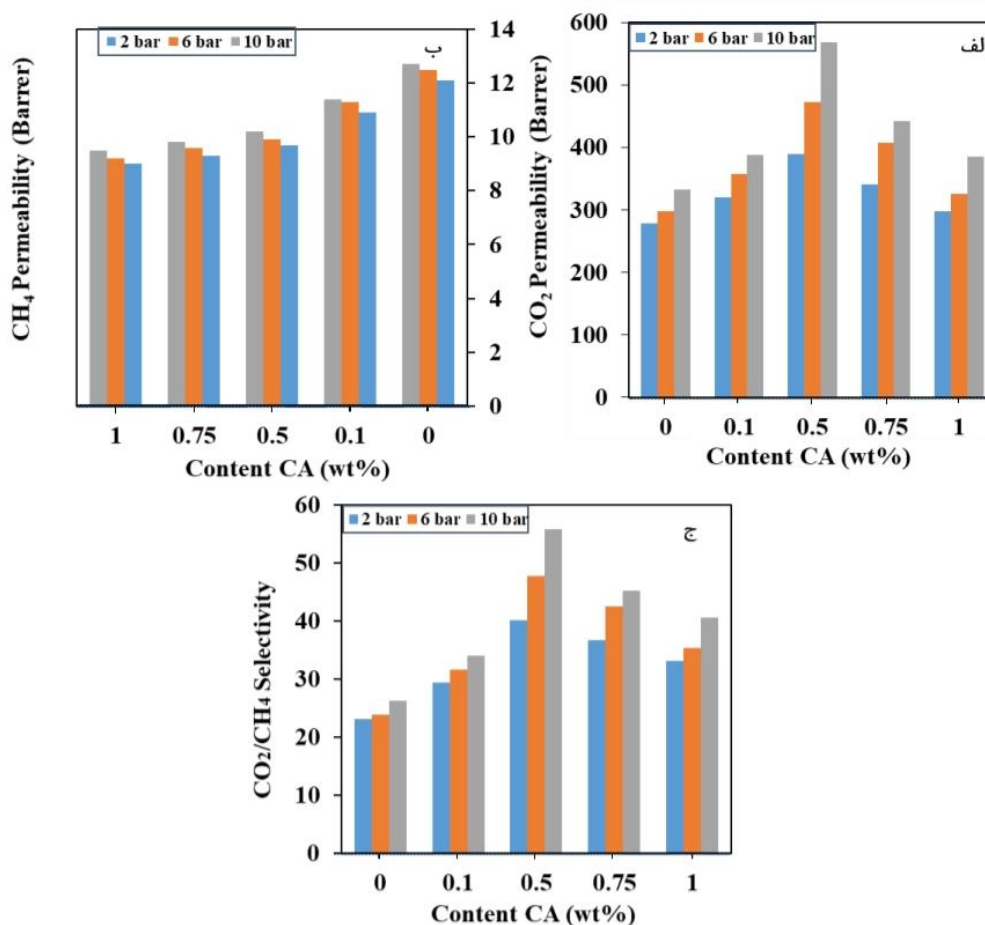


شکل ۷ اثر ذره CA بر گزینش پذیری در فشار ۲bar و دمای ۳۰°C

### ۳-۳-۲- تأثیر فشار خورا

تراوایی گازهای CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> از طریق غشای خالص و غشاهای TFN حاوی ذره CA در محدوده فشار خوراک ۲، ۶ و ۱۰ و دمای ۳۰ °C مورد آزمایش قرار گرفت. با توجه به شکل ۸، با افزایش فشار، تراوایی CO<sub>2</sub> به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. در مقابل، با افزایش فشار میزان تراوایی CH<sub>4</sub> به مقدار بسیار ناچیزی افزایش یافت. به‌طور مثال با افزایش فشار از ۲ bar به ۱۰ bar، تراوایی CO<sub>2</sub> برای غشاهای PP و PPC0.5 از ۲۷۸/۹ barrer و ۳۸۹/۷ barrer به ۳۳۲/۷ barrer و ۵۶۸/۳ barrer افزایش یافت. میزان تراوایی CH<sub>4</sub> برای غشاهای مذکور به ترتیب از ۱۲/۱ barrer و ۹/۷ barrer به ۱۲/۷ barrer و ۱۰/۲ barrer افزایش یافت.

