



# Molecular Simulation Study of Polyimide 6FDA-Durene Mixed Matrix Membrane Filled with Amine Functionalized Zeolite 13X (ASZX) for CO<sub>2</sub> Mixed Gas Separation

Seyedeh Sima Parsa<sup>a</sup>, Abtin Ebadi Amooghin<sup>a\*</sup>, Hamidreza Sanaeepur<sup>a</sup>

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

## Original Article

Use your device to scan and read the article online



**Citation:** Parsa S S, Ebadi Amooghin A, Sanaeepur H. Molecular Simulation Study of Polyimide 6FDA-Durene Mixed Matrix Membrane Filled with Amine Functionalized Zeolite 13X (ASZX) for CO<sub>2</sub> Mixed Gas Separation. *Industrial Innovations*. 2025; 3(2):1-24.

 <https://doi.org/10.61882/jii.3.2.1>

## KEYWORDS

Mixed matrix membranes;  
molecular simulation;  
permeability;  
6FDA-Durene;  
Zeolite 13X;  
Amine;  
Mixed gas.

## ABSTRACT

Mixed matrix membranes (MMM) based on 6FDA-Durene polyimide are one of the most widely studied polymeric materials for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. The performance of existing 6FDA-Durene membranes is a bottleneck for widespread deployment in industrial applications due to the trade-off between permeability and selectivity. It is hypothesized that membrane performance is enhanced by functionalization of the filler. However, the preparation and experimental study of defect-free functionalized MMMs that exhibit improved CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance is challenging at the laboratory scale and requires prior knowledge of the compatibility between the filler and the polymer. Molecular simulation approaches can be used to investigate the effect of functionalization on the gas transport properties of MMMs at the atomic level without the challenges inherent in experimental study. However, they have been less investigated to date. Furthermore, most of the research has focused on pure gas studies, while mixed gas transport properties that demonstrate true separation in functionalized zeolite 13X/6FDA-Durene mixed network membranes are rarely available. In this work, a molecular simulation computational framework was developed to investigate the structural, physical properties and gas transport behavior of amine-functionalized zeolite 13X/6FDA-Durene-based MMM. The effect of different filler loadings (i.e., 5 to 15 wt%) on the physical properties and gas transport properties of amine-functionalized Zeolite 13X/6FDA-Durene MMM was also investigated at 298 K and 2 bar pressure. Functionalization of zeolite 13X nanoparticles increases the diffusion and solubility coefficients, leading to increased permeability (94%) and selectivity towards N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for amine-functionalized zeolite 13X/6FDA-Durene MMMs by 78% and 40%, respectively, compared to zeolite 13X/6FDA-Durene based MMMs at an optimal loading of 15%. The findings of this study can help improve the real separation in the design and concept of future functionalized MMMs using molecular simulation and experimental modeling methods.

## Extended Abstract

### 1. Introduction

The increased consumption of fossil fuels such as coal, oil, and natural gas has increased CO<sub>2</sub> emissions. This gas has become one of the main factors of global warming. Membrane technologies are commonly used for gas separation due to their environmental friendliness and energy consumption. Unfortunately, permeability has always been a problem

\* Corresponding author.

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

DOI: <https://doi.org/10.61882/jii.3.2.1>

Received: September 21, 2025; Received in revised form: October 27, 2025; Accepted: November 1, 2025.

Article type: Research Paper



that limits the gas separation performance of membrane technology. Mixed Matrix membranes (MMMs) have gained direct attention in gas separation applications due to their use of polymer and inorganic networks. In this regard, the 6FDA-Durene/ASZX MMM has already been designed as an advanced system. This membrane uses 6FDA-Durene polyamide (PI) as the polymer matrix and amine-functionalized zeolite 13X (ASZX) as the filler. Taking advantage of the unique properties of ASZX, this membrane offers improved gas separation performance, especially in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) separation [1].

Molecular dynamics (MD) and Monte Carlo (MC) simulations can be used to investigate the gas transport properties through membranes. MD and MC simulations provide a powerful virtual laboratory for predicting the transport properties of polymeric membranes, such as diffusion, solubility, permeability, and selectivity.

The main objective of this study is to investigate the permeation properties of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in a PI-based MMMs containing functionalized with zeolite 13X using molecular dynamics simulation. To achieve this goal, the partial free volume (FFV), adsorption energies of these gases were investigated and compared with experimental results. Also, real-world predictions were provided for gas mixtures CO<sub>2</sub> (50%)/CH<sub>4</sub> (50%) and CO<sub>2</sub> (50%)/N<sub>2</sub> (50%).

## 2. Methodology

The method involved the development of MD models for two membrane systems, pure polyamide, PI and its MMM filled with amine-functionalized zeolite 13X (ASZX), with various loadings ranging from 5 to 15 wt%. These models were simulated using a specific software package to perform energy balance and optimization.

Pure and binary gas systems of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> were used for gas adsorption calculations, and the results of MD predictions were used to compare with experimental results.

## 3. Results and Discussion

The simulation results showed that the favorable gas transport occurred due to the increase in FFV by functionalizing zeolite 13X with amine in the PI matrix. Optimal filler loading leads to the creation of additional FFV in the matrix by disrupting the polymer structure. In contrast, the available effective FFV is reduced by excessive loading that blocks the pores.

Low adsorption energy was observed between polar CO<sub>2</sub> gas molecules compared to nonpolar CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> molecules in MMMs. Since non-polar gases, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> cannot interact with the polar regions of the membrane matrix. At the same time, CO<sub>2</sub> gas interacts with these areas and establishes proper contact between the gas and the matrix, making its transport easier.

The higher polarity of CO<sub>2</sub> compared to CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> leads to stronger interactions with the functionalized zeolite on the membrane surface. Furthermore, its radius of penetration into the membrane is more proportional to the pore radius than other gases, leading to better solubility results for CO<sub>2</sub>. The solubility coefficients are influenced by the interaction between gas molecules and PI chains, the favorable solubility for CO<sub>2</sub> being the main reason for the higher CO<sub>2</sub> permeation in the presence of functionalized filler, when the filler loading is appropriate.

## 4. Conclusion

The PI/ASZX MMM offers higher permselectivity than pure PI due to the specific properties of ASZX, such as the porous structure and stronger chemical/physical interactions with CO<sub>2</sub>. These properties make the PI+ASZX membrane highly robust for gas separation applications, especially in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. Amine-functionalized zeolite 13X (ASZX) enhanced the selective CO<sub>2</sub> separation by the PI-based MMM to a greater extent than the MMM filled with zeolite 13X filler by increasing the polarity of the medium, increasing the interfacial adhesion, and forming selective transport pathways created by the zeolite 13X filler. The simulation calculations also showed sufficient accuracy for the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeabilities with an average error percentage of 3% compared to the experimental results. Therefore, to create an experimental model for a membrane system that exhibits appropriate separation performance and gas transport characteristics, MD simulation serves as an effective tool.



## مطالعه شبیه‌سازی مولکولی غشای شبکه آمیخته پلی‌ایمید-6FDA Durene پر شده با زئولیت 13X عامل دار شده با آمین (ASZX) برای جداسازی گاز مخلوط CO<sub>2</sub>

سیده سیما پارسا الف، آبتین عبادی عموقین الف\*، حمیدرضا سنایی پور الف

الف گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران.

### چکیده

غشاهای شبکه آمیخته (MMMs) مبتنی بر پلی‌ایمید 6FDA-Durene یکی از گسترده‌ترین مواد پلیمری مورد مطالعه برای جداسازی CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> هستند. عملکرد غشاهای 6FDA-Durene موجود به دلیل موازنه بین تراوایی و گزینش‌پذیری، برای گسترش در کاربردهای صنعتی با یک تنگنا مواجه است. فرض بر این است که عملکرد غشا از طریق عامل‌دار کردن پرکننده افزایش می‌یابد. با این وجود، تهیه غشاهای شبکه آمیخته عامل‌دار شده بدون نقص و مطالعه تجربی آن که عملکرد جداسازی CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> بهبود یافته‌ای را نشان می‌دهد، در مقیاس آزمایشگاهی چالش‌برانگیز است و نیاز به دانش قبلی در مورد سازگاری بین پرکننده و پلیمر دارد. رویکردهای شبیه‌سازی مولکولی می‌توانند برای بررسی تأثیر عامل‌دار کردن بر خواص انتقال گاز در غشاهای شبکه آمیخته در سطح اتمی بدون چالش‌های موجود در مطالعه تجربی مورد استفاده قرار گیرند. با این حال، تا به امروز کمتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. علاوه بر این، بیشتر تحقیقات بر مطالعات گاز خالص متمرکز شده‌اند، در حالی که خواص انتقال گاز مخلوط که نشان‌دهنده جداسازی واقعی در غشاهای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Zeolite 13X عامل‌دار شده هستند، به ندرت در دسترس هستند. در این کار، یک چارچوب محاسباتی شبیه‌سازی مولکولی برای بررسی خواص ساختاری، فیزیکی و رفتار انتقال گاز در غشای شبکه آمیخته مبتنی بر 6FDA-Durene/Zeolite 13X عامل‌دار شده با آمین توسعه داده شده است. تأثیر درصد‌های وزنی مختلف (یعنی ۵ تا ۱۵ درصد وزنی) از Zeolite 13X بر ویژگی‌های فیزیکی و انتقال گاز در دمای ۲۹۸ کلوین و فشار ۲ بار در غشاهای شبکه آمیخته Zeolite 6FDA-Durene/13X عامل‌دار شده با آمین بررسی شده است. عامل‌دار کردن نانوذرات Zeolite 13X باعث افزایش ضرایب نفوذ و حلالیت می‌شود که منجر به افزایش تراوایی (۹۴٪) و گزینش‌پذیری نسبت به N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> برای غشاهای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/Zeolite 13X عامل‌دار شده با آمین به ترتیب به میزان ۷۸٪ و ۴۰٪ در مقایسه با در غشاهای شبکه آمیخته مبتنی بر 6FDA-Durene/Zeolite 13X در درصد وزنی بهینه ۱۵٪ می‌شود. یافته‌های این مطالعه می‌تواند به بهبود جداسازی واقعی در طراحی و مفهوم آینده در غشای شبکه آمیخته عامل‌دار با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی و روش‌های مدل‌سازی تجربی کمک کند.

### واژگان کلیدی

غشاهای شبکه آمیخته؛ شبیه‌سازی مولکولی؛ تراوایی؛ 6FDA-Durene؛ Zeolite 13X؛ آمین؛ گاز مخلوط.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۳۰

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۸/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۱۰

## ۱- مقدمه

افزایش سوزاندن سوخت‌های فسیلی مانند زغال‌سنگ، نفت و گاز طبیعی پس از انقلاب صنعتی، مقدار دی‌اکسید کربن ( $CO_2$ ) در جو را به‌طور پیوسته افزایش داده است. این گاز به یکی از عوامل مهم گرمایش جهانی تبدیل شده است. جداسازی غشایی به دلیل مصرف انرژی کمتر، بازدهی بالاتر نسبت به هزینه و سازگاری بیشتر با محیط‌زیست، یک گزینه ارزشمند در مقایسه با سایر روش‌ها نظیر جذب شیمیایی و فرآیندهای بیولوژیکی به‌منظور کاهش  $CO_2$  و اثرات تغییرات اقلیمی است [۲]. این روش به‌عنوان یکی از کارآمدترین روش‌ها برای جداسازی  $CO_2$  به شمار می‌رود و مزایای قابل توجهی از جمله مصرف انرژی پایین، عملکرد بهینه در دماهای محیطی، طراحی ساده تجهیزات و سهولت در کاربرد را ارائه می‌دهد [۳]. در حال حاضر، سیستم‌های غشایی در فرآیند شیرین‌سازی گاز طبیعی در مقیاس جهانی به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. توانایی بالای غشاها در جداسازی گازها، محققان را به سمت توسعه مواد غشایی پیشرفته هدایت کرده است که قادر به جداسازی‌های خاص گازی هستند و در عملیات‌های مرتبط با محیط‌زیست و انرژی کاربرد دارند [۴].

فناوری‌های غشایی معمولاً به دلیل سازگاری با محیط‌زیست و مصرف انرژی کم برای جداسازی گاز استفاده می‌شوند. متأسفانه، نفوذپذیری همیشه مشکلی بوده است که عملکرد جداسازی گاز را در فناوری غشایی محدود می‌کند [۵]. به‌طور کلی، غشاهای جداسازی گاز به ساختارهای همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند. غشاهای متراکم با ساختارهای همگن نفوذپذیری ضعیفی دارند و بنابراین در کاربردهای صنعتی محدود می‌شوند [۶]. اگرچه عملکرد جداسازی غشاهای پلیمری با محدودیت‌هایی مواجه است که ناشی از تعادل بین نفوذپذیری و انتخاب‌گری آنهاست، اما این مواد از نظر ویژگی‌هایی مانند پایداری حرارتی بالا، مقاومت شیمیایی خوب و استحکام مکانیکی، عملکرد مطمئن و خوبی را نشان می‌دهند. یکی از مواد پلی‌ایمیدی که به دلیل ویژگی‌های انتقال جرم مناسب، توجه زیادی را به خود جلب کرده، غشای ۴،۴- (هگزافلوروایزوپروپیلیدن) دیفتالیک انیدرید (6FDA-Durene) است [۷]. به‌منظور مقابله با چالش‌های موجود در غشاهای پلیمری و غیرآلی، غشاهای شبکه آمیخته (MMM)<sup>۱</sup> در سال‌های اخیر به‌عنوان یک راهکار نوین معرفی شده‌اند که تعادل میان انتخاب‌پذیری و گزینش‌پذیری را بهبود می‌بخشند [۸،۹].

