

# بررسی عملکرد جداسازی گاز طبیعی با استفاده از غشای ماتریس آمیخته AC/PES: بخش آزمایشگاهی

سعید خادمی<sup>۱</sup>، ابوالفضل کیان<sup>۲\*</sup>، بصیر ملکی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، ایران

۲. دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، ایران

۳. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، ایران

آدرس پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبات: [a.jomekian@esfarayen.ac.ir](mailto:a.jomekian@esfarayen.ac.ir)

مقاله علمی- پژوهشی

صفحه ۳۹ - ۵۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۱۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۵/۲۷

## چکیده

مطالعه حاضر بر سنتز کربن فعال کم‌هزینه و کارآمد از پوست‌گروه‌های ضایعاتی و کاربرد آن در غشاهای ماتریس مخلوط پلی اتر سولفون (PES) برای جداسازی انتخابی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  متمرکز بود. پس از کربنیزه کردن، پوست‌گروه‌ها به صورت شیمیایی با  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{KOH}$  فعال شدند. ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی کربن فعال با استفاده از طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد که توزیع موفقیت‌آمیز ذرات کربن در سراسر ماتریس پلیمری را تأیید کرد. همچنین، سطح ویژه و ساختار منافذ کربن فعال تولیدشده با استفاده از روش برون‌آور-امت-تلا (BET) شناسایی شد. علاوه بر این، مقادیر مختلفی از کربن فعال با استفاده از روش حلال‌آمیختگی (solution-mixing) در PES گنجانده شد و سپس از طریق تکنیک وارون‌سازی فاز (Phase inversion) روی یک زیرلایه پلی‌استری ریخته شد. عملکرد جداسازی غشاهای ساخته‌شده از طریق آزمایش‌های نفوذپذیری گاز خالص ارزیابی شد. نتایج نشان داد که غشاهای ماتریس مخلوط (MMMs) نسبت به غشاهای PES خالص، بهبود قابل‌توجهی در عملکرد جداسازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  از خود نشان دادند. همچنین، مقایسه با حد بالای رابسون نشان داد که غشاهای ماتریس آمیخته به حد تبادل نفوذپذیری-انتخاب‌پذیری گزارش‌شده نزدیک شده‌اند. اگرچه برای فراتر رفتن از این حد و به‌طور کامل بهینه‌سازی عملکرد غشا، به تحقیقات بیشتری نیاز است، نتایج به‌وضوح مؤثر بودن پرکننده‌های استخراج‌شده از ضایعات کشاورزی در طراحی پیشرفته غشاها را برجسته می‌کند. به‌طور کلی، این مطالعه پتانسیل تبدیل پوست‌گرددو به کربن فعال با ارزش را برای توسعه غشاهای ماتریس آمیخته‌ی مقرون‌به‌صرفه، دوستدار محیط‌زیست و با عملکرد بالا در جداسازی گاز طبیعی نشان می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: جداسازی متان-دی‌اکسید کربن، غشای ماتریس آمیخته، کربن فعال، نمودار روبسون

## ۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، رشد جمعیت و توسعه شتابان صنایع ایران، موجب افزایش چشمگیر تقاضا برای جداسازی و مصرف‌کننده انرژی، به‌ویژه در کشورهای نفت‌خیز نظیر تصفیه‌گازها شده است [۱]. جداسازی مؤثر گازهایی مانند





CH<sub>4</sub>، CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی نقشی راهبردی داشته و به کاهش مصرف انرژی، افزایش راندمان فرایند و بهبود کیفیت محصولات نهایی کمک می‌کند.

گاز طبیعی استخراج‌شده در فرآیندهای پالایشگاهی و پتروشیمی معمولاً حاوی مقادیر قابل توجهی CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S است که باید برای استانداردسازی کیفیت سوخت و جلوگیری از خوردگی تجهیزات حذف شود [۲]. فناوری‌های جداسازی گاز علاوه بر این، در بازیافت گازهای همراه نفت، واحدهای LNG، جداسازی هیدروژن و شیرین‌سازی گاز طبیعی نیز کاربرد دارند. از سوی دیگر، مصرف بالای انرژی الکتریکی و حرارتی در این فرآیندها، ضرورت استفاده از فناوری‌های کم‌مصرف‌تر را برجسته می‌سازد [۳].

تکنولوژی‌های رایج جداسازی گاز شامل جذب سطحی (ADS)، جذب فیزیکی-شیمیایی (ABS)، تقطیر برودتی، فشار متناوب (PSA) و فناوری غشا هستند [۳،۴]. گرچه روش‌های مبتنی بر حلال (مانند آمین‌ها) بازده بالایی دارند، اما با چالش‌هایی همچون هزینه عملیاتی زیاد، سمیت و پیچیدگی فرآیند مواجه‌اند [۵]. در مقابل، فناوری غشا به دلیل مصرف انرژی کمتر، سادگی بهره‌برداری، عدم نیاز به مواد شیمیایی خطرناک، طراحی فشرده و ماژولار بودن، به‌طور فزاینده‌ای در صنایع نوین جایگزین روش‌های سنتی می‌شود.

کربن فعال به دلیل گستره وسیع و مقرون‌به‌صرفه کاربردهای خود در حوزه‌هایی همچون الکتروشیمی، کاتالیز، جذب و ذخیره‌سازی گاز و همچنین فرایندهای جداسازی، از جایگاه علمی و صنعتی ویژه‌ای برخوردار است. کربن فعال به دلیل مساحت سطح بالا و تخلخل بالا، یک جاذب شناخته شده است [۶،۷]. با این حال، کاربرد آن در مقیاس بزرگ اغلب به دلیل هزینه‌های بالای تولید و چالش‌های بازسازی با مشکل مواجه می‌شود. این امر منجر به افزایش علاقه به جایگزین‌های مقرون‌به‌صرفه و تجدیدپذیر، به‌ویژه جاذب‌های مشتق شده از زیست‌توده که از پسماندهای کشاورزی و جنگلی مانند پوسته بادام‌زمینی، خاک اره، کاه گندم و پوسته برنج به دست می‌آیند، شده است که عمدتاً با پتاسیم هیدروکسید و کلرید روی فعال‌سازی شده‌اند [۸،۹]. پژوهش‌های پیشین، نشان دادند که مواد کربنی متخلخل با موفقیت به‌عنوان پرکننده در ساخت غشاهای ماتریس

آمیخته (MMMs) برای جداسازی گاز به کار گرفته شده و کارایی چشمگیری از خود نشان دادند. این موضوع بیانگر آن است که مواد کربنی متخلخل می‌توانند به‌عنوان پرکننده‌هایی نویدبخش در MMMها مطرح شوند و مزایا و چشم‌اندازهای قابل توجهی را ارائه دهند. برترین ویژگی کربن فعال در تخلخل پیچیده و قابل تنظیم آن نهفته است؛ ساختار ذاتی منافذ به‌هم‌پیوسته در این مواد، مسیری کارآمد برای انتشار گازها فراهم می‌آورد و بدین ترتیب بستری مناسب برای کاربردهای اختصاصی جداسازی گاز ایجاد می‌کند [۱۰،۱۱]. افزون بر این، سطح ویژه بالای مواد کربنی متخلخل همچون کربن فعال، امکان تعامل گسترده‌تری با مولکول‌های گاز فراهم می‌سازد که به‌طور هم‌زمان منجر به جذب مؤثر و انتقال آسان‌تر آن‌ها می‌شود. این عملکرد دوگانه می‌تواند فرایندهای جداسازی در MMMها را به شکل قابل توجهی تقویت کند. ویژگی مهم دیگر مواد کربنی متخلخل، استحکام ذاتی آن‌ها در برابر شرایط مختلف حرارتی و شیمیایی است که دوام و پایداری عملکرد غشاهای MMM را تضمین می‌کند. همچنین، سازگاری بالای این مواد با انواع ماتریس‌های پلیمری، امکان تولید کامپوزیت‌هایی یکنواخت، پایدار و از نظر ساختاری مقاوم را فراهم می‌سازد.

در ایران، ضایعاتی همچون پوست گردو، کاه گندم، پوست بادام و تفاله میوه‌ها، فراوان و ارزان هستند. پژوهش‌ها نشان داده‌اند که کربن فعال تولیدشده از این مواد در جداسازی گازهای گلخانه‌ای، عملکردی معادل یا حتی بهتر از کربن فعال‌های تجاری دارد و هزینه تمام‌شده را نیز تا یک‌پنجم کاهش می‌دهد. همچنین، توسعه فناوری داخلی تولید کربن فعال از منابع بومی و به‌کارگیری آن در فرایندهای غشایی، با اهداف توسعه پایدار صنعت نفت و گاز کشور و کاهش واردات مواد اولیه پرهزینه، هم‌راستا است. از این مزیت می‌توان در ساخت غشاهای ماتریس آمیخته که ماده معدنی مانند کربن فعال در ماتریس پلیمر وارد می‌شود به‌صورت مقرون‌به‌صرفه استفاده نمود. مطالعات داخلی بر تولید و آزمون غشاهای MMM با کربن فعال از پوست گردو، بادام‌زمینی و کاه گندم متمرکز بوده و نمونه غشاهای AC/PES عملکرد بهتری (افزایش نفوذپذیری و گزینش‌پذیری تا ۵۰ درصد) نسبت به غشاهای پلی‌سولفون ساده نشان داده‌اند [۱۲،۱۳]. علاوه بر این، استفاده از کربن فعال اصلاح‌شده، زئولیت و نانولوله

از آن، مخلوط به دست آمده فیلتر و داخل اتوکلاو فولادی ریخته شد. درب اتوکلاو به طور کامل بسته شد تا از ورود هوا در حین گرمادهی جلوگیری شود. سپس نمونه به مدت ۵ ساعت در آن در دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پودر حاصل دوبار با آب مقطر و دوبار با اتانول شسته شد، سپس سانتریفیوژ گردید و در نهایت به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. این پودر به عنوان کربن فعال خام نام گذاری شد.

برای فعال سازی ذرات کربن خام با استفاده از کلرید روی یا هیدروکسید پتاسیم، مراحل زیر انجام شد:

۱ گرم از پودر کربن خام با کلرید روی به نسبت وزنی ۱:۱ در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شد. مخلوط حاصل در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت بر روی هات پلیت مگنتی هم زده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. نمونه خشک شده در کوره قرار گرفت؛ به طوری که دما به صورت تدریجی از ۲۵ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد طی دو ساعت افزایش یافت و یک ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نگه داری شد در ادامه، پودر به دست آمده با محلول آبی (1 M) HCl شسته شد، سپس چندین بار با آب مقطر شست و شو داده شد و پس از سانتریفیوژ، در دمای محیط به مدت ۱۸ ساعت خشک گردید. در نهایت پودر خشک شده برای یکنواخت سازی و خرد کردن ذرات درشت و کلوخه شده، دوباره در خردکن برقی قرار گرفت. (شکل ۱) تصویری از کربن فعال خام تولید شده را نشان می‌دهد.