افزایش فشار، نیروی محرکه برای عبور جریان گاز افزایش پیدا می‌کند. بر این اساس تراوایی هر دو گاز افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش فشار، میعان‌پذیری گازهای قطبی، در پلیمرها افزایش می‌یابد. ویژگی نرم‌کنندگی گاز CO<sub>2</sub> در فشارهای بالاتر سبب تحرک بیشتر زنجیره‌های پلیمر و در نهایت نفوذ بیشتر این گاز می‌شود. به‌طور کلی می‌توان گفت حضور بیشتر مولکول‌های گاز CO<sub>2</sub> در فشارهای بالا در غشا، سبب نرم‌شوندگی و تورم بیشتر زنجیره‌های پلیمری می‌شود که این امر، عبور این گاز را تسهیل می‌کند [۳۷]. علاوه بر این با اعمال فشار بالا برای خوراک، جذب CO<sub>2</sub> به‌وسیله CA از خود افزایشی را نشان می‌دهد که تراوایی CO<sub>2</sub> را بهبود می‌بخشد. اگرچه، فشار بالا اثر پلاستیکی شدن را افزایش می‌دهد. CH<sub>4</sub> از طریق نفوذ غالب (بدون جذب) از میان غشا عبور می‌کند و تراوایی آن با افزایش فشار به مقدار بسیار ناچیزی افزایش می‌یابد. با افزایش فشار خوراک از ۲ bar به ۱۰ bar، گزینش‌پذیری غشاهای PP و PPC0.5 از ۲۳/۰۴ و ۴۰/۱۷ به ۲۶/۱۹ و ۵۵/۷۱ افزایش یافت. قابل ذکر است تغییرات بسیار چشمگیر در گزینش‌پذیری ناشی از سرعت رشد بسیار بالای تراوایی CO<sub>2</sub> با افزایش فشار در مقابل سرعت رشد بسیار اندک CH<sub>4</sub> بوده است.