غشاهای شبکه آمیخته به دلیل ترکیب مزایای مواد پلیمری و پرکننده‌های غیرآلی، به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای جداسازی گاز مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰]. در این راستا، غشای شبکه آمیخته 6FDA-Durene/ASZX به‌عنوان یک سیستم پیشرفته طراحی شده است [۱۱]؛ این غشا از پلی‌ایمید 6FDA-Durene به‌عنوان ماتریس پلیمری و از زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین<sup>۲</sup> (ASZX) به‌عنوان پرکننده استفاده می‌کند. این غشا با بهره‌گیری از ویژگی‌های منحصربه‌فرد پرکننده ASZX، عملکرد بهبودیافته‌ای را در جداسازی گازها، به‌ویژه در جذب و نفوذ گاز دی‌اکسید کربن، ارائه می‌دهد.

برای ساخت یک غشای شبکه آمیخته پیشرفته که بتواند نیاز به تراوایی و گزینش‌پذیری را به‌طور همزمان با نرخ منطقی افزایش دهد توجه به دو مقوله مهم انتخاب مناسب پلیمر و پرکننده حائز اهمیت است [۱۱]. این اهمیت به دلیل این است که شبکه پلیمری وظیفه فراهم‌آوری ویژگی‌های فرآیندی و انعطاف مکانیکی را بر عهده دارد و پرکننده نیاز به تراوایی و گزینش‌پذیری مناسب را تأمین می‌کند. سازگاری بین سطحی بین شبکه پلیمری با پرکننده و توزیع یکنواخت پرکننده در شبکه پلیمر، هدف نهایی بهبود تراوایی و گزینش‌پذیری غشای شبکه آمیخته را به‌منظور جداسازی مؤثر گازها تأمین خواهد کرد [۱۲].

نفیسی [۱۳] و جاسوه [۱۴] ادغام 6FDA-Durene/ZIF-8 برای تولید غشای شبکه آمیخته به‌منظور جداسازی گاز  $CO_2/CH_4$  از گاز طبیعی و گاز دودکش را بررسی کردند. افزایش میزان گزینش‌پذیری، بیانگر تأثیر مثبت زئولیت به‌عنوان یک پرکننده معدنی بوده است. درعین حال، یک مطالعه بر روی 6FDA-Durene/ZIF-71 توسط جاپپ نیز به تحلیل خواص انتقال  $CO_2/CH_4$  از نظر تراوایی و انتخاب‌پذیری پرداخته است [۱۵]. از سوی دیگر، چند مطالعه شبیه‌سازی مولکولی (MD) که بر پایه پلی‌ایمید 6FDA تأکید دارند نیز وجود دارد. یک مطالعه در زمینه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) توسط ولی اوغلو و همکارانش برای نشان دادن خواص ساختاری ( $T_g$ ، FFV) و ظرفیت‌های جذب پلی‌ایمیدهای فلورینه شده (6FDA) انجام شده است [۱۶]. در این

<sup>1</sup>Mixed Matrix Membranes<sup>2</sup>Amino-Silanized Zeolite 13X

کار، عملکرد جداسازی و مقاومت در برابر نرم‌شوندگی پلی‌ایمید از طریق واکنش اتصال عرضی دکربوکسیلاسیون القایی حرارتی نیز برای پلی‌ایمیدهای مبتنی بر اسید کربوکسیلیک مورد بررسی قرار گرفته است. در یکی از جدیدترین مطالعات نیز شریف‌زاده و همکاران به بررسی اثر پرکنندگی ZIF-8 اصلاح‌شده با مایع یونی [OMIM][PF6] در ماتریس پلی‌آمید 6FDA-Durene پرداختند که ضمن بررسی اثر درصد وزنی پرکننده، اثر فشار نیز مورد بررسی قرار گرفته است و پرکننده تأثیر مثبتی بر خواص فیزیکوشیمیایی و جداسازی غشای حاصل نسبت به غشای خالص 6FDA-Durene نشان داده است [۱۷].

ساختار غشای شبکه آمیخته پلی‌ایمید 6FDA-Durene از ترکیب یک شبکه پلیمری و پرکننده سازگار با آن به دست می‌آید. شبکه پلیمری مورد استفاده در این کار خود دو بخشی است. 6FDA و Durene دو بخش این پلی‌ایمید هستند. 6FDA که ماده اولیه ساخت پلی‌ایمید شناخته می‌شود دارای فرمول شیمیایی  $C_{19}H_6F_6O_6$  است. این مونومر به دلیل حضور گروه  $CF_3$  سبب ایجاد تخلخل در ساختار پلی‌ایمید حاصل از آن می‌گردد که آن را مساعد برای کاربردهای غشایی می‌سازد. Durene یک الکیل بنزن و ساختار آن شامل ۴ گروه متیل متصل به بنزن در وضعیت متقارن نسبت به هم است. ترکیب همزمان ساختار 6FDA و Durene و ایجاد مخلوط پلی‌ایمید 6FDA-Durene مرحله ابتدایی ساخت غشای شبکه آمیخته برای این کار است [۱۸]. از این پلی‌ایمید، به راحتی می‌تواند به صورت غشای الیافی توخالی یا ورق صاف تولید شود [۱۹]. علاوه بر این 6FDA-Durene یک پلی‌ایمید فلورینه شده است که شامل گروه‌های  $-C(CF_3)_2-$  و گروه‌های متیل حجیم است که توانایی بالایی برای جذب فراهم می‌آورد [۲۰]. وجود این گروه‌ها باعث محدودیت در تحرک بین‌قطعه‌ای (منومرهای زنجیر پلیمری)، کاهش تعاملات زنجیری و افزایش حجم آزاد جزئی موجود در شبکه غشا می‌شود. اعتقاد بر این است که این ویژگی‌ها می‌تواند به عملکرد جداسازی گازها به ویژه برای جفت گاز  $CO_2/CH_4$  کمک کند. این موضوع قابل تأمل است که 6FDA-Durene در زمره پلی‌ایمیدهای آروماتیک با ساختار صلب قرار می‌گیرد [۲۱]. برعکس بسیاری از پلیمرها نظیر پلی‌یورتان‌ها، دارای زنجیرهای کمتر انعطاف‌پذیر است. اما می‌توان برای این پلیمر، بخش نرم و سخت فرضی در نظر گرفت؛ به این صورت که 6FDA به دلیل داشتن گروه  $CF_3$  (هگزا فلوروئورو ایزوپروپیلیدین)، باعث افزایش حجم آزاد و در نتیجه افزایش نفوذپذیری می‌شود (چیزی شبیه به بخش نرم) و Durene با ساختار متقارن، آروماتیک و متیل‌دار، سختی و صلبیت را در زنجیر دارد (رفتاری شبیه به بخش سخت) [۲۲].

بخش دوم در طراحی غشاهای شبکه آمیخته، انتخاب پرکننده مناسب و حتی بهبود آن می‌باشد. در میان پرکننده‌های مختلفی که مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته‌اند شامل پرکننده‌های متخلخل مانند نانولوله‌های کربنی [۲۳]، زئولیت‌ها [۲۴]، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) [۲۵] و سیلیکا را می‌توان در نظر داشت. ویژگی‌هایی که پرکننده را حائز ارزشمندی می‌کند عبارتند از دارا بودن سطح ویژه بالا، یکنواختی اندازه منافذ و گزینش‌پذیری آن برای گاز مورد نظر [۲۶]. زئولیت به‌عنوان یک آلومیناسیلیکات با ساختار میکرومتخلخل و یکنواخت، گزینش‌پذیری و تراوایی بالا دارد. از این‌رو، به یک گزینه ارزشمند به‌عنوان پرکننده در ساخت غشاهای شبکه آمیخته تبدیل شده است که می‌تواند بهبود سازگاری بین‌سطحی و توزیع یکنواخت پرکننده‌ها در ماتریس پلیمری را به همراه داشته باشد و در نتیجه تراوایی و گزینش‌پذیری غشا را افزایش دهد [۲۷].

زئولیت 13X، دارای ساختار FAU به صورت سه‌بعدی از شبکه‌های تتراهدرال سیلیسیوم و آلومینیوم تشکیل شده است و شامل قفس‌های بزرگ ( $\alpha$ -cage) و قفس‌های سوادالیت ( $\beta$ -cage) می‌باشد. قفس‌های  $\alpha$  و  $\beta$  جداسازی گاز را به‌طور مؤثر از طریق پتانسیل تبادل یون و توانایی جذبی که دارند، فراهم می‌سازند. جذب  $CO_2$  از مسیر تخلخل موجود در شبکه ساختاری زئولیت 13X بهبود می‌یابد این ساختار متخلخل همچون یک غربال عبور مولکول‌های گاز تا قطر مشخصی را فراهم می‌سازد که اندازه این قطر متناسب با قطر مولکول گاز  $CO_2$  است از این‌رو این مولکول و مولکول‌های کوچک‌تر از آن عبور کرده و گزینش‌پذیری این مولکول‌ها را نسبت به مولکول‌های بزرگ‌تری که نمی‌توانند از این غربال عبور کنند را افزایش می‌دهد [۲۸]. علاوه بر غربال مولکولی که توسط زئولیت 13X صورت می‌پذیرد. گزینش‌پذیری  $CO_2$  از طریق پیوندهای قوی برقرار شده بین مولکول  $CO_2$  و ساختار شبکه‌ای زئولیت 13X بهبود می‌یابد. برهمکنش شیمیایی بین مولکول‌های  $CO_2$  با گروه‌های عاملی سطحی سبب افزایش جذب مولکول‌های  $CO_2$  توسط شبکه غشا و عامل دیگری برای افزایش گزینش‌پذیری آن است. کارایی غشای شبکه آمیخته از طریق بهره‌مندی از خواص همزمان پلی‌ایمید نظیر تخلخل ساختاری و پرکننده زئولیت 13X شامل غربال مولکولی ساختار

متخلخل آن یا به عبارتی تخلخل سلسله‌مراتبی<sup>۱</sup> موجود در آن و بهبود خواص انتقال جرم، برهمکنش شیمیایی و مسیرهای اضافی ایجادشده توسط این پرکننده و افزایش تراوایی کلی غشا به‌طور موثری بر جداسازی گاز CO<sub>2</sub> افزایش می‌یابد [۲۹].

کاهش سطح مؤثر غشای پلیمری در مواجهه با مولکول‌های گاز و تضعیف برهم‌کنش بینشان به دلیل تجمع ذرات پرکننده زئولیت یک چالش اساسی در مسیر به‌کارگیری از این غشای شبکه آمیخته است [۳۰]. همچنین، خوشه‌بندی ذرات زئولیت یکپارچگی ساختاری غشا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین، بهینه‌سازی مقدار بارگذاری (یا غلظت) پرکننده و استفاده از روش‌های اصلاحی (مانند عامل‌دار کردن با آمین‌ها) برای بهبود سازگاری بین شبکه پلی‌ایمید و پرکننده زئولیت 13X ضرورتی اجتناب‌ناپذیر است [۳۱].

بهبود چسبندگی پلیمر زئولیت و حذف شکاف‌های غیرانتخابی در شبکه پلیمری از طریق بازپخت<sup>۲</sup> [۳۲]، آسترکاری<sup>۳</sup> [۳۳]، افزودن ترکیبات آلی با وزن مولکولی کم [۳۴، ۳۵، ۳۶]، استفاده از کوپلیمرها [۳۷، ۳۸] و عمل‌آوری با عوامل اتصال سیلانی [۳۹، ۴۰] از پرکاربردترین روش‌های علمی هستند. اصلاح ناحیه سطحی از طریق ایجاد پل بین زئولیت و ماتریس پلیمری توسط عوامل اتصال سیلانی [۴۱]، که حاوی سیلیکون و متشکل از گروه‌های آلی و معدنی هستند، صورت می‌پذیرد [۴۲]. پیوند هیدروژنی آمینوسیلان با گروه هیدروکسیل ساختار زئولیت و واکنش گروه‌های انتهایی واکنش‌پذیر آمین امکان جداسازی آسان‌تر CO<sub>2</sub> را فراهم می‌کند [۴۳].