شکل ۱: کربن خام پس از عملیات کربنیزاسیون

کربنی را بررسی کرده‌اند که اگرچه عملکرد عالی ارائه کرده‌اند، اما هزینه اولیه بسیار بالاتر بوده است [۱۴، ۱۵].

مطالعات نشان داده‌اند که غشاهای MMM به ویژه از نوع AC/PES، با افزودن ۲۰ درصد وزنی کربن فعال، نفوذپذیری  $CO_2$  را تا ۳۵-۷۰ بار و گزینش پذیری  $CO_2/CH_4$  را تا ۲۵ افزایش داده‌اند؛ این مقدار در غشاهای پلی‌سولفون خالص معمولاً ۱۰ تا ۲۰ بار و گزینش پذیری ۱۵ تا ۱۸ است [۱۵]. همچنین هزینه تولید کربن فعال حاصل از ضایعات کشاورزی حدود ۱۵ دلار به ازای هر کیلوگرم بوده که به مراتب پایین تر از هزینه تهیه نانوذرات و جذب کننده‌های سنتی است. در نتیجه، غشاهای MMM علاوه بر مدولار بودن و قابلیت افزایش مقیاس، مصرف انرژی را حدود ۴۰ تا ۶۰ درصد در مقایسه با فرایندهای جذب یا تقطیر کاهش می‌دهند [۱۶].

در این پژوهش، کربن فعال تولید شده با استفاده از دو ماده مختلف (ZnCl<sub>2</sub> و KOH) فعال سازی شد. سپس کربن فعال تولید شده در داخل ماتریس پلیمر ادغام گردید. غشای ماتریس آمیخته ساخته شده با استفاده از آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، عملکرد غشای ماتریس آمیخته در جداسازی کربن دی‌اکسید از متان بکار گرفته شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

پوست گردوی خشک شده، اسید هیدرو کلرید (HCl)، پلی اتر سولفون (PES)، پلی استر نابافته<sup>۱</sup> از غشاهای منقذی شده تصفیه آب، محلول آبی آمونیاک ۳۰ درصد وزنی، آب مقطر، هگزادستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB)، کلرید روی (ZnCl<sub>2</sub>)، دی متیل فرمامید (DMF)، ان متیل پیرولیدون (NMP) و هیدروکسید پتاسیم (KOH) تهیه شد.

## ۳. روش ساخت پودر کربن و روند فعال سازی آن

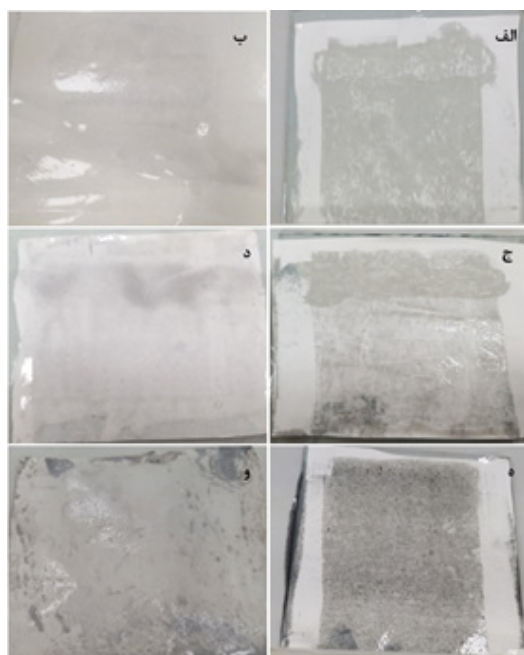
ابتدا پوست‌های گردو شسته و در محیط خشک شدند. سپس توسط خردکن برقی به پودر تبدیل گردیدند. مقدار ۲ گرم از پودر گردو با ۵۰ میلی لیتر آمونیاک آبی و ۰/۶ گرم CTAB در یک ظرف دارای همزن مغناطیسی بر روی هات پلیت به مدت ۴ ساعت هم زده شد. پس

برای فعال کردن ذرات کربن خام توسط هیدروکسید پتاسیم، دقیقاً روش فعال‌سازی ذکر شده با کلرید روی تکرار شد. فقط تنها تفاوت، استفاده از هیدروکسید پتاسیم به جای کلرید روی به‌عنوان عامل فعال‌ساز بود.

#### ۴. ساخت غشاهای ماتریس آمیخته AC/PES

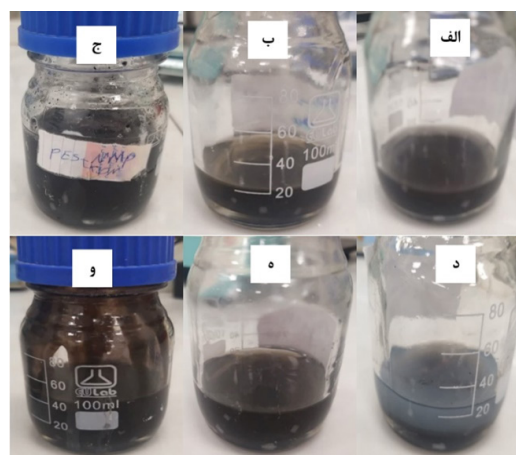
برای تهیه محلول ریخته‌گری غشاهای ماتریس آمیخته، ابتدا ۴ گرم PES در ۹۰ NMP در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت هم‌زده شد. سپس مقدار مشخصی از پودر کربن فعال در ۱۰ میلی‌لیتر NMP پراکنده گردید و به مدت ۲ ساعت تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت. سوسپانسیون حاصل به محلول PES اضافه شد و هم‌زدن به مدت ۲ ساعت دیگر ادامه یافت. در ادامه، برای توزیع بهتر ذرات و جلوگیری از تجمع یا کلوخه‌شدن، امواج فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه اعمال گردید. در نهایت، محلول ریخته‌گری به‌منظور حذف حباب‌های داخلی به مدت ۲۴ ساعت در حالت سکون نگهداری شد. نمونه‌های محلول‌های ریخته‌گری با کربن‌های فعال متفاوت و با درصد‌های وزنی متفاوت در (شکل ۲) آورده شده است.

جداشده از لایه زیرین غشاهای تصفیه آب، با استفاده از چسب نواری بر روی شیشه ثابت شد. ریخته‌گری محلول بر روی این لایه پلی‌استر متصل به سطح شیشه انجام گرفت. برای این منظور از یک میله ریخته‌گری ساخته‌شده از جنس PTFE استفاده شد که فاصله بین تیغه‌های آن برای پوشش‌دهی سطح بر روی ۱۰۰ میکرومتر تنظیم شده بود. فرآیند ریخته‌گری تا حد امکان به‌صورت یکنواخت و هموار انجام گردید. (شکل ۳) نمونه‌های محلول‌های غشایی پخش‌شده بر روی سطح پلی‌استر نفاخته متصل به شیشه صاف را نشان می‌دهد.



شکل ۳: نمونه‌های قبل از حمام انعقاد غشاهای پلیمری پلی اتر سولفون حاوی کربن فعال شده با KOH به مقدار الف) ۰/۵ گرم، ب) ۱ گرم و ج) ۲ گرم و غشاهای پلیمری به همراه کربن فعال شده با  $ZnCl_2$  به مقدار د) ۰/۵ گرم، ه) ۱ گرم و و) ۲ گرم

پس از ریخته‌گری، شیشه حاوی محلول غشا به مدت حدود ۳۰ دقیقه در حمام انعقاد شامل آب مقطر قرار گرفت. پس از ۲۴ ساعت، حلال و ناحلال از حمام انعقاد جابجا شده و غشا از روی شیشه جدا شد. نمونه‌ها در محیط قرار گرفتند تا آب آن‌ها تبخیر و خشک شود؛ این فرآیند بسته به دمای محیط بین ۲۴ تا ۴۸ ساعت طول می‌کشد. پس از خشک شدن، غشاها آماده آزمون تراوایی می‌باشند. (جدول ۱) نام اختصاری نمونه‌های غشایی ساخته‌شده و ترکیب وزنی کربن فعال هر نمونه را نشان می‌دهد.



شکل ۴: نمونه‌های محلول‌های پلی اترسولفون در آن متیل پیرولیدون به همراه کربن فعال شده با KOH به مقدار الف) ۰/۵ گرم، ب) ۱ گرم و ج) ۲ گرم و محلول‌های یکسان پلیمری به همراه کربن فعال شده با  $ZnCl_2$  به مقدار د) ۰/۵ گرم، ه) ۱ گرم و و) ۲ گرم

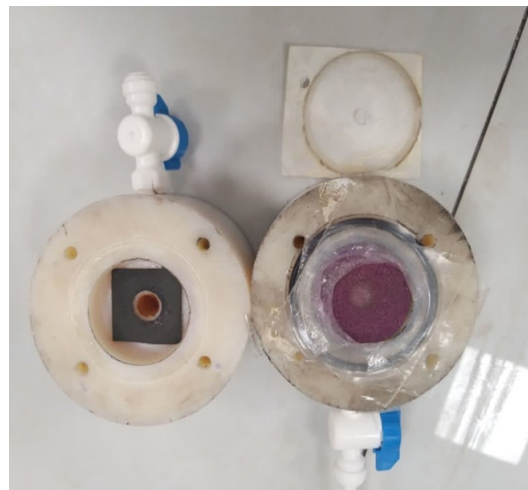
به‌منظور دستیابی به یک لایه انتخابی یکنواخت برای غشای نامتقارن، از روش ریخته‌گری محلول همراه با وارونگی فاز استفاده شد. یک قطعه شیشه‌ای مستطیل‌شکل صاف به‌عنوان تکیه‌گاه ریخته‌گری انتخاب گردید. سپس قطعه‌ای مربعی از پلی‌استر نفاخته،

جدول ۱: نام اختصاری نمونه‌های غشاهای ماتریس آمیخته ساخته شده به همراه نوع ماده فعال کننده و وزن پودر سازنده

نام اختصاری نمونه	ماده فعال کننده کربن	جرم پودر کربن فعال در ساخت غشا (گرم)
AP-K-0.5	KOH	۰/۵
AP-K-1	KOH	۱
AP-K-2	KOH	۲
AP-Zn-0.5	ZnCl <sub>2</sub>	۰/۵
AP-Zn-1	ZnCl <sub>2</sub>	۱
AP-Zn-2	ZnCl <sub>2</sub>	۲

### ۵. اندازه‌گیری تراوایی گازها در تست‌های تراوایی

تراوایی گازهای دی‌اکسید کربن و متان با استفاده از یک ماژول غشایی تخت PTFE مجهز به یک دی‌سینج حبابی اندازه‌گیری شد. کیسول‌های گازهای خالص دی‌اکسید کربن و متان با خلوص ۹۹ درصد حجمی به‌عنوان خوراک غشاها مورد استفاده قرار گرفتند. (شکل ۴) تصویری از ماژول غشایی استفاده شده در این پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل ۴: ماژول غشایی مورد استفاده در این تحقیق

اندازه‌گیری تراوایی گازها توسط تست تراوایی گاز خالص انجام شد یعنی به این صورت که تراوایی هر گاز به‌صورت مستقل از گاز دیگر اندازه‌گیری شد. تراوایی گازهای CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> بر طبق رابطه زیر محاسبه گردید [۱۷، ۱۸]:

$$P_i = \frac{Q_i}{A(p_{f_i} - p_{p_i})} \quad (1)$$

در معادله (۱) P<sub>i</sub> نشان دهنده تراوایی گاز i در غشا برحسب Q<sub>i</sub> (cm<sup>3</sup>(STP) s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> cmHg<sup>-1</sup>)، نشان دهنده دبی حجمی گاز i در غشا برحسب A، (cm<sup>3</sup>(STP) s<sup>-1</sup>) سطح مقطع عبور گاز از غشا برحسب p<sub>p*i*</sub> (cm<sup>2</sup>) فشار گاز i در غشا در سمت تراویده و p<sub>f*i*</sub> فشار گاز i در غشا در سمت خوراک هر دو برحسب (cmHg) می‌باشند. انتخاب پذیری ایده‌آل گاز A نسبت به گاز B که با α<sub>A/B</sub> نمایش داده می‌شود، از تقسیم کردن تراوایی گاز A در غشا به تراوایی گاز B در غشا در حالت تست گاز خالص به دست می‌آید و به‌صورت زیر نمایش داده می‌شود:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

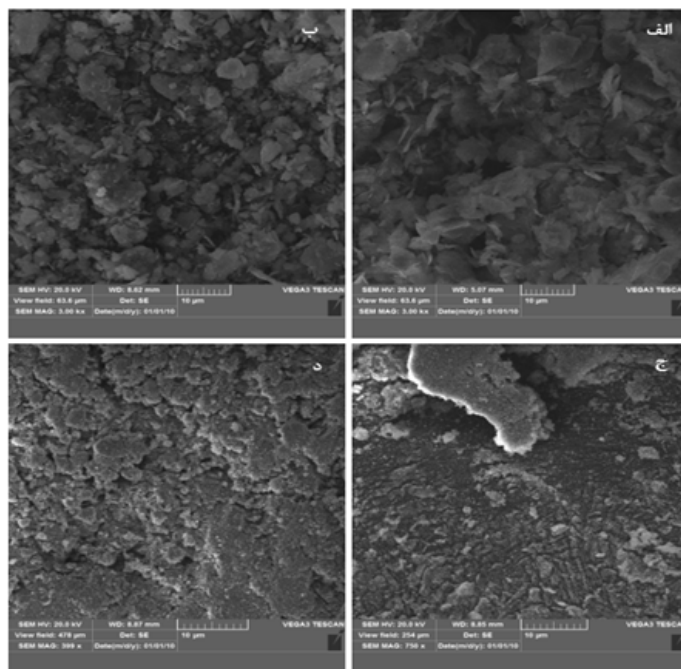
۶. مشخصه‌یابی ذرات کربن فعال و غشای ساخته شده برای بررسی مورفولوژی ذرات کربن فعال و غشاهای ماتریس آمیخته حاصل، آنالیز میکروسکوپی SEM (VEGA-TESCAN) انجام شد. توزیع اندازه ذرات کربن فعال با استفاده از آنالیز لیزری ارزیابی گردید تا یکنواختی و دامنه اندازه ذرات مشخص شود. همچنین برای شناسایی گروه‌های عاملی سطحی و تأیید اثربخشی فرآیند فعال‌سازی، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR, IRAffinity-1S, Shimadzu) در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> به کار گرفته شد. این مجموعه آنالیزها به درک ساختار، اندازه و ترکیب شیمیایی ذرات کربن فعال و تأثیر آن‌ها بر خواص غشاها کمک می‌کند و مبنایی برای بهینه‌سازی فرآیند تولید غشاهای با عملکرد بالا فراهم می‌آورد.

### ۷. نتایج و بحث

۷-۱. آنالیز SEM و توزیع لیزری اندازه ذرات از کربن

#### خام و فعال

آنالیز SEM از نمونه‌های کربن ساخته شده در (شکل ۵) به تصویر کشیده شده است. تصاویر SEM مربوط به کربن خام (شکل ۵ الف و ب) و کربن فعال شده (شکل ۵ ج و د) آورده شده است.



شکل ۵: عکس‌های SEM گرفته شده از پودر کربن (الف) فعال نشده خام، (ب) فعال نشده بعد از شستشو، (ج) فعال شده با KOH و (د) فعال شده با  $ZnCl_2$

با روش پرایمینگ در ساخت غشا می‌توان این اثر را تا حد زیادی کاهش داد. در مورد تخلخل ذرات، قضاوت دقیق از SEM دشوار است؛ با این حال، از ظاهر تصاویر به نظر می‌رسد نمونه فعال شده با KOH دارای تخلخل قابل مشاهده بیشتری نسبت به نمونه فعال شده با  $ZnCl_2$  باشد. این امر را می‌توان به ماهیت بازی و قابلیت حل بیشتر فعال‌سازی با KOH نسبت به فعال‌سازی با نمک‌های فلزی نسبت داد که با نتایج گزارش شده توسط سایر محققان نیز همخوانی دارد [۱۹].

آنالیز لیزری توزیع اندازه ذرات چهار نمونه ذکر شده در (شکل ۶) ارائه شده است. همان‌طور که در زیر شکل‌ها دیده می‌شود، نتایج حاصل از SEM و تحلیل اندازه ذرات لیزری تطابق نسبتاً خوبی دارند. در (شکل ۶ الف)، میانگین اندازه ذرات نمونه خام حدود ۶ میکرومتر است، در حالی که برای نمونه شستشو شده این مقدار کمی کمتر و حدود ۵/۵ میکرومتر گزارش شده است. این تفاوت به این دلیل است که در نمونه خام، تعداد ذرات با اندازه حدود ۶ میکرومتر بیشتر بوده و به عبارت دیگر، انحراف معیار اندازه ذرات در این نمونه نسبت به نمونه شستشو شده کمتر است. در نمونه شستشو شده، ذرات کوچک‌تر شده و در عین حال، انحراف معیار اندازه ذرات افزایش یافته است، به این معنا که گستره اندازه ذرات وسیع‌تر شده است. این تغییرات عمدتاً ناشی از اثر حلال در کوچک‌تر کردن ذرات و همچنین اعمال سانتریفیوژ به‌عنوان

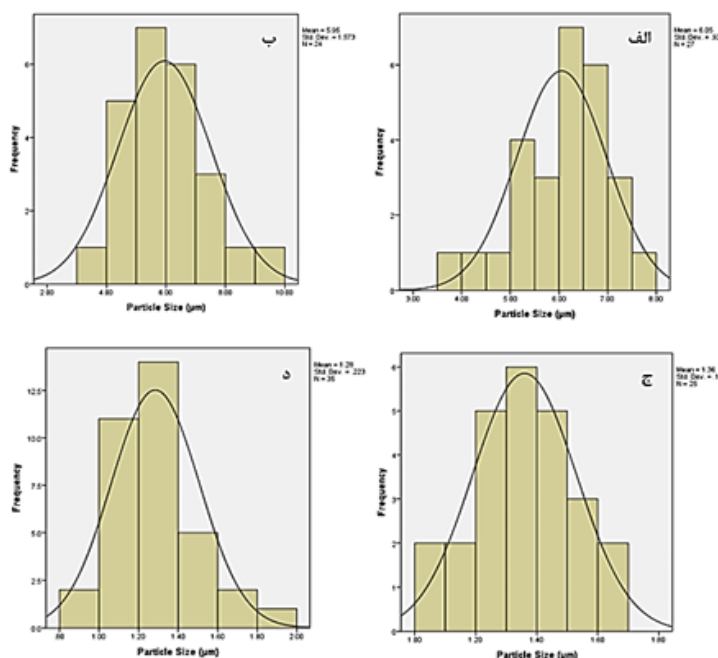
(شکل ۵ الف)، تصویر SEM نمونه کربن پس از قرارگیری در آن و قبل از شستشو را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، ذرات کربن خام دارای اندازه بزرگ و شکل صفحه‌ای با لبه‌های تیز هستند. این شکل ذرات ناشی از ساختار اولیه ذرات گردو و همچنین نحوه خروج گازها از پوسته گردو است. در (شکل ۵ ب)، مشاهده می‌شود که اندازه ذرات و تیزی لبه‌ها کاهش یافته است. این تغییر عمدتاً به دلیل شستشوی چندباره با حلال‌های مختلف و سانتریفیوژ کردن ذرات رخ داده است. شستشو می‌تواند حاشیه‌های تیز ذرات را از بین ببرد و سانتریفیوژ، با اعمال فشار نسبی در حین چرخش، موجب خرد شدن جزئی و صاف‌تر شدن ذرات می‌شود. با وجود کاهش اندازه و صاف‌تر شدن ذرات، این نمونه‌ها همچنان برای استفاده در ماتریس پلیمر جهت ساخت غشای ماتریس آمیخته مناسب نیستند؛ زیرا شکل ذرات می‌تواند باعث ایجاد نقایص در سطح مشترک ذره-پلیمر و افزایش احتمال نفوذ گاز از این نقایص شود.

در (شکل‌های ۵ ج و د) مربوط به نمونه‌های کربن فعال شده با کلرید روی و هیدروکسید پتاسیم به ترتیب، مشاهده می‌شود که سایز ذرات به‌طور واضح کوچک‌تر شده و زبری سطح کاهش یافته است. فعال‌سازی با این عوامل تا حدودی باعث کلوخه شدن ذرات شده که دلیل آن خیس شدن و شستشوی مجدد با آب و اسید است؛ با این حال،

عامل خردکننده جزئی ذرات است.

همخوانی دارد. علاوه بر این، انحراف معیار اندازه ذرات نمونه‌های فعال شده به‌طور قابل توجهی کمتر از نمونه‌های خام است؛ بدین معنا که ذرات نه‌تنها کوچک‌تر شده‌اند، بلکه یکنواختی اندازه ذرات نیز افزایش یافته است. این ویژگی، نشانه‌ای مثبت برای استفاده از ذرات فعال شده در ماتریس پلیمر جهت ساخت غشاهای ماتریس آمیخته محسوب می‌شود.

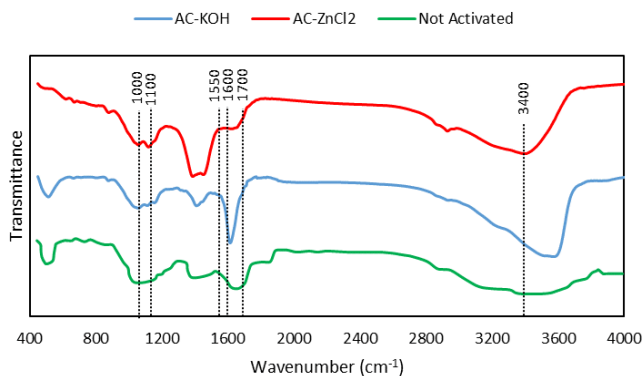
برای نمونه‌های فعال شده (شکل‌های ۶ ج و د)، میانگین اندازه ذرات کربن فعال برای نمونه‌های فعال شده با کلرید روی و هیدروکسید پتاسیم به ترتیب ۳۶/۱ و ۲۸/۱ میکرومتر است. این نتایج نشان می‌دهد که فعال‌سازی کربن خام تأثیر قابل توجهی بر اندازه ذرات داشته و با تصویر SEM نیز



شکل ۶: توزیع لیزری اندازه ذرات کربن الف) فعال نشده خام، ب) فعال نشده بعد از شستشو، ج) فعال شده با KOH و د) فعال شده با  $ZnCl_2$

کربن خام قبل از فعال‌سازی را نشان می‌دهد، در حالی که دو نمونه دیگر، کربن‌های فعال شده با KOH و  $ZnCl_2$  هستند که به ترتیب با رنگ‌های آبی و قرمز در شکل مشخص شده‌اند.

۲-۷. آنالیز FTIR از نمونه‌های کربن خام و کربن فعال به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار مواد ساخته شده، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) انجام شد. نمونه سبز رنگ،



شکل ۷: طیف سنجی FTIR برای نمونه‌های کربن فعال نشده بعد از شستشو (سبز)، کربن فعال شده با کلرید روی (قرمز) و کربن فعال شده با هیدروکسید پتاسیم (آبی)

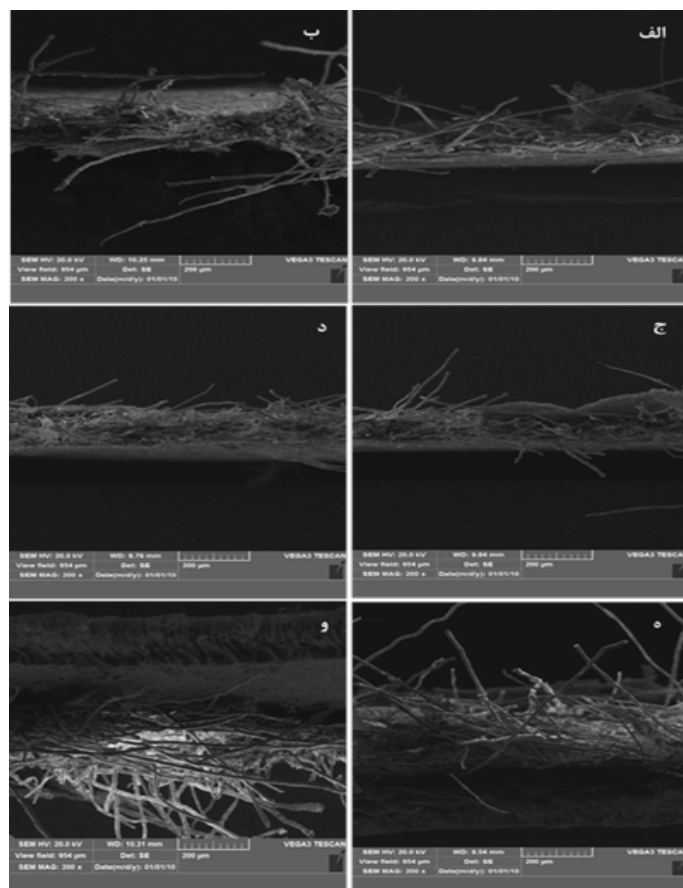


دیگر ضعیف‌تر است. این پیک مربوط به هیدرات‌های کلرید روی است که طی فرآیند شستشو با آب شکل گرفته‌اند [۱۹] و نشان‌دهنده موفقیت آمیز بودن فرآیند فعال‌سازی با  $ZnCl_2$  می‌باشد. پیک در محدوده  $1700\text{ cm}^{-1}$  نیز نمایانگر گروه کربونیل ( $C=O$ ) است که در اغلب نمونه‌های کربن فعال مشابه گزارش شده است. همچنین پیک در حوالی  $1600\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند نشان‌دهنده پیوند دوگانه کربن-کربن ( $C=C$ ) باشد؛ اگرچه به دلیل همپوشانی نسبی پیک‌ها، تشخیص قطعی دشوار است، اما احتمال حضور این پیوند وجود دارد و با نتایج سایر محققین مطابقت دارد [۲۰]. در نهایت، پیک‌های موجود در محدوده  $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $C-O$  هستند که با شدت‌های متفاوت در هر سه نمونه مشاهده می‌شوند. از آنجا که کربن به‌طور طبیعی با اکسیژن واکنش می‌دهد، وجود این پیک در هر سه نمونه خام و فعال شده انتظار می‌رود.

### ۳-۷. آنالیز SEM از نمونه‌های غشایی

آنالیز SEM از سطح مقطع تمامی غشاهای ساخته شده در (شکل ۸) آورده شده است.

همان‌طور که در (شکل ۷) مشاهده می‌شود، در محدوده عدد موج حدود  $3400\text{ cm}^{-1}$  یک پیک گسترده در هر سه نمونه دیده می‌شود. این پیک (به دلیل نمایش محور عمودی به‌صورت درصد عبور، در واقع یک دره است ولی برای سادگی در اینجا پیک نامیده می‌شود) عمدتاً مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل ( $OH^-$ ) است که در سطح ذرات کربن حضور دارند. یکی از دلایل این مشاهده ممکن است جذب بخار آب موجود در هوا توسط ذرات کربن قبل از آزمایش باشد. در نمونه فعال شده با  $KOH$  ( $AC-KOH$ )، به دلیل تماس ذرات کربن با گروه‌های هیدروکسیل  $KOH$  طی فرآیند فعال‌سازی، غلظت و فراوانی این گروه‌ها و احتمالاً تعداد پیوندهای سطحی آن‌ها با کربن بیشتر است، بنابراین شدت پیک در این نمونه عمیق‌تر و شدیدتر می‌باشد [۱۷، ۱۸]. در نمونه فعال شده با  $ZnCl_2$  نیز پیک در محدوده  $3400\text{ cm}^{-1}$  نسبت به نمونه خام بزرگ‌تر است که احتمالاً به شستشوی پودر فعال شده با محلول آبی و در معرض آب بودن ذرات مربوط می‌شود. علاوه بر این، در طیف آبی رنگ (نمونه  $AC-ZnCl_2$ ) در محدوده عدد موج  $1600\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  یک پیک تیز مشاهده می‌شود که در دو نمونه



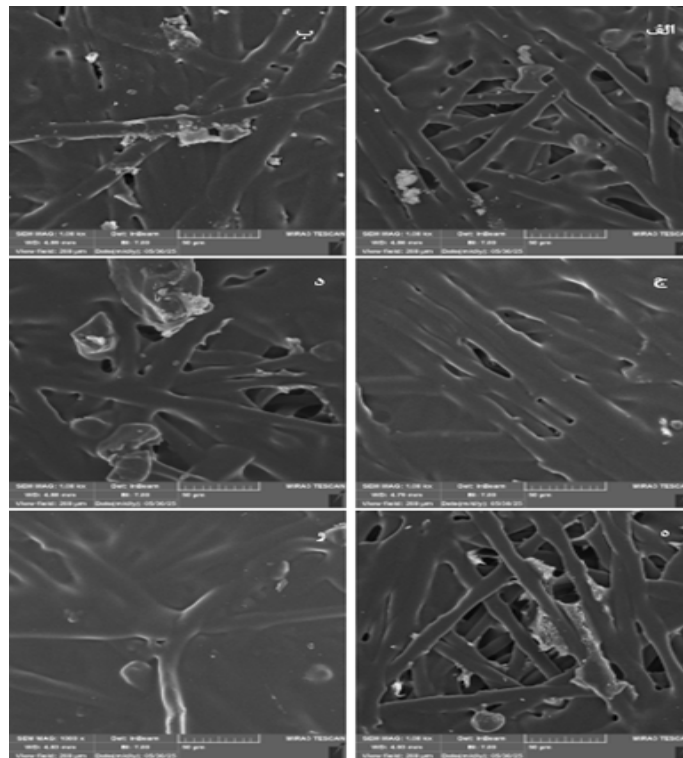
شکل ۸: عکس‌های SEM از سطح مقطع نمونه‌های غشایی الف) AP-K-0.5، ب) AP-Zn-0.5، ج) AP-K-1، د) AP-Zn-1، ه) AP-K-2 و و) AP-Zn-2

ساختار متداول غشاهای نامتقارن پلی اتر سولفون را نشان می‌دهد. به دلیل غلظت کم کربن فعال در پلیمر، اثر قابل توجهی از ذرات کربن فعال در لایه انتخابی و زیرلایه متخلخل مشاهده نمی‌شود که انتظار می‌رفت. برای بررسی حضور ذرات کربن فعال و ساختار سطحی غشا، تصاویر SEM سطح غشاهای ساخته‌شده گرفته شده‌اند که در (شکل ۸) ارائه شده است.

همان‌طور که در تصاویر SEM سطح غشاها مشاهده می‌شود، حضور ذرات کربن فعال بر روی سطح تمامی نمونه‌ها قابل رؤیت است. فیبرهای پلی‌استر نفاخته نیز در این تصاویر دیده می‌شوند که علت آن، نفوذ محلول ریخته‌گری غشای ماتریس آمیخته به درون تار و پود پلی‌استر در برخی نمونه‌ها است. اگرچه این موضوع چندان مطلوب نیست، اما در صورتی که ضخامت لایه پوشش‌دهنده کافی باشد، تأثیری بر عملکرد جداسازی ندارد. استفاده از لایه پلی‌استر نفاخته در ساخت غشا اختیاری است؛ با این حال، در این حالت لایه PES باید به‌تنهایی روی شیشه پخش شده و در حمام انعقاد قرار گیرد. در این شرایط، احتمال چروک شدن لایه نازک در حین خشک شدن بسیار زیاد است و مقاومت مکانیکی کافی برای انجام آزمایش‌های تراوایی نخواهد داشت و احتمال پارگی آن در حین آزمایش بالاست. به‌منظور جلوگیری از این مشکلات، از پلی‌استر به‌عنوان ساپورت غشا استفاده شد که روشی متداول در تولید غشاهای تصفیه آب است [۲۰، ۲۱].

به دلیل عدم دسترسی به نیتروژن مایع در تهیه‌ی تصاویر SEM، برای تهیه مقطع سطحی تمیز و قابل رؤیت، تصاویر سطح مقطع غشا از ناحیه پاره شده توسط اپراتور دستگاه گرفته شده است. همان‌طور که در تمامی تصاویر مشاهده می‌شود، فیبرهای پلی‌استر نفاخته که به‌عنوان لایه ساپورت زیر لایه انتخابی PES قرار دارند، مانع مشاهده دقیق سطح مقطع غشا می‌شوند. هنگام پاره شدن لایه پلی‌استر، رشته‌هایی شبیه کاغذ A4 در سطح مقطع ایجاد می‌شوند که در تصاویر قابل مشاهده‌اند.

با این حال، همان‌طور که از تصاویر SEM مشاهده می‌شود، لایه انتخابی بر روی سطح پلی‌استر نفاخته قرار دارد و در (شکل‌های ۹، ج، د) کاملاً مشخص است. نکته قابل توجه این است که ضخامت لایه انتخابی نسبت به لایه پایه (پلی‌استر نفاخته) بسیار کمتر است که این ویژگی منجر به کاهش مقاومت در برابر عبور گاز و افزایش دبی یا فلاکس گاز می‌شود. در (شکل ۹ و)، لایه انتخابی از لایه پلی‌استر جدا شده و به‌وضوح قابل رؤیت است. این لایه پلیمری در حقیقت یک لایه انتخابی کامل نیست و تنها سطح رویه آن در جداسازی مؤثر است؛ قسمت‌های متخلخل داخلی نقش چندانی در فرآیند جداسازی ندارند. با این حال، به دلیل استفاده از روش وارونگی فاز، حفرات مخروطی شکل در ساختار داخلی غشا شکل گرفته‌اند که ناشی از خروج حلال NMP از حفرات PES در تماس با ناحله آب است؛ این ویژگی،



شکل ۹: عکس‌های SEM از سطح مقطع نمونه‌های غشایی الف) AP-K-0.5، ب) AP-Zn-0.5، ج) AP-K-1، د) AP-Zn-1، ه) AP-K-2 و و) AP-Zn-2

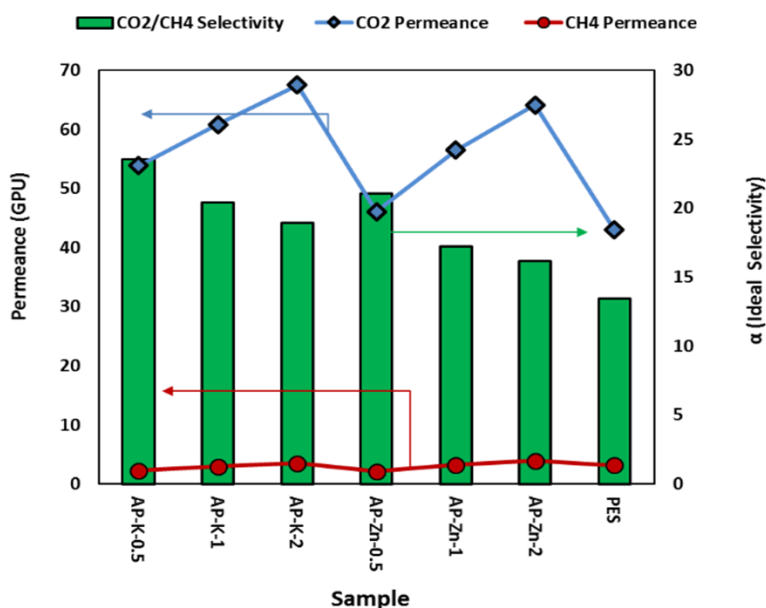
#### ۴-۷. آنالیز BET از نمونه‌های منتخب کربن فعال

در این پژوهش، ویژگی‌های فیزیکی نمونه منتخب کربن فعال (AC) فعال شده یعنی (AP-K-2) با آزمون جذب و واجذب نیتروژن به روش BET بررسی شد. نتایج نشان داد که AP-K-2 دارای سطح ویژه‌ای معادل ۲۰۴/۱۷ مترمربع بر گرم، حجم کل حفرات ۰/۲۹ سانتی‌متر مکعب بر گرم و قطر متوسط حفرات ۷/۴ نانومتر است. این مقادیر نشان‌دهنده ساختار عمدتاً مزوحفره‌ای در نمونه هستند که نقش مهمی در بهبود انتقال و نفوذ مولکول‌های گازی دارند. وجود مزوحفرات باعث می‌شود محدودیت‌های نفوذی کاهش یافته و راندمان جداسازی گاز افزایش یابد. از سوی دیگر، سطح ویژه بالا و توزیع مناسب حفرات شرایطی را برای افزایش تعداد مکان‌های فعال فراهم می‌کند که موجب بهبود ظرفیت جذب و ارتقای انتخاب‌پذیری غشا می‌شود. چنین ویژگی‌هایی به‌ویژه در جداسازی مخلوط‌های گازی نظیر  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  اهمیت دارند، زیرا ضمن تسهیل انتقال گاز، امکان دستیابی به تعادل میان تراوایی و گزینش‌پذیری

را ایجاد می‌کنند. در مجموع، ساختار مزوحفره‌ای AC آن را به گزینه‌ای کارآمد در غشاهای ماتریس آمیخته و سامانه‌های جذب گاز تبدیل می‌سازد [۲۰، ۲۱]. از سوی دیگر، نتایج آنالیز FTIR (شکل ۷) بیانگر حضور گروه‌های عاملی اکسیژنی همچون  $-\text{COOH}$ ،  $-\text{OH}$  و  $\text{C}=\text{O}$  بود. این گروه‌ها با ایجاد برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و هیدروژنی قوی، به‌ویژه با مولکول‌های قطبی نظیر  $\text{CO}_2$ ، نقش مهمی در افزایش ظرفیت جذب انتخابی ایفا می‌کنند. در واقع، وجود چنین گروه‌های عاملی باعث می‌شود تمایل سطحی AC به  $\text{CO}_2$  نسبت به  $\text{CH}_4$  بیشتر گردد. ترکیب سطح ویژه بالا، توزیع مناسب و یکنواخت مزوحفرات و حضور گروه‌های عاملی فعال شرایطی ایده‌آل برای ارتقای انتقال مولکولی و افزایش گزینش‌پذیری غشا در فرآیندهای جداسازی گاز ایجاد می‌کند [۲۰، ۲۱].

#### ۸. تست‌های تراوایی

نتایج تست‌های حالت خالص نمونه‌های غشایی ساخته شده در (شکل ۱۰) آورده شده است.



شکل ۱۰: تراوایی  $\text{CO}_2$ ، تراوایی  $\text{CH}_4$  (محور سمت چپ) و انتخاب‌پذیری ایده‌آل  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (محور سمت راست) برای همه نمونه‌های غشایی پلیمری خالص و ماتریس آمیخته ساخته شده

۱. قطر کینتیک مولکول  $\text{CH}_4$  (۰/۳۸ نانومتر) بزرگ‌تر از قطر مولکول  $\text{CO}_2$  (۰/۳۳ نانومتر) است؛ بنابراین، با افزایش بارگذاری ذرات متخلخل کربن فعال در غشا، تراوایی برای مولکول‌های کوچک‌تر  $\text{CO}_2$  در مقایسه با مولکول‌های بزرگ‌تر  $\text{CH}_4$  در داخل منافذ کربن فعال

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت یا بار کربن فعال در ماتریس PES، تراوایی  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  در تمام غشاهای ساخته‌شده به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. این افزایش برای  $\text{CO}_2$  نسبت به  $\text{CH}_4$  بیشتر است. دلایل این رفتار را می‌توان به موارد زیر نسبت داد:

آسان تر می‌شود. علاوه بر این، ساختار چهاروجهی مولکول  $CH_4$  حجم بیشتری نسبت به ساختار خطی  $CO_2$  اشغال می‌کند که موجب کندتر شدن حرکت مولکول‌های متان نسبت به دی‌اکسید کربن در غشا می‌شود [۲۲، ۲۳].

۲. تمایل ذرات کربن فعال (AC) برای جذب و تعامل با  $CO_2$  بیشتر از  $CH_4$  است. این رفتار عمدتاً به دلیل گرمای ایزواستریک جذب بالای  $CO_2$  می‌باشد که نرخ نفوذ پایین‌تر آن را نسبت به  $CH_4$  جبران می‌کند و موجب افزایش ظرفیت جذب در غشاهایی می‌شود که بارگذاری بالاتری از AC دارند [۲۴].

۳. در حضور حفره‌های میکروسایز و نقص‌های احتمالی در سطح مشترک ذره-پلیمر، این حفره‌ها مسیر عبور مولکول‌های کوچک‌تر را تسهیل می‌کنند. با توجه به اینکه آزمایش‌های تراوش پذیری بر اساس جریان گاز خالص انجام شده است، اثر غلظت و رقابت بین مولکول‌ها در فرآیند تراوش نادیده گرفته می‌شود [۲۵].

بهبود جداسازی ناشی از ترکیبی از اثر غربال مولکولی و تغییرات خواص سطحی و تراوایی ماتریس است. ذرات کربن فعال با منافذ کنترل‌شده مسیرهای نفوذ انتخابی ایجاد کرده و توزیع یکنواخت آن‌ها در ماتریس پلیمر، سطح فعال، تخلخل و تراوایی را افزایش می‌دهد که جذب، تعامل مولکولی و نفوذپذیری غشا را بهبود می‌بخشد [۲۴]. نکته مهم دیگری که از این شکل قابل استخراج است، این است که با افزایش بار ذرات کربن فعال در غشای PES، تراوایی هر دو گاز  $CO_2$  و  $CH_4$  به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد در حالی که انتخاب پذیری کاهش می‌یابد. افت عملکرد جداسازی  $CO_2/CH_4$  با افزایش بارگذاری کربن فعال، اساساً با اختلال در مکانیسم حلالیت-نفوذ که مکانیسم غالب انتقال گاز در غشاهای پلیمری می‌باشد، مرتبط است. در این مدل، تراوش پذیری یک گاز به‌عنوان حاصل‌ضرب ضریب نفوذ در ضریب حلالیت آن گاز در ماتریس غشا تعریف می‌شود. افزودن کربن فعال به پلیمر در ابتدا به دلیل مساحت سطح بالا و ساختار ریزمتخلخل، جذب و حلالیت  $CO_2$  را افزایش می‌دهد و در نتیجه گزینش‌پذیری غشا را بهبود می‌بخشد. با این حال، هنگامی که بارگذاری به‌طور صعودی افزایش یابد، مجموعه‌ای از عوامل ظاهر می‌شوند که عملکرد جداسازی را به‌طور قابل‌توجهی به خطر می‌اندازند.

برخی مطالعات اخیر تأیید کرده‌اند که بارگذاری بیش از حد کربن فعال منجر به تجمع ذرات و پراکندگی ضعیف در ماتریس پلیمر می‌شود و در نتیجه ایجاد حفره‌های غیرانتخابی و نقص‌های سطحی اجتناب‌ناپذیر خواهد بود. این نقص‌ها به‌عنوان مسیرهای میانبر برای متان عمل می‌کنند و توانایی غشا را در جداسازی مؤثر بین  $CO_2$  و  $CH_4$  کاهش می‌دهند حسن و کوروناس [۲۶] تأکید کردند که ناسازگاری بین سطحی و تجمع، چالش‌های عمده‌ای در غشاهای ماتریس مخلوط هستند، به‌ویژه زمانی که محتوای پرکننده زیاد باشد و منجر به کاهش گزینش‌پذیری باوجود افزایش تراوش پذیری شود. علاوه بر این، اشباع مکان‌های جذب به یک عامل محدودکننده تبدیل می‌شود. در حالی که کربن فعال میل ترکیبی زیادی با  $CO_2$  دارد، ظرفیت جذب آن در بارگذاری‌های بالا ثابت می‌ماند و پرکننده اضافی به جذب بیشتر  $CO_2$  کمکی نمی‌کند. در عوض، مانع تحرک زنجیره پلیمری شده و پیچ و خم مسیر انتشار را افزایش می‌دهد. واسیلیو و همکارانش نشان دادند که پرکننده‌های مبتنی بر نانوکربن، از جمله نانولوله‌های کربنی و نانوپلاکت‌های گرافن، به دلیل همین اثرات اشباع و اختلالات ساختاری، در بارگذاری‌های بالا، بازده نزولی نشان می‌دهند [۲۷]. نکته مهم دیگر، تغییر در رفتار انتقال است. در بارگذاری‌های متوسط کربن فعال، انتقال  $CO_2$  از افزایش حلالیت و انتقال تسهیل‌شده از طریق ریزمنافذ سود می‌برد. با این حال، در بارگذاری‌های بالاتر، رفتار گاز تراوایی غشا ممکن است از مکانیسم حلالیت-نفوذ به مکانیسم جریان ناسن یا حتی جریان ویسکوز که گزینش‌پذیری کمتری دارند، تغییر کند. گارسیا و همکارانش این تغییر را در غشاهای ماتریس آمیخته بر پایه PVC مشاهده کردند که در آن محتوای بالای کربن فعال منجر به اختلال در مکانیسم‌های انتقال انتخابی شد [۲۸]. این موضوع توسط وانگ و همکارانش نیز تأیید شد که نشان دادند عملکرد غشاهای ماتریس آمیخته به پراکندگی پرکننده و مورفولوژی سطح مشترک بسیار حساس است. کار آن‌ها بر روی چارچوب‌های آلی پیوند هیدروژنی نشان داد که پراکندگی یکنواخت و اندازه منافذ کنترل شده برای حفظ گزینش‌پذیری بالای  $CO_2/CH_4$  ضروری است که این شروط هنگام بارگذاری بیش از حد کربن فعال به خطر می‌افتند [۲۹]. به‌طور مشابه، توره-سلیزابال و همکارانش دریافتند که



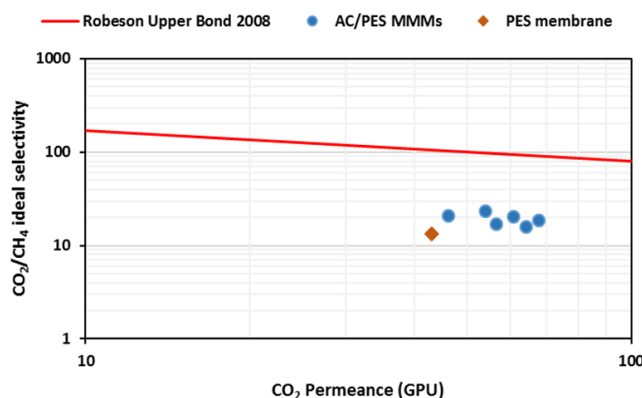
جدول ۲: خطاهای اندازه‌گیری تراوایی‌های گازهای  $CO_2$  و  $CH_4$  عبوری از غشاهای ساخته شده

نمونه غشا	تراوایی دی اکسید کربن (GPU)	تراوایی متان (GPU)
AP-K-0.5	53.9±4.2	2.29±0.22
AP-K-1	60.8±5.1	2.98±0.24
AP-K-2	67.5±5.3	3.56±0.31
AP-Zn-0.5	46.12±4.7	2.19±0.22
AP-Zn-1	56.5±4.5	3.28±0.28
AP-Zn-2	64.1±5.9	3.97±0.26
PES	43±3.9	3.20±0.19

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، محاسبه خطاهای اندازه‌گیری تراوایی‌ها نشان می‌دهد در عمده نمونه‌ها اندازه‌گیری‌ها با خطای زیر ۱۰ درصد انجام شده است که برای آزمایش‌های تراوایی مقدار منطقی و قابل قبولی محسوب می‌گردد. نکته دیگر اینکه، عملکرد جداسازی تمامی غشاهای ماتریس آمیخته ساخته‌شده در این مطالعه، هم از نظر تراوایی و هم انتخاب‌پذیری، بهتر از غشای خالص PES بوده است. این موضوع نشان می‌دهد که افزودن مقادیر کم کربن فعال می‌تواند به بهبود عملکرد جداسازی غشاهای خالص پلیمری منجر شود. میزان بهبود قابلیت جداسازی غشاهای ماتریس آمیخته نسبت به غشای خالص PES در نمودار روبسون قابل ارزیابی است. نمودار روبسون برای جداسازی  $CO_2/CH_4$  [۲۷،۲۸] همراه با عملکرد غشاهای ساخته‌شده در این مطالعه در (شکل ۱۱) ارائه شده است.

در حالی که غشاهای ماتریس آمیخته بازیابی  $CO_2$  را در بارگذاری‌های پرکننده متوسط افزایش می‌دهند، افزودن بیش از حد افزودنی‌های متخلخل منجر به تورم و کاهش استحکام مکانیکی می‌شود و در نهایت عملکرد جداسازی را مختل می‌کند [۳۰]. کیامهر و همکارانش همچنین مشاهده کردند که افزایش محتوای پرکننده در غشاهای ماتریس آمیخته مبتنی بر PES به دلیل محدودیت‌های ساختاری و انتقال ذکر شده، منجر به کاهش فاکتورهای جداسازی  $CO_2/CH_4$  می‌شود [۳۱]. جانالانگدا و کونچارام با نشان دادن اینکه پرکننده‌های مبتنی بر ایندیوم در غشاهای پلی‌سولفون که در آن بارگذاری بیش از حد پرکننده، یکپارچگی سطح مشترک و گزینش‌پذیری را به خطر می‌اندازد، این موضوع را بیشتر تأیید کردند [۳۲]. در نتیجه، کاهش عملکرد جداسازی  $CO_2/CH_4$  با افزایش بارگذاری کربن فعال، نتیجه اختلالات متعدد در مکانیسم‌های انتقال گاز، از جمله نقص‌های ناشی از تجمع، اشباع مکان‌های جذب، کاهش تحرک زنجیره پلیمری و افزایش پیچ‌خوردگی مسیر انتشار است. این اثرات در مجموع مدل حلالیت-نفوذ را تضعیف کرده و گزینش‌پذیری غشا را کاهش می‌دهند؛ بنابراین، می‌توان گفت که افزایش غلظت کربن فعال اثر دوگانه‌ای بر عملکرد جداسازی دارد: افزایش تراوایی گاز همراه با کاهش انتخاب‌پذیری. تشخیص اینکه کدام غشا عملکرد بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد، از طریق مقایسه با نمودار روبسون انجام خواهد شد.

با توجه به تکرار سه گانه تست‌های تراوایی برای هر یک از غشاها، خطای اندازه‌گیری برای تراوایی‌های اندازه‌گیری شده  $CO_2$  و  $CH_4$  محاسبه و در (جدول ۲) ارائه شده است.



شکل ۱۱: عملکرد جداسازی  $CO_2/CH_4$  کلیه غشاهای ماتریس آمیخته AC/PES و غشای خالص PES ساخته شده در این کار در مقایسه با حد بالای روبسون

انتخاب پذیری  $CO_2/CH_4$  کاهش می‌یابد که مطابق روند خط روبسوسن است. در عمل، اقداماتی که به بهبود تراوایی گازها منجر می‌شوند، به‌طور طبیعی باعث کاهش انتخاب‌پذیری نیز می‌شوند؛ پدیده‌ای قابل انتظار و طبیعی در عملکرد غشاهای ماتریس آمیخته محسوب می‌شود.

مقایسه عملکرد یکی از نمونه‌های غشای ساخته شده در این کار که دارای بالاترین انتخاب پذیری و در عین حال کمترین تراوش پذیری گازهاست، با نتایج کار سایر محققین که بر روی غشاهای ماتریس آمیخته بر پایه PES کار می‌کردند که در (جدول ۳) آمده است نشان می‌دهد که غشاهای ساخته شده در این کار از لحاظ تراوش پذیری هر دو گاز دی‌اکسید کربن و متان در محدوده قابل قبولی قرار دارند و با اینکه کارهایی مشاهده می‌شود که تراوایی بسیار بالاتری در  $CO_2$  از غشای کار ما را بروز دادند، اما این کارها انگشت شمار می‌باشند و داده‌های آن‌ها با توجه به مقادیر بسیار بالای انتخاب‌پذیری‌های گزارش شده قابل تردید می‌باشد. می‌توان در مجموع از بررسی (جدول ۳) این نتیجه‌گیری را کرد که غشای ما در مقایسه با سایر کارهای انجام شده روی PES به‌عنوان پایه غشاهای ماتریس آمیخته تراوایی قابل قبول و انتخاب‌پذیری بالایی را نشان می‌دهد.

حد بالای نمودار روبسوسن نشان‌دهنده این است که غشاهای ماتریس آمیخته‌ای که عملکرد آن‌ها نزدیک به این خط و حتی در برخی موارد بالاتر از آن باشد، قابلیت مطالعات گسترده‌تر را داشته و می‌توانند توانایی جداسازی فراتر از معمول ارائه کنند. این حد بالا بر اساس بررسی و تحلیل تعداد زیادی داده آزمایشگاهی تعیین شده و نهایتاً از طریق یک رابطه نیمه‌تجربی ارائه شده است. لازم به ذکر است که عملکرد اکثر غشاهای پلیمری در زیر این خط قرار دارد و تنها برخی غشاهای معدنی و ماتریس آمیخته در شرایط خاص ممکن است به این حد نزدیک شده یا کمی از آن عبور کنند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، تمامی غشاهای ساخته‌شده در این مطالعه عملکردی زیر خط روبسوسن ارائه می‌دهند. این امر با توجه به استفاده از ماده معدنی بسیار ارزان کربن فعال با سطح ویژه و ظرفیت جذب عمدتاً کم نسبت به جاذب‌های پیشرفته‌تر مانند MOFها، زئولیت‌ها یا CNT ها قابل پیش‌بینی بود. با این حال، عملکرد غشاهای ماتریس آمیخته AC/PES نسبت به غشای PES خالص بهتر بوده و به خط روبسوسن نزدیک‌تر است که نشان‌دهنده موفقیت در ساخت غشای ماتریس آمیخته است. نکته قابل توجه دیگر این است که همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش تراوایی  $CO_2$ .

جدول ۳: مقایسه عملکرد نمونه غشای کار حال حاضر با کارهای مشابه سایر محققین در جداسازی  $CO_2/CH_4$

مرجع	گزینش پذیری $CO_2/CH_4$	تراوش پذیری $CO_2$ (GPU)	تراوش پذیری $CH_4$ (GPU)	ترکیب غشای ماتریس آمیخته	مطالعه
[۳۱]	۸/۳۶	۸۵/۳	۱۰/۲	PES/SAPO-34/APMDES	کیامهر و همکاران (۲۰۲۲)
[۳۲]	۷۵/۲۷	۱۳۲/۴۷	۱/۷۶	PES/PVA/CMS (80/20 blend, 20% CMS)	فرنام و همکاران (۲۰۲۱)
[۳۴]	۸۹/۷	حدود ۱۸۰	حدود ۲	PES/SAPO-34 + ChCl-Glycerol (5 wt%)	کاردوسو و همکاران (۲۰۲۴)
[۳۰]	۸-۱۲	۶۰-۷۰	۵-۸	IL-CS/AM-4/PES composite	توره-سلیزابال و همکاران (۲۰۲۲)
[۵۰]	۱۵/۸۳	۰/۷۶	۰/۰۵	PES/HNT + PDMS coating (3 wt%)	نیام و همکاران (۲۰۲۵)
	۲۳/۵۴	۵۳/۹	۲/۲۹	AC(KOH)/PES (0.5 g AC in PES)	مطالعه کنونی

گزینش پذیرترین نمونه غشایی (AP-K-0.5) انجام پذیرفت. بدین صورت که فشار خوراک از کپسول گاز نیتروژن به ترتیب از ۲ به ۵، ۱۰ و ۱۵ بار فشار افزایش یافت. سپس فشار مکانیکی روی غشا نیز به تدریج از ۲ تا ۸ بار اعمال گردید پس از اعمال فشار مکانیکی، تست تراوایی نیتروژن برای

۹. مقاومت در برابر فشار مکانیکی و فشار ترمودینامیکی به‌منظور بررسی مقاومت مکانیکی غشاهای در برابر اعمال فشار بالا که در کاربردهای صنعتی اهمیت بسیار بالایی دارد، دو تست اعمال فشار ترمودینامیکی خوراک گازی و همچنین اعمال فشار مکانیکی توسط دستگاه پرس مکانیکی بر روی



بررسی صحت غشا انجام گرفت. تست‌های تراوایی در حین تست فشار ترمودینامیکی و پس از تست فشار مکانیکی نشان دهنده تأثیر فشار بر ساختار غشا می‌باشد که نتایج آن در جدول زیر آورده شده است.

جدول ۴: نتایج عملکرد غشا حین و پس از تست‌های فشار ترمودینامیکی و مکانیکی بر روی نمونه غشایی AP-K-0.5

فشار ترمودینامیکی (bar)	تراوایی نیتروژن در فشار ترمودینامیکی (bar)	فشار مکانیکی (bar)	تراوایی نیتروژن در فشار ۲ bar (GPU)
۲	۵/۷	۲	۵/۷
۵	۹/۸	۴	۸/۴
۱۰	۱۵/۴	۶	پارگی غشا
۱۵	پارگی غشا	۸	پارگی غشا

همان‌طور که در (جدول ۴) مشاهده می‌شود، نمونه AP-K-0.5 در حین اعمال فشار ترمودینامیکی خوراک توسط گاز نیتروژن افزایش تراوایی را تا فشار ۱۰ بار تقریباً به صورت خطی تجربه می‌کند. این افزایش فشار باعث افزایش نفوذ داخل حفره‌ای و مهم‌تر از این افزایش حلالیت گاز در غشا طبق مکانیسم حلالیت-نفوذ می‌شود که نتیجه آن افزایش نهایی تراوایی می‌باشد؛ اما با افزایش فشار خوراک به ۱۵ بار تراوایی نیتروژن به شدت افزایش می‌یابد که قابل اندازه‌گیری توسط فلومتر حبابی نمی‌باشد این امر تنها به یک دلیل اتفاق می‌افتد و آن ایجاد حفره بزرگ در سطح غشا و یا پارگی سطح غشا در اثر فشار غیرقابل تحمل می‌باشد. نتیجه تست فشار مکانیکی اما متفاوت می‌باشد همان‌طور که در جدول دیده می‌شود تا فشار ۴ بار غشا مقاومت مناسبی را در برابر فشار نشان می‌دهد که در تست تراوایی قابل رؤیت است اما بعد از اعمال فشار مکانیکی به میزان ۶ بار و بالاتر افزایش شدید تراوایی غیرقابل اندازه‌گیری مشاهده شد که دلالت بر پارگی یا سوراخ شدگی غشا دارد. دلیل این امر این است که افزایش فشار مکانیکی روی غشا باعث فشردگی ذرات کربن فعال در ماتریس PES شده و این فشردگی باعث آسیب زدن ذرات به ماتریس پلیمر و زنجیره‌های پلیمری مجاور ذرات می‌شود که مقاومت مکانیکی غشا را به شدت کاهش می‌دهد.

۱۰. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به منظور ارتقای ویژگی‌های ساختاری و عملکردی کربن فعال، فرآیند فعال‌سازی شیمیایی با استفاده از عوامل فعال‌ساز  $ZnCl_2$  و  $KOH$  انجام شد. این فرآیند موجب کاهش محسوس اندازه ذرات اولیه، افزایش تخلخل و ایجاد توزیع یکنواخت‌تر در ساختار کربن گردید. در ادامه،

غشاهای ماتریس آمیخته کربن فعال/پلی اتر سولفون (PES) به‌عنوان سامانه‌ای نوین برای جداسازی گازها سنتز و بررسی شدند. آنالیز FTIR حضور گروه‌های عاملی مشخص ناشی از فرآیند فعال‌سازی را تأیید کرد و بیانگر تشبیت موفق کربن فعال درون ماتریس پلیمری بود. همچنین، تصاویر SEM نشان دادند که ضخامت لایه PES نسبت به لایه پلی‌استر غیربافته کمتر بوده و این امر سبب کاهش مقاومت در برابر انتقال گاز گردید. نتایج تست‌های تراوایی نشان داد که افزایش درصد کربن فعال در ساختار غشا، نفوذپذیری گازهای  $CO_2$  و  $CH_4$  را بهبود می‌بخشد، هرچند انتخاب‌پذیری  $CO_2/CH_4$  کاهش می‌یابد. در مقابل، کاهش میزان کربن فعال موجب بهبود انتخاب‌پذیری گردید که نشان‌دهنده یک رابطه معکوس میان تراوایی و انتخاب‌پذیری است. در مجموع، تمامی غشاهای ماتریس آمیخته عملکردی برتر از غشای خالص PES در جداسازی  $CO_2/CH_4$  از خود نشان دادند. اگرچه مقادیر به‌دست‌آمده اندکی پایین‌تر از حد بالای رابسون قرار گرفت، اما نزدیکی نتایج به این مرز عملکردی، بیانگر کارایی مطلوب غشاهای سنتز شده است. این مسئله با توجه به سطح ویژه محدود کربن فعال نسبت به جاذب‌های پیشرفته‌تری مانند زئولیت‌ها، چارچوب‌های آلی‌فلزی (MOFs) و چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs)، کاملاً منطقی و قابل انتظار ارزیابی می‌شود. این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی نتایج قابل قبولی از خود نشان داد اما در مقیاس نیمه‌صنعتی و صنعتی به علت اینکه ساختار ماژول غشایی باید تغییر کند غشاها به‌صورت حلزونی یا فیبر توخالی ساخته شوند شاید پوشش دهی پایه غشا به‌صورت مطلوب انجام نشود که نیاز به آزمون‌های نیمه‌صنعتی دارد. همچنین پخش‌شدگی ذرات با توجه به اندازه ذرات نسبتاً درشت کربن فعال نسبت به سایر جاذب‌ها نانو سائز مانند MOF یا

- [6]. M. Chen, J. Zhou, J. Ma, W. Zheng, G. Dong, X. Li, Z. Tian, Y. Zhang, J. Wang, Y. Wang, Merging polymers of intrinsic microporosity and porous carbon-based zinc oxide composites in novel mixed matrix membranes for efficient gas separation, *Green Energy Environ.* 10 (2025) 203.
- نانولوله‌های کربنی یا ژئولیت‌ها و غیره یک معضل جدی در ساخت غشا در مقیاس صنعتی می‌باشد مخصوصاً هنگامی که غلظت کربن فعال قرار باشد افزایش یابد. علاوه بر این موارد مقاومت مکانیکی غشاهای ساخته شده در این کار در مقیاس آزمایشگاهی در برابر فشار خوراک حدوداً ۱۰ بار می‌باشد که نیاز است برای کاربردهای صنعتی بهبود یابد.

#### مراجع:

- [7]. M.K. Uddin, N.N. Abd Malek, A.H. Jawad, S. Sabar, Pyrolysis of rubber seed pericarp biomass treated with sulfuric acid for the adsorption of crystal violet and methylene green dyes: an optimized process, *Int. J. Phytoremediation* 25 (2023) 393.
- [8]. Q. Zhang, S. Li, C. Wang, H.-C. Chang, R. Guo, Carbon nanotube-based mixed-matrix membranes with supramolecularly engineered interface for enhanced gas separation performance, *J. Memb. Sci.* 598 (2020) 117794.
- [9]. M. Lewoyehu, Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 159 (2021) 105279.
- [10]. M.S. Muzarpar, A.M. Leman, K.A. Rahman, Z. Shayfull, A.R. Irfan, Exploration sustainable base material for activated carbon production using agriculture waste as raw materials: a review, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2020: p. 12022.
- [11]. Z. Tian, D. Li, W. Zheng, Q. Chang, Y. Sang, F. Lai, J. Wang, Y. Zhang, T. Liu, M. Antonietti, Heteroatom-doped noble carbon-tailored mixed matrix membranes with ultrapermeability for efficient CO<sub>2</sub> separation, *Mater. Horizons* 10 (2023) 3660.
- [12]. A. Jomekian, B. Bazooyar, S.A.A. Mansoori, The Experimental, Technical,
- [1]. M.I.F. Zainuddin, A.L. Ahmad, M.M.H. Shah Buddin, Polydimethylsiloxane/magnesium oxide nanosheet mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> separation application, *Membranes (Basel)*. 13 (2023) 337.
- [2]. R. Mahboubi, E. Joudaki, R.M. Behbahani, N. Azizi, Enhancing CO<sub>2</sub>/(light gases) separation performance of Pebax-based mixed-matrix membranes by [BMIM][AC] ionic liquid, *Mater. Today Commun.* 36 (2023) 106542.
- [3]. M.S. Maleh, A. Bahrami, M.S.S. Sadeghian, H. Asadimanesh, M. Sadrzadeh, A comprehensive review on two-dimensional nanomaterials-mixed matrix membranes for sustainable CO<sub>2</sub> separation: from molecular engineering design to efficient modification strategies, *J. Ind. Eng. Chem.* (2025).
- [4]. D. Borah, G. Hazarika, A. Gogoi, S. Goswami, S. V Sawake, D. Yadav, S. Karki, M.B. Gohain, L.R. Sahu, P.G. Ingole, Polymeric membranes for sustainable gas separation: A comprehensive review with challenges, innovations and future perspectives, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 219 (2025) 115868.
- [5]. H.P. Thi, M.V. Nguyen, Removal of toxic pollutants released from plastic sources using activated carbon derived from agricultural waste, *Process Saf. Environ. Prot.* (2025) 107610.



- [19]. V. Gómez-Serrano, M. Adame-Pereira, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, Adsorption of bisphenol A by activated carbon developed from PET waste by KOH activation, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 24342.
- [20]. S.F. Abdellah Ali, L.A. William, E.A. Fadl, Cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate membranes for water desalination applications, *Cellulose* 27 (2020) 9525.
- [21]. R.I. Gaber, A.H. Konsowa, M.G. Eloffy, E.A. Fadl, S.H. Kandil, The effect of coagulation time on the performance of thin film composite reverse osmosis membrane supported on nonwoven polyester fabric, *Desalin. Water Treat.* 147 (2019) 38.
- [22]. P.F. Zito, A. Caravella, A. Brunetti, E. Drioli, G. Barbieri, Knudsen and surface diffusion competing for gas permeation inside silicalite membranes, *J. Memb. Sci.* 523 (2017) 456.
- [23]. Y. Yoshimoto, Y. Tomita, K. Sato, S. Higashi, M. Yamato, S. Takagi, H. Kawakami, I. Kinefuchi, Gas Adsorption and Diffusion Behaviors in Interfacial Systems Composed of a Polymer of Intrinsic Microporosity and Amorphous Silica: A Molecular Simulation Study, *Langmuir* 38 (2022) 7567.
- [24]. A.A. Abd, M.R. Othman, J. Kim, A review on application of activated carbons for carbon dioxide capture: present performance, preparation, and surface modification for further improvement, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 43329.
- [25]. G.H. Teoh, P.C. Tan, A.L. Ahmad, S.C. Low, Analysis of organic-inorganic compatibility to synthesis defect free composite membrane: A review, *J. Membr. Sci. Res.* 7 (2021) 29.
- and Economical Evaluations of Green Fabricated Activated Carbon/PVA Mixed Matrix Membrane for Enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *J. Membr. Sci. Res.* 9 (2023) 563685.
- [13]. Z. Tian, S. Wang, Y. Wang, X. Ma, K. Cao, D. Peng, X. Wu, H. Wu, Z. Jiang, Enhanced gas separation performance of mixed matrix membranes from graphitic carbon nitride nanosheets and polymers of intrinsic microporosity, *J. Memb. Sci.* 514 (2016) 15.
- [14]. M.R.A. Hamid, H.K. Jeong, Recent advances on mixed-matrix membranes for gas separation: Opportunities and engineering challenges, *Korean J. Chem. Eng.* 35 (2018) 1577.
- [15]. J. Choi, K. Ideta, H. Yi, T. Kato, K. Saito, H. Watanabe, K. Nakabayashi, J. Miyawaki, Y.A. Kim, S.-H. Yoon, Marine biomass-derived activated carbon as an electrode material for electric double-layer capacitors, *Carbon Lett.* 35 (2025) 1221.
- [16]. W.J. Lee, P.S. Goh, W.J. Lau, A.F. Ismail, N. Hilal, Green approaches for sustainable development of liquid separation membrane, *Membranes (Basel)*. 11 (2021) 235.
- [17]. A. Jomekian, B. Bazooyar, R.M. Behbahani, T. Mohammadi, A. Kargari, 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. Memb. Sci.* 524 (2017) 652.
- [18]. A. Jomekian, R.M. Behbahani, T. Mohammadi, A. Kargari, Innovative layer by layer and continuous growth methods for synthesis of ZIF-8 membrane on porous polymeric support using poly (ether-block-amide) as structure directing agent for gas separation, *Microporous Mesoporous Mater.* 234 (2016) 43.



- (2021).
- [34]. J.S. Cardoso, Z. Lin, P. Brito, L.M. Gando-Ferreira, Enhancing CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation Properties of PES/SAPO-34 Membranes Using Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents as Additives, Membranes (Basel). 14 (2024) 230.
- [35]. N.N. Niam, S.M. Anissuzaman, C.K. Chiam, M. Sundang, R.F. Mansa, A.R. Razali, N.M. Ismail, Effect of Coating Concentration on Gas Separation Performance of Polysulfone Mixed Matrix Membrane for Biomethane Recovery from Wastewater, J. Appl. Membr. Sci. Technol. 29 (2025) 99.
- [26]. M.R. Hasan, J. Coronas, How Can the Filler-Polymer Interaction in Mixed Matrix Membranes Be Enhanced?, Chempluschem 89 (2024) 202400456.
- [27]. A.N. Vasileiou, G. V Theodorakopoulos, D.S. Karousos, M. Bouroushian, A.A. Sapalidis, E.P. Favvas, Nanocarbon-Based Mixed Matrix Pebax-1657 Flat Sheet Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, Membranes (Basel). 13 (2023) 470.
- [28]. M.G. García, J. Marchese, N.A. Ochoa, High activated carbon loading mixed matrix membranes for gas separations, J. Mater. Sci. 47 (2012) 3064.
- [29]. Y. Wang, Y. Ren, Y. Cao, X. Liang, G. He, H. Ma, H. Dong, X. Fang, F. Pan, Z. Jiang, Engineering HOF-Based Mixed-Matrix Membranes for Efficient CO<sub>2</sub> Separation, Nano-Micro Lett. 15 (2023).
- [30]. A. Torre-Celeizabal, C. Casado-Coterillo, A. Garea, Biopolymer-Based Mixed Matrix Membranes (MMMs) for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation: Experimental and Modeling Evaluation, Membranes (Basel). 12 (2022) 561.
- [31]. Y. Kiamehr, I. Naser, M. Rafizadeh, A.H. Mohammadi, Mixed matrix membranes using SAPO-34/APMDES/PES for carbon dioxide/methane separation, Iran. J. Chem. Chem. Eng. 41 (2022) 566.
- [32]. A. Jonnalagedda, B.V.R. Kuncharam, Novel mixed matrix membranes with indium-based 2D and 3D MOFs as fillers and polysulfone for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixed gas separation, RSC Adv. 15 (2025) 2996.
- [33]. M. Farnam, H. bin Mukhtar, A. bin Mohd Shariff, Highly permeable and selective polymeric blend mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, Chem. Pap. 75



## Investigation of Natural Gas Separation Performance Using AC/PES Mixed Matrix Membrane: Laboratory Section

Saeid Khademi<sup>1</sup>, Abolfazl Kian<sup>2\*</sup>, Basir Maleki<sup>3</sup>

1. M.Sc. Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Materials Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran
2. Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Materials Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran
3. Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Materials Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran

### ARTICLE INFO

RESEARCH ARTICLE

#### Article History:

Received: 18 August 2025

Revised: 03 October 2025

Accepted: 03 November 2025

#### Keywords:

Separation of methane and carbon dioxide

Mixed-matrix membrane

Activated carbon

Robeson diagram

### ABSTRACT

The present research focused on synthesizing low-cost, efficient activated carbon from waste walnut shells and applying it in polyethersulfone (PES) mixed matrix membranes for selective CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. After carbonization, walnut shells were chemically activated with ZnCl<sub>2</sub> and KOH. spectroscopy. The structural and chemical characteristics of the activated carbon were investigated by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM), which confirmed the successful distribution of carbon particles throughout the polymer matrix. Also, the surface area and pore structure of the produced activated carbon were characterized using Brunauer-Emmett-Teller (BET). Moreover, varying amounts of activated carbon were incorporated into PES using the solution-mixing method and subsequently cast onto a polyester support via the phase inversion technique. The separation performance of the fabricated membranes was evaluated through pure gas permeability experiments. The results demonstrated that the MMMs exhibited a significant enhancement in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance compared to pristine PES membranes. Furthermore, comparison with the Robeson upper bound revealed that the MMMs approached the reported permeability-selectivity trade-off limit. Although further optimization is necessary to surpass this limit and fully maximize membrane efficiency, the outcomes clearly underscore the effectiveness of agricultural waste-derived fillers in advanced membrane design. Overall, this research demonstrates the potential of converting walnut shells into valuable activated carbon for the development of cost-effective, environmentally friendly, and high-performance mixed-matrix membranes for natural gas separation.

DOR: [20.1001.1.2508.1100.1404.05.27](https://doi.org/10.1001.1.2508.1100.1404.05.27)

#### How to cite this article

S. Khademi, A. Kian, B. Maleki, Investigation of Natural Gas Separation Performance Using AC/PES Mixed Matrix Membrane: Laboratory Section. *Iranian Journal of Gas Engineering*. 2025; 12(3): 39-56. ([https://ijge.irangi.org/article\\_735140.html](https://ijge.irangi.org/article_735140.html))

\* Corresponding Author.

E-mail address: [ajomekian@esfarayen.ac.ir](mailto:ajomekian@esfarayen.ac.ir), (A. Kian).

Available online 21 December 2025

25885-5251/© 2014 The Authors. Published by Iranian Gas Institute.

This is an open access article under the CC BY license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