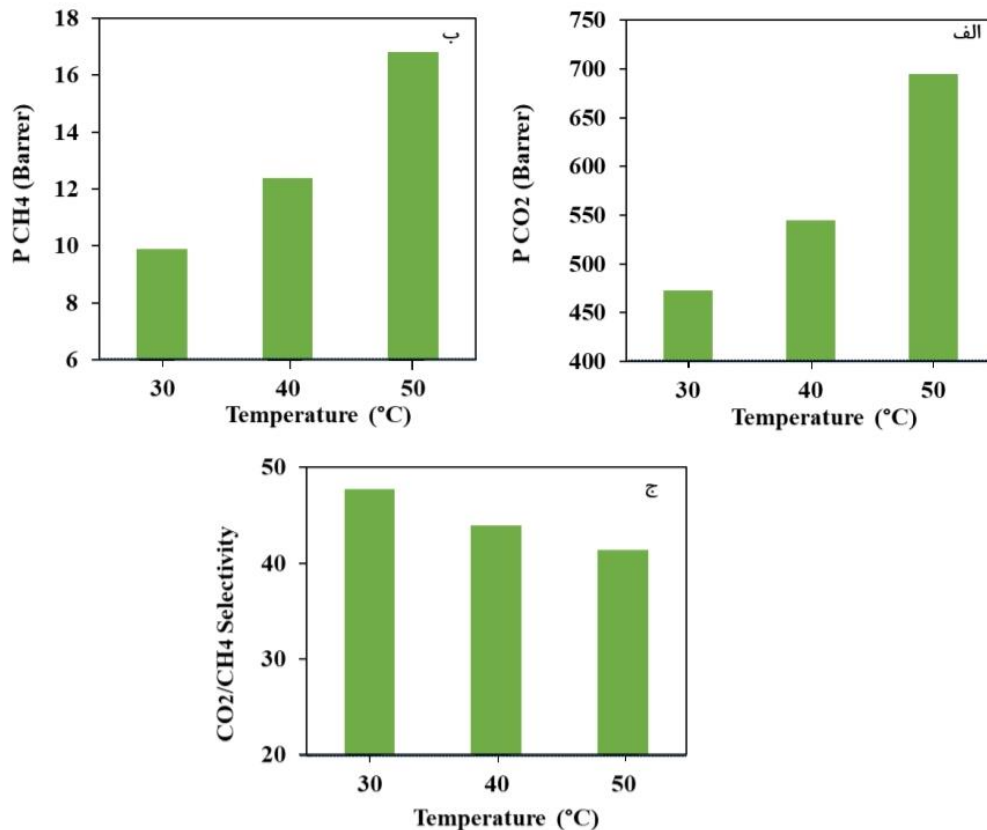


شکل ۸ اثر درصد وزنی ذره CA و تغییرات فشار بر (الف) تراوایی CO<sub>2</sub>، (ب) تراوایی CH<sub>4</sub> و (ج) گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

### ۳-۳-۳- اثر دمای عملیاتی بر روی عملکرد غشاهای TFN

عملکرد غشاهای TFN و PPC 0.5 (بهترین عملکرد در فشار ۲ bar) در محدوده دماهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ °C و در فشار ۶ bar مورد بررسی قرار گرفت. مطابق شکل ۹، با افزایش دما از ۳۰ °C به ۵۰ °C، تراوایی CO<sub>2</sub> برای غشا PPC 0.5 به ترتیب از ۴۷۲/۴ barrer به ۶۹۴/۷ barrer افزایش یافت. همچنین تراوایی CH<sub>4</sub> برای غشاهای PPC 0.5 به ترتیب از ۹/۹ barrer به ۱۶/۸ barrer افزایش یافت. این روند افزایشی در تراوایی گازها را می‌توان به افزایش تحرک سگمنت‌های پلیمری و انعطاف‌پذیری زنجیره‌های مولکولی در دمای بالاتر نسبت داد. با افزایش دما، انرژی جنبشی مولکول‌ها افزایش یافته و در نتیجه نفوذ گازها درون شبکه پلیمری تسهیل می‌شود، که این امر منجر به افزایش کلی در میزان تراوایی گازها می‌گردد. با افزایش دما گزینش‌پذیری