پیش‌بینی دقیق عملکرد تراوایی گاز در غشاهای شبکه آمیخته به دلیل تأثیر هم‌زمان خصوصیات شیمیایی و مورفولوژیکی فازهای پرکننده و شبکه پلیمری، چالش قابل‌توجهی است. مدل‌های تحلیلی کلاسیک مانند مکسول [۴۴، ۴۵]، همیلتون کراسر [۴۶] و فلسک [۴۷]، اگرچه برای موارد ایده‌آل ساده و مفید هستند، اما قادر به در نظر گرفتن پارامترهایی مانند توزیع اندازه پرکننده، شکل هندسی، تجمع‌ها، و نقص‌های بین‌سطحی نیستند و دقت کافی را ندارند. در مقابل، MD یا شبیه‌سازی GCMC<sup>۴</sup>، همان‌طور که یوشیموتو [۴۸] نشان داده، امکان پیش‌بینی حلالیت و نفوذ گازها در ناحیه بین‌سطحی را فراهم می‌سازد. داده‌هایی که در آزمایش یا کار تجربی به‌سختی قابل اندازه‌گیری‌اند. بنابراین، شبیه‌سازی MD با نرم‌افزارهایی مانند Materials Studio پیش‌بینی دقیق‌تری در پژوهش‌های حوزه در غشاهای شبکه آمیخته دارا بوده و از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۴۹].

شبیه‌سازی MD می‌تواند به درک عمیق‌تری از فرآیند جداسازی گازها کمک کند [۵۰]. این شامل نفوذ مولکول‌ها و شبیه‌سازی فرآیند جداسازی است، به‌نحوی که نفوذ مولکول‌ها از طریق غشا و تأثیرات مختلفی که ممکن است بر عملکرد جداسازی داشته باشند قابل حصول باشد. برای پیش‌بینی کارکرد غشا در شرایط عملیاتی می‌توان از نتایج شبیه‌سازی MD بهره برد. شبیه‌سازی MD به ما این امکان را می‌دهد که شرایط مختلف عملیاتی مانند دما، فشار و ترکیب گازها را شبیه‌سازی کنیم. همچنین می‌تواند به پیش‌بینی خواص جداسازی غشاها کمک کند. با شبیه‌سازی درصد وزنی مختلف پرکننده در شبکه پلیمری می‌توانیم چگونگی تغییرات نفوذپذیری و انتخاب‌گری در ترکیب درصدهای متنوع مواد را ارزیابی کنیم. این پیش‌بینی‌ها می‌توانند به طراحان غشاها در انتخاب بهترین ترکیب مواد برای کاربردهای خاص کمک کند. شبیه‌سازی MD می‌تواند نیاز به آزمایش‌های پرهزینه و زمان‌بر در آزمایشگاه را کاهش دهد [۵۱]. برای اینکه در مرحله آزمایشگاهی مشکل آزمون مواد مختلف را جهت برگزیدن بهترین ترکیب برطرف نماییم، می‌توانیم از شبیه‌سازی و نتایج آن به‌عنوان ترکیب با احتمال خطای کمتر استفاده کنیم، زیرا حداقل تاکنون از نظر تئوری نتایج قابل قبولی را نشان داده‌اند. این، نه‌تنها هزینه‌ها را کاهش می‌دهد بلکه زمان لازم برای توسعه مواد جدید را کاهش می‌دهد. نشان دادن رابطه بین ساختار مواد پلیمری و خواص انتقال آنها یکی از ارزشمندترین جنبه‌های مطالعات محققان در حوزه فناوری غشا است [۵۲].

امروزه، با توجه به پیشرفت‌های چشمگیر در سخت‌افزار و الگوریتم‌های کامپیوتری، شبیه‌سازی‌های کامپیوتری، به‌ویژه MD، می‌توانند درک دقیقی از مکانیسم‌های میکروسکوپی که بر رفتار مواد پلیمری تأثیر می‌گذارند، به‌صورت کمی و کیفی ارائه دهد.

<sup>1</sup>Hierarchical porosity

<sup>2</sup>Annealing

<sup>3</sup>Priming

<sup>4</sup>Grand Canonical Monte Carlo

بنابراین، برای بررسی خواص انتقال گازها از طریق غشاهای پلیمری، می‌توان از شبیه‌سازی‌های MD و مونت کارلو (MC) استفاده کرد [۵۳]. شبیه‌سازی MD و MC، آزمایشگاه مجازی قدرتمندی را برای پیش‌بینی خواص انتقال غشای پلیمری مانند نفوذ، حلالیت، تراوایی و گزینش‌پذیری ایجاد می‌کند [۵۴].

هدف اصلی این مطالعه محاسبه خواص انتقال گازهای CO<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub> در غشای شبکه آمیخته پلی‌ایمید 6FDA-Durene پرشده با زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین، به کمک شبیه‌سازی MD است. برای رسیدن به این هدف، حجم آزاد جزئی (FFV)، انرژی‌های جذب این گازها محاسبه و با داده‌های تجربی به‌دست‌آمده در کار مشابه که تنها از گاز خالص استفاده شده است، مقایسه شد [۱]. همچنین مقادیر پیش‌بینی در حالت واقعی در شرایط مخلوط گازهای CO<sub>2</sub>(50%)/CH<sub>4</sub>(50%) و CO<sub>2</sub>(50%)/N<sub>2</sub>(50%) نیز ارائه شد.

## ۲- جزئیات تئوری و شبیه‌سازی

### ۲-۱- تئوری انتقال گاز

تئوری انتقال مولکول‌های گاز از یک غشای پلیمری متراکم را می‌توان با مکانیسم حلالیت-نفوذ مورد بحث قرار داد [۶]. بر اساس این مکانیسم، تراوایی را می‌توان با معادله زیر محاسبه کرد.

$$P = D \times S \quad (1)$$

در رابطه (۱)، P تراوایی (10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>cm/cm<sup>2</sup> s cmHg) برحسب بارر، D ضریب نفوذپذیری (cm<sup>2</sup>/s) و S ضریب حلالیت (cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>polymer·cmHg) است. همچنین، گزینش‌پذیری ایده‌آل گازها به‌عنوان یک ویژگی اساسی غشاهای جداسازی گاز به شرح زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i}{D_j} \times \frac{S_i}{S_j} \quad (2)$$

که در آن  $\alpha_{ij}$  گزینش‌پذیری ایده‌آل (بدون بعد) است، و i و j زیروندهایی هستند که دو گاز i و j را نشان می‌دهند.

### ۲-۲- ضرایب نفوذ

برای محاسبه ضرایب نفوذ ذرات از توده پلیمری غشا، 10 مولکول از هر یک از گازهای CO<sub>2</sub>، N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در جعبه‌های شبیه‌سازی قرار داده شدند و پس از رسیدن به تعادل، ساختارهای نهایی برای اجرای NVT با زمان ۱۰۰۰ پیکوثانیه (۱ نانوثانیه) با گام زمانی ۱ فمتوثانیه اعمال شدند. ضرایب نفوذ با استفاده از معادله انیشتین (معادله ۳) محاسبه شدند [۵۵].

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{t=1}^N \{ [r_i(t) - r_i(0)]^2 \} \quad (3)$$

که در آن  $\{ [r(t) - r(0)]^2 \}$  به‌عنوان میانگین مربعات جابجایی (MSD) شناخته می‌شود. لازم به ذکر است که معادله انیشتین زمانی معتبر است که بتواند یک نظریه گام تصادفی را برای ذرات نفوذکننده نشان دهد. به‌عبارت‌دیگر، معیار این نوع نظریه این است که تابع  $\log(\text{MSD}) - \log(t)$  شیب واحد (m) را نشان دهد.

### ۲-۳- ضرایب حلالیت

ضرایب حلالیت با استفاده از روش مونت کارلو (GCMC) بر اساس احتمال غلظت مولکول‌های گاز نافذ، هنگامی که انرژی بین پیکربندی جدید و قبلی تغییر می‌کند، محاسبه می‌شوند. الگوریتم متروپولیس برای رد یا پذیرش حرکت پیکربندی یک مولکول نافذ استفاده می‌شود. روش احتمال اضافه یا حذف یک مولکول وارد شده با استفاده از معادلات به شرح زیر محاسبه شد [۵۶].

$$P_{add} = \min \left[ 1; \frac{1}{N_S+1} \frac{pV}{K_bT} \exp \left( \frac{-\Delta U}{K_bT} \right) \right] \quad (4)$$

$$P_{del} = \min \left[ 1; \frac{N_S K_bT}{pV} \exp \left( \frac{-\Delta U}{K_bT} \right) \right] \quad (5)$$

که در آن  $U$  مجموع انرژی‌های غیرپیوندی است که شامل انرژی‌های کولمبیک و واندروالسی می‌شود. همچنین،  $N_S$  تعداد مولکول‌های جذب‌شونده در جعبه شبیه‌سازی است. هنگامی که انرژی تغییر می‌کند،  $DU$  یا ضریب بولتزمن،  $\frac{-\Delta U}{K_bT}$  منفی یا بزرگتر از یک عدد تصادفی تولید شده بین ۰ و ۱ باشد، افزودن پذیرفته می‌شود، در غیر این صورت افزودن رد می‌شود. در نهایت، ضرایب حلالیت از شیب نمودار هم‌دهماهای جذب با استفاده از معادله زیر محاسبه شدند که  $C$  غلظت گاز جذب‌شده،  $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{polymer}$  و  $p$  فشار،  $\text{cmHg}$  است.

$$S = \lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{C}{P} \right) \quad (6)$$

## ۲-۴- حجم آزاد جزئی

حجم آزاد در یک پلیمر را می‌توان به‌عنوان حجم کل که توسط خود زنجیرهای پلیمری اشغال نشده است تعریف کرد و از این‌رو مولکول‌های نفوذکننده می‌توانند در آنجا قرار گیرند. حجم آزاد جزئی (FFV) اهمیت قابل توجهی در جداسازی گاز توسط سیستم‌های غشای پلیمری دارد [۵۷]. به‌طور کلی، غشای پلیمری دو ناحیه دارد که عبارتند از فاز جامد اشغال‌شده که نشان‌دهنده پلیمر غشا است و فضاهای خالی که برای نفوذ مولکول‌های گاز در دسترس هستند. حجم آزاد موجود در چارچوب، میزان مولکول‌های گازی را که می‌توانند به منافذ غشا نفوذ کنند، نشان می‌دهد. روش یافتن FFV با استفاده از روش سطح کانولی تحت ماژول "Atom volumes & surfaces" انجام شد [۵۸]. حجم آزاد محاسبه‌شده در این کار، برای تمام سلول‌ها با درصد‌های وزنی از یک وضوح شبکه‌ای<sup>۱</sup> متوسط پیروی می‌کرد.

حجم اشغال‌شده زنجیرهای پلیمری تقریباً ۱.۳ برابر حجم واندروالسی زنجیرهای پلیمری در یک غشای مورد بررسی است و حجم آزاد، خطوط بیرونی<sup>۲</sup> سطح واندروالسی زنجیرهای پلیمری است. بنابراین، حجم آزاد جزئی (FFV) به‌عنوان کسری از جعبه شبیه‌سازی شده که توسط زنجیرهای پلیمری اشغال نشده است، تعریف می‌شود. حجم آزاد جزئی را می‌توان همان‌طور که در زیر نشان داده شده است، محاسبه کرد [۵۹]:

$$FFV = \frac{(V - V_0)}{V} \quad (7)$$

$$V_0 = 1.3V_{vdw} \quad (8)$$

که در آن  $V$  حجم سلول در دمای ۲۹۸ کلوین و  $V_{vdw}$  حجم واندروالسی به‌دست‌آمده از سطح واندروالسی با استفاده از روش سهم گروهی بوندی<sup>۳</sup> و  $V_0$  حجم اشغال‌شده توسط پلیمر است. با در نظر گرفتن ذرات (به شکل) کروی سخت، حجم قابل دسترس آن ساختارها را می‌توان محاسبه کرد.

<sup>1</sup>Grid resolution

<sup>2</sup>Outline

<sup>3</sup>Bondi's group contribution method

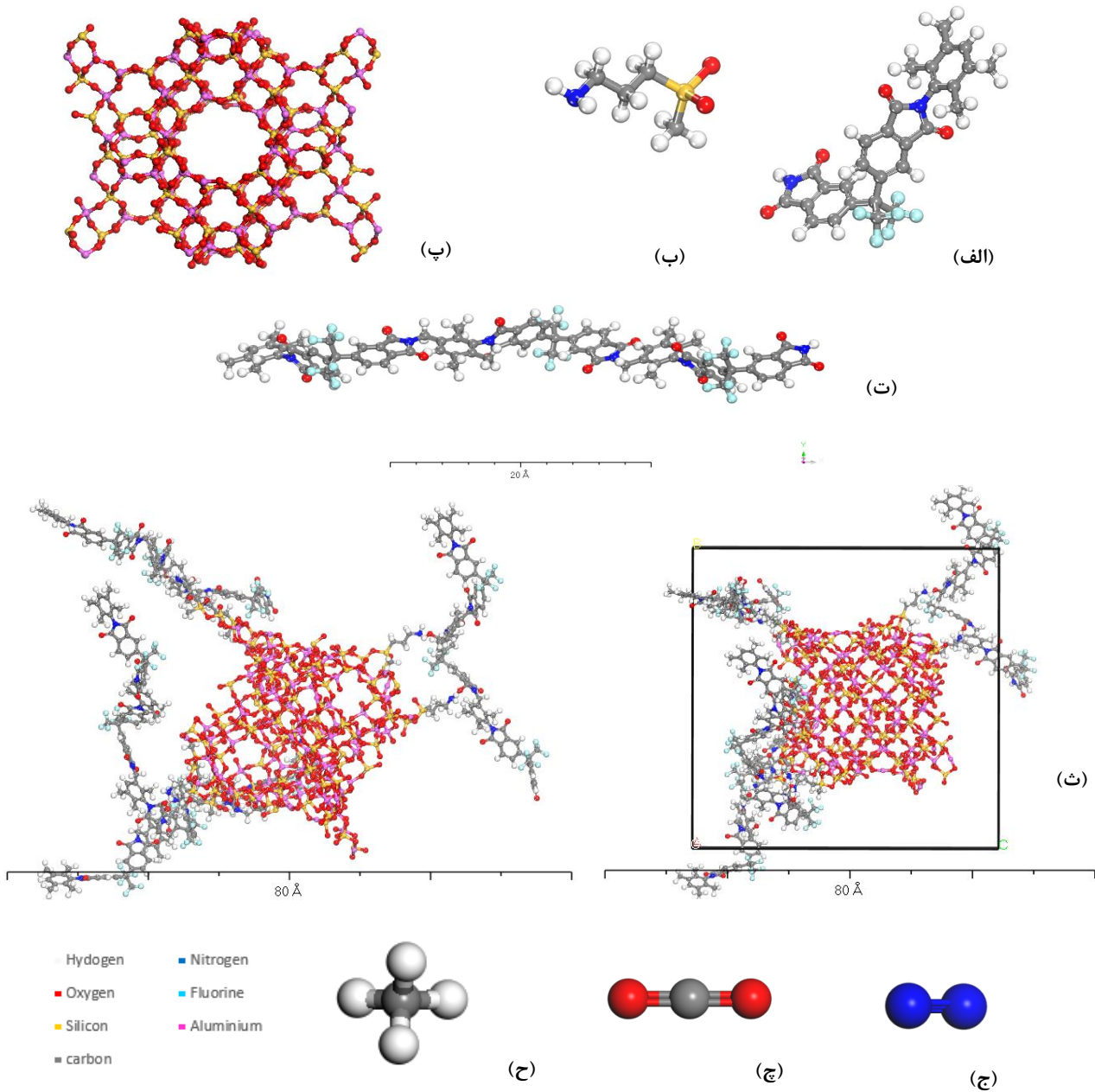
### ۳- روش‌شناسی<sup>۱</sup>

#### ۳-۱- ویژگی‌های شبیه‌سازی

تمام شبیه‌سازی‌های MD با استفاده از بسته شبیه‌سازی Materials Studio (MS) انجام شد. برای دستیابی به نتایج قابل اعتماد استخراج شده از شبیه‌سازی‌های MD که با نتایج تجربی سازگار باشند، لازم است یک میدان نیروی بسیار قوی اعمال شود تا تمام انرژی‌های برهم‌کنش ضروری ذرات در سیستم نشان داده و محاسبه شود. تمام روابط اتمی با استفاده از میدان نیروی COMPASSII (پتانسیل‌های مولکولی بهینه‌شده با فاز چگال برای مطالعات شبیه‌سازی اتمی) شبیه‌سازی شدند که به‌عنوان یک میدان نیروی قدرتمند برای پشتیبانی از شبیه‌سازی‌های اتمی مواد اثبات شده است. میدان نیروی COMPASSII برای ترکیبات آلی و غیرآلی کاربرد دارد چون پارامترهایش برای هر دو دسته در ساختار نرم‌افزار تعیین گردیده‌اند. میدان نیروی COMPASSII امکان نزدیک شدن به محدوده چگالی نهایی را از نظر ساختاری فراهم می‌کند و قابل بکارگیری در هر دو مورد گاز منفرد و مخلوط است. زمان محاسبات به دلیل ارزیابی قوی از برهم‌کنش‌ها این میدان نیرو را به یک گزینه ارزشمند تبدیل نموده است [۶۰]. تشکیل ساختار 6FDA-Durene از اهمیت بالایی برای شبیه‌سازی در نرم‌افزار Material Studio برخوردار است. از آنجاکه منابع طراحی دقیق برای پلی‌ایمید 6FDA-Durene در کتابخانه داخلی موجود نبود، ساختار اولیه پلی‌ایمید به‌صورت دستی و با استفاده از مراجع معتبر از مقالات پیشین ساخته شد. طراحی اولیه بر اساس ساختار شیمیایی 6FDA-Durene با استفاده از ابزار BIOVIA Materials Studio Visualizer انجام شد.

ساختار چارچوب پس از ایجاد یک زنجیر پلیمری خطی و پیوسته که شامل تعداد مشخصی از واحدهای تکراری است، دنبال شد. شبیه‌سازی 6FDA-Durene ترسیم‌شده با ۵ ساختار پلی‌ایمید با جهت‌گیری سر به دم تکرار شد تا یک زنجیر پلی‌ایمید 6FDA-Durene تشکیل شود. زنجیر پلیمری کوتاه‌تر ترجیح داده می‌شود تا نرخ موفقیت بالاتری را در فشرده‌سازی آن در ابعاد محدود فراهم کند. با استفاده از زنجیرهای کوتاه‌تر غشای پلیمری به‌جای زنجیرهای بلندتر، احتمال درهم‌تنیدگی زنجیرها که ممکن است مقاومت بین‌مولکولی را در طی شبیه‌سازی MD افزایش دهد، کاهش می‌یابد. ساختارهای اولیه زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین (ASZX) و زنجیر پلیمری پلی‌ایمید 6FDA-Durene با درجه پلیمریزاسیون مناسب توسط ماژول MS Build ساخته شدند. زنجیرهای کوتاه‌تر برای اطمینان از یک سیستم فیزیکی کارآمد بهتر هستند، زیرا تحرک زنجیر پلیمر را بدون توجه به اندازه سلول افزایش می‌دهند. مرحله دوم، ساختار غشای هیبریدی یا در غشای شبکه آمیخته با استفاده از ماژول آمورف سل MS است. قبل از گنجاندن زنجیر پلیمر و zeolite 13X عامل‌دار شده با آمین (ASZX) ساختارها تحت انرژی حداقل و بهینه‌سازی هندسه با استفاده از COMPASS II و رویکرد حداقل‌سازی هوشمند قرار گرفتند که ترکیبی از روش‌های گرادیان مزدوج، نزول تندترین و نیوتن برای بهینه‌سازی هندسه و حداقل‌کردن انرژی سیستم است. یک سلول آمورف با چگالی اولیه برابر با  $0.9 \text{ g cm}^{-3}$  تولید شد. سپس یک حداقل‌سازی انرژی ۲۰۰۰ مرحله‌ای انجام شد تا هندسه بهینه‌شده و انرژی ساختار اتمی اولیه کاهش یابد و هرگونه تعامل ناخواسته، مانند هم‌پوشانی و تماس‌های نزدیک، حذف شود. ساختار ترکیب زئولیت عامل‌دار شده با آمین در پلی‌ایمید در شکل ۱ با نمایش اتم‌ها نشان داده شده است.

<sup>1</sup>Methodology



شکل ۱ ساختارهای دینامیک مولکولی (الف) مونومر، (ب) عامل اصلاح یا پیوندزنده، (پ) زئولیت 13x، (ت) پلیمر، (ث) پلیمر عامل‌دار شده، (ج) نیتروژن، (ج) دی‌اکسیدکربن و (ح) متان

#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- تعادل سلول‌های آمورف

در نظر گرفتن چگالی کم به سیستم اجازه می‌دهد تا از زنجیره‌های شدن و نیزه‌ای شدن زنجیره‌های پلیمری جلوگیری کند. شرایط مرزی دوره‌ای به سلول‌های شبیه‌سازی مکعبی اعمال شد. پس‌از آن، کمینه‌سازی انرژی این ساختارها با استفاده از روش کمینه‌ساز هوشمند انجام شد. این روش از شیب تند به گرادین مزدوج و سپس به روش نیوتن تغییر می‌کند، زیرا مشتقات انرژی به‌منظور تسریع محاسبه کاهش می‌یابند تا تمام کنتاکت‌های بسته حذف شوند. ماژول Forcite برای بخش دینامیک استفاده

شد. در این روش از اجرای NPT با فرکانس ۵۰۰ میکوثانیه (تعداد ثابت اتم‌ها، دما و فشار به ترتیب در ۲۹۸ کلوین و ۲ بار) با گام زمانی ۱ فمتوثانیه استفاده شده است. روش‌های Anderson و Berendsen به ترتیب به‌عنوان ترموستات و باروستات برای کنترل دما و فشار اعمال شدند. روش پخت توسط پروتکل چرخه دما در ماژول Forcite انجام شد. این کار با افزایش دما از دمای اولیه ۲۹۸ کلوین تا دمای میانی چرخه ۵۰۰ کلوین و ۵ شیب گرمایشی در هر چرخه برای ۵ چرخه پخت انجام می‌شود.

یک دینامیک NVT اضافی (دمای ۲۹۸ کلوین به مدت ۳۰۰ ps) در نقطه پایانی اجرای NPT برای به دست آوردن ساختارهای مولکولی تعادلی و برای تجزیه و تحلیل بعدی انجام شد. فرآیند عملیات NPT تا زمانی که تغییر در مقادیر چگالی متوالی در محدوده قابل قبول قرار گیرد، تکرار شده است.

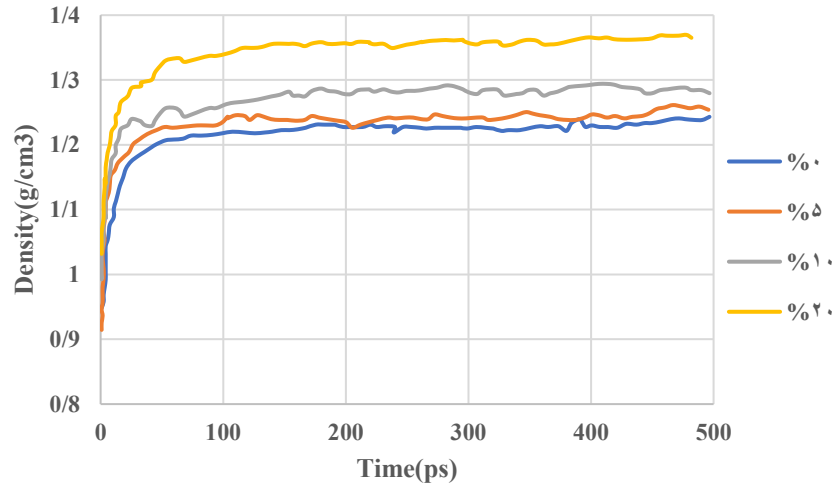
چنان‌که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد، وضعیت تعادل برای تمام سلول‌های آمورف با مشاهده متغیرها یعنی چگالی و انرژی اتصال برای مقایسه سلول‌های آمورف با ساختارهای غشایی واقعی تأیید شد. مشاهده شد که پس از حفظ تعادل برای غشای شبکه آمیخته ژئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین/PI، تمام ساختارها تقریباً بین ۱.۲۴ تا ۱.۳۶ g/cm<sup>3</sup> پس از ۱۲۰ میکوثانیه ثابت شدند (شکل ۳). چگالی سلول‌های شبیه‌سازی شده با افزایش درصد وزنی پرکننده عامل‌دار افزایش یافت. این اثر زمانی مشاهده شد که درصد وزنی پرکننده افزایش یافت. بالاترین مقادیر برای ۱۵ درصد وزنی PI/ASZX ثبت شد.

#### ۴-۲- چگالی

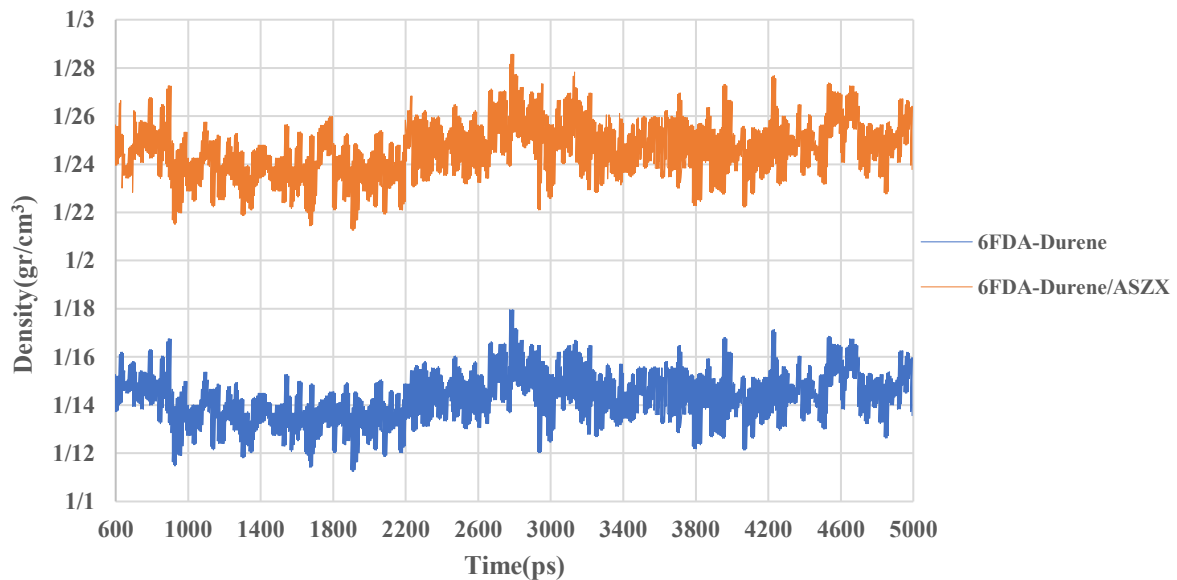
چگالی بالاتر ترکیبات Zeolite-13X عامل‌دار شده با آمین سبب افزایش چگالی در غشای شبکه آمیخته در مقایسه با غشای پلی‌ایمیدی خالص می‌گردد. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی ژئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین (ASZX) در غشاهای پلی‌ایمید، تغییرات قابل توجهی در چگالی غشاها مشاهده می‌شود. در درصد ۵ wt%، افزایش اندک چگالی می‌تواند به دلیل توزیع یکنواخت ژئولیت در ماتریس پلیمری و ایجاد پیوندهای بین‌مولکولی بیشتر باشد. این افزایش، نشان‌دهنده بهبود خواص مکانیکی و استحکام غشا است که می‌تواند به عملکرد بهتر در فرآیندهای جداسازی کمک کند.

با افزایش درصد وزنی ASZX به ۱۰ wt%، شاهد افزایش بیشتری در چگالی هستیم. این افزایش می‌تواند ناشی از تجمع ژئولیت‌ها و تأثیر آن بر ساختار میکروسکوپی غشا باشد. در این مرحله، ژئولیت‌ها به‌طور مؤثری به شبکه پلیمری متصل شده و فضای خالی بیشتری در ساختار غشا ایجاد می‌کنند. افزایش چگالی به مقدار بهینه نشانگر ترکیب مناسبی از پرکننده ژئولیت با شبکه ماتریسی پلیمری است که در آن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی غشا به ماکزیمم مقدار خود می‌رسند. این هماهنگی در ترکیب درصد وزنی ۱۵٪ رخ می‌دهد که پایداری و یکنواختی را در شبکه غشای شبکه آمیخته و در نتیجه افزایش کارکرد آن برای جداسازی گاز CO<sub>2</sub> شاهد هستیم.

چگالی سیستم غشای شبکه آمیخته با اضافه شدن پرکننده به دلیل بالاتر بودن چگالی آن نسبت به شبکه پلیمری افزایش می‌یابد و این در صورتی است که ذرات پرکننده به‌طور یکنواخت در سیستم پلیمری توزیع گردند. از آنجایی که حجم پرکننده به حجم کلی غشای پلیمری اضافه می‌شود، در زمان توزیع مناسب آن، تراکم ذرات کم شده و حجم آزاد بین ذرات افزایش می‌یابد که یک ویژگی مثبت در روند جذب مولکول‌های گاز است. به‌عبارت‌دیگر می‌توان گفت پرکننده‌ای همچون ژئولیت 13X که پرکنندگی یکنواختی در سیستم غشا شبکه آمیخته دارد چگالی و حجم آزاد را به‌طور همزمان افزایش می‌دهد که در شکل ۲ و شکل ۳ بهبود هر دو این خاصیت‌ها مشاهده می‌گردد.



شکل ۲ چگالی غشاهای خالص پلی‌ایمید و پلی‌ایمید به همراه زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین در طول فرآیند NPT در فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C

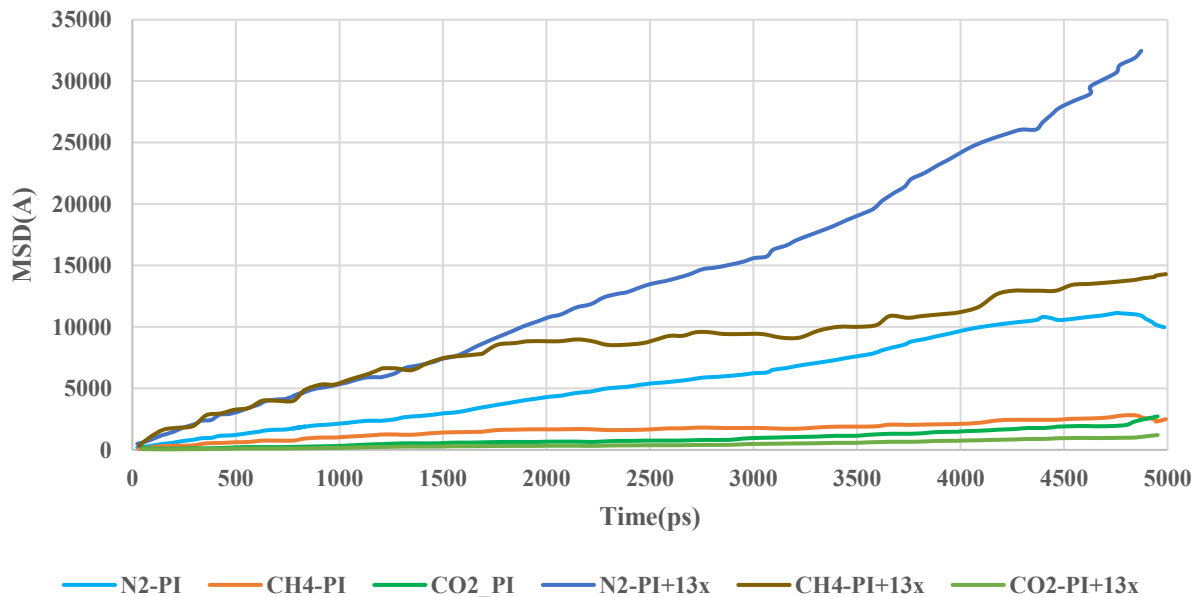


شکل ۳ چگالی‌های متوسط غشاهای پلی‌ایمید و پلی‌ایمید به همراه زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین در مدت زمان شبیه‌سازی ۵۰۰۰ NPT پیکوثانیه در فشار ۲ bar و دمای ۲۵ °C

#### ۴-۳- ضریب نفوذ

آگاهی از نفوذ گاز در مواد نانومتخلخل برای ارزیابی توانایی آنها در طیف کاملی از فرآیندهای جداسازی و ارائه بینشی در مورد جزئیات مولکولی مکانیسم انتقال حیاتی است. اگرچه، برخلاف فراوانی داده‌های مربوط به تعادل جذب، داده‌های اندازه‌گیری محدودی در مورد خواص انتقال گاز در غشاهای شبکه آمیخته در دسترس است. تنها اطلاعات موجود در حال حاضر در مورد نفوذ مولکولی گاز از شبیه‌سازی‌های محاسباتی حاصل می‌شود. بر این اساس، شبیه‌سازی MD در این مطالعه برای به دست آوردن ضریب نفوذ CO<sub>2</sub> در PI-ASZX از معادله (۳) انجام شده است. این محاسبه شامل یک رابطه انیشتین است که جابجایی میانگین مربعات (MSD) مرکز جرم مولکول‌های جذب‌شده را اندازه‌گیری می‌کند. دو جنبه مختلف مؤثر ماهیت مولکول‌های گاز و ویژگی‌های ساختاری غشا است. شکل و اندازه و برهم‌کنش‌های مرتبط با آنها مربوط به جنبه نخست و خصوصیات نظیر سختی زنجیر پلیمری، نحوه پراکندگی نانوذره، حجم آزاد در سیستم غشایی مربوط به جنبه دوم این موضوع هستند [۶۱].

طبق معادله انیشتین، مولکول‌های نفوذی مانند  $CO_2$ ،  $CH_4$  و  $N_2$  به‌طور دلخواه از غشایی عبور می‌کنند که در آن مکانیسم نفوذ یک پیکوثنایه رخ می‌دهد [۴۸]. برای محاسبه ضرایب نفوذ برای هر سه گاز در غشای خالص و در غشاهای شبکه آمیخته، سه مولکول گازی که هندسه و انرژی آنها توسط ماژول Forcite برای رسیدن به حالت تعادل بهینه و کمینه شده است، باید در پیکربندی نهایی غشا قرار داده شوند. پیکربندی‌های نهایی حداقل انرژی را داشتند. MSD اندازه‌گیری شد شیب نمودار MSD برحسب زمان (شکل ۴) ضریب نفوذ گاز را نشان می‌دهد [۶۲]. این مقادیر برای هر دو حالت گاز خالص و مخلوط دو جزئی گازها در جدول ۱ آمده است. شایان ذکر است  $R^2 > 0.98$  در زمان ۲۰۰۰ پیکو ثانیه صحت داده‌ها را به اثبات می‌رساند. طبق نتایج گزارش شده تأثیر مثبت پرکننده و رابطه افزایشی آنچه برای گاز خالص و گازهای مخلوط مشهود است.



شکل ۴ داده‌های MSD / مولکول‌های گاز دی‌اکسید کربن، نیتروژن و متان برحسب زمان برای غشاهای خالص پلی‌ایمید و پلی‌ایمید به همراه زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین

جدول ۱ ضریب نفوذ (D) محاسبه‌شده و تجربی برای مولکول‌های گاز دی‌اکسید کربن، نیتروژن و متان در غشای پلی‌ایمید به همراه زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین در فشار ۲ بار و دمای ۲۹۸ درجه کلوین

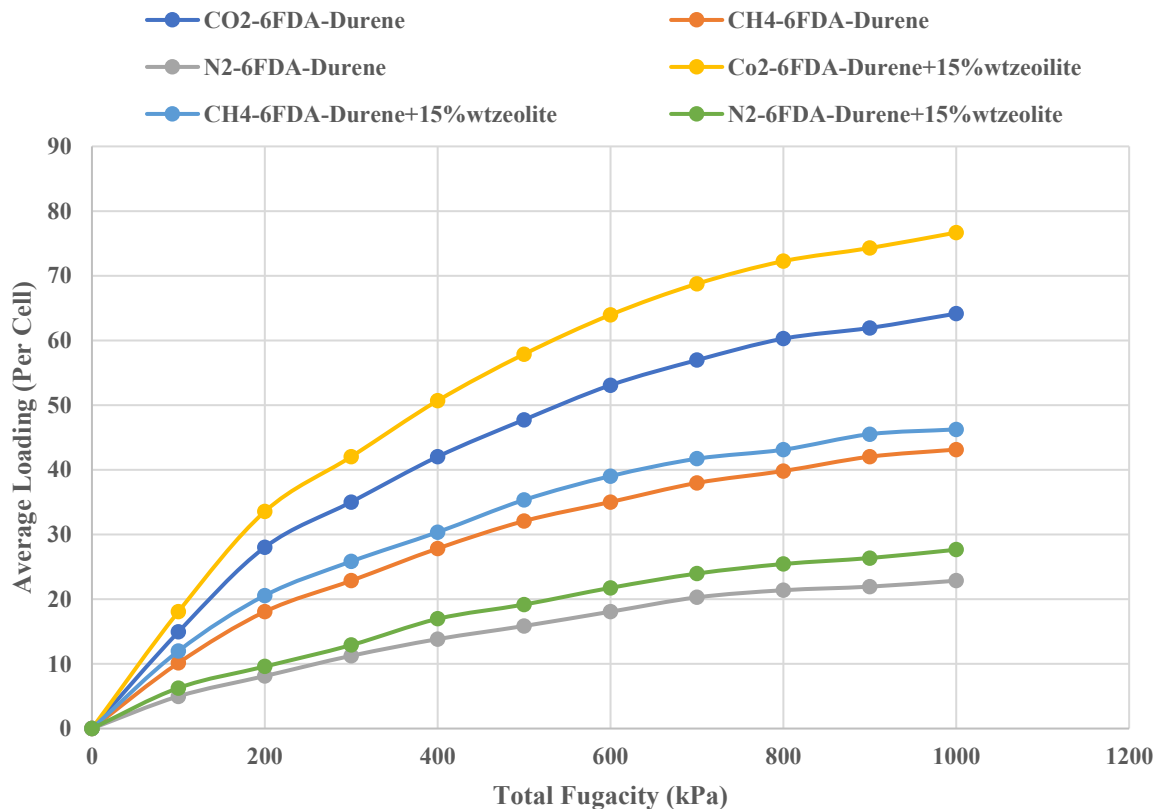
| درصد پرکننده |        |        |        | تجربی*         | گاز                                     |
|--------------|--------|--------|--------|----------------|---|
| ۱۵           | ۱۰     | ۵      | ۰      |                |   |
| ۳۴/۰۳        | ۳۲/۷۸  | ۳۱/۲۶  | ۲۹/۶۱  | تجربی*         | $CO_2$                                  |
| ۳۴/۴۱        | ۳۳/۱۸  | ۳۳/۰۴  | ۲۹/۱۵  | شبیه‌سازی      |   |
| ۰/۰۱۱۲       | ۰/۰۱۲۲ | ۰/۰۵۶۹ | ۰/۰۱۵۵ | خطای مطلق نسبی |   |
| ۲۰/۳۲        | ۱۹/۲۹  | ۱۸/۲۴  | ۱۷/۱۵  | تجربی*         | $N_2$                                   |
| ۱۹/۳۴        | ۱۸/۹۳  | ۱۷/۷۵  | ۱۶/۴۸  | شبیه‌سازی      |   |
| ۰/۰۴۸۲       | ۰/۰۱۸۷ | ۰/۰۲۶۹ | ۰/۰۳۹۱ | خطای مطلق نسبی |   |
| ۱۹/۸۱        | ۱۹/۲۷  | ۱۸/۵۴  | ۱۷/۲۲  | شبیه‌سازی      | $CH_4$                                  |
| ۲۲/۹۴        | ۲۲/۷۸  | ۲۰/۱۵  | ۲۵/۸۲  | شبیه‌سازی      |   |
| ۲۰/۳۷        | ۱۹/۳۴  | ۱۸/۵۱  | ۲۲/۸۶  | شبیه‌سازی      | $CO_2$ در مخلوط $CO_2(50\%)/CH_4(50\%)$ |
|              |        |        |        |                | $CO_2$ در مخلوط $CO_2(50\%)/N_2(50\%)$  |

واحد:  $(10^{-6}cm^2/s)$

[۱]\*

#### ۴-۴- ضریب حلالیت

ضرایب حلالیت متأثر از برهم‌کنش بین مولکول‌های گاز و زنجیرهای پلی‌ایمید و مقدار حجم آزاد اضافی در شبکه این پلیمر و تراکم‌پذیری<sup>۱</sup> مولکول‌های گاز نفوذی است [۶۳]. مقادیر دقیق ضرایب حلالیت برای این مولکول‌های گاز در جداول ۲ بر اساس نتایج حاصل از نمودار هم‌دمای جذب (شکل ۵) در بارگذاری مولکول‌های گاز CO<sub>2</sub>، N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در غشای خالص و در غشاهای شبکه آمیخته ارائه شده‌اند.



شکل ۵ نمودار هم‌دمای جذب برای غشای خالص پلی‌ایمید و غشای پلی‌ایمید به همراه زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین برای مولکول‌های گاز دی‌اکسید کربن، نیتروژن و متان

افزایش در هر سه پارامتر حلالیت، تراوایی و ضریب نفوذ مشاهده می‌گردد. این تغییرات در مورد گاز خالص CO<sub>2</sub> بارزتر است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غشای خالص 6FDA-Durene ضریب نفوذ CO<sub>2</sub> برابر با  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  (۲۹/۱۵)، حلالیت  $10^{-2}$  (۱۶/۱۴  $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3.\text{cmHg}$ ) و تراوایی ۴۷۰/۴۸ بارر را نشان داده است. اما در غشای شبکه آمیخته غشای 6FDA-Durene/ASZX15 wt% ضریب نفوذ CO<sub>2</sub> برابر با  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  (۳۴/۴۱)، حلالیت  $10^{-2}$  (۲۷/۷۷  $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3.\text{cmHg}$ ) و تراوایی ۹۵۵/۵۷ بارر بیانگر تغییرات مثبت ۹۸ درصدی در تراوایی است. اگرچه الگوهای مشابهی برای گازهای N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> مشاهده می‌شود، اما میزان تغییرات آنها متفاوت است. چنانکه برای N<sub>2</sub> افزایش حدود ۱۰٪ و برای CH<sub>4</sub> افزایش حدود ۵۰٪ در تراوایی مشاهده می‌گردد. این تغییرات در زمانی که گاز CO<sub>2</sub> همراه گاز دیگری است نسبت به گاز خالص کاهش نسبی دارد که به دلیل رقابت بین مولکول‌های گاز است.

<sup>1</sup>Condensability

جدول ۲ حلالیت محاسبه شده و تجربی برای مولکول های گاز دی اکسید کربن، نیتروژن و متان در غشای پلی ایمید به همراه ژئولیت 13X عامل دار شده با آمین در فشار ۲ bar بار و دمای ۲۹۸ درجه کلوین

| درصد پرکننده |       |       |       |                | گاز  |
|--------------|-------|-------|-------|----------------|--|
| ۱۵           | ۱۰    | ۵     | ۰     |                |  |
| ۲۶/۰۷        | ۲۳/۵۷ | ۲۰/۳۸ | ۱۵/۳۷ | تجربی*         | CO <sub>2</sub>  |
| ۲۷/۷۷        | ۲۷/۰۸ | ۱۸/۲۴ | ۱۶/۱۴ | شبیه سازی      |  |
| ۰/۰۶۵        | ۰/۱۴۹ | ۰/۱۰۵ | ۰/۰۵۰ | خطای مطلق نسبی |  |
| ۱/۷۲         | ۱/۸۰  | ۱/۸۲  | ۱/۸۹  | تجربی*         | N <sub>2</sub>   |
| ۱/۷۴         | ۱/۶۳  | ۱/۷۸  | ۱/۹۱  | شبیه سازی      |  |
| ۰/۰۱۱        | ۰/۰۹۴ | ۰/۰۲۲ | ۰/۰۱۰ | خطای مطلق نسبی |  |
| ۲/۷۶         | ۲/۴۴  | ۲/۲۳  | ۲/۱۱  | شبیه سازی      | CH <sub>4</sub>  |
| ۲۳/۵۱        | ۱۹/۸۷ | ۱۷/۹۵ | ۱۵/۲۳ | شبیه سازی      | CO <sub>2</sub> در مخلوط CO <sub>2</sub> (50%)/CH <sub>4</sub> (50%) |
| ۲۱/۶۷        | ۱۸/۰۵ | ۱۵/۴۹ | ۱۳/۲۸ | شبیه سازی      | CO <sub>2</sub> در مخلوط CO <sub>2</sub> (50%)/N <sub>2</sub> (50%)  |

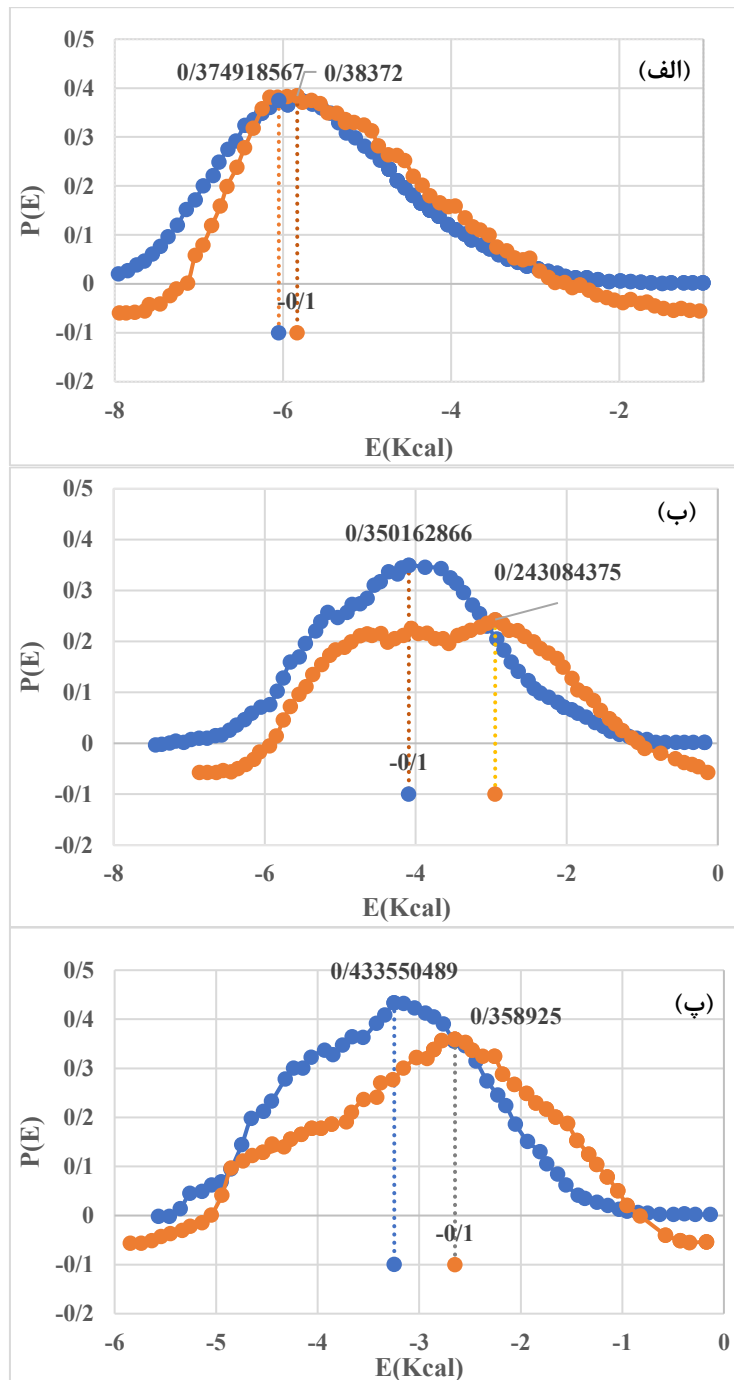
واحد:  $10^{-2} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{cmHg}$ .

[۱]\*

#### ۴-۵- انرژی جذب

برهم کنش بین مولکول گاز و غشا رابطه معکوس با انرژی برهم کنشی دارد، به این معنا که هر چه این برهم کنش قوی تر باشد نیاز به انرژی کمتری می باشد که بیانگر آسانی انتقال گاز خواهد بود. چنان که از شکل ۶ برمی آید انرژی برهم کنشی بین گاز CO<sub>2</sub> کمتر از N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> است. در نتیجه پایین بودن میزان حلالیت N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> در نتایج منطقی خواهد بود. گازهای N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> به عنوان گازهای غیرقطبی نمی توانند با نواحی قطبی شبکه غشا برهم کنش برقرار نمایند [۶۴]. این هم زمان با برهم کنش گاز CO<sub>2</sub> با این نواحی و تماس مناسب بین این گاز و غشا و انتقال آسان تر آن است.

پایداری CO<sub>2</sub> در غشای پلی ایمیدی و همچنین بالاتر بودن تراز حلالیت و نفوذ آن حاکی از برهم کنش ویژه این گاز با غشا می باشد. از یک طرف امکان پیوند هیدروژنی بین گروه های کربونیل (C=O) در ساختار 6FDA-Durene با مولکول های CO<sub>2</sub> [۷۷]، و از طرف دیگر برهم کنش دوقطبی-دوقطبی به دلیل قطبش پذیری CO<sub>2</sub> با گروه های C=O در زنجیرهای پلی ایمید [۶۵]، سبب تمایل بیشتر CO<sub>2</sub> به شبکه پلی ایمیدی شده است [۶۶]. در نتیجه، چنان که در شکل ۶ دیده می شود، پایین بودن انرژی جذب بین مولکول های قطبی گاز CO<sub>2</sub> در مقایسه با مولکول های غیرقطبی CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub> هم در غشای خالص و هم در غشای شبکه آمیخته دیده می شود.



شکل ۶ توزیع انرژی جذب در فشار ۲ بار و دمای ۲۹۸ درجه کلوین برای غشای خالص پلی‌ایمید و غشای پلی‌ایمید به همراه زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین برای گازهای (الف) دی‌اکسید کربن، (ب) متان و (پ) نیتروژن.

#### ۴-۶- تراوایی و گزینش‌پذیری

به‌منظور ارزیابی کارایی غشای PI برای جداسازی گاز  $CO_2$  نسبت به  $CH_4$  و  $N_2$ ، تراوایی و گزینش‌پذیری مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. تراوایی خود تابعی از میزان حلالیت گاز است و تفاوت حلالیت بین گازهای مختلف در غشا به‌عنوان یک عنصر اساسی در ارزیابی جداسازی تحت تأثیر تمایل متفاوت گاز  $CO_2$  با گازهای  $N_2$  و  $CH_4$  به شبکه غشایی است که سبب نفوذ آسان‌تر گاز  $CO_2$  نسبت به مولکول دو گاز دیگر شده است [۷]. در سیستم‌های دوتایی گاز  $CO_2$  با هر یک از این دو گاز نیز این موضوع مشهود است. تراوایی ترجیحی پایین‌تر  $N_2$  و  $CH_4$  نسبت به  $CO_2$  نیز ناشی از همین اختلاف در حلالیت‌هایشان است [۶۷]. غشای PI به دلیل برهم‌کنش مناسب بخش‌های قطبی‌اش با مولکول  $CO_2$  و تراوایی ترجیحی این گاز نسبت به گازهای غیرقطبی

$\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  در این غشا از کارایی مناسب برای جداسازی این گاز برخوردار است.

به منظور افزایش گزینش پذیری و افزایش میزان نفوذ و جداسازی گاز  $\text{CO}_2$  در غشا، از عوامل بهبود دهنده برهم کنش بین گاز  $\text{CO}_2$  و غشا استفاده می‌گردد تا ضمن حفظ برتری قابلیت نفوذ گاز  $\text{CO}_2$  نسبت به گازهای  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  میزان نفوذ گاز  $\text{CO}_2$  به طور کلی افزایش یابد. غشای  $\text{PI}+\text{ASZX}$  به دلیل برهم کنش‌های بهبود یافته بین پلیمر  $\text{PI}$  و پرکننده  $\text{ASZX}$  مشابه زئولیت‌ها یا چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF)، به عنوان گزینه‌ای مؤثر برای جداسازی گازها، به ویژه  $\text{CO}_2$ ، شناخته می‌شود. این غشا به دلیل ویژگی‌های خاص  $\text{ASZX}$ ، از جمله ساختار متخلخل و گروه‌های عاملی فعال، عملکرد بهتری نسبت به غشای خالص  $\text{PI}$  دارد.  $\text{ASZX}$  دارای ساختار متخلخل با اندازه منافذ کنترل شده است که به طور خاص برای جذب و انتقال  $\text{CO}_2$  طراحی شده است. مولکول  $\text{CO}_2$  نسبت به مولکول  $\text{N}_2$  قطبی تر است. این قطبیت سبب برهم کنش مناسب‌تر بین آن با گروه‌های هیدروکسیل و آمین در بخش  $\text{ASZX}$  غشا می‌گردد. برهم کنش فیزیکی و شیمیایی بین این مولکول با تراوایی مولکول  $\text{CO}_2$  به دلیل افزایش حلالیت و اندازه مولکولش نسبت به  $\text{CH}_4$  کوچک تر است. این دو ویژگی سبب برتری این مولکول در رقابت با دو مولکول گاز دیگر می‌شود. [۶۸].

حلالیت  $\text{CO}_2$  نسبت به مولکول‌های دیگر گاز در غشا بیشتر است زیرا برهم کنش فیزیکی و شیمیایی قوی‌تری نظیر پیوند هیدروژنی با  $\text{ASZX}$  از طریق گروه‌های عاملی سطحی موجود در آن نظیر آمین و هیدروکسیل دارد. افزایش حلالیت عامل اساسی سبب افزایش تراوایی گاز  $\text{CO}_2$  در این غشا نسبت به سایر گازها می‌گردد. [۷۰، ۶۹]. محدودیت ایجاد شده برای گاز  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  با قطبیت کمتر نسبت به  $\text{CO}_2$  را می‌توان به حضور  $\text{ASZX}$  در ماتریس  $\text{PI}$  نسبت داد زیرا این ترکیب با تغییر محیط محلی زنجیرهای پلیمری سبب افزایش حلالیت و نفوذ  $\text{CO}_2$  شده است، این اتفاق در زمینه تراوایی و گزینش پذیری  $\text{CO}_2$  توسط نانوذرات پرکننده زئولیت  $13\text{X}$  انجام می‌گیرد [۷۱].

$\text{ASZX}$  قادر است گزینش پذیری غشا برای جداسازی  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  و  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  را با برطرف کردن نقص‌های بین‌فازی از طریق افزایش چسبندگی بین پلیمر و پرکننده، افزایش دهد [۷۲]. کانال‌های نفوذ انتخابی برای گاز  $\text{CO}_2$  از راه جلوگیری از تجمع زنجیرهای پلیمری و در نتیجه پایدارسازی ساختار پلیمری ایجاد می‌گردد که حضور  $\text{ASZX}$  نقش مؤثر مثبتی در آن دارد. زیرا قطبیت غشا با حضور  $\text{ASZX}$  افزایش می‌یابد در نتیجه نفوذ گازهای غیرقطبی مانند  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  با محدودیت نفوذ موجه می‌شوند و حلالیت و تراوایی  $\text{CO}_2$  در غشای شبکه آمیخته بیشتر از غشای خالص می‌گردد.

افزایش تراوایی با افزایش میزان پرکننده در نتایج جدول ۳ دیده می‌شود که می‌توان به ایجاد مسیرهای انتقال جدید توسط پرکننده زئولیت  $13\text{X}$  نسبت داد. میزان این تغییرات در مورد گاز  $\text{CO}_2$  تا  $\text{CH}_4$ ، ۹۸٪ تا  $50/5\%$  و  $\text{N}_2$  تا  $10/7\%$  است. این درحالی است که به دلیل ایجاد شرایط رقابتی میزان گزینش پذیری برای جفت مولکول‌های  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  و  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  به ترتیب  $78/8\%$  و  $31/6\%$  نسبت به زمانی که پرکننده حضور ندارد افزایش داشته است (جدول ۴).

جدول ۳ تراوایی محاسبه‌شده و تجربی برای مولکول‌های گاز دی‌اکسید کربن، نیتروژن و متان در غشای پلی‌ایمید به همراه زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین در فشار ۲ بار و دمای ۲۵ درج سلسیوس

| درصد پرکننده |        | گاز    |        |                |   |
|--------------|--------|--------|--------|----------------|---|
| ۱۵           | ۱۰     | ۵      | ۰      |                |   |
| ۸۸۷/۳۱       | ۷۷۲/۶۵ | ۶۳۷/۳۰ | ۴۵۵/۲۱ | تجربی*         | CO <sub>2</sub>                             |
| ۹۵۵/۵۷       | ۸۹۸/۵۱ | ۶۰۲/۶۵ | ۴۷۰/۴۸ | شبیه‌سازی      |   |
| ۰/۰۷۷۱       | ۰/۱۶۲۹ | ۰/۰۵۴۰ | ۰/۰۳۳۷ | خطای مطلق نسبی |   |
| ۳۵/۰۱        | ۳۴/۸۲  | ۳۳/۲۵  | ۳۲/۴۵  | تجربی*         | N <sub>2</sub>                              |
| ۳۳/۶۵        | ۳۰/۸۶  | ۳۱/۶۰  | ۳۱/۴۸  | شبیه‌سازی      |   |
| ۰/۰۳۷۲       | ۰/۱۱۱۳ | ۰/۰۴۸۲ | ۰/۰۲۸۹ | خطای مطلق نسبی |   |
| ۵۴/۶۸        | ۴۷/۰۲  | ۴۱/۳۴  | ۳۶/۳۳  | شبیه‌سازی      | CH <sub>4</sub>                             |
| ۵۳۹/۳۲       | ۴۵۲/۶۴ | ۳۶۱/۶۹ | ۳۹۳/۲۴ | شبیه‌سازی      | CO <sub>2</sub> (50%)/CH <sub>4</sub> (50%) |
| ۴۴۱/۴۲       | ۳۴۹/۰۹ | ۲۸۶/۷۲ | ۳۰۳/۵۸ | شبیه‌سازی      | CO <sub>2</sub> (50%)/N <sub>2</sub> (50%)  |

واحد: بارر (10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup>(STP) cm/cm<sup>2</sup> s cmHg)

[۱]\*

جدول ۴ گزینش‌پذیری محاسبه‌شده و تجربی برای مولکول‌های گاز دی‌اکسید کربن نسبت به نیتروژن و متان در غشای پلی‌ایمید به همراه زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین در فشار ۲ بار و دمای ۲۹۸ درجه کلوین

| درصد پرکننده |       | گاز   |       |           |                                  |
|--------------|-------|-------|-------|-----------|----------------------------------|
| ۱۵           | ۱۰    | ۵     | ۰     |           |                                  |
| ۲۵/۳۴        | ۲۲/۱۹ | ۱۹/۱۷ | ۱۴/۰۳ | تجربی*    | CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>  |
| ۲۶/۷۳        | ۲۴/۳۸ | ۱۹/۰۷ | ۱۴/۹۵ | شبیه‌سازی |                                  |
| --           | --    | --    | --    | تجربی**   | CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> |
| ۱۷/۰۴        | ۱۷/۰۰ | ۱۴/۵۸ | ۱۲/۹۵ | شبیه‌سازی |                                  |

[۱]\*

\*\*گزارش نشده است.

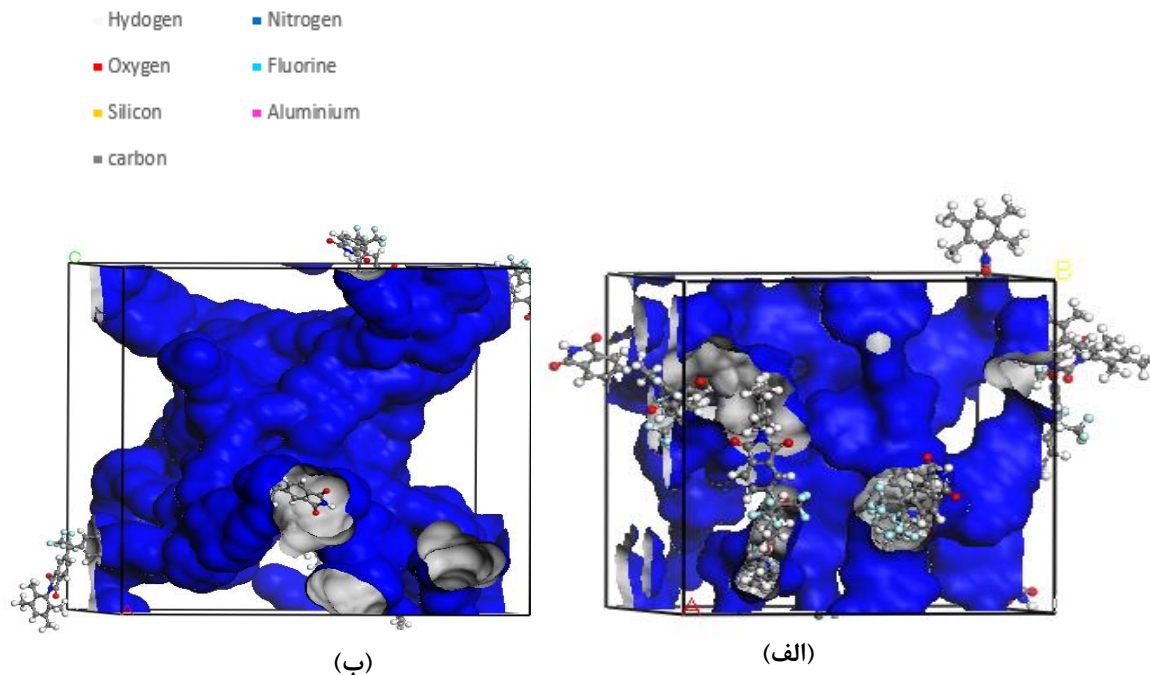
#### ۷-۴- حجم آزاد جزئی

مکانیسم‌های نفوذ را می‌توان به حجم آزاد جزئی (FFV) مرتبط دانست. پلیمری با FFV بالا باعث جداسازی قابل توجه بین زنجیرها می‌شود. حجم آزاد جزئی متأثر از سختی زنجیر پلیمری است. با افزایش این سختی، نفوذپذیری به دلیل افزایش حجم آزاد جزئی ارتقا می‌یابد. حجم آزاد جزئی متأثر از سختی زنجیر پلیمری است. با افزایش این سختی، نفوذپذیری به دلیل افزایش حجم آزاد جزئی ارتقا می‌یابد [۷۳]. FFV از مهم‌ترین متغیرهای ساختاری مؤثر بر خواص انتقال گاز در پلیمرها است [۷۵، ۷۴]، و مستقیماً با ضرایب نفوذ مرتبط است. پلیمرها با ریزتخلخل ذاتی (PIM ها) [۷۷، ۷۶، ۱۹]، غشاها با پرکننده‌هایی مانند زئولیت [۷۸] و زئولیت عامل‌دار [۷۹] در ساختار غشاهای شبکه آمیخته [۸۰، ۸۱] به علت دارا بودن حجم آزاد جزئی بالا، خواص تراوایی بهبودیافته‌ای دارند. بهبود عملکرد زئولیت توسط آمینوسیلانیزه کردن آن، تخلخل ساختار شبکه آن را تغییر داده و نفوذ موثرتر گاز را سبب می‌شود؛ به این معنا که مسیرهای انتقال<sup>۱</sup> تازه‌ای برای مولکول‌های گاز فراهم می‌شود و در نتیجه تراوایی مولکول‌های گاز بیشتر می‌شود. این کاهش مقاومت غشا در برابر جریان گاز عامل انتقال مؤثر آنها می‌گردد. بهینه شدن برهم‌کنش‌های بین غشا و مولکول‌های گاز به سبب حضور پرکننده بر بهبود مسیرهای حرکت مولکول‌های گاز مؤثر است.

از بین رفتن به هم پیوستگی زنجیر پلیمری زمانی که از پرکننده زئولیتی آمینوسیلانیزه شده (ASZX) برای ساخت در غشای شبکه آمیخته استفاده شود سبب افزایش حجم آزاد جزئی ناشی از حضور پرکننده در غشای 6FDA Durene-ASZX نسبت به

<sup>1</sup>Transport pathway

غشای خالص FDA-Durene<sup>۶</sup> هستیم که در نتیجه آن نفوذپذیری CO<sub>2</sub> افزایش می‌یابد. این مقدار برای غشای خالص 6FDA-Durene برابر با ۰/۲۶ و برای غشای شبکه آمیخته Durene-ASZX-6FDA برابر با ۰/۴۲ است که ۳۸٪ افزایش نشان می‌دهد. نمایش میدانی FFV برای غشای خالص و در غشای شبکه آمیخته در زمان اجرای ۵۰۰۰ ps در شکل ۷ ارائه شده است. غشای شبکه آمیخته به‌عنوان یک عامل مهم در ویژگی‌های انتقال گاز عمل می‌کند. شعاع مولکولی N<sub>2</sub>، CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> به ترتیب ۱/۶۵، ۱/۸ و ۱/۹ است و منافذ کوچکتر از این شعاع برای مولکول‌های گاز مربوطه غیرقابل دسترس هستند و منافذ غیرقابل دسترس نامیده می‌شوند. هنگامی که شعاع منافذ بزرگتر از شعاع مولکولی باشد، مولکول‌های مربوطه می‌توانند وارد منافذ شوند که منافذ قابل دسترس نامیده می‌شوند.



شکل ۷ حجم آزاد جزئی برای غشاهای (الف) خالص و (ب) شبکه آمیخته

## ۵- نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه اکثر مطالعات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی (MD) قبلی تمایل به تمرکز بر شرایط گاز خالص دارند که به‌طور دقیق الزامات سیستم جداسازی مورد استفاده امروزی را نشان نمی‌دهند، در اینجا غشاهای شبکه آمیخته مبتنی بر پلیمر پلی‌ایمید و پرکننده زئولیت 13X حاوی آمینوسیلان (PI/ASZX) برای شبیه‌سازی‌های MD با هر دو محیط گاز خالص و مخلوط مد نظر قرار گرفت. با تطبیق یک چارچوب محاسباتی اثبات شده برای ایجاد ساختارهای غشایی PI با ویژگی‌های بهبودیافته و غلبه بر جانمایی خواص، این مطالعه به بررسی تأثیر گنجاندن پرکننده عامل‌دار شده در پلیمر PI و تأثیر آن بر ویژگی‌های فیزیکی و انتقال گاز در غشاهای شبکه آمیخته می‌پردازد. تمام ساختارهای شبیه‌سازی شده تحت آنالیز چگالی، توزیع انرژی، و حجم آزاد جزئی در حالت تعادل قرار گرفتند. نتایج شبیه‌سازی برای حلالیت، نفوذ و تراوایی با افزایش درصد وزنی و غلظت گاز به دلیل وجود زئولیت عامل‌دار شده با آمین در غشای PI افزایش یافت که در آن مقدار بهینه پرکننده 15 درصد وزنی است. مشخص شد که در غشای شبکه آمیخته طراحی شده بهینه، نفوذپذیری CO<sub>2</sub> و گزینش‌پذیری CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> را به ترتیب در مقایسه با غشاهای مبتنی بر PI خالص افزایش می‌دهد. افزایش مقادیر حلالیت و نفوذ به افزایش میل ترکیبی توسط گروه عاملی آمین و انرژی‌های فعال برجسته در غشا نسبت داده شد. ترکیب غشایی PI+ASZX به دلیل ویژگی‌های خاص ASZX، مانند ساختار

متخلخل و برهم‌کنش‌های شیمیایی/فیزیکی قوی‌تر با  $\text{CO}_2$ ، گزینش‌پذیری و تراوایی بالاتری نسبت به PI خالص ارائه می‌دهد. این ویژگی‌ها غشای PI+ASZX را برای کاربردهای جداسازی گاز، به‌ویژه در جداسازی  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  و  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  بسیار مؤثر می‌کند. زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین (ASZX) با افزایش قطبیت محیط، افزایش چسبندگی بین فازی و ایجاد مسیرهای انتقالی انتخابی ایجادشده توسط پرکننده زئولیت 13X، جداسازی انتخابی  $\text{CO}_2$  توسط غشای شبکه آمیخته پلی‌ایمید 6FDA-Durene پرشده با زئولیت 13X عامل‌دار شده با آمین (ASZX) را نسبت به غشای افزایش داده است. محاسبات شبیه‌سازی همچنین دقت کافی برای نفوذپذیری  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  را با خطای درصد میانگین ۳٪ در مقایسه با نتایج تجربی نشان داد. به‌منظور طراحی یک مدل تجربی برای سیستم غشایی با کارکرد جداسازی مناسب و متعاقباً، برآورد خصوصیات انتقال گاز می‌توان از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بهره‌برداری نمود.

## ۶- مراجع

- [1] Mashhadikhan S, Amooghin AE, Moghadassi A, Sanaeepur H. Functionalized filler/synthesized 6FDA-Durene high performance mixed matrix membrane for  $\text{CO}_2$  separation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2021;93:482-94.
- [2] Brunetti A, Scura F, Barbieri G, Drioli E. Membrane technologies for  $\text{CO}_2$  separation. *Journal of Membrane Science*. 2010;359:115-25.
- [3] Brunetti A, Drioli E, Lee YM, Barbieri G. Engineering evaluation of  $\text{CO}_2$  separation by membrane gas separation systems. *Journal of Membrane Science*. 2014;454:305-15.
- [4] Baker RW, Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: an overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008;47:2109-21.
- [5] Abedini R, Nezhadmoghadam A. Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms. *Petroleum & Coal*. 2010;52:69-80.
- [6] Pandey P, Chauhan R. Membranes for gas separation. *Progress in polymer science*. 2001;26:853-93.
- [7] 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.
- [8] Sanaeepur H, Ebadi Amooghin A, Khademian E, Kargari A, Omidkhah M. Gas permeation modeling of mixed matrix membranes: Adsorption isotherms and permeability models. *Polymer Composites*. 2018;39:4560-8.
- [9] Rezakazemi M, Amooghin AE, Montazer-Rahmati MM, Ismail AF, Matsuura T. State-of-the-art membrane based  $\text{CO}_2$  separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. *Progress in polymer science*. 2014;39:817-61.
- [10] Cheng Y, Wang Z, Zhao D. Mixed matrix membranes for natural gas upgrading: current status and opportunities. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018;57:4139-69.
- [11] Cheng Y, Ying Y, Japip S, Jiang SD, Chung TS, Zhang S, et al. Advanced porous materials in mixed matrix membranes. *Advanced Materials*. 2018;30:1802401.
- [12] 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.
- [13] Nafisi V, Hägg M-B. Gas separation properties of ZIF-8/6FDA-durene diamine mixed matrix membrane. *Separation and Purification Technology*. 2014;128:31-8.
- [14] Jusoh N, Yeong YF, Lau KK, Shariff AM. Enhanced gas separation performance using mixed matrix membranes containing zeolite T and 6FDA-durene polyimide. *Journal of Membrane Science*. 2017;525:175-86.
- [15] Susilo J, Youchang X, Tai-Shung C. Particle-Size Effects on Gas Transport Properties of 6FDA-Durene/ZIF-71 Mixed Matrix Membranes. 2016.
- [16] Velioglu S, Ahunbay MG, Tantekin-Ersolmaz SB. Investigation of  $\text{CO}_2$ -induced plasticization in fluorinated polyimide membranes via molecular simulation. *Journal of Membrane Science*. 2012;417:217-27.

- [17] Sharifzadeh MMM, Shariati FP, 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;26:104686.
- [18] Liu S, Wang R, Liu Y, Chng M, Chung T. The physical and gas permeation properties of 6FDA-durene/2, 6-diaminotoluene copolyimides. *Polymer*. 2001;42:8847-55.
- [19] Chung T-S, Kafchinski ER, Vora R. Development of a defect-free 6FDA-durene asymmetric hollow fiber and its composite hollow fibers. *Journal of Membrane Science*. 1994;88:21-36.
- [20] Lai S, Shi Y, Wu W, Wei B, Liu C, Zhou L, et al. Highly soluble fluorinated polyimides with promising gas transport performance and optical transparency. *Polymer Chemistry*. 2023;14:359-73.
- [21] Wu W-L, Lai S-Q, Niu H-C, Liu C-J, Zhou L, Huang X-H. Gas transport performance of highly heat-resistant and organo-soluble fluorinated polyimides with bulky pendant group. *Journal of Polymer Research*. 2022;29:438.
- [22] Shao L, Chung T-S, Pramoda K. The evolution of physicochemical and transport properties of 6FDA-durene toward carbon membranes; from polymer, intermediate to carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005;84:59-68.
- [23] Han Y, Wu D, Ho WW. Nanotube-reinforced facilitated transport membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation with vacuum operation. *Journal of Membrane Science*. 2018;567:261-71.
- [24] Jusoh N, Yeong YF, Cheong WL, Lau KK, Shariff AM. Facile fabrication of mixed matrix membranes containing 6FDA-durene polyimide and ZIF-8 nanofillers for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016;44:164-73.
- [25] Altintas C, Keskin S. Molecular simulations of MOF membranes and performance predictions of MOF/polymer mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 2018;7:2739-50.
- [26] Wu D, Zhang B, Yuan J, Yi C. Structural engineering on 6FDA-Durene based polyimide membranes for highly selective gas separation. *Separation and Purification Technology*. 2023;316:123786.
- [27] Wang Y, Tuel A. Nanoporous zeolite single crystals: ZSM-5 nanoboxes with uniform intracrystalline hollow structures. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008;113:286-95.
- [28] Pourazar MB, Mohammadi T, Nasr MRJ, Javanbakht M, Bakhtiari O. Preparation of 13X zeolite powder and membrane: investigation of synthesis parameters impacts using experimental design. *Materials Research Express*. 2020;7:035004.
- [29] Mashhadikhan S, Moghadassi A, Amooghin AE, Sanaeepur H. Interlocking a synthesized polymer and bifunctional filler containing the same polymer's monomer for conformable hybrid membrane systems. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020;8:3942-55.
- [30] Jiang LY, Chung TS, Kulprathipanja S. Fabrication of mixed matrix hollow fibers with intimate polymer-zeolite interface for gas separation. *AIChE journal*. 2006;52:2898-908.
- [31] Tantekin-Ersolmaz ŞB, Atalay-Oral Ç, Tatlıer M, Erdem-Şenatalar A, Schoeman B, Sterte J. Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*. 2000;175:285-8.
- [32] Amooghin AE, Lashani M, Sharifzadeh MMM, Sanaeepur H. A novel analytical method for prediction of gas permeation properties in ternary mixed matrix membranes: Considering an adsorption zone around the particles. *Separation and Purification Technology*. 2019;225:112-28.
- [33] Sanaeepur H, Nasernejad B, Kargari A. Cellulose acetate/nano-porous zeolite mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> separation. *Greenhouse Gases: Science and Technology*. 2015;5:291-304.
- [34] Sen D, Kalipcilar H, Yilmaz L. Development of zeolite filled polycarbonate mixed matrix gas separation membranes. *Desalination*. 2006;200:222-4.
- [35] Estahbanati EG, Omidkhan M, Amooghin AE. Interfacial Design of Ternary Mixed Matrix Membranes Containing Pebax 1657/Silver-Nanopowder/[BMIM][BF<sub>4</sub>] for Improved CO<sub>2</sub> Separation Performance, *ACS Appl Mater Interfaces*. 9 (11).(2017). 10094-105. DOI.

- [36] Sanaeepur H, Ahmadi R, Amooghin AE, Ghanbari D. A novel ternary mixed matrix membrane containing glycerol-modified poly (ether-block-amide)(Pebax 1657)/copper nanoparticles for CO<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*. 2019;573:234-46.
- [37] Han J, Lee W, Choi JM, Patel R, Min B-R. Characterization of polyethersulfone/polyimide blend membranes prepared by a dry/wet phase inversion: Precipitation kinetics, morphology and gas separation. *Journal of Membrane Science*. 2010;351:141-8.
- [38] Loloie M, Omidkhah M, Moghadassi A, Amooghin AