



# Application of Ionic Liquid-Functionalized Zeolite to Prepare a Polyimide-based Composite Membrane for CO<sub>2</sub> Separation, Part II: Modeling

Mohammad Mehdi Moftakhari Sharifzadeh <sup>a</sup>, Farshid Pajoum Shariati <sup>a\*</sup>, Abtin Ebadi Amooghin <sup>b\*</sup>, Hamidreza Sanaeepur <sup>b</sup>, Mehdi Ardjmand <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, SR.C., Islamic Azad University, P.O. Box 1477893855, Tehran, Iran.

<sup>b</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak 38156-8-8349, Iran.

<sup>c</sup> Department of Chemical Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 11365-4435, Tehran, Iran.

## Original Article

Use your device to scan and read the article online



**Citation:** Moftakhari Sharifzadeh M M, Pajoum Shariati F, Ebadi Amooghin A, Sanaeepur H, Ardjmand M. Application of Ionic Liquid-Functionalized Zeolite to Prepare a Polyimide-based Composite Membrane for CO<sub>2</sub> Separation, part II: Modeling. *Industrial Innovations*. 2024;2(4):379-406.

 <https://doi.org/10.61882/jii.2.4.379>

## KEYWORDS

Mixed matrix membrane;  
Gas separation;  
polyimide;  
Zeolite-Y;  
Ionic liquid;  
Gas Permeation Model;  
Molecular Dynamic Simulation.

## ABSTRACT

Rising emissions of greenhouse gases, particularly carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), have emerged as one of the most critical challenges of our era, necessitating the development of efficient gas separation technologies. Additionally, removing CO<sub>2</sub> from natural gas is critical to meeting gas transport pipeline standards. Among various approaches, polymeric membranes have gained significant attention as promising candidates due to their advantages such as low energy consumption and favorable operational costs. However, the inherent limitation of these membranes in the permeability/selectivity trade-off compromises their separation efficiency. To overcome this challenge, mixed matrix membranes (MMMs) have been developed by incorporating inorganic fillers into polymer matrices, demonstrating the capability to surpass the limitations of conventional membranes. The present study investigates the performance of MMMs through surface modification of Na-Y zeolite with ionic liquid, employing an integrated approach combining molecular dynamics (MD) simulations and mathematical modeling, following to understand the structure-performance relationship of the membranes and optimize morphology by controlling the parameters affecting gas permeability and selectivity and accurately predicting gas transport behavior. The results demonstrated that this innovative approach leads to an 89% enhancement in CO<sub>2</sub> permeability and a 90% improvement in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity. Comprehensive analyses have identified the fundamental gas transport mechanisms through detailed examination of adsorption energy and fractional free volume (FFV) distribution. Furthermore, the developed Chiu-Glandt model exhibits exceptional predictive capability with 99.5% accuracy in estimating gas permeabilities. This study has established 5.0 wt% as the optimal zeolite loading to prevent particle aggregation while maintaining membrane integrity. The findings of this research provide fundamental insights into the structure-performance relationships of MMMs, representing a significant advancement toward developing next-generation high-performance membranes for CO<sub>2</sub> separation.

\* Corresponding author.

E-mail address: [pajoum@srbiau.ac.ir](mailto:pajoum@srbiau.ac.ir); [a-ebadi@araku.ac.ir](mailto:a-ebadi@araku.ac.ir)

DOI: <https://doi.org/10.61882/jii.2.4.379>

Received: June 6, 2025; Received in revised form: July 17, 2025; Accepted: July 28, 2025.

Article type: Research Paper



## Extended Abstract

### 1. Introduction

The increasing levels of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) in the atmosphere and the need for energy-efficient solutions for post-combustion separation have led to the development of advanced membrane materials. Mixed-matrix membranes (MMMs), which combine a high-performance polymer with porous inorganic fillers, present a promising method to improve gas permeability and selectivity. However, practical advancements are often limited by problems such as poor compatibility between the polymer and filler, aggregation of the fillers, and defects at the interface. To address these challenges, it is advisable to modify zeolite fillers using ionic liquids (ILs) and to meticulously control the quantity and distribution of the fillers. This study uses molecular dynamics (MD) simulations to analyze how IL-modified Na-Y zeolite fillers in a polyimide (PI) matrix affect gas sorption, diffusivity, and the resulting permeability and selectivity for CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>.

### 2. Methodology

The methodology consisted of developing all-atom MD models for two distinct membrane systems: the pure PI, and incorporating Na-Y/IL, with filler loadings approximately at 5.0 wt%. These models were simulated using a specific software package to assign charges and perform equilibration under certain conditions, with simulations running for five nanoseconds. Low partial pressures of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> were used for gas sorption calculations, and various MD model results were employed to contrast the MD predictions with theoretical outcomes.

### 3. Results and Discussion

Results showed that using IL-modified Na-Y in the PI matrix increases the membrane's free fractional volume (FFV), which is favorable for gas transport. This occurs due to disruptions in the polymer's structure and the creation of additional free volume around the zeolite cages. MD simulations indicated that uniformly distributed Na-Y/IL fillers enhance the connectivity of free volume and facilitate gas transport. In contrast, excessive loading can lead to pore blockage or aggregation, which diminishes the effective accessible free volume.

The MD simulations revealed that CO<sub>2</sub> interacts more strongly with the polymer and IL-modified zeolite surfaces than N<sub>2</sub>, due to favorable interactions. This increased interaction leads to higher solubility for CO<sub>2</sub> in the presence of the IL. Diffusion results also showed that the diffusivity of CO<sub>2</sub> is higher than that of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>. The presence of Na-Y/IL significantly increases both solubility and diffusivity for CO<sub>2</sub>, improving overall CO<sub>2</sub> permeability by nearly 89% under optimal conditions. When the filler loading is suitable, the selectivity for CO<sub>2</sub> compared to CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> is preserved; however, an excessive loading may result in diminished performance due to the presence of defects and voids.

The study compared various permeability models and found that while some models represent general trends in filler loading, they may diverge when filler-polymer interactions become more complex. Models that account for interphase characteristics show a closer match to MD-derived permeabilities, highlighting the importance of these factors for accurate predictions.

### 4. Conclusion

The MD simulations of PI-based MMMs with IL-modified Na-Y demonstrate that such modifications increase CO<sub>2</sub> sorption and free volume while improving compatibility. This leads to substantial gains in permeability and selectivity for CO<sub>2</sub> at moderate filler levels. The results underscore the importance of filler dispersion, structure, and size in enhancing membrane performance. Additionally, the integration of MD simulations with effective-medium models provides a valuable predictive framework for designing future MMMs for CO<sub>2</sub> separation.



## کاربرد زئولیت عامل دار شده با مایع یونی برای ساخت غشای کامپوزیتی بر پایه پلی‌ایمید برای جداسازی CO<sub>2</sub>، بخش ۲: مدل‌سازی

محمد مهدی مفتخری شریف‌زاده الف<sup>\*</sup>، فرشید پژوم شریعتی الف<sup>\*</sup>، آبتین عبادی‌عموقین ب<sup>\*</sup>، حمیدرضا سنایی پور ب<sup>\*</sup>، مهدی ارجمند ج<sup>\*</sup>

الف گروه مهندسی شیمی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.  
 ب گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران.  
 ج گروه مهندسی شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

چکیده	واژگان کلیدی
افزایش روزافزون انتشار گازهای گلخانه‌ای، به‌ویژه دی‌اکسید کربن (CO <sub>2</sub> )، به‌عنوان یکی از چالش‌های اساسی عصر حاضر مطرح می‌باشد که نیازمند توسعه فناوری‌های کارآمد برای جداسازی گازهاست. علاوه بر این، حذف CO <sub>2</sub> از گاز طبیعی برای رعایت استانداردهای خط لوله انتقال گاز بسیار مهم است. در این میان، غشاهای پلیمری به دلیل مزایایی مانند مصرف انرژی پایین و هزینه عملیاتی مناسب، گزینه امیدبخشی محسوب می‌شوند. با این حال، محدودیت ذاتی این غشاها در موازنه بین نفوذپذیری و گزینش‌پذیری، کارایی آنها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. برای غلبه بر این چالش، غشاهای شبکه آمیخته (MMMs) با ترکیب شبکه پلیمری و پرکن‌های معدنی توسعه یافته‌اند که قابلیت غلبه بر محدودیت‌های غشاهای مرسوم را دارند. مطالعه حاضر برای بررسی عملکرد MMMs از طریق اصلاح سطح زئولیت Na-Y با مایع یونی [PF <sub>6</sub> ][OMIM] به کمک ترکیبی از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) و مدل‌سازی ریاضی بناگذاری شده و به دنبال درک رابطه بین ساختار و عملکرد این غشاها و بهینه‌سازی مورفولوژی از طریق کنترل پارامترهای مؤثر بر تراوایی و گزینش‌پذیری گازها و پیش‌بینی دقیق رفتار انتقال گاز می‌باشد. نتایج نشان داد که این رویکرد جدید موجب افزایش ۸۹ درصدی تراوایی CO <sub>2</sub> و بهبود ۹۰ درصدی گزینش‌پذیری CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> می‌شود. تحلیل‌های انجام شده مکانیسم‌های کلیدی انتقال گاز را از طریق بررسی انرژی جذب و توزیع حجم آزاد (FFV) شناسایی کرده است. همچنین مدل توسعه یافته چپو-گالند با دقت ۹۹/۵ درصد قادر به تخمین تراوایی گازهاست. این مطالعه محدوده بهینه بارگذاری زئولیت (۵ درصد وزنی) را برای جلوگیری از تجمع ذرات و حفظ یکپارچگی غشا تعیین نموده است. یافته‌های این پژوهش با ارائه بینش‌های بنیادین درباره روابط ساختار-عملکرد در غشاهای شبکه آمیخته، گامی مؤثر در جهت توسعه نسل جدیدی از غشاهای کارآمد برای جداسازی CO <sub>2</sub> برداشته است.	غشای شبکه آمیخته؛ پلی‌ایمید؛ زئولیت-Y؛ مایع یونی؛ جداسازی گاز؛ مدل‌سازی تراوایی گاز؛ شبیه‌سازی دینامیک مولکولی.
	تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۳/۱۶
	تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۴/۲۶
	تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۵/۰۶

### ۱- مقدمه

افزایش روزافزون انتشار گازهای گلخانه‌ای، به‌ویژه دی‌اکسید کربن (CO<sub>2</sub>)، به یک نگرانی اساسی در سطح جهانی تبدیل شده

\* نویسنده مسئول؛

است. جداسازی CO<sub>2</sub> از جریان‌های گازی مختلف مانند گاز طبیعی، گاز زیستی و گاز دودکش، نقش مهمی در کاهش اثرات زیست‌محیطی و بهبود بهره‌وری انرژی دارد [۱]. غشاهای پلیمری به‌عنوان یک فناوری جداسازی امیدوارکننده به دلیل مصرف انرژی کم، سهولت عملیات و هزینه کم، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۲]. با این حال، غشاهای پلیمری معمولی اغلب با محدودیت‌هایی مانند موازنه نفوذپذیری/گزینش‌پذیری مواجه هستند که مانع از دستیابی به عملکرد جداسازی بهینه می‌شود [۳].

برای غلبه بر این محدودیت‌ها، غشاهای شبکه آمیخته<sup>۱</sup> (MMMs) به‌عنوان یک رویکرد امیدوارکننده ظاهر شده‌اند که مزایای مواد پلیمری و معدنی را ترکیب می‌کنند [۴، ۵]. MMMها از پراکندن مواد پرکننده معدنی و یا آلی در یک شبکه پلیمری تشکیل شده‌اند و امکان تنظیم خواص غشا و بهبود عملکرد جداسازی را فراهم می‌کنند. پلی‌ایمیدها، به‌ویژه 6FDA-Durene، به دلیل پایداری حرارتی بالا، مقاومت شیمیایی و خواص مکانیکی، به‌طور گسترده به‌عنوان مواد ماتریس پلیمری در MMM مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶-۸]. ژئولیت‌ها، مواد میکرو متخلخل آلومینوسیلیکاتی هستند که به دلیل سطح ویژه بالا، اندازه منافذ یکنواخت و میل ترکیبی انتخابی برای مولکول‌های خاص، به‌عنوان مواد پرکننده امیدوارکننده در MMMها شناخته شده‌اند [۹]. در MMMها هدف ترکیب مزایای هر دو ماده شبکه پلیمری و ذرات پرکننده مانند ژئولیت‌ها می‌باشد [۱۰]. شبکه پلیمری، انعطاف‌پذیری مکانیکی و قابلیت فرآیندی را فراهم می‌کند، در حالی که ژئولیت‌ها، تراوایی و گزینش‌پذیری بالایی را برای جداسازی گاز ارائه می‌دهند [۱۱]. با این حال، پیش‌بینی دقیق عملکرد نفوذ گاز در MMMs چالش‌برانگیز است و نیازمند مدل‌های ریاضی است که اثرات مواد تشکیل‌دهنده و مورفولوژی غشا را در نظر بگیرد [۱۲]. مطالعات متعددی به بررسی استفاده از MMMهای بر پایه پلی‌ایمید 6FDA-Durene و ژئولیت‌ها برای جداسازی گاز پرداخته‌اند. به‌عنوان مثال، جاسوه<sup>۳</sup> و همکارانش [۶] MMMهایی را با استفاده از بارگذاری ژئولیت T در شبکه پلی‌ایمید 6FDA-Durene ساختند و دریافتند که افزودن ژئولیت T باعث بهبود عملکرد جداسازی CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> می‌شود. لئو<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۳] MMM حاوی پلی‌ایمید 6FDA-Durene و نانوکریستال‌های چارچوب آلی-فلزی<sup>۵</sup> ژئولیتی (ZMOF) ساختند و نشان دادند که پراکندگی ZMOF باعث افزایش نفوذپذیری CO<sub>2</sub> و گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> می‌شود.

توزیع غیریکنواخت نانوذرات ژئولیتی در ماتریس پلیمری و ناسازگاری بین فازها، همچنان یک چالش مهم است که می‌تواند منجر به تشکیل حفره‌های غیرانتخابی در سطح مشترک شبکه پلیمری و ذرات پرکننده شود و عملکرد جداسازی گازی آنها را کاهش دهد [۱۴]. برای رفع این مشکل، محققان اصلاح سطح ژئولیت‌ها با استفاده از عوامل مختلف را بررسی کرده‌اند تا سازگاری آنها با ماتریس پلیمری را افزایش داده و عملکرد جداسازی MMMها را بهبود بخشند [۱۵]. از میان روش‌های موجود به‌منظور غلبه بر چالش‌های ساخت و عملکرد MMMها، اصلاح سطح نانوذرات، ارتقای خصوصیات سطحی و استفاده از مایعات یونی به‌عنوان کاربردی‌ترین روش‌ها می‌باشند. خصوصاً، استفاده از مایعات یونی در شبکه پلیمری از دیگر روش‌ها پرکاربردتر می‌باشد [۱۶].

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) به‌عنوان یک ابزار قدرتمند در بررسی عملکرد MMMها برای جداسازی گازها، از جمله CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>، ظاهر شده است [۱۷]. شبیه‌سازی MD امکان بررسی رفتار اتمی و مولکولی گازها در داخل MMMها را فراهم می‌کند، به درک مکانیسم‌های انتقال جرم و شناسایی عوامل کلیدی مؤثر بر عملکرد جداسازی کمک می‌کند [۱۸، ۱۹]. این روش به‌ویژه برای بررسی MMMهای مبتنی بر پلیمرهای دارای ریزتخلخل ذاتی (PIMs) و غشاهای گرافنی به دلیل خواص منحصر به فردشان مورد توجه قرار گرفته است [۲۰، ۲۱]. تحقیقات با استفاده از شبیه‌سازی MD، به بررسی اثر پارامترهای مختلف مانند نوع و بارگذاری پرکننده‌ها، مورفولوژی ماتریس پلیمری و شرایط عملیاتی بر عملکرد جداسازی گاز MMMها پرداخته‌اند [۲۲، ۲۳]. به‌عنوان مثال، شبیه‌سازی‌ها برای بررسی رفتار مخلوط گازهای CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> از طریق غشاهای حاوی MOF

1 Mixed Matrix Membrane (MMM)

2 Zeolite

3 Jusoh

4 Liu

5 Metal Organic Framework (MOF)

و بررسی پتانسیل غشاهای اکسید گرافن (GO) برای جذب CO<sub>2</sub> استفاده شده‌اند [۱۷, ۲۲]. علاوه بر این، شبیه‌سازی MD در طراحی غشاهای گرافنی با منافذ نانومتری با عملکرد بالا برای جداسازی CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> و بررسی اثر رطوبت بر عملکرد غشاهای مبتنی بر GO کاربرد دارد [۲۳, ۲۴]. این اطلاعات به بهینه‌سازی طراحی غشاها و بهبود عملکرد جداسازی گازی آنها کمک می‌کند.

انواع مختلفی از مدل‌های ریاضی برای تخمین تراوایی گاز در MMMهای حاوی شبکه پلیمری و ذرات پرکننده ژئولیتی توسعه یافته‌اند [۲۵]. مدل‌های ریاضی، مانند مدل ماکسول، بر اساس معادلات ریاضی هستند که تراوایی غشا را به خواص اجزای تشکیل‌دهنده و ساختار غشا مرتبط می‌کنند [۱۲]. این مدل‌ها از نظر محاسباتی کارآمد هستند، اما ممکن است ساده‌سازی‌هایی را ایجاد کنند که دقت آنها را محدود می‌کند (به‌ویژه برای MMMهای با مورفولوژی پیچیده). مدل‌های پیشرفته‌تری که توزیع اندازه ذرات و برهم‌کنش پلیمر-پرکننده را در نظر می‌گیرند، هماهنگی بهتری با داده‌های تجربی نشان می‌دهند [۲۶]. مورفولوژی تماس غیرایده‌آل ممکن است منجر به ایجاد نقص‌هایی در ناحیه بین‌فازی بین پلیمر و پرکننده شود. حفره‌های ایجاد شده (اثر غربال-در-قفس) در نواحی بین‌فازی ممکن است ناشی از جداسدن زنجیرهای پلیمری به دلیل برهم‌کنش با سطح ذرات پرکننده باشد [۲۷]. علاوه بر این، نقص‌های بین‌فازی ممکن است به دلیل سخت‌شدن<sup>۱</sup> ناحیه تماس بین لایه پلیمری و پرکننده‌های معدنی و همچنین مسدود شدن حفره‌های ذرات پرکننده ایجاد شوند [۲۸]. این نقص‌ها می‌توانند بر ویژگی‌های انتقال گاز غشا تأثیر بگذارند و باید در مدل‌ها با در نظر گرفتن یک ناحیه بین‌فازی بین فازهای پراکنده و پیوسته گنجانده شوند [۲۹].

این پژوهش از ترکیبی از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) و مدل‌سازی ریاضی برای بررسی خواص انتقال گاز (جداسازی گازهای CO<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub>) در غشاهای شبکه آمیخته (MMM) مبتنی بر پلی‌ایمید FDA-Durene 6 و بارگذاری متفاوت از ژئولیت Na-Y اصلاح‌شده با مایع یونی ([OMIM][PF<sub>6</sub>]) استفاده می‌کند. شبیه‌سازی MD یک ابزار محاسباتی قدرتمند است که امکان بررسی رفتار اتمی و مولکولی مواد در سطح میکروسکوپی را فراهم می‌کند [۳۰-۳۲]. با شبیه‌سازی MD، می‌توان به اطلاعات ارزشمندی در مورد ساختار، خواص دینامیکی و مکانیسم‌های انتقال گاز MMMها دست یافت. مدل‌سازی ریاضی، بر اساس تئوری‌های انتقال جرم، برای پیش‌بینی عملکرد جداسازی گاز MMMها استفاده می‌شود. مدل‌های مختلفی مانند مدل ماکسول، مدل فلسک و مدل چپو-گلاند برای همبستگی خواص انتقال گاز با ساختار غشا استفاده می‌شوند. با مقایسه نتایج شبیه‌سازی و مدل‌سازی، می‌توان درک جامعی از رابطه بین ساختار و عملکرد در MMMها جهت بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر تراوایی و گزینش‌پذیری گازها به دست آورد.

## ۲- روش‌شناسی

### ۲-۱- شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) یک روش برای حل معادلات حاکم بر حرکت مولکولی و ویژگی‌های ترمودینامیکی و سینتیکی مرتبط با آن در طول زمان است [۳۳]. در این زمینه، در حالت تعادل سیستم‌های ایزوله، تعداد مولکول‌ها (N) و حجم (V) ثابت باقی می‌مانند و انرژی کل (E) مجموع انرژی‌های جنبشی و پتانسیل است. در نتیجه، N، V و E حالت ترمودینامیکی سیستم‌های ایزوله را تعریف می‌کنند. توصیف جامعی از روش شبیه‌سازی MD مورد استفاده، شامل مراحل مختلف و روابط مرتبط، در مطالعه قبلی ارائه شده است [۳۴]. در این پژوهش MMMهای متشکل از شبکه پلی‌ایمید FDA-Durene 6 و ذرات پرکننده Na-Y/IL از دیدگاه مولکولی با استفاده از نرم‌افزار (Materials Studio V.6) [۳۵] شبیه‌سازی می‌شود. روش‌شناسی شبیه‌سازی MD مورد استفاده برای مدل‌سازی MMM در شکل ۱ نشان داده شده است. در این<sup>۲</sup> راستا، انرژی‌های برهم‌کنش بین‌فازی محاسبه شدند و پیکربندی‌های برهم‌کنشی بین ذرات پرکننده Na-Y/IL با پلی‌ایمید FDA-Durene 6 ایجاد شدند. از

<sup>۱</sup> Rigidification

ماژول Forcite برای انجام شبیه‌سازی‌ها و از روش تعادل بار الکتریکی<sup>۱</sup> (Q<sub>eq</sub>) برای اصلاح بار الکترواستاتیک اتم‌ها استفاده شد. در این راستا، از میدان نیروی Dreiding به‌عنوان مدل برهم‌کنش بین‌اتمی برای تمامی اجزای سیستم شامل پلیمر 6FDA-Durene، ژئولیت Na-Y و مایع یونی [OMIM][PF<sub>6</sub>] استفاده شد. انتخاب این میدان نیرو به دلیل تطابق مناسب آن با ساختارهای آلی و معدنی و قابلیت شبیه‌سازی یکپارچه اجزای موجود در غشا صورت گرفت [۳۶]. دما و فشار با استفاده از روش‌های Nose و Berendsen، با فاصله قطع ۱۸/۵ Å، تعریف شدند [۳۷]. برای هر گاز، شبیه‌سازی در حضور ۱۰ مولکول گاز CO<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub> یا N<sub>2</sub> در جعبه شبیه‌سازی انجام شد. فشار جزئی مؤثر هر گاز بر اساس شرایط هم‌فشار (۲ بار) و فرض ایده‌آل بودن گازها اعمال گردید که معادل با غلظت گاز در محدوده ۰/۰۲ تا ۰/۰۴ mol/L است. پس از ساخت یک واحد تکرارشونده پلی‌ایمید، یک زنجیر پلی‌ایمید با ۱۰ واحد تکرارشونده با استفاده از ماژول Build ساخته شد [۳۸]. سپس بلوک‌های ساختاری Na-Y/IL تشکیل شدند. سلول‌های شبیه‌سازی برای غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL با استفاده از ماژول Amorphous Cell برای ارزیابی برهم‌کنش بین‌فازی بین شبکه پلیمر و ذرات پرکننده، ساخته شدند. پس از آن، از الگوریتم Smart بهینه‌سازی هندسی برای کاهش انرژی هر ساختار استفاده شد. این روش ترکیبی از روش‌های شیب تند<sup>۲</sup>، نیوتن-رافسون با مجموعه پایه تنظیم‌شده<sup>۳</sup> (ABNR) و روش‌های شبه‌نیوتن<sup>۴</sup> است [۳۹]. شبیه‌سازی‌های دینامیکی با استفاده از مجموعه NPT (که در آن تعداد ذرات، دما و فشار ثابت هستند) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین و فشارهای متغیر در مدت‌زمان شبیه‌سازی ۵۰۰۰ پیکوثانیه<sup>۵</sup> برای رسیدن به حالت تعادل انجام شدند. از تصویر نهایی برای محاسبه انرژی تماس بین‌فازی استفاده شد. شکل ۲ ساختارهای MD زنجیر پلیمری 6FDA-Durene شبیه‌سازی‌شده، ذرات پرکننده Na-Y، مایع یونی [OMIM][PF<sub>6</sub>] و مولکول‌های CO<sub>2</sub>، N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> را نشان می‌دهد. مشخصات سلول‌های تناوبی تولیدشده و داده‌های شبیه‌سازی مولکولی سلول‌های غشاها در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ داده‌های استفاده‌شده در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای ساخت غشاها

6FDA-Durene/Na-Y/IL	6FDA-Durene	پارامتر
۸	۸	تعداد زنجیر پلیمری
۱۰	۰	تعداد مولکول‌های Na-Y
۱	۰	تعداد مولکول‌های مایع یونی
۳۹/۷۸۹۱	۳۴/۲۱۹۴	طول سلول (Å)
۲۱۷۲۷/۲۶	۱۲۵۲۲/۹۲	مساحت سطح (Å <sup>2</sup> )
۶/۶۸	۴/۰۱	حجم (μm <sup>3</sup> )
۴۶۱۱۱/۲۴	۲۷۲۷۸/۷۳	حجم اشغال‌شده (Å <sup>3</sup> )
۲۲۰۱۰/۲۹	۱۴۲۲۵/۷۴	کسر حجم آزاد (Å <sup>3</sup> )
۲۳۵۰۷/۸۹	۱۵۱۷۸/۷۲	حجم آزاد (Å <sup>3</sup> )
۱/۲۲۸۳	۱/۱۲۸۴	چگالی متوسط (g/cm <sup>3</sup> )

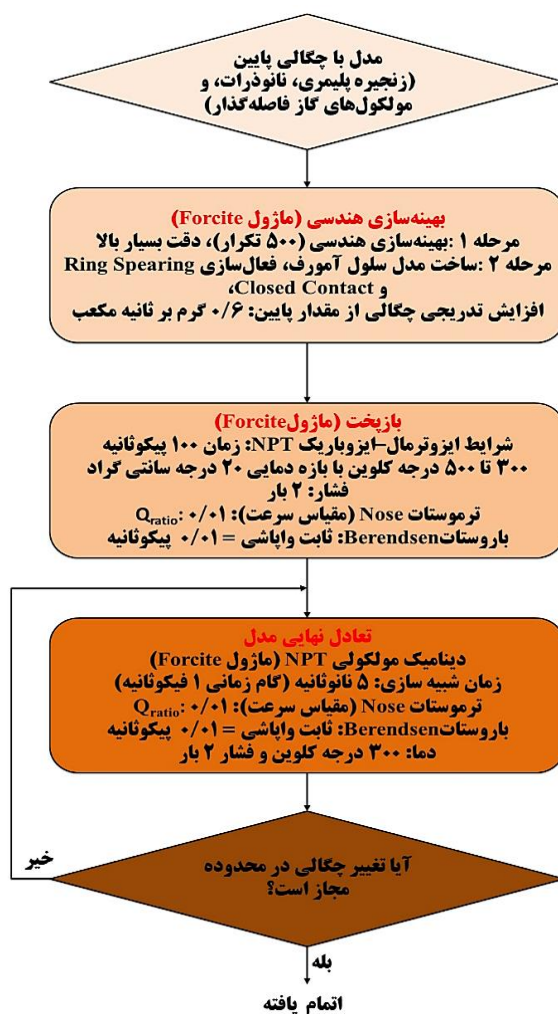
<sup>1</sup> charge equilibrium

<sup>2</sup> steepest descent technique

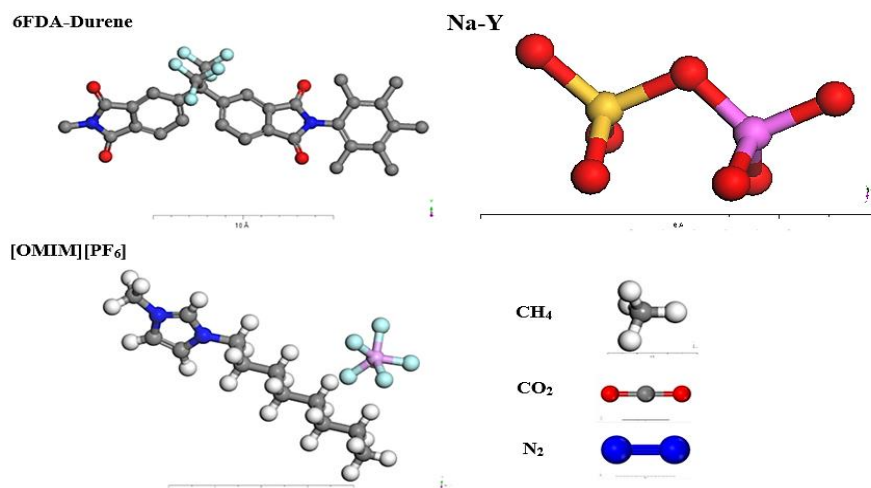
<sup>3</sup> adjusted basis set Newton-Raphson

<sup>4</sup> quasi-Newton methods

<sup>5</sup> Picosecond (ps)



شکل ۱ روش‌شناسی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد استفاده برای مدل‌سازی غشاهای شبکه آمیخته



شکل ۲ ساختارهای MD زنجیر پلی‌ایمید 6FDA-Durene، ذره پرکننده Na-Y و مایع یونی [OMIM][PF<sub>6</sub>] به همراه مولکول‌های O<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub> (C به رنگ خاکستری؛ O به رنگ قرمز؛ N به رنگ آبی؛ P به رنگ بنفش روشن؛ F به رنگ سبز روشن، Si به رنگ زرد، Al به رنگ بنفش؛ H به رنگ سفید)

## ۲-۲- کسر حجم آزاد

کسر حجم آزاد (FFV) غشاها با استفاده از رابطه (۱) محاسبه می‌شود [۴۰]:

$$FFV = \frac{(V - V_0)}{V} \times V_0 = 1/3 V_{vdW} \quad (1)$$

در رابطه (۱)،  $V$ ،  $V_0$  و  $V_{vdW}$  به ترتیب حجم ویژه جعبه شبیه‌سازی<sup>۱</sup>، حجم اشغال شده توسط زنجیرهای پلیمری و حجم وان‌دروالس<sup>۲</sup> را نشان می‌دهند. مقادیر FFV برای سلول‌های غشا با استفاده از ماژول "Atom volumes & surfaces" در نرم‌افزار Material Studio، با شعاع Connolly تنظیم شده بر روی ۰ نانومتر محاسبه شدند [۴۱]. مقادیر در جدول ۳-۲ ارائه شده است [۴۲].

## ۲-۳- ویژگی‌های انتقال گاز

### ۲-۳-۱- ضریب نفوذپذیری

ضریب نفوذپذیری ( $D$ ) مولکول‌های گاز با استفاده از معادله اینشتین<sup>۳</sup> (رابطه (۲)) که از منحنی جابجایی میانگین مربعات<sup>۴</sup> (MSD) به دست می‌آید، محاسبه می‌شود (رابطه (۳)) [۴۳]:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \{[r_i(t) - r_i(0)]^2\} \quad (2)$$

$$MSD(t) = \{[r(t) - r(0)]^2\} = 6Dt \quad (3)$$

$r_i(t)$ ،  $r_i(0)$  و  $\{[r_i(t) - r_i(0)]^2\}$  به ترتیب موقعیت اتم  $i$ ، تعداد اتم‌های نفوذی، میانگین مجموعه MSD از مسیرهای گاز و بردارهای موقعیت شروع و پایان مولکول‌های گاز را نشان می‌دهند.

### ۲-۳-۲- ضریب حلالیت

ضریب حلالیت ( $S$ ) برای مولکول‌های گاز در هر دو غشای پلی‌ایمیدی خالص و MMMها از شیب نمودار هم‌دماهای جذب مطابق با رابطه (۴) به دست می‌آید [۴۴]:

$$S = \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{C}{P} \right) \quad (4)$$

در رابطه (۴)،  $p$  نشان‌دهنده فوگاسیته و  $C$  نشان‌دهنده غلظت گاز است.

### ۲-۳-۳- تراوایی گاز

تراوایی مولکول‌های گاز در غشا از حاصل ضرب ضرائب  $D$  و  $S$  مطابق با رابطه (۵) به دست می‌آید [۴۵]:

$$P = D \times S \quad (5)$$

در رابطه (۵)،  $P$  نشان‌دهنده تراوایی گاز (بارر)،  $D$  ضریب نفوذپذیری ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) و  $S$  ضریب حلالیت ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$ ) است.

## ۲-۳-۴- انرژی جذب گازها

برای محاسبه انرژی جذب گازها، از خروجی‌های ماژول Forcite در نرم‌افزار Materials Studio استفاده شد. انرژی جذب گاز به‌صورت انرژی برهم‌کنش غیرپیوندی بین مولکول‌های گاز ( $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$ ،  $\text{CO}_2$ ) و ساختار غشا (پلیمر خالص یا غشای شبکه آمیخته

<sup>1</sup> Simulation box

<sup>2</sup> Van der Waals volume.

<sup>3</sup> Einstein

<sup>4</sup> Mean squared displacement

شامل پلیمر، زئولیت Na-Y و مایع یونی) بر اساس رابطه (۶) تعریف می‌شود [۴۷, ۴۶]:

$$E_{ads} = E_{vdW} + E_{electrostatic} \quad (۶)$$

در رابطه (۶)،  $E_{vdW}$  نمایانگر انرژی واندروالس و  $E_{electrostatic}$  نمایانگر انرژی الکترواستاتیک بین گاز و غشا می‌باشد. این مقادیر مستقیماً از ماژول Energy Analysis در Forcite استخراج شدند.

## ۲-۴- مدل سازی تراوایی گاز

اردم-سناتالار<sup>۱</sup> و همکارانش [۴۸] مدل‌های نظریه محیط مؤثر<sup>۲</sup> (EMT) را برای در نظر گرفتن توزیع تصادفی پرکننده‌های کروی [۴۹-۵۲]، تراوایی اجزاء و ضخامت بین‌فازی اصلاح نمودند [۵۳, ۵۴]. مدل‌های EMT به‌طور کلی به دو نظریه اصلی تقسیم می‌شوند: ماکسول و بروگمان<sup>۳</sup> [۵۵]. در این مطالعه از مدل ماکسول [۵۶]، مدل چیو-گلاند [۵۷]، و مدل فلسک [۵۸] برای تحلیل داده‌های تراوایی گازهای خالص  $CO_2$ ،  $N_2$  و  $CH_4$  در غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene و غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL در بارگذاری‌های مختلف ذرات (۰-۱۰٪ وزنی)، تحت شرایط عملیاتی ثابت (فشار ۲ بار و  $25^\circ C$ ) استفاده شد. توضیحات دقیق این مدل‌ها و معادلات مرتبط در مطالعه قبلی به‌طور کامل بررسی شده‌اند [۳۴]. مدل ماکسول (رابطه (۷)) برای سوسپانسیون‌های رقیق ( $\phi_f \leq 0.2$ ) مناسب است، زیرا برهم‌کنش ذرات نادیده گرفته می‌شود [۵۵].

$$P_{eff} = P_c \left[ \frac{1+2\beta_{fc}\phi_f}{1-\beta_{fc}\phi_f} \right] = P_c \left[ \frac{P_f+2P_c-2\phi_f(P_c-P_f)}{P_f+2P_c+\phi_f(P_c-P_f)} \right] \quad (۷)$$

$$\beta_{fc} = \frac{(\alpha_{fc} - 1)}{(\alpha_{fc} + 2)} \quad (۸)$$

$$\alpha_{fc} = P_f / P_c \quad (۹)$$

واحد تراوایی مؤثر ( $P_{eff}$ ) برحسب بارر، مطابق با رابطه (۱۰)، می‌باشد [۵۹]:

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{cm^3 (STP) cm}{cm^2 s cmHg} = 3.348 \times 10^{-16} \frac{mol m}{m^2 s Pa} \quad (۱۰)$$

برای بسط معادله ماکسول برای سوسپانسیون‌های غلیظ ( $\phi_f \geq 0.2$ ) [۵۰]، (چیو-گلاند (رابطه (۱۱)) [۵۷] پارامتر  $K$ ) را معرفی کرد که توابع هم‌بستگی دوتایی حاصل از شبیه‌سازی‌های سیال با ذرات سخت را شامل شود [۵۵]، که در آن، پارامتر  $K$  به  $\phi_f$  و  $\alpha_{fc}$  وابسته است. رابطه  $K$  (رابطه‌های (۱۲) تا (۱۴)) با برازش نتایج چیو و گلاند توسط گونزو<sup>۴</sup> و همکارانش [۶۰] ایجاد شد. در مدل چیو-گلاند، متغیر  $K$  نشان‌دهنده سهم دقیق برهم‌کنش ذره-ذره است [۵۷, ۶۱]. این مدل برای بارگذاری‌های متوسط تا بالا ( $\phi_f \leq 0.645$ ) [۶۲] و تفاوت‌های قابل توجه در ویژگی‌های انتقال فازهای سازنده مناسب است [۶۱].

$$P_{eff} = P_c \left[ \frac{1+2\beta_{fc}\phi_f+(K-3\beta_{fc}^2)\phi_f^2}{1-\beta_{fc}\phi_f} \right] \quad (۱۱)$$

$$K = a + b\phi_f^{3/2} \quad (۱۲)$$

$$a = -0.002254 - 0.123112\beta_{fc} - 2.93656\beta_{fc}^2 + 1.6904\beta_{fc}^3 \quad (۱۳)$$

$$b = 0.0039298 - 0.803494\beta_{fc} - 2.16207\beta_{fc}^2 + 6.48296\beta_{fc}^3 + 5.27196\beta_{fc}^4 \quad (۱۴)$$

مدل فلسک بر اساس نظریه ماکسول فرموله شده است و مورفولوژی غیرایده‌آل پلیمر-ذره را در نظر می‌گیرد (رابطه (۱۵)) [۵۸, ۶۳-۶۵]. این مدل یک راه‌حل دقیق مرتبه اول برای پدیده‌های انتقال گاز در MMM متشکل از ساختارهای کروی با پوسته

<sup>1</sup> Erdem-Senatalar

<sup>2</sup> Effective medium theory

<sup>3</sup> Bruggeman

<sup>4</sup> Gonzo et al.

هسته‌ای است، که لایه بین‌فازی روی هسته ذره قرار دارد [۵۸، ۶۵]. مدل فلسک برای سوسپانسیون‌های رقیق ( $\alpha_{fi} \leq 0.2$ ) مناسب است [۶۶].

$$P_{eff} = P_c \left[ \frac{2(1-\phi_{fi}) + (1+2\phi_{fi})(\eta/y)}{(2+\phi_{fi}) + (1-\phi_{fi})(\eta/y)} \right] \quad (15)$$

$$\eta = (2 + \delta^3)\alpha_{fc} - 2(1 - \delta^3)\alpha_{ic} \quad (16)$$

$$\alpha_{ic} = P_f / P_c \quad (17)$$

$$\alpha_{fc} = P_i / P_c \quad (18)$$

$$y = (1 + \delta^3) - (1 - \delta^3)\alpha_{fi} \quad (19)$$

$$\alpha_{fi} = P_f / P_i \quad (20)$$

کسر حجمی فاز پراکنده (یعنی ذره پراکنده و لایه بین‌فازی ( $\phi_{fi} = \phi_f + \phi_i$ )) بر اساس رابطه (۲۱) محاسبه می‌شود [۶۷].

$$\phi_{fi} = \frac{\phi_f^N}{\phi_f^N + \left[ (1 - \phi_f^N) / \delta^3 \right]} \quad (21)$$

کسر حجمی اسمی پراکنده ( $\phi_f^N$ ) بر اساس رابطه‌های (۲۲) و (۲۳) تعیین می‌شود [۶۸]:

$$\phi_f^N = \phi_f / (\phi_f + \phi_c) \quad (22)$$

$$\delta = (l_i + r_0) / r_0 \quad (23)$$

$l_i$  و  $r_0$  به ترتیب ضخامت بین‌فازی و شعاع ذره را نشان می‌دهند. درصد خطای مطلق نسبی متوسط<sup>۱</sup> (AARE) به صورت زیر تعریف می‌شود [۶۹]:

$$\%AARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{p_i^{Exp} - p_i^{Cal}}{p_i^{Exp}} \right| \quad (24)$$

که  $N$ ،  $p_i^{Exp}$  و  $p_i^{Cal}$  به ترتیب تعداد نقاط داده، تراوایی تجربی و تراوایی محاسبه‌شده در بارگذاری "i" را نشان می‌دهند. در این مطالعه از مدل‌های چپو-گلاند و ماکسول برای محاسبه تراوایی بین‌فازی ( $P_i$ ) هر گاز (که بر اساس تخمین دقیق پارامترهای بین‌فازی (یعنی ضخامت و تراوایی بین‌فازی) برای بارگذاری کم ذرات پراکنده (کمتر از ۱۰-۱۵٪) که توسط فلسک پیشنهاد شده است) استفاده می‌شود [۷۰].

### ۳- نتیجه و بحث‌ها

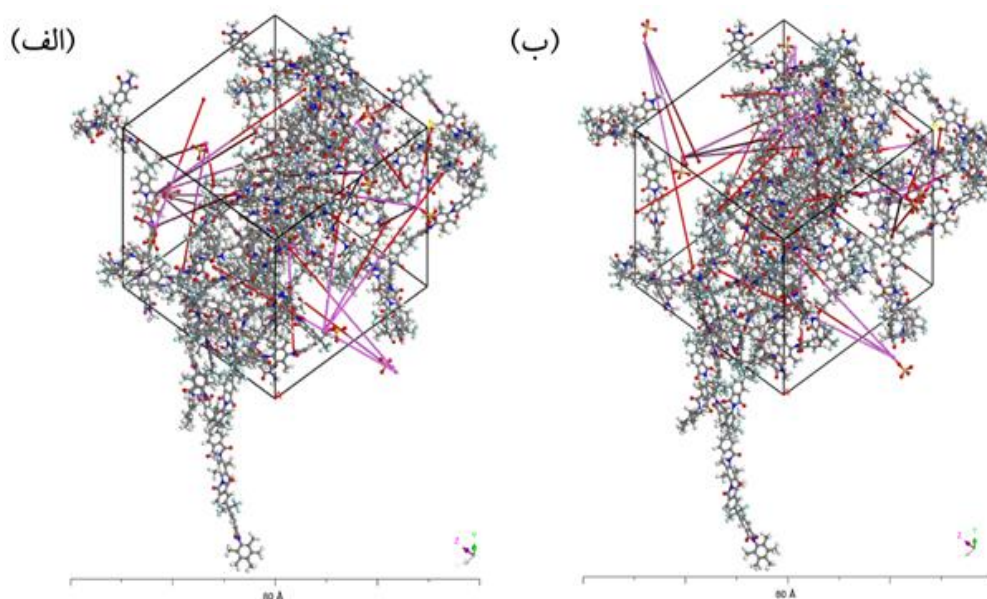
#### ۳-۱- نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی غشای 6FDA-Durene/Na-Y/IL

##### ۳-۱-۱- ساختار MD غشای 6FDA-Durene/Na-Y/IL

چگالی MMM از غشای پلی‌ایمیدی خالص بیشتر است که به دلیل چگالی بالاتر ترکیبات Na-Y/IL ادغام‌شده در شبکه پلی‌ایمیدی است. علاوه بر این، FFV بالاتر MMM نشان می‌دهد که ترکیبات Na-Y/IL بین زنجیرهای 6FDA-Durene قرار گرفته‌اند و در نتیجه فاصله بین این زنجیرها را افزایش می‌دهند [۷۱]. شکل ۳ ساختارهای دینامیک مولکولی پیکربندی‌های اولیه و نهایی سلول‌های بی‌شکل غشای 6FDA-Durene/Na-Y/IL به ترتیب در زمان‌های اولیه و نهایی شبیه‌سازی

<sup>1</sup> average absolute relative error

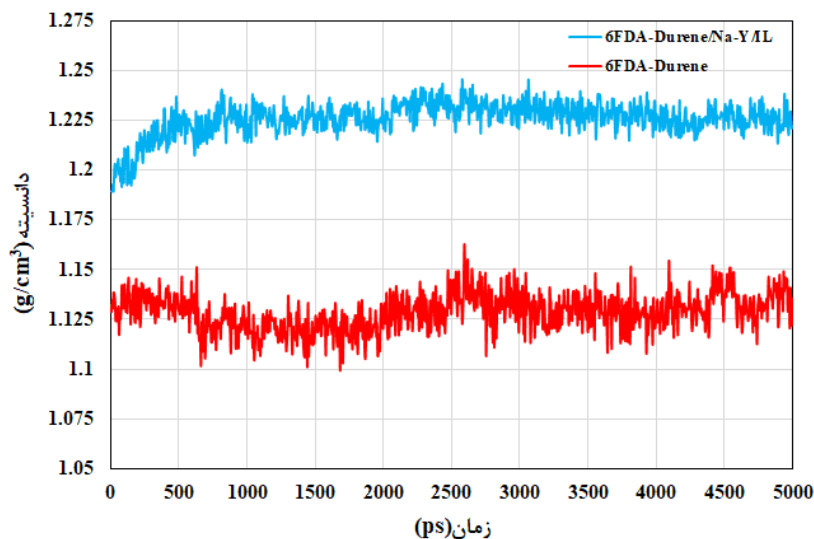
(یعنی ۵۰۰۰ پیکوثانیه) را نشان می‌دهد.



شکل ۳ ساختارهای دینامیک مولکولی پیکربندی‌های اولیه و نهایی 6FDA-Durene/Na-Y/IL به ترتیب در زمان اولیه و نهایی ۵۰۰۰ پیکوثانیه

### ۳-۱-۲- چگالی غشاهای 6FDA-Durene و 6FDA-Durene/Na-Y/IL

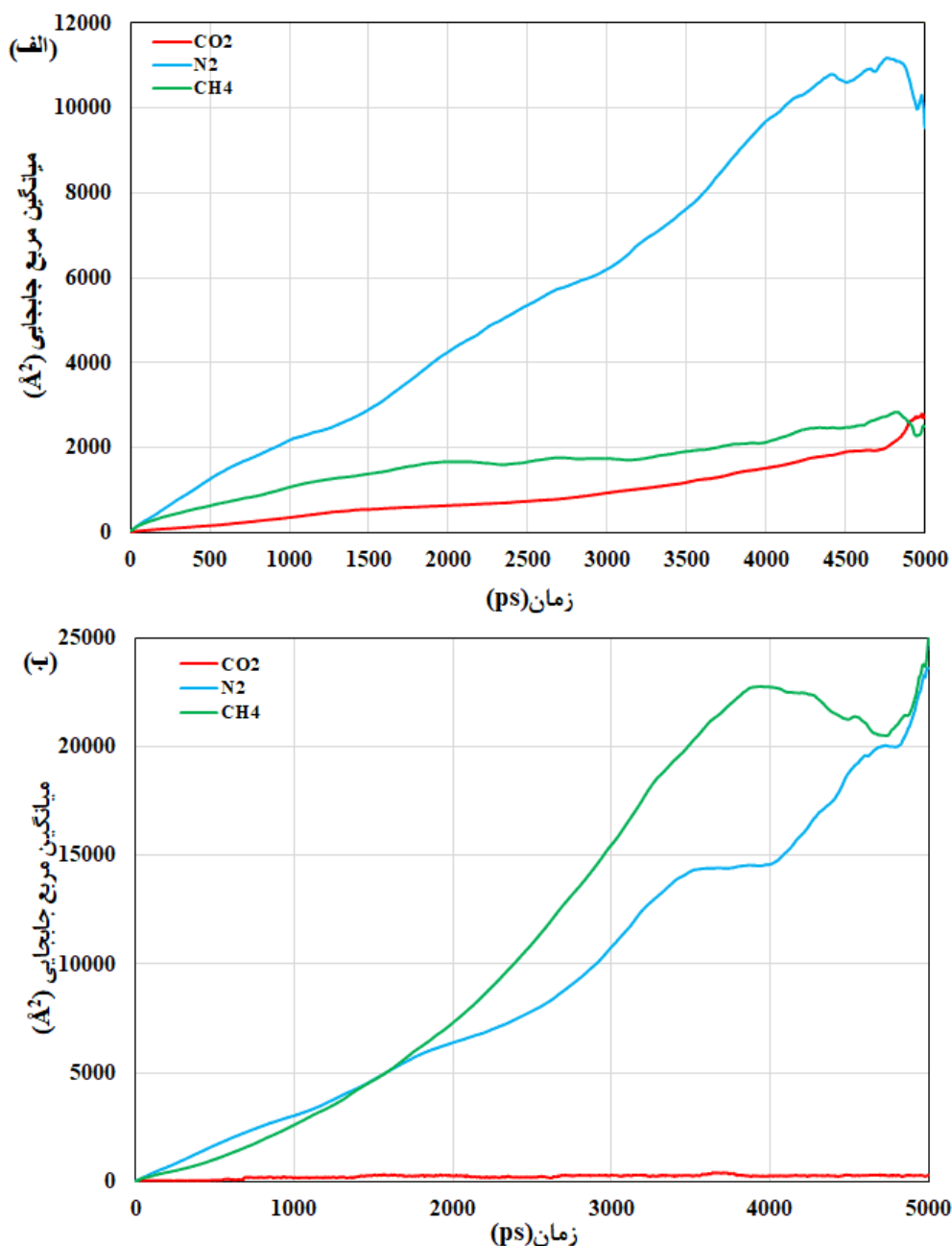
شبیه‌سازی‌های NPT توانایی بررسی خواص غشا، به‌ویژه در تعیین تأثیر پیکربندی‌های مختلف بر چگالی، را ارائه می‌دهند [۷۲]. حد نهایی شناسایی شده در چگالی نشان می‌دهد که پس از رسیدن به تعادل، تغییرات بعدی ناچیز است و این امر پیش‌بینی‌های دقیق‌تری را در مورد رفتار غشا در شرایط مختلف ممکن می‌سازد [۲۳]. این روش برای کاربردهای MMM ضروری است، زیرا درک دقیق تغییرات چگالی و ویژگی‌های ساختاری آن‌ها می‌تواند بر کارایی آن‌ها در فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی مختلف تأثیر بگذارد. چگالی متوسط MMM مربوطه برابر با  $1/2283 \text{ g/cm}^3$  می‌باشد. تغییرات چگالی در مدت‌زمان شبیه‌سازی در شکل ۴ نشان داده شده است. در این مطالعه، تمام غشاها، شامل سلول‌های بی‌شکل مختلف با طول‌های متفاوت، با چگالی اولیه  $1 \text{ g/cm}^3$  شبیه‌سازی شدند. شبیه‌سازی‌های NPT برای تعیین چگالی دقیق غشاها، همراه با تغییرات در چگالی سلول استفاده شد [۷۳]. در این حالت، طول سلول‌های تناوبی تولیدشده کاهش یافت که منجر به افزایش چگالی واقعی شد. چگالی غشا با افزایش مدت‌زمان شبیه‌سازی افزایش یافته و پس از ۱۰۰ پیکوثانیه به حد نهایی می‌رسد. این نشان می‌دهد که یک شبیه‌سازی NPT به مدت‌زمان ۵۰۰۰ پیکوثانیه برای دستیابی به شرایط تعادل کافی است. چگالی MMM بین  $1/19$  تا  $\text{g/cm}^3$   $1/24$  متغیر است، در حالی که چگالی غشای پلی‌ایمیدی خالص بین  $1/1$  تا  $1/15 \text{ g/cm}^3$  متغیر است.



شکل ۴ چگالی‌های متوسط غشاهای 6FDA-Durene و 6FDA-Durene/Na-Y/IL در مدت‌زمان شبیه‌سازی ۵۰۰۰ NPT پیکوثانیه در فشار ۲ بار و دمای ۲۵ °C

### ۳-۱-۳- خواص تراوایی گاز غشاهای 6FDA-Durene/Na-Y/IL و 6FDA-Durene

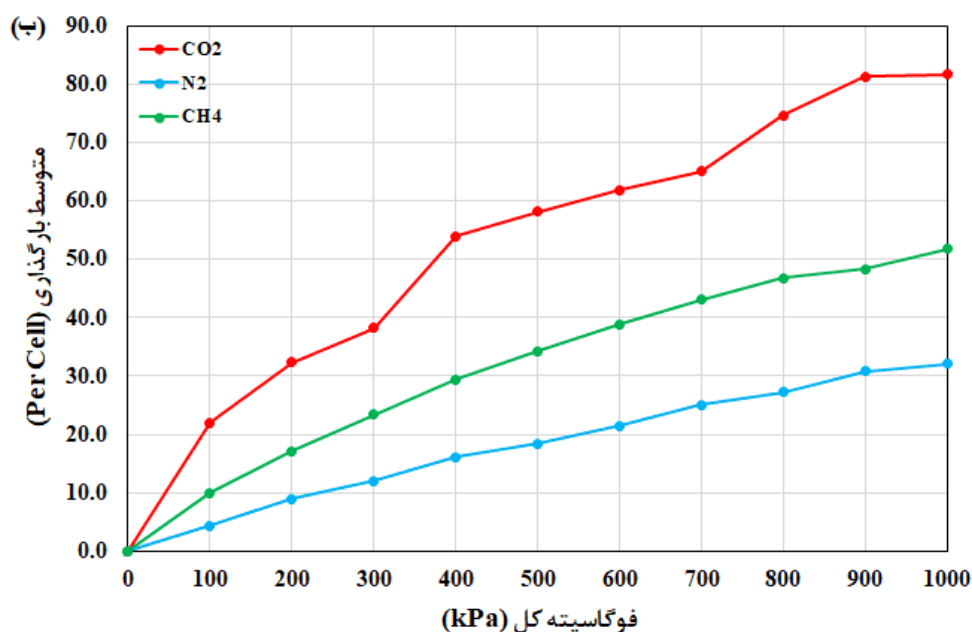
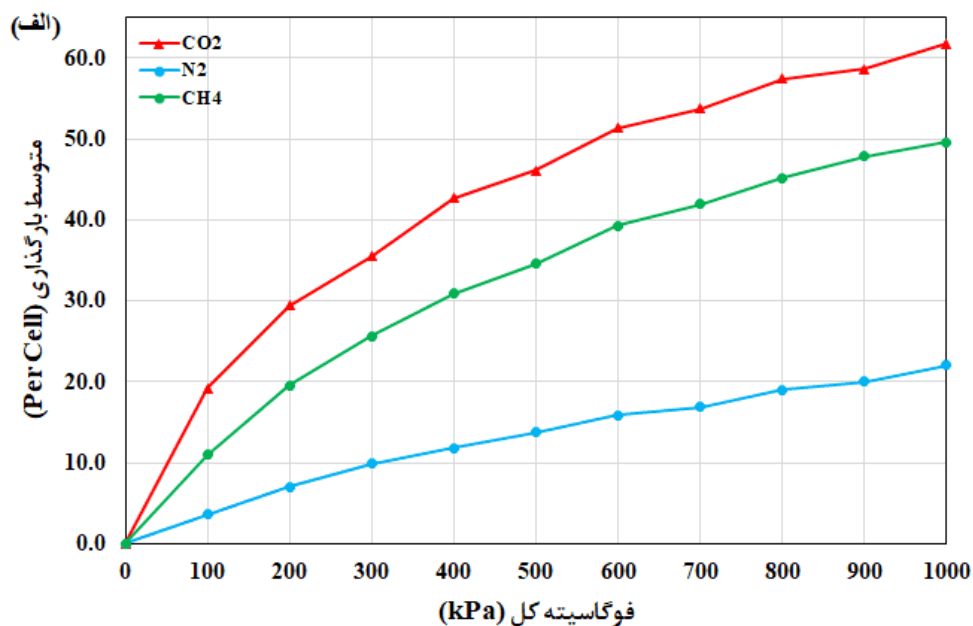
شیب خطی به دست آمده از داده‌های MSD رسم شده در مقابل زمان (شکل ۵ الف) و (ب) در معادله (۳) برای تعیین ضریب نفوذ مولکول‌های گاز در غشاها استفاده می‌شود [۷۴]. نتایج به دست آمده در جداول ۲ تا ۴ ارائه شده‌اند. عوامل مختلفی از جمله حجم آزاد، شکل و اندازه مولکول‌های گاز، ماهیت ذرات پرکننده، مسیرهای نفوذ و سختی زنجیرهای پلیمری، بر ضریب نفوذ تأثیر می‌گذارند [۷۵].



شکل ۵ نمودار داده‌های MSD مولکول‌های گاز  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$  و  $\text{CH}_4$  بر حسب زمان برای (الف) غشای 6FDA-Durene و (ب) غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL

نمودار همدم‌های جذب برای مولکول‌های گاز  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$  و  $\text{CH}_4$  در غشاها در شکل ۶ (الف) و (ب) نشان داده شده‌اند. مقادیر دقیق ضرایب حلالیت برای این مولکول‌های گاز در جداول ۲ تا ۴ ارائه شده‌اند. ضریب حلالیت تحت تأثیر قابلیت تراکم<sup>۱</sup> مولکول‌های گاز نفوذی، برهم‌کنش بین مولکول‌های گاز و زنجیرهای پلی‌ایمید و مقدار حجم آزاد اضافی در شبکه این پلیمر قرار دارد [۷۶].

<sup>۱</sup> Condensability



شکل ۶ نمودار هم‌دماهای جذب برای (الف) غشای 6FDA-Durene و (ب) 6FDA-Durene/Na-Y/IL به ترتیب برای مولکول‌های گاز CO<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub>

تراوایی گاز تحت تأثیر ویژگی‌های ذاتی غشا مانند بلورینگی، FFV، ضرایب حلالیت و نفوذ، و همچنین دمای عملیاتی و فشار قرار دارد. ضریب حلالیت CO<sub>2</sub> در MMM از غشای پلی‌ایمیدی خالص بیشتر می‌باشد که به دلیل وجود Na-Y/IL است که حجم آزاد را افزایش می‌دهد و در نتیجه توانایی شبکه پلیمر/پرکننده برای جذب مولکول‌های گاز بیشتر را بهبود می‌بخشد [۷۷]. در فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C، غشای 6FDA-Durene نفوذپذیری CO<sub>2</sub> برابر با ۲۶/۰۴ (10<sup>7</sup> cm<sup>2</sup>/s)، حلالیت ۲۴/۱۱ (10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>.cmHg) و تراوایی ۶۲۷/۸۹ بارر را نشان می‌دهد. در مقابل، غشای 6FDA-Durene/Na-Y/IL نفوذپذیری CO<sub>2</sub> برابر با ۲۹/۸۹ (10<sup>7</sup> cm<sup>2</sup>/s)، حلالیت ۳۹/۷۱ (10<sup>3</sup> cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>.cmHg) و تراوایی ۱۱۸۷/۰۲ بارر را نشان می‌دهد. الگوهای مشابهی برای گازهای N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> مشاهده می‌شود، چنانکه افزودن Na-Y/IL هم نفوذ و هم حلالیت را افزایش می‌دهد و در نتیجه سبب افزایش تراوایی می‌شود.

جدول ۲ ضرایب نفوذپذیری و حلالیت محاسبه شده برای مولکول های گاز CO<sub>2</sub> در غشاها در فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C

P (Barrer)	S (10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>3</sup> .cmHg)	D (10 <sup>7</sup> cm <sup>2</sup> /s)	غشا
۶۲۷/۸۹	۲۴/۱۱	۲۶/۰۴	6FDA-Durene
۱۱۸۷/۰۲	۳۹/۷۱	۲۹/۸۹	6FDA-Durene/Na-Y/IL

جدول ۳ ضرایب نفوذپذیری و حلالیت محاسبه شده برای مولکول های گاز CH<sub>4</sub> در غشاها در فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C

P (Barrer)	S (10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>3</sup> .cmHg)	D (10 <sup>7</sup> cm <sup>2</sup> /s)	غشا
۳۱/۵۶	۶/۷۰	۴/۷۱	6FDA-Durene
۶۰/۰۴	۹/۹۴	۶/۰۴	6FDA-Durene/Na-Y/IL

جدول ۴ ضرایب نفوذپذیری و حلالیت محاسبه شده برای مولکول های گاز N<sub>2</sub> در غشاها در فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C

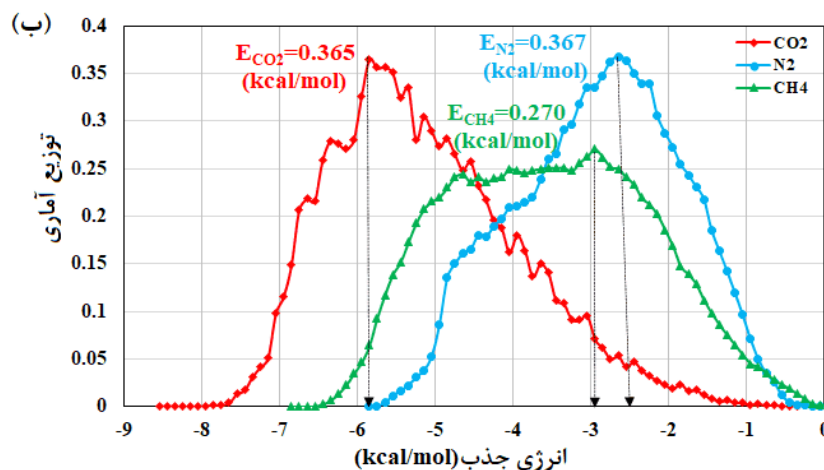
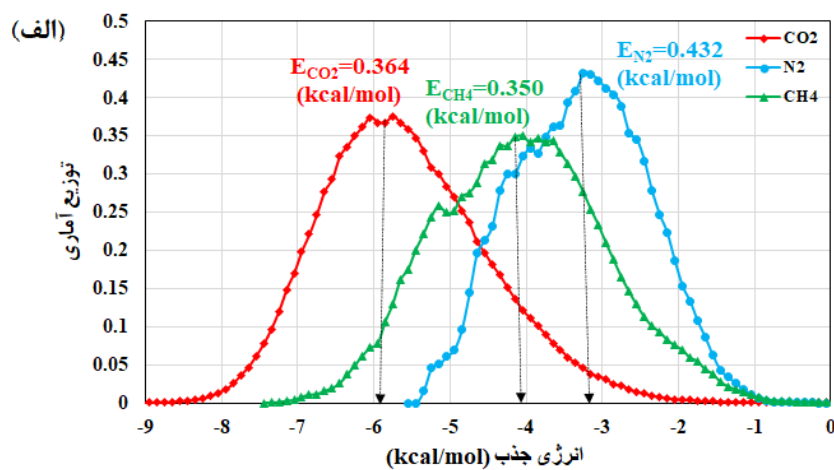
P (Barrer)	S (10 <sup>3</sup> cm <sup>3</sup> (STP) /cm <sup>3</sup> .cmHg)	D (10 <sup>7</sup> cm <sup>2</sup> /s)	غشا
۳۳/۲۷	۶/۳۷۳	۵/۲۲	6FDA-Durene
۶۱/۵۰	۸/۹۷	۶/۸۶	6FDA-Durene/Na-Y/IL

در این مطالعه، روند تغییر گزینش پذیری گاز CO<sub>2</sub> نسبت به CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub> با افزایش درصد وزنی پرکننده Na-Y/IL در فشار ۲ بار و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد برای شفاف سازی روند تأثیر بارگذاری بر عملکرد جداسازی مورد بررسی قرار گرفت. در بارگذاری ۱ درصد وزنی ذرات پرکننده، گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> دارای بیشترین مقدار، برابر با ۲۱/۷ و گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> نیز به مقدار قابل توجه ۱۹/۱ می باشد. با افزایش بارگذاری به ۳ درصد وزنی، گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> به ۲۰/۹ کاهش می یابد، در حالی که گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> به ۲۰/۷ افزایش یافته که بیشینه مقدار در میان درصد های ذرات پرکننده می باشد. این افزایش گزینش پذیری نسبت به N<sub>2</sub> می تواند ناشی از پراکندگی بهینه ذرات Na-Y/IL و کاهش نواقص ساختاری در این محدوده بارگذاری باشد. در بارگذاری ۵ درصد وزنی، گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> به ۲۰/۰ و گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> به ۱۹/۱ کاهش می یابد که احتمالاً به دلیل افزایش غلظت پرکننده و ایجاد نواحی ناپیوسته یا تجمع ذرات است که به کاهش اثر غربالگری و افزایش مسیرهای نفوذ غیرگزینشی منجر می شود [۷۸]. در بارگذاری ۱۰ درصد وزنی، گزینش پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> به ۲۰/۷ و CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> به ۲۰/۱ کاهش می یابد که می تواند حاکی از ایجاد ساختاری متراکم تر با مسیرهای انتقال بهینه سازی شده در این درصد وزنی باشد [۷۹]. به طور کلی، گرچه مقادیر گزینش پذیری در تمامی غشاها تقریباً در بازه ۱۹ تا ۲۲ باقی مانده اند، اما روند کلی نشان می دهد که مقدار ۵ درصد وزنی به دلیل تعادل مناسبی بین تراوایی و گزینش پذیری می تواند به عنوان شرایط بهینه برای عملکرد غشا شبکه آمیخته در نظر گرفته شود. نتایج نشان می دهند که گزینش پذیری با افزایش درصد وزنی ذرات پرکننده ابتدا افزایش و سپس کاهش جزئی دارد، که می تواند ناشی از افزایش پراکندگی نامطلوب پرکننده و ایجاد فاز ناپیوسته در بارگذاری های بالا از ذرات پرکننده باشد [۸۰].

### ۳-۱-۴- توزیع انرژی جذب گازها در غشاهای 6FDA-Durene و 6FDA-Durene/Na-Y/IL

یافته های شبیه سازی MD نشان دادند که برای غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Na-Y/IL، انرژی جذب بین مولکول های CO<sub>2</sub> و زنجیر پلی ایمیدی کمتر از انرژی گزارش شده برای مولکول N<sub>2</sub> است (شکل ۷ الف) و (ب) [۸۱]. این نتیجه نشان دهنده تمایل بیشتر CO<sub>2</sub> به شبکه پلی ایمیدی به دلایل مختلفی می باشد [۸۲]. وجود گروه های کربونیل (C=O) در ساختار 6FDA-Durene پیوند هیدروژنی با مولکول های CO<sub>2</sub> را تقویت می کند [۸۳]. این برهم کنش نه تنها CO<sub>2</sub> را در داخل غشا تثبیت می کند، بلکه حلالیت و نفوذپذیری آن را نیز بهبود می بخشد [۸۴]. ویژگی قطبی CO<sub>2</sub> برهم کنش دوقطبی-دوقطبی با گروه های C=O در زنجیرهای پلی ایمید را تسهیل می کند [۸۵]. این برهم کنش تماس بین CO<sub>2</sub> و پلی ایمید را افزایش می دهد، و در نتیجه انتقال آن از طریق غشا را بهبود می بخشد. در مقابل N<sub>2</sub> انرژی های برهم کنشی بالاتری با زنجیرهای پلیمری دارند، که نشان دهنده

برهم‌کنش کمتر است. مولکول N<sub>2</sub> غیرقطبی هستند، که توانایی آن‌ها برای مشارکت در برهم‌کنش قابل‌توجه با مناطق قطبی شبکه 6FDA-Durene محدود می‌کند [۸]. در نتیجه، این گازها به راحتی گاز CO<sub>2</sub> نفوذ نمی‌کنند. تمایل کمتر N<sub>2</sub> به شبکه پلی‌ایمیدی منجر به کاهش حلالیت در غشا می‌شود، که یک عنصر کلیدی در فرآیندهای جداسازی گاز است [۸۶]. تفاوت در حلالیت دلیل اصلی تراوش<sup>۱</sup> ترجیحی CO<sub>2</sub> نسبت به این گاز است [۸۷]. برهم‌کنش ترجیحی CO<sub>2</sub> با شبکه پلی‌ایمیدی 6FDA-Durene تأثیر قابل‌توجهی بر کارایی جداسازی گاز دارد [۸۸]. برهم‌کنش بهبودیافته نرخ تراوایی بالاتری را برای CO<sub>2</sub> فراهم می‌کند، و در نتیجه نفوذ آن از طریق غشا را نسبت به N<sub>2</sub> تسهیل می‌کند. توانایی CO<sub>2</sub> برای برهم‌کنش مؤثرتر با پلیمر گزینش‌پذیری را در کاربردهای جداسازی گاز افزایش می‌دهد [۸۹]. برای جداسازی‌های CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>، این می‌تواند گزینش‌پذیری‌های بسیار بالاتر از حد بالای نمودار رابسون را ایجاد کند. استفاده از مایع یونی در MMMها می‌تواند این برهم‌کنش را بیشتر تقویت کند [۹۰]. مایع‌های یونی می‌توانند محیط محلی اطراف زنجیرهای پلیمری را تغییر دهند، و احتمالاً حلالیت و نفوذپذیری CO<sub>2</sub> را افزایش دهند، درحالی‌که نفوذپذیری کم برای مولکول‌های بزرگ‌تر یا کمتر قطبی مانند CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub> را حفظ می‌کنند [۹۱]. چسبندگی بین‌فازی بین پلیمر و پرکننده توسط مایع یونی بهبودیافته و همچنین تعداد منافذ پلیمر-پرکننده را افزایش می‌دهد که در نتیجه حلالیت گاز را بهبود می‌بخشد [۹۲].



شکل ۷ توزیع آماری انرژی جذب برای مولکول‌های گاز CO<sub>2</sub>، N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C در طول مدت‌زمان شبه سازی ps ۵۰۰۰ (الف) غشای 6FDA-Durene و (ب) غشای 6FDA-Durene/Na-Y/IL

### ۳-۱-۵- FFV غشاهای 6FDA-Durene/Na-Y/IL و 6FDA-Durene

ادغام ژئولیت Na-Y اصلاح‌شده با مایع یونی [OMIM][PF<sub>6</sub>] در شبکه پلی‌ایمید 6FDA-Durene به‌طور کلی باعث افزایش

<sup>۱</sup> Permeation

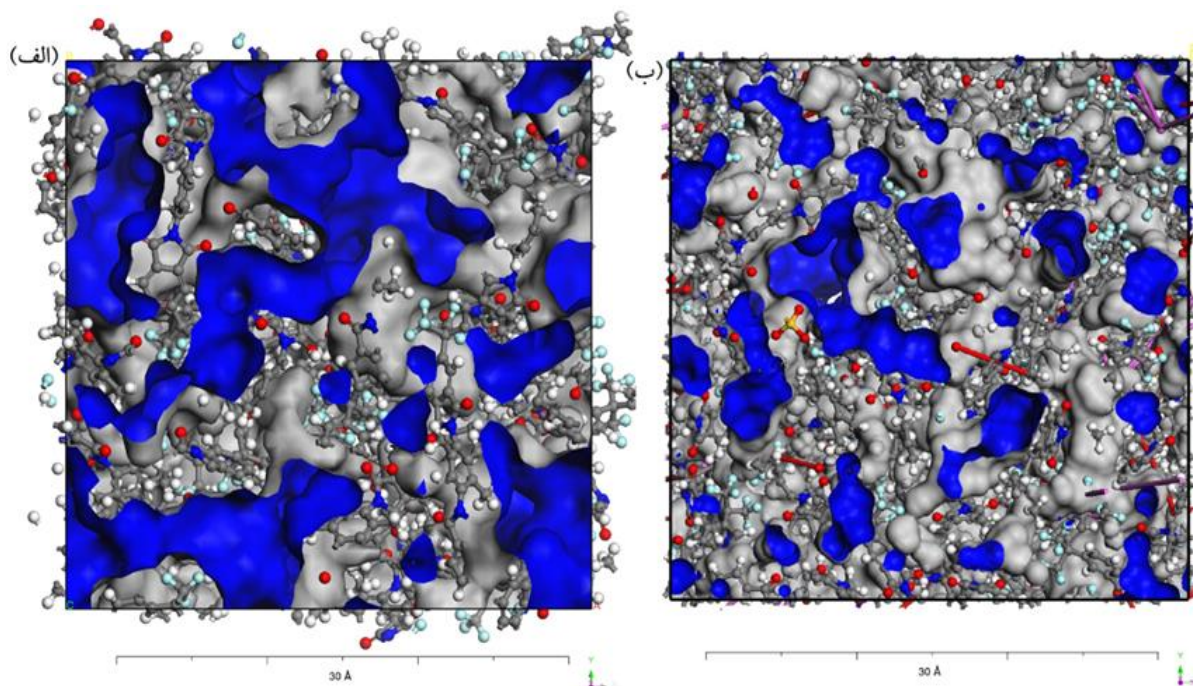
جزئی FFV در مقایسه با غشای پلی‌ایمیدی خالص 6FDA-Durene می‌شود. مقادیر FFV برای غشاهای 6FDA-Durene و 6FDA-Durene/Na-Y/IL به ترتیب برابر با ۱۴۲۲۵/۷۴ و ۲۲۰۱۰/۲۹ ( $\text{\AA}^3$ ) می‌باشد. نمایش میدانی FFV برای غشاها در زمان اجرای ۵۰۰ ps در شکل ۸ ارائه شده است. FFV در MMM به‌عنوان یک عامل مهم در ویژگی‌های انتقال گاز عمل می‌کند. معمولاً افزایش این حجم با افزایش نفوذپذیری همراه است که اجازه می‌دهد مولکول‌های گاز به‌طور مؤثرتری از غشا نفوذ کنند [۹۳]. اصلاح زئولیت Na-Y به بهبود ساختار متخلخل آن کمک می‌کند که برای انتقال مؤثر گاز حیاتی است. پیکربندی ساختاری زئولیت، مسیرهایی ایجاد می‌کند که مقاومت در برابر جریان گاز را کاهش می‌دهند و در نتیجه تراوایی کلی را افزایش می‌دهد [۹۴]. افزودن مایع یونی می‌تواند این مسیرها را با تغییر برهم‌کنش بین گازها و چارچوب زئولیت بهینه‌سازی کند و در نتیجه حرکت مولکول‌های گاز را تسهیل کند [۹۵]. زئولیت Na-Y با ساختار منحصربه‌فرد حفره‌های خود، شامل قفسه‌های بزرگ<sup>۱</sup> و پنجره‌های دوازده حلقه‌ای است که برای جداسازی انتخابی گازها ضروری هستند [۹۶]. این معماری خاص اجازه می‌دهد تا گزینش‌پذیری اندازه و شکل به‌طور مؤثری انجام شود، که به جداسازی گازهایی با قطرهای سینتیکی مشابه، مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$ ، کمک می‌کند [۹۷]. بهبودهایی که تخلخل سلسله‌مراتبی<sup>۲</sup> را معرفی می‌کنند، می‌توانند خواص انتقال جرم را با ارائه مسیرهای اضافی برای نفوذ گاز بهبود بخشند [۹۵]. انتقال گاز در غشاهای حاوی ذرات زئولیت معمولاً از مدل نفوذ فیک<sup>۳</sup> پیروی می‌کند که در آن نفوذ گاز تحت تأثیر تغییرات دما و فشار قرار دارد [۹۸]. توانایی زئولیت Na-Y اصلاح‌شده برای جذب گازها، به‌ویژه  $\text{CO}_2$ ، منجر به تغییرات قابل توجهی در مهاجرت کاتیون‌ها در ساختار آن می‌شود و در نتیجه دینامیک انتقال گاز را بهبود می‌بخشد [۹۹]. این ویژگی‌ها به‌ویژه برای کاربردهایی که هدف آن‌ها بهینه‌سازی تراوایی در حین حفظ گزینش‌پذیری است، مفید هستند. افزودن زئولیت Na-Y اصلاح‌شده با مایع یونی به‌طور قابل توجهی خواص انتقال گاز غشا را بهبود می‌بخشد. ساختار متخلخل ذاتی زئولیت سطح موجود برای جذب و نفوذ  $\text{CO}_2$  را افزایش می‌دهد و در نتیجه تراوایی آن را افزایش می‌یابد [۱۰۰]. با این حال، در غلظت‌های بالاتر، زئولیت Na-Y اصلاح‌شده تمایل به تجمع دارد که به دلیل پراکندگی ناکافی در شبکه پلی‌ایمید است. این تجمع منجر به کاهش سطح مؤثر موجود برای برهم‌کنش گاز می‌شود و در نتیجه توانایی جذب  $\text{CO}_2$  را کاهش می‌دهد [۹۷]. علاوه بر این، خوشه‌بندی ذرات زئولیت ممکن است یکپارچگی ساختاری غشا را به خطر بیندازد. در نتیجه، تنش‌های مکانیکی که در طول عملیات ساخت ایجاد می‌شوند می‌توانند باعث ترک‌هایی در غشا شوند که عملکرد و دوام آن را بیشتر کاهش می‌دهد [۱۰۱]. بنابراین، بهینه‌سازی غلظت پرکننده و روش‌های اصلاح استفاده‌شده برای مقابله با این چالش‌ها ضروری است. برای این منظور استراتژی‌های بالقوه شامل بهبود سازگاری بین شبکه پلی‌ایمید و زئولیت با استفاده از عامل فعال سطحی<sup>۴</sup> برای بهبود پراکندگی است [۱۰۲].

<sup>1</sup> Super Cage

<sup>2</sup> hierarchical

<sup>3</sup> Fick

<sup>4</sup> Surfactant



شکل ۸ نمایش میدانی FFV برای (الف) 6FDA-Durene [۱۵] و (ب) 6FDA-Durene/Na-Y/IL در ۵۰۰۰ پیکوتانیه (مناطق آبی نشان دهنده حجم‌های آزاد هستند)

### ۳-۲- مدل‌سازی تراوایی گاز

یافته‌های مدل‌سازی نشان داد که مدل چپو-گلاند در مقایسه با مدل‌های فلسک و ماکسول، دقت پیش‌بینی بهتری در تعیین نتایج نفوذپذیری تجربی در MMM دارد، که کاهش نقص‌های ساختاری را تأیید می‌کند (جداول ۵ تا ۷). مدل فلسک درک پایه‌ای با در نظر گرفتن غشا به‌عنوان یک سیستم دو فازی ارائه می‌دهد. با این حال، ممکن است به‌طور ناکافی مسائل مربوط به بارگذاری بالای پرکننده را حل کند [۱۰۳]. مدل ماکسول تراوایی گاز را با تحلیل ویژگی‌های ترکیبی فازهای پلیمر و ذرات پرکننده پیش‌بینی می‌کند و پیش‌بینی‌های دقیقی در بارگذاری‌های کم ارائه می‌دهد؛ اما با افزایش بارگذاری، به دلیل اثرات بین‌فازی و برهم‌کنش ذرات، با چالش‌هایی در دقت مواجه می‌شود [۱۰۴]. مدل چپو-گلاند این پیچیدگی‌ها را به‌طور مؤثرتری در برمی‌گیرد و هماهنگی بهتری با داده‌های تجربی برای گازهایی مانند CO<sub>2</sub>، N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> نشان می‌دهد [۶۰]. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که اگرچه هر سه مدل بینش‌های ارزشمندی ارائه می‌دهند، مدل چپو-گلاند اغلب دقت پیش‌بینی در بازتاب نتایج تراوایی واقعی در MMM را افزایش می‌دهد، به‌ویژه زمانی که نقص‌های ساختاری کاهش‌یافته‌اند [۵۵، ۱۰۵]. مقدار پرکننده Na-Y/IL به‌طور قابل‌توجهی بر تراوایی و گزینش‌پذیری گاز تأثیر می‌گذارد. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که تغییر بارگذاری پرکننده از ۰٪ تا ۱۰٪ بر برهم‌کنش بین پلیمر و ذرات پرکننده تأثیر می‌گذارد، بنابراین بر ویژگی‌های انتقال گاز نیز تأثیر می‌گذارد. بارگذاری بالا می‌تواند تراوایی را بهبود بخشد، اما ممکن است گزینش‌پذیری را به دلیل افزایش اتصال بین ذرات پرکننده کاهش دهد [۱۰۶]. ابعاد ذرات پرکننده Na-Y بر مورفولوژی غشا و ویژگی‌های انتقال گاز تأثیر می‌گذارد. اندازه‌های کوچک‌تر ذرات (کمتر از ۲۰۰ نانومتر) کارایی جداسازی گاز افزایش‌یافته‌ای را نشان می‌دهند که به دلیل پراکندگی بهتر در شبکه پلیمری است، چرا که نقص‌ها را به حداقل می‌رساند و اثر "غربال-در-قفس" را کاهش می‌دهد [۱۰۷]. برهم‌کنش بهبودیافته 6FDA-Durene با ذره Na-Y می‌تواند حلالیت و نفوذپذیری گاز را افزایش دهد که برای جداسازی مؤثر حیاتی است [۱۰۸]. ادغام مایع یونی همانند [OMIM][PF<sub>6</sub>] ممکن است این برهم‌کنش را تغییر دهد، که احتمالاً گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub> نسبت به N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> را بهبود می‌بخشد. کاهش اندازه ذرات Na-Y پراکندگی بهتری در شبکه پلیمری ایجاد می‌کند. این پراکندگی بهبودیافته ضروری است، زیرا منجر به توزیع یکنواخت‌تر پرکننده درون غشا می‌شود. پراکندگی بهتر نقص‌ها و ناهمگونی‌ها در ساختار غشا را کاهش می‌دهد، که در غیر این صورت ممکن است عملکرد را مختل کند [۱۰۹]. ذرات کوچک‌تر می‌توانند شکاف‌ها و ناهنجاری‌ها در شبکه پلیمری را

پر کنند، بنابراین احتمال نشت گاز از طریق این نقص‌ها را کاهش می‌دهند [۱۱۰]. این امر منجر به ایجاد یک سد جداسازی قوی‌تر و مؤثرتر می‌شود. اثر "غربال-در-قفس" زمانی رخ می‌دهد که ذرات بزرگ‌تر پرکننده شبکه‌ای تشکیل می‌دهند که مولکول‌های گاز کوچک‌تر را به دام می‌اندازد، که منجر به جداسازی ناکارآمد می‌شود [۵]. استفاده از ذرات کوچک‌تر Na-Y اثر غربال-در-قفس را کاهش می‌دهد. کاهش اندازه ذرات برهم‌کنش با مولکول‌های گاز را افزایش می‌دهد، بنابراین انتقال و جداسازی مؤثرتری را تسهیل می‌کند. سازگاری 6FDA-Durene با Na-Y بسیار مهم است. برهم‌کنش بهبودیافته می‌تواند حلالیت و نفوذپذیری گاز را در سطح مشترک افزایش دهد که برای جداسازی مؤثر حیاتی است [۱۴]. ادغام مایع یونی همانند [OMIM][PF<sub>6</sub>] در ساختار زئولیت ممکن است این برهم‌کنش را تغییر دهد، که احتمالاً گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub> نسبت به N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> را افزایش می‌دهد.

جدول ۵ اختلاف بین تراوایی گاز CO<sub>2</sub> به دست آمده از مدل‌ها در مقایسه با داده‌های تجربی (فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C)

بارگذاری ذره پرکننده (درصد وزنی)	تراوایی تجربی (بارر)	تراوایی مدل فلسک (بارر)	خطای مطلق نسبی متوسط	تراوایی مدل ماکسول (بارر)	خطای مطلق نسبی متوسط	تراوایی مدل چیو-گلاند	خطای مطلق نسبی متوسط
۱	۸۹۷.۷۹۸۰۹	۸۹۷.۷۸۸۶۷	۰.۰۰۱۰۵	۸۹۷.۷۸۲۷۶	۰.۰۰۱۷۱	۸۹۷.۷۹۳۶۶	۰.۰۰۰۴۹
۳	۹۸۶.۵۶۸۴۹	۹۸۶.۵۶۲۱۲	۰.۰۰۰۶۵	۹۸۶.۵۵۷۰۹	۰.۰۰۱۱۶	۹۸۶.۵۶۷۷۵	۰.۰۰۰۰۷
۵	۱۲۵۹.۳۱۹۳۴	۱۲۵۹.۳۱۴۵۶	۰.۰۰۰۳۸	۱۲۵۹.۳۰۸۷۸	۰.۰۰۰۸۴	۱۲۵۹.۳۱۷۷۳	۰.۰۰۰۱۳
۱۰	۱۰۵۴.۱۸۱۲۹	۱۰۵۴.۱۷۶۷۴	۰.۰۰۰۴۳	۱۰۵۴.۱۷۲۶۱	۰.۰۰۰۸۲	۱۰۵۴.۱۸۱۲۹	۰.۰۰۰۰۰

جدول ۶ اختلاف بین تراوایی گاز CH<sub>4</sub> به دست آمده از مدل‌ها در مقایسه با داده‌های تجربی (فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C)

بارگذاری ذره پرکننده (درصد وزنی)	تراوایی تجربی (بارر)	تراوایی مدل فلسک (بارر)	خطای مطلق نسبی متوسط	تراوایی مدل ماکسول (بارر)	خطای مطلق نسبی متوسط	تراوایی مدل چیو-گلاند	خطای مطلق نسبی متوسط
۱	۴۱.۳۵۸۰۱	۴۱.۳۵۷۷۹	۰.۰۰۰۵۲	۴۱.۳۵۷۷۹	۰.۰۰۰۵۲	۴۱.۳۵۷۶۸	۰.۰۰۰۸۰
۳	۴۷.۰۵۲۹۵	۴۷.۰۵۲۳۷	۰.۰۰۱۲۲	۴۷.۰۵۲۳۷	۰.۰۰۱۲۲	۴۷.۰۵۲۹۰	۰.۰۰۰۰۹
۵	۶۲.۹۲۷۵۵	۶۲.۹۲۷۳۳	۰.۰۰۰۳۶	۶۲.۹۲۷۳۳	۰.۰۰۰۳۶	۶۲.۹۲۷۵۳	۰.۰۰۰۰۳
۱۰	۵۰.۹۵۸۶۳	۵۰.۹۵۸۴۷	۰.۰۰۰۳۰	۵۰.۹۵۸۴۷	۰.۰۰۰۳۱	۵۰.۹۵۸۶۲	۰.۰۰۰۰۱

جدول ۷ اختلاف بین تراوایی گاز N<sub>2</sub> به دست آمده از مدل‌ها در مقایسه با داده‌های تجربی (فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C)

بارگذاری ذره پرکننده (درصد وزنی)	تراوایی تجربی (بارر)	تراوایی مدل فلسک (بارر)	خطای مطلق نسبی متوسط	تراوایی مدل ماکسول (بارر)	خطای مطلق نسبی متوسط	تراوایی مدل چیو-گلاند	خطای مطلق نسبی متوسط
۱	۴۶.۹۷۰۹۴	۴۶.۹۶۴۳۹	۰.۰۱۳۹۵	۴۶.۹۶۴۳۹	۰.۰۱۳۹۵	۴۶.۹۷۰۰۲	۰.۰۰۱۹۵
۳	۴۷.۶۱۳۶۷	۴۷.۶۱۰۹۶	۰.۰۰۵۷۰	۴۷.۶۱۰۹۶	۰.۰۰۵۷۰	۴۷.۶۱۳۳۸	۰.۰۰۰۶۲
۵	۶۶.۰۹۵۲۴	۶۶.۰۹۴۵۷	۰.۰۰۱۰۲	۶۶.۰۹۴۵۷	۰.۰۰۱۰۲	۶۶.۰۹۴۷۰	۰.۰۰۰۸۳
۱۰	۵۲.۳۸۷۵۱	۵۲.۳۸۷۵۰	۰.۰۰۰۰۲	۵۲.۳۸۷۵۰	۰.۰۰۰۰۲	۵۲.۳۸۷۴۹	۰.۰۰۰۰۴

مقادیر اعلام شده برای افزایش تراوایی و گزینش پذیری (به ترتیب ۸۹٪ و ۹۰٪) بر پایه نتایج حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) محاسبه شده‌اند. این مقادیر بیانگر مقایسه بین خروجی شبیه‌سازی غشای شبکه آمیخته (6FDA-Durene/Na-Y) و غشای پلی‌ایمیدی خالص (6FDA-Durene) هستند و به منظور پیش‌بینی عملکرد طراحی پیشنهادی در سطح مولکولی ارائه شده‌اند. اگرچه داده‌های این مطالعه به صورت محاسباتی به دست آمده‌اند، اما هم‌راستایی آن‌ها با روندهای تجربی و مدل‌های تراوایی ارائه شده، نشان‌دهنده دقت قابل قبول نتایج است.

لازم به ذکر است که در تحلیل عملکرد غشای شبکه آمیخته نسبت به بارگذاری ذرات پرکننده، مدل‌سازی تراوایی فرض توزیع همگن و ایده‌آل ذرات پرکننده در نظر گرفته شده است، در حالی که در شرایط واقعی، عواملی مانند تجمع ذرات، ناسازگاری مرزی و نقص‌های ساختاری می‌توانند موجب کاهش عملکرد در بارگذاری‌های بالاتر می‌شود [۱۱۱]. از این رو، استفاده ترکیبی از نتایج تجربی و شبیه‌سازی می‌تواند در تعیین مقدار بهینه ذرات پرکننده و تفسیر بهتر رفتار واقعی غشا شبکه آمیخته مفید واقع شود.

#### ۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش با بهره‌گیری از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و مدل‌سازی ریاضی، نشان داد که اصلاح ذرات زئولیت Na-Y با مایع یونی [OMIM][PF<sub>6</sub>] در ماتریس پلی‌ایمید 6FDA-Durene منجر به بهبود چشمگیر عملکرد جداسازی گاز می‌شود. افزایش ۸۹ درصدی تراوایی CO<sub>2</sub> و بهبود ۹۰ درصدی گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> نسبت به غشای خالص، حاصل هم‌افزایی بین افزایش حجم آزاد، کاهش انرژی جذب CO<sub>2</sub>، و برهم‌کنش‌های قطبی مؤثر بین CO<sub>2</sub> و گروه‌های عاملی مایع یونی و زنجیر پلیمری است. تحلیل ساختاری غشاها، تعیین ضرایب نفوذ و پارامترهای حلالیت و ارزیابی کسر حجم آزاد نیز نشان دادند که انتقال گاز به طور معناداری در حضور پرکننده اصلاح شده تسهیل می‌شود.

مدل‌سازی ریاضی با مدل چپو-گلاند نیز دقت بالای ۹۹/۵٪ در پیش‌بینی نفوذپذیری را نشان داد و اهمیت در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های بین‌فازی را برجسته کرد. این یافته‌ها تأکید می‌کنند که تلفیق روش‌های شبیه‌سازی مولکولی و مدل‌سازی ریاضی، چارچوبی دقیق و قابل اعتماد برای طراحی غشاها شبکه آمیخته فراهم می‌آورد. با این حال، صحت نتایج وابسته به دقت میدان نیروها، کیفیت مدل‌سازی و کالیبراسیون با داده‌های تجربی است؛ لذا اعتبارسنجی تجربی، گام بعدی ضروری در توسعه این فناوری است.

محدودیت‌های این مطالعه شامل استفاده از تنها یک نوع مایع یونی و انجام شبیه‌سازی در فشار و دمای ثابت می‌باشد. پژوهش‌های آینده باید به بررسی مایعات یونی با خواص متفاوت، و تحلیل عملکرد غشا در شرایط عملیاتی متنوع شامل رطوبت و فشارهای متغیر بپردازند. همچنین، بهینه‌سازی فرآیندهای ساخت به منظور حصول پراکندگی یکنواخت و جلوگیری از تجمع ذرات، نقشی کلیدی در انتقال نتایج این پژوهش به مقیاس صنعتی خواهد داشت.

این مطالعه نشان می‌دهد که غشاها شبکه آمیخته اصلاح شده، با عملکرد بالا در جداسازی CO<sub>2</sub>، پتانسیل واقعی برای استفاده در صنایع گاز، انرژی و محیط‌زیست را دارند. هم‌افزایی شبیه‌سازی مولکولی و مدل‌سازی ریاضی نه تنها درک عمیقی از ساختار-عملکرد ارائه داده، بلکه مسیر طراحی نسل آینده غشاها دقیق‌تر، قابل تنظیم‌تر و با کارایی بالاتر را هموار کرده است.

## ۵- فهرست نمادها

## علامت اختصاری

عنوان	عنوان
6FDA	۴'۴- (هگزافلوروایزوپروپیلیدن) دیفتالیک انیدرید
DnBMCl	۳-دی-ن-بوتیل-۲-متیلایمییدازولیوم کلرید
AARE	میانگین خطای مطلق نسبی
A	مساحت
C	غلظت
Cal	محاسبه شده
CO <sub>2</sub>	دی اکسید کربن
CH <sub>4</sub>	متان
D	بعد، ضریب نفوذ
Durene	۶'۵'۳-۲-تترامتیل-۴'۱-فنیل دی آمین
EMT	نظریه محیط مؤثر
Exp	آزمایشگاهی
f	فاکتور
FFV	کسر حجم آزاد
IL	مایع یونی
L	ضخامت
MMM	غشای شبکه آمیخته
MD	دینامیک مولکولی
MS	متریال استادیو
MSD	جابجایی مربع میانگین
MOF	چارچوب فلز-آلی
MW	وزن مولکولی
N	تعداد نقاط داده و مولکولها
N <sub>2</sub>	نیتروژن
[OMIM][PF <sub>6</sub> ]	۱-متیل-۳-کتیل ایمییدازولیوم هگزافلوروفسفات
P	نفوذپذیری، فشار، فوگاسیته
R	ثابت جهانی گازها
S	ضریب حلالیت
T	دما
V	حجم
Var	واریانس
W	وزن
	<b>بالانویس</b>
Cal	محاسبه شده

<i>Exp</i>	آزمایشگاهی
<i>N</i>	اسمی
	<b>زیر نویس</b>
.	بالادست، پایه
<i>a</i>	فعال سازی
<i>ads</i>	جذب
<i>c</i>	فاز پیوسته
<i>d</i>	فاز پراکنده، تجزیه
<i>vdW</i>	واندروالس
<i>eff</i>	مؤثر
<i>f</i>	پرکننده
<i>i</i>	رابط، اندیس
<i>O</i>	اشغال شده
<i>t</i>	فاز کل، کل
	<b>حروف یونانی</b>
$\alpha$	نسبت تراوایی، گزینش پذیری
$\beta$	فاکتور سخت‌شدگی شبکه یا تثبیت زنجیر
$\varphi$	کسر حجمی پرکننده
$\lambda$	نسبت گزینش پذیری
$\delta$	ضخامت سطح مشترک

## ۶- مراجع

- [1] Zhang Y, Sunarso J, Liu S, Wang R. Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2013;12:84-107.
- [2] Chen T, Wei X, Chen Z, Morin D, Alvarez SV, Yoon Y, et al. Designing energy-efficient separation membranes: Knowledge from nature for a sustainable future. *Advanced Membranes*. 2022;2:100031.
- [3] Feng X, Zhu J, Jin J, Wang Y, Zhang Y, Van der Bruggen B. Polymers of intrinsic microporosity for membrane-based precise separations. *Progress in Materials Science*. 2024;144:101285.
- [4] Chakrabarty T, Giri AK, Sarkar S. Mixed-matrix gas separation membranes for sustainable future: A mini review. *Polymers for Advanced Technologies*. 2022;33:1747-61.
- [5] Arundhathi B, Pabba M, Raj SS, Sahu N, Sridhar S. Advancements in Mixed-Matrix Membranes for Various Separation Applications: State of the Art and Future Prospects. *Membranes*2024.
- [6] Jusoh N, Yeong YF, Lau KK, M. Shariff A. Enhanced gas separation performance using mixed matrix membranes containing zeolite T and 6FDA-durene polyimide. *Journal of Membrane Science*. 2017;525:175-86.
- [7] Li M, Zheng Z, Zhang Z, Li N, Liu S, Chi Z, et al. "All Polyimide" Mixed Matrix Membranes for High Performance Gas Separation. *Polymers*2021.
- [8] Mashhadikhan S, Sanaeepur H, Ebadi Amooghin A, Van der Bruggen B, Shirazian S. Synthesis of metal-doped covalent triazine frameworks: Incorporation into 6FDA-Durene polyimide for CO<sub>2</sub> separation through mixed matrix membranes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12:113965.

- [9] Cui Y, Kita H, Okamoto K-i. Preparation and gas separation performance of zeolite T membrane. *Journal of Materials Chemistry*. 2004;14:924-32.
- [10] Bastani D, Esmacili N, Asadollahi M. Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19:375-93.
- [11] Zagho MM, Hassan MK, Khraisheh M, Al-Maadeed MAA, Nazarenko S. A review on recent advances in CO<sub>2</sub> separation using zeolite and zeolite-like materials as adsorbents and fillers in mixed matrix membranes (MMMs). *Chemical Engineering Journal Advances*. 2021;6:100091.
- [12] Chehrazi E, Raef M, Noroozi M, Panahi-Sarmad M. A theoretical model for the gas permeation prediction of nanotube-mixed matrix membranes: Unveiling the effect of interfacial layer. *Journal of Membrane Science*. 2019;570-571:168-75.
- [13] Liu G, Labreche Y, Chernikova V, Shekhah O, Zhang C, Belmabkhout Y, et al. Zeolite-like MOF nanocrystals incorporated 6FDA-polyimide mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Membrane Science*. 2018;565:186-93.
- [14] Tan PC, Ooi BS, Ahmad AL, Low SC. Formation of a defect-free polyimide/zeolitic imidazolate framework-8 composite membrane for gas separation: in-depth analysis of organic-inorganic compatibility. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2019;94:2792-804.
- [15] Moftakhari Sharifzadeh MM, Pajoum Shariati F, Amooghin AE, Sanaeepur H, Ardjmand M. Experimental and modeling study of 6FDA-Durene polyimide/ionic liquid-modified ZIF-8 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Results in Engineering* 2025;Submitted for Publication.
- [16] Wang Z, Wang D, Zhang S, Hu L, Jin J. Interfacial Design of Mixed Matrix Membranes for Improved Gas Separation Performance. *Advanced Materials*. 2016;28:3399-405.
- [17] Cabrales-Navarro FA, Gómez-Ballesteros JL, Balbuena PB. Molecular dynamics simulations of metal-organic frameworks as membranes for gas mixtures separation. *Journal of Membrane Science*. 2013;428:241-50.
- [18] Pazani F, Salehi Maleh M, Shariatifar M, Jalaly M, Sadrzadeh M, Rezakazemi M. Engineered graphene-based mixed matrix membranes to boost CO<sub>2</sub> separation performance: Latest developments and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022;160:112294.
- [19] Lichaei MM, Thibault J. Mixed matrix membranes based on two-dimensional materials for efficient CO<sub>2</sub> separation: A comprehensive review. *Process Safety and Environmental Protection*. 2024;183:952-75.
- [20] Fatemi SM, Abbasi Z, Rajabzadeh H, Hashemizadeh SA, Deldar AN. A review of recent advances in molecular simulation of graphene-derived membranes for gas separation. *The European Physical Journal D*. 2017;71:194.
- [21] Balçık M, Tantekin-Ersolmaz SB, Pinnau I, Ahunbay MG. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixed-gas separation in PIM-1 at high pressures: Bridging atomistic simulations with process modeling. *Journal of Membrane Science*. 2021;640:119838.
- [22] Li W, Zheng X, Dong Z, Li C, Wang W, Yan Y, et al. Molecular Dynamics Simulations of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation through Two-Dimensional Graphene Oxide Membranes. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016;120:26061-6.
- [23] Kong X, Liu J. An Atomistic Simulation Study on POC/PIM Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123:15113-21.
- [24] Razmara N, Kirch A, Meneghini JR, Miranda CR. Efficient CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Gas Mixture Separation through Nanoporous Graphene Membrane Designs. *Energies* 2021.
- [25] Li H, Sun Y, Zhao Q, He G, Ma C. Model prediction of gas permeability of mixed matrix membranes and their fillers. *Separation and Purification Technology*. 2025;354:129338.
- [26] Cao Z, Kruczek B, Thibault J. Monte Carlo Simulations for the Estimation of the Effective Permeability of Mixed-Matrix Membranes. *Membranes* 2022.
- [27] Pal R. Permeation models for mixed matrix membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008;317:191-8.

- [28] Bakhtiari O, Sadeghi N. Mixed matrix membranes' gas separation performance prediction using an analytical model. *Chemical Engineering Research and Design*. 2015;93:710-9.
- [29] Vinh-Thang H, Kaliaguine S. Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review. *Chemical Reviews*. 2013;113:4980-5028.
- [30] Ichikawa Y, Kawamura K, Nakano M, Kitayama K, Kawamura H. Unified molecular dynamics and homogenization analysis for bentonite behavior: current results and future possibilities. *Engineering Geology*. 1999;54:21-31.
- [31] Macedo EA, Melo ACMA. Adaptive patch grid strategy for parallel protein folding using atomic burials with NAMD. *Journal of Parallel and Distributed Computing*. 2024;189:104868.
- [32] Prašnikar E, Ljubič M, Perdih A, Borišek J. Machine learning heralding a new development phase in molecular dynamics simulations. *Artificial Intelligence Review*. 2024;57:102.
- [33] Venable RM, Krämer A, Pastor RW. Molecular Dynamics Simulations of Membrane Permeability. *Chemical Reviews*. 2019;119:5954-97.
- [34] Salehi A, Omidkhah M, Ebadi Amooghin A, Mofakhari Sharifzadeh MM. Improved gas separation performance of PMMA/Matrimid@5218/graphene oxide (GO) mixed matrix membranes. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2025;91:103012.
- [35] Meunier M, Robertson S. Materials Studio 20th anniversary. *Molecular Simulation*. 2021;47:537-9.
- [36] Mayo SL, Olafson BD, Goddard WA. DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry*. 1990;94:8897-909.
- [37] Khalili-Araghi F, Gumbart J, Wen P-C, Sotomayor M, Tajkhorshid E, Schulten K. Molecular dynamics simulations of membrane channels and transporters. *Current Opinion in Structural Biology*. 2009;19:128-37.
- [38] Hansson T, Oostenbrink C, van Gunsteren W. Molecular dynamics simulations. *Current Opinion in Structural Biology*. 2002;12:190-6.
- [39] Sok RM, Berendsen HJC, van Gunsteren WF. Molecular dynamics simulation of the transport of small molecules across a polymer membrane. *The Journal of Chemical Physics*. 1992;96:4699-704.
- [40] Li D-X, Liu B-L, Liu Y-s, Chen C-l. Predict the glass transition temperature of glycerol–water binary cryoprotectant by molecular dynamic simulation. *Cryobiology*. 2008;56:114-9.
- [41] Hatami A, Salahshoori I, Rashidi N, Nasirian D. The effect of ZIF-90 particle in Pebax/Psf composite membrane on the transport properties of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> gases by Molecular Dynamics Simulation method. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2020;28:2267-84.
- [42] Salahshoori I, Seyfaee A, Babapoor A, Neville F, Moreno-Atanasio R. Evaluation of the effect of silica nanoparticles, temperature and pressure on the performance of PSF/PEG/SiO<sub>2</sub> mixed matrix membranes: A molecular dynamics simulation (MD) and design of experiments (DOE) study. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;333:115957.
- [43] Zhao JC. Diffusion Multiple Screening: Phase Diagram Determination and Related Studies. In: Buschow KHJ, Cahn RW, Flemings MC, Ilschner B, Kramer EJ, Mahajan S, et al., editors. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: Elsevier; 2005. p. 1-13.
- [44] Tocci E, Gugliuzza A, De Lorenzo L, Macchione M, De Luca G, Drioli E. Transport properties of a copoly(amide-12-b-ethylene oxide) membrane: A comparative study between experimental and molecular modelling results. *Journal of Membrane Science*. 2008;323:316-27.
- [45] Phan BK, Shen K-H, Gurnani R, Tran H, Lively R, Ramprasad R. Gas permeability, diffusivity, and solubility in polymers: Simulation-experiment data fusion and multi-task machine learning. *npj Computational Materials*. 2024;10:186.
- [46] Miao F, Jiang H. A windowed carbon nanotube membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixture penetration separation: insights from theoretical calculation. *RSC Advances*. 2022;12:16604-14.
- [47] Cheng X, Liao Y, Lei Z, Li J, Fan X, Xiao X. Multi-scale design of MOF-based membrane separation for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture via integration of molecular simulation, machine learning and process modeling and simulation. *Journal of Membrane Science*. 2023;672:121430.

- [48] Erdem-Şenatalar A, Tather M, Tantekin-Ersolmaz ŞB. 19-O-05-Estimation of the interphase thickness and permeability in polymer-zeolite mixed matrix membranes. In: Galarneau A, Fajula F, Di Renzo F, Vedrine J, editors. *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier; 2001. p. 154.
- [49] Bruggeman DAG. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*. 1935;416:636-64.
- [50] Pal R. New Models for Thermal Conductivity of Particulate Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2007;26:643-51.
- [51] Jeffrey DJ, Batchelor GK. Conduction through a random suspension of spheres. *Proceedings of the Royal Society of London A Mathematical and Physical Sciences*. 1973;335:355-67.
- [52] Landauer R. Electrical conductivity in inhomogeneous media. *AIP Conference Proceedings*. 1978;40:2-45.
- [53] Landauer R. The electrical resistance of binary metallic mixtures. *Journal of Applied Physics*. 1952;23:779-84.
- [54] Erdem-şenatalar A, Tatlier M, Tantekin-Ersolmaz ŞB. Questioning the validity of present models for estimating the performances of zeolite-polymer mixed matrix membranes. *Chemical Engineering Communications*. 2003;190:677-92.
- [55] Monsalve-Bravo GM, Bhatia SK. Modeling Permeation through Mixed-Matrix Membranes: A Review. *Processes*. 2018;6.
- [56] Kerkhof PJAM. A modified Maxwell-Stefan model for transport through inert membranes: the binary friction model. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*. 1996;64:319-43.
- [57] Chiew YC, Glandt ED. The effect of structure on the conductivity of a dispersion. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1983;94:90-104.
- [58] Felske JD. Effective thermal conductivity of composite spheres in a continuous medium with contact resistance. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2004;47:3453-61.
- [59] Stern SA. The "barrer" permeability unit. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. 1968;6:1933-4.
- [60] Gonzo EE, Parentis ML, Gottifredi JC. Estimating models for predicting effective permeability of mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*. 2006;277:46-54.
- [61] Chiew YC, Glandt ED. Effective conductivity of dispersions: The effect of resistance at the particle surfaces. *Chemical Engineering Science*. 1987;42:2677-85.
- [62] Monsalve-Bravo GM, Bhatia SK. Extending effective medium theory to finite size systems: Theory and simulation for permeation in mixed-matrix membranes. *Journal of Membrane Science*. 2017;531:148-59.
- [63] Shariati A, Omidkhan M, Pedram MZ. New permeation models for nanocomposite polymeric membranes filled with nonporous particles. *Chemical Engineering Research and Design*. 2012;90:563-75.
- [64] Li Y, Guan H-M, Chung T-S, Kulprathipanja S. Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*. 2006;275:17-28.
- [65] Maghami S, Sadeghi M, Mehrabani-Zeinabad A. Recognition of polymer-particle interfacial morphology in mixed matrix membranes through ideal permeation predictive models. *Polymer Testing*. 2017;63:25-37.
- [66] Eruçar I, Keskin S. Computational Methods for MOF/Polymer Membranes. *The Chemical Record*. 2016;16:703-18.
- [67] Shen Y, Lua AC. Theoretical and experimental studies on the gas transport properties of mixed matrix membranes based on polyvinylidene fluoride. *AIChE Journal*. 2013;59:4715-26.
- [68] Avagimova N, Polotskaya G, Toikka A, Pulyalina A, Morávková Z, Trchová M, et al. Effect of nanodiamond additives on the structure and gas-transport properties of a poly(phenylene-isophthalamide) matrix. *Journal of Applied Polymer Science*. 2018;135:46320.

- [69] Zarabadipoor M, Maghami S, Mehrabani-Zeinabad A, Sadeghi M. A comprehensive modeling approach for determining the role and nature of interfacial morphology in mixed matrix membranes. *Computational Materials Science*. 2021;197:110590.
- [70] Vu M-T, Monsalve-Bravo GM, Lin R, Li M, Bhatia SK, Smart S. Mitigating the Agglomeration of Nanofiller in a Mixed Matrix Membrane by Incorporating an Interface Agent. *Membranes*2021.
- [71] Kojabad ME, Babaluo A, Tavakoli A, Sofla RLM, Kahnamouei HG. Comparison of acidic and basic ionic liquids effects on dispersion of alumina particles in Pebax composite membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: Experimental study and molecular simulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9:106116.
- [72] Němec T. Nucleation parameters of SPC/E and TIP4P/2005 water vapor measured in NPT molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Modeling*. 2022;28:174.
- [73] Riasat Harami H, Dashti A, Ghahramani Pirsalami P, Bhatia SK, Ismail AF, Goh PS. Molecular Simulation and Computational Modeling of Gas Separation through Polycarbonate/p-Nitroaniline/Zeolite 4A Mixed Matrix Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020;59:16772-85.
- [74] Lock SSM, Lau KK, Shariff AM, Yeong YF, Bustam MA. Thickness dependent penetrant gas transport properties and separation performance within ultrathin polysulfone membrane: Insights from atomistic molecular simulation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2018;56:131-58.
- [75] 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. *Separation and Purification Technology*. 2018;200:177-90.
- [76] Ghosal K, Freeman BD. Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polymers for Advanced Technologies*. 1994;5:673-97.
- [77] Borysiuk V, Mochalin VN. Thermal stability of two-dimensional titanium carbides Ti<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub> (MXenes) from classical molecular dynamics simulations. *MRS Communications*. 2019;9:203-8.
- [78] Wu H, Zamanian M, Kruczek B, Thibault J. Gas Permeation Model of Mixed-Matrix Membranes with Embedded Impermeable Cuboid Nanoparticles. *Membranes*. 2020; 10:422..
- [79] Hasegawa Y, Watanabe K, Kusakabe K, Morooka S. The separation of CO<sub>2</sub> using Y-type zeolite membranes ion-exchanged with alkali metal cations. *Separation and Purification Technology*. 2001;22-23:319-25.
- [80] Ding X, Zhang Z, Zhao H, Xin Q, Zhang Y. A review of mixed matrix membranes incorporated with hollow fillers for CO<sub>2</sub> separation. *Fuel*. 2024;367:131546.
- [81] Tanis I, Brown D, Neyertz S, Vaidya M, Ballaguet J-P, Duval S, et al. A Molecular Dynamics Study of Single-Gas and Mixed-Gas N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Transport in Triptycene-Based Polyimide Membranes. *Polymers*2023.
- [82] Li Z, Hall CK. Parametric Studies of Interaction Strengths in Polymer/CO<sub>2</sub> Systems: Discontinuous Molecular Dynamics Simulations. *Langmuir*. 2005;21:7579-87.
- [83] Jusoh N, Yeong YF, Lau KK, M. Shariff A. Fabrication of silanated zeolite T/6FDA-durene composite membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Cleaner Production*. 2017;166:1043-58.
- [84] Mashhadikhan S, Ebadi Amooghin A, Moghadassi A, Sanaeepur H. Functionalized filler/synthesized 6FDA-Durene high performance mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020.
- [85] Mashhadikhan S, Amooghin AE, Masoomi MY, Sanaeepur H, Garcia H. Defect-Engineered Metal-Organic Framework/Polyimide Mixed Matrix Membrane for CO<sub>2</sub> Separation. *Chemistry – A European Journal*. 2024;30:e202401181.
- [86] Lin W-H, Chung T-S. Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*. 2001;186:183-93.
- [87] Suhaimi NH, Yeong YF, Jusoh N, Chew TL, Bustam MA, Mubashir M. Altering sorption and diffusion coefficients of gases in 6FDA-based membrane via addition of functionalized Ti-based fillers. *Polymer Composites*. 2022;43:440-53.
- [88] Mazlan N, Jusoh N, Sow Mun Lock S. Investigation of transport properties of 6FDA-durene polymeric membrane for landfill gas application using molecular simulation approach. *Chemosphere*. 2022;307:136019.
- [89] Kammakam I, Nam S, Kim T-H. PEG–imidazolium-functionalized 6FDA–durene polyimide as a novel polymeric membrane for enhanced CO<sub>2</sub> separation. *RSC Advances*. 2016;6:31083-91.

- [90] Yang B, Jiang H, Bai L, Bai Y, Song T, Zhang X. Application of ionic liquids in the mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: An overview. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2022;121:103796.
- [91] Nabais AR, Ahmed S, Younis M, Zhou J-X, Pereira JR, Freitas F, et al. Mixed matrix membranes based on ionic liquids and porous organic polymers for selective CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*. 2022;660:120841.
- [92] Darban MA, Lock SSM, Ilyas SU, Kang D-Y, Othman MHD, Yiin CL, et al. Molecular simulation of [P8883][Tf2N] ionic liquid decorated silica in 6FDA-ODA based mixed matrix membrane for enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *RSC Advances*. 2024;14:22894-915.
- [93] Moghadam F, Omidkhah MR, Vasheghani-Farahani E, Pedram MZ, Dorosti F. The effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on gas transport properties of Matrimid5218-based mixed matrix membranes. *Separation and Purification Technology*. 2011;77:128-36.
- [94] Pérez-Botella E, Valencia S, Rey F. Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews*. 2022;122:17647-95.
- [95] Wei Y, Parmentier TE, de Jong KP, Zečević J. Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites. *Chemical Society Reviews*. 2015;44:7234-61.
- [96] Kosinov N, Gascon J, Kapteijn F, Hensen EJM. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*. 2016;499:65-79.
- [97] Cao Z, Anjekar ND, Yang S. Small-Pore Zeolite Membranes: A Review of Gas Separation Applications and Membrane Preparation. *Separations*2022.
- [98] Caro J. Diffusion coefficients in nanoporous solids derived from membrane permeation measurements. *Adsorption*. 2021;27:283-93.
- [99] Chakarova K, Mihaylov M, Hadjiivanov K. Can two CO<sub>2</sub> molecules be simultaneously bound to one Na<sup>+</sup> site in NaY zeolite? A detailed FTIR investigation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022;345:112270.
- [100] Khan U, Ogbaga CC, Abiodun O-AO, Adeleke AA, Ikubanni PP, Okoye PU, et al. Assessing absorption-based CO<sub>2</sub> capture: Research progress and techno-economic assessment overview. *Carbon Capture Science & Technology*. 2023;8:100125.
- [101] Chuah CY, Kim K, Lee J, Koh D-Y, Bae T-H. CO<sub>2</sub> Absorption Using Membrane Contactors: Recent Progress and Future Perspective. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020;59:6773-94.
- [102] Xu T, Zhang P, Cui F, Li J, Kan L, Tang B, et al. Fine-Tuned Ultra-Microporous Metal–Organic Framework in Mixed-Matrix Membrane: Pore-Tailoring Optimization for C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Separation. *Advanced Materials*. 2023;35:2204553.
- [103] Ahmad MZ, Izak P, Fila V. CO<sub>2</sub> separation of fluorinated 6FDA-based polyimides, performance-improved ZIF-incorporated mixed matrix membranes and gas permeability model evaluations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10:108611.
- [104] Chehrazi E. gas permeation model for mixed matrix membranes: the new renovated Maxwell model. *Composite Interfaces*. 2023;30:899-908.
- [105] Nasir R, Mukhtar H, Man Z. Prediction of gas transport across amine mixed matrix membranes with ideal morphologies based on the Maxwell model. *RSC Advances*. 2016;6:30130-8.
- [106] Alentiev AY, Nikiforov RY, Levin IS, Tsarev DA, Ryzhikh VE, Syrtsova DA, et al. Gas Transport Properties of Vinylidene Fluoride-Tetrafluoroethylene Copolymers. *Membranes and Membrane Technologies*. 2023;5:430-9.
- [107] Japip S, Xiao Y, Chung T-S. Particle-Size Effects on Gas Transport Properties of 6FDA-Durene/ZIF-71 Mixed Matrix Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016;55:9507-17.
- [108] Leong CW. Optimization of Fabrication Parameters of Polymer-Inorganic Mixed Matrix Membranes using Zeolitic Imidazolate Framework Nanofiller and 6FDA-Durene Polyimide. 2015.
- [109] Moftakhari Sharifzadeh M M, Zamani Pedram M, Ebadi Amooghin A, A new permeation model in porous filler-based mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Greenhouse Gases: Science and Technology*. 2019, 719:742.

- [110] Dong G, Li H, Chen V. Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1:4610-30.
- [111] Wang M, Wang Z, Zhao S, Wang J, Wang S. Recent advances on mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2017;25:1581-97.