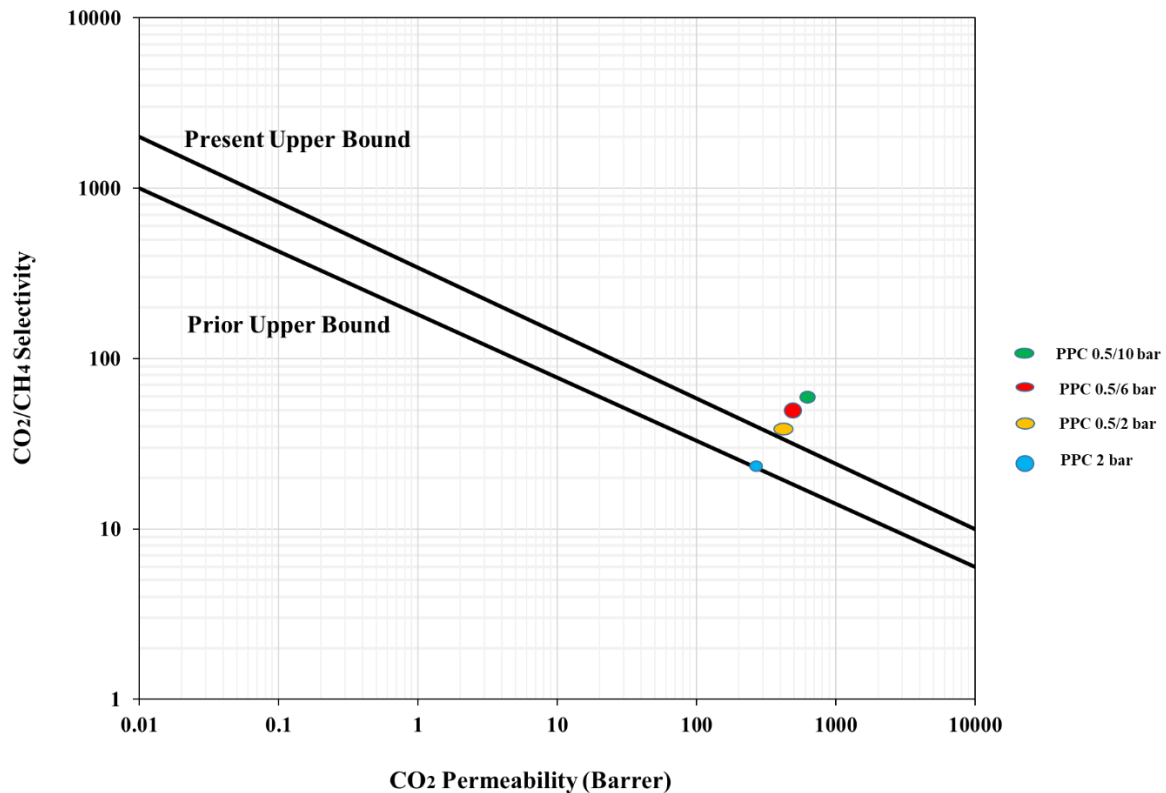
CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> برای غشا PPC 0.5 به ترتیب از ۴۷/۷۱ به ۴۱/۳۵ کاهش یافت. این کاهش را می‌توان با توجه به کاهش اثر غربال مولکولی (molecular sieving effect) در دماهای بالا توجیه نمود. در واقع، در دماهای پایین‌تر، تفاوت اندازه مولکول‌های CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> نقش مهمی در تفکیک گازها ایفا می‌کند؛ اما با افزایش دما، زنجیره‌های پلیمری نرم‌تر شده و فضاهای آزاد بین زنجیره‌ها (free volume) افزایش می‌یابد. در نتیجه، عبور گازهای با اندازه بزرگ‌تر مانند CH<sub>4</sub> نیز آسان‌تر شده و نسبت تراوایی CO<sub>2</sub> به CH<sub>4</sub> کاهش می‌یابد. به بیان دیگر، در دماهای بالاتر، نفوذپذیری گازها بیشتر تابع ضریب نفوذ (diffusion coefficient) است تا تابع حلالیت در پلیمر (solubility). زیرا افزایش دما باعث کاهش جذب سطحی گازها در ماتریس پلیمری می‌شود، درحالی‌که اثر افزایش نفوذ غالب‌تر است. این پدیده نشان می‌دهد که در دماهای بالا، مکانیزم نفوذ بر مکانیزم حلالیت غالب بوده و عملکرد غربال مولکولی تضعیف می‌شود.



شکل ۹ اثر دما بر تراوایی گازهای الف (CO<sub>2</sub>، ب) CH<sub>4</sub> و ج) گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> در غشای PPC 0.5 در فشار ۶ bar

### ۳-۳-۴- عملکرد غشاهای TFN

حد بالای رابسون نشان‌دهنده میزان بازدهی یک غشا می‌باشد و نواحی بالاتر از این محدوده، به منطقه جذاب صنعتی مشهور است. بر این اساس محققان در تلاش هستند تا با اصلاح ساختار غشاها این محدوده را پشت سر بگذارند و غشاهایی با بازدهی بالا و قابل‌جایگزینی با دیگر روش‌های جداسازی گاز تولید کنند. جهت بررسی عملکرد غشا از نمودار رابسون استفاده شد. بر اساس شکل، غشای TFN بدون ذره CA در فشار ۲ bar نزدیک به حد رابسون ۱۹۹۱ قرار دارد. با افزایش درصد وزنی ذره CA به ۰/۵ درصد، از حد رابسون ۱۹۹۱ عبور کرده و به حد رابسون ۲۰۰۸ نزدیک شد. با افزایش فشار، عملکرد غشا بهبود یافت و از حد رابسون ۲۰۰۸ نیز عبور کرد. بهترین عملکرد مربوط به غشا PPC 0.5 با فشار ۱۰ bar می‌باشد. با توجه به نتایج نمودار رابسون، غشاهای ساخته شده در این مطالعه قادرند به‌طور مؤثر فرایندهای جداسازی گاز را در صنعت برای تفکیک گاز CO<sub>2</sub> از سایر گازهای سبک به کار گیرند (شکل ۱۰).



شکل ۱۰ مقایسه عملکرد جداسازی CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> از طریق غشاهای TFN ساخته شده نسبت به حد بالای نمودار رابسون

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، ذره CA سنتز شده با درصد وزنی‌های مختلف (۰-۱ درصد وزنی) به شبکه پلیمری Pebax ۱۶۵۷ که روی زیر لایه PES قرار دارد اضافه شد. غشای TFN ساخته شده جهت جداسازی CO<sub>2</sub> از CH<sub>4</sub> در دمای ۳۰ °C و فشار ۲، ۶ و ۱۰ مورد استفاده قرار گرفت. زیر لایه PES و لایه نازک انتخاب پذیر (ذره Pebax) به ترتیب به روش تغییر فازی و غوطه‌وری ساخته شدند. تست‌های XRD، FTIR و FESEM جهت ارزیابی غشاهای ساخته شده گرفته شد. طبق آنالیز FESEM، ذرات به خوبی در شبکه پلیمری پراکنده شده‌اند. در درصد وزنی بالا (۱ درصد)، کلوخه شدن ذرات مشاهده شد. نتایج حاصل از آزمون XRD حاکی از آن بوده که با افزایش درصد وزنی ذرات، میزان کریستالیتینی غشا کاهش یافت. قرارگیری ذرات CA بر روی شبکه پلیمری Pebax سبب افزایش تراوایی CO<sub>2</sub> و گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> در قیاس با غشای خالص را رقم زده است. که علت آن جذب بالای CO<sub>2</sub> توسط ذرات افزودنی و همچنین برهمکنش مناسب بین ذرات و شبکه پلیمری می‌باشد. بهترین عملکرد غشا در ۰/۵ درصد وزنی ذره CA در فشار ۲ bar بود. در این غشا میزان تراوایی CO<sub>2</sub>، ۳۸۹/۷ barrer و گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>، ۴۰/۱۷ بود که نسبت به غشای خالص به ترتیب ۴۰ و ۷۴ درصد افزایش یافت. عملکرد تمامی غشاها با افزایش فشار بهبود یافت که بهترین عملکرد غشا در فشار ۱۰ bar رقم خورد. در فشار ۱۰ bar تراوایی CO<sub>2</sub> و گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> به ترتیب به ۵۶۸/۳ و ۵۵/۷۱ افزایش یافت. در فشار ۶ bar با افزایش دما از ۳۰ °C به ۵۰ °C، میزان تراوایی CO<sub>2</sub> و گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> به ترتیب از ۴۷۲/۴ و ۴۷/۷۱ به ۶۹۴/۷ و ۴۱/۳۵ تغییر یافت. این مطالعه نشان داد که ذرات آلی برهم‌کنش بسیار مناسبی با شبکه پلیمری دارد که مانع از تشکیل حفرات غیرانتخابی می‌شوند. همچنین ذره آلی CA به دلیل ساختار فنجانی منحصربه‌فرد که در خود گروه‌های عاملی قطبی هیدروکسیل دارد حلالیت و جذب CO<sub>2</sub> بسیار بالایی دارد که سبب بهبود عملکرد غشا می‌شود.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب سپاس خود را از دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل برای حمایت مالی از این پژوهش اعلام می‌دارند (شماره گرت BNUT/393054/2022).

## ۶- منابع

- [1] Ghavami A, Abedini R. Performance evaluation of Pebax/deep eutectic solvent supported liquid membrane in carbon dioxide separation. *J Appl Res Chem-Polym Eng.* 2024; 8(2): 13–23.
- [2] Majid-Nateri B, Abedini R, Amiri A. Mixed matrix membrane of poly(4-methyl-1-pentyne) and ZIF-8 for enhanced CO<sub>2</sub> separation over H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *Sci Rep.* 2025; 15(1): 14418.
- [3] Xu J, Wu H, Wang Z, Qiao Z, Zhao S, Wang J. Recent advances on the membrane processes for CO<sub>2</sub> separation. *Chin. J. Chem. Eng.* 2018; 11: 2280–2291.
- [4] Martínez-Izquierdo L, García-Comas C, Dai S, Navarro M, Tissot A, Serre C, Téllez C, Coronas J. Ultrasmall functionalized UiO-66 nanoparticle/polymer Pebax 1657 thin-film nanocomposite membranes for optimal CO<sub>2</sub> separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2024; 16: 4024–4034.
- [5] Hassanzadeh H, Abedini R, Ghorbani M. Dual synergistic modification of Pebax 2533 membranes with sorbitol and silver nanoparticles for enhanced CO<sub>2</sub> separation efficiency. *Sci Rep.* 2025; 15(1): 31233.
- [6] Jeong SK, Jeong JY, Lim S, Kim WS, Kwon HT, Kim J. Mixed matrix membranes incorporating two-dimensional ZIF-8 nanosheets for enhanced CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *Chem Eng J.* 2024; 481: 148294.
- [7] Salestan SK, Pirzadeh K, Rahimpour A, 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. *Chem. Eng. Process.* 2021; 163: 108366.
- [8] Kavianpour MA, Abedini R. Enhanced CO<sub>2</sub> separation performance of Pebax® 2533 mixed matrix membrane incorporated by synthesized mixed-ligand UiO-67. *Chin J Chem Eng.* 2025; 85: 76–94.
- [9] Hassanzadeh H, Abedini R, Ghorbani M. CO<sub>2</sub> separation over N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> light gases in sorbitol-modified poly(ether-block-amide) (Pebax 2533) membrane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022; 61: 13669–13682.
- [10] Pan Y, Zhang X, He W, Zheng L, Han X. Tab-COF filled PEBAX mixed matrix membranes for effective CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Chin. J. Chem. Eng.* 2025; 77: 123–134.
- [11] Vinoba M, Bhagiyalakshmi M, Alqaheem Y, Alomair AA, Pérez A, Rana MS. Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. *Sep. Purif. Technol.* 2017; 188: 431–450.
- [12] Kardani R, Asghari M, Mohammadi T, Afsari M. Effects of nanofillers on the characteristics and performance of PEBA-based mixed matrix membranes. *Rev. Chem. Eng.* 2018; 34: 797–836.
- [13] Cmarik GE, Kim M, Cohen SM, Walton KS. Tuning the adsorption properties of UiO-66 via ligand functionalization. *Langmuir.* 2012; 28: 15606–15613.
- [14] Wu H, Chua YS, Krungleviciute V, Tyagi M, Chen P, Yildirim T, Zhou W. Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption. *J. Am. Chem. Soc.* 2013; 135: 10525–10532.
- [15] Biswas S, Van Der Voort P. A general strategy for the synthesis of functionalised UiO-66 frameworks: characterisation, stability and CO<sub>2</sub> adsorption properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013; 12: 2154–2160.
- [16] Dorosti F, Alizadehdakhel A. Fabrication and investigation of PEBAX/Fe-BTC, a high permeable and CO<sub>2</sub> selective mixed matrix membrane. *Chem. Eng. Res. Des.* 2018; 136: 119–128.
- [17] Meshkat S, Kaliaguine S, Rodrigue D. Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53 (Al) in Pebax® MH-1657 for CO<sub>2</sub> separation. *Sep. Purif. Technol.* 2018; 200: 177–190.
- [18] Zhang Y, Tong Y, Li X, Guo S, Zhang H, Chen X, Cai K, Cheng L, He W. Pebax mixed-matrix membrane with highly dispersed ZIF-8@CNTs to enhance CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *ACS Omega.* 2021; 6: 18566–18575.
- [19] Kumar S, Chawla S, Zou MC. Calixarenes based materials for gas sensing applications: a review. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 2017; 88: 129–158.

- [20] Gutsche CD. Calixarenes: an introduction. Royal Society of Chemistry. 2008; 10.
- [21] Delahousse G, Lavendomme R, Jabin I, Agasse V, Cardinael P. Calixarene-based stationary phases for chromatography. *Curr. Org. Chem.* 2015; 19: 2237–2249.
- [22] Nadeali A, Zamani Pedram M, Omidkhah M, Yarmohammadi M. Promising performance for efficient CO<sub>2</sub> separation with the p-tert-Butylcalix [4] arene/Pebax-1657 mixed matrix membrane. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2019;7(23): 19015-19026.
- [23] Zadnard R, Alavijeh NS. Protein surface recognition by calixarenes. *RSC Adv.* 2014; 4: 41529–41542.
- [24] Sasaki S, Aisawa S, Hirahara H, Sasaki A, Nakayama H, Narita E. Synthesis and adsorption properties of p-sulfonated calix[4 & 6]arene-intercalated layered double hydroxides. *J. Solid State Chem.* 2006; 179: 1129–1135.
- [25] Nobakht D, Abedini R. A new ternary Pebax® 1657/maltitol/ZIF-8 mixed matrix membrane for efficient CO<sub>2</sub> separation. *Process Saf Environ Prot.* 2023; 170: 709–719.
- [26] Nematollahi MH, Carvalho PJ, Coutinho JAP, 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.* 2022; 36(20): 12367–12428.
- [27] Ranjbar F, Ghorbani M, Abedini R, Ghasemi M. Thin film nanocomposite (TFN) membrane comprising Pebax® 1657 and porous organic polymers (POP) for favored CO<sub>2</sub> separation. *J. Membr. Sci. Res.* 2022; 8.
- [28] Nematollahi MH, Carvalho PJ, Coutinho JAP, Abedini R. Tailoring the CO<sub>2</sub> permeation of Pebax® 1657/polyether imide thin film composite membrane via embedding Ag-based metal–organic framework. *Chem Eng Res Des.* 2023; 197: 109–126.
- [29] Kheirtalab M, Abedini R, Ghorbani M. Pebax/poly(vinyl alcohol) mixed matrix membrane incorporated by amine-functionalized graphene oxide for CO<sub>2</sub> separation. *J Polym Sci.* 2024; 62(3): 517–535.
- [30] Fam W, Mansouri J, Li H, Chen V. Improving CO<sub>2</sub> separation performance of thin film composite hollow fiber with Pebax® 1657/ionic liquid gel membranes. *J. Membr. Sci.* 2017; 537: 54–68.
- [31] Estahbanati EG, Omidkhah M, Amooghin AE. Preparation and characterization of novel ionic liquid/Pebax membranes for efficient CO<sub>2</sub>/light gases separation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2017; 51: 77–89.
- [32] Nadeali A, Kalantari S, Yarmohammadi M, Omidkhah M, Amooghin AE, Zamani Pedram M. CO<sub>2</sub> separation properties of a ternary mixed-matrix membrane using ultrasensitive synthesized macrocyclic organic compounds. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020; 8: 12775–12787.
- [33] Jumaah AF, Abedini R. Fabrication and performance evaluation of mixed matrix membrane comprising Pebax and graphene hydroxyl in olefin/paraffin separation. *Polyolefins J.* 2025; 12: 31–44.
- [34] Salestan SK, Pirzadeh K, Rahimpour A, 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>. *J Environ Chem Eng.* 2021; 9: 105820.
- [35] Laghaei M, Sadeghi M, Ghalei B, Shahrooz M. The role of compatibility between polymeric matrix and silane coupling agents on the performance of mixed matrix membranes: polyethersulfone/MCM-41. *J. Membr. Sci.* 2016; 513: 20–32.
- [36] Jomekian A, Bazoooyar B, Behbahani RM, Mohammadi T, Kargari A. Ionic liquid-modified Pebax® 1657 membrane filled by ZIF-8 particles for separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. *J. Membr. Sci.* 2017; 524: 652–662.
- [37] Kheirtalab M, Abedini R, Ghorbani M. A novel ternary mixed matrix membrane comprising polyvinyl alcohol (PVA)-modified poly(ether-block-amide) (Pebax® 1657)/graphene oxide nanoparticles for CO<sub>2</sub> separation. *Process Saf. Environ. Prot.* 2020; 144: 208–224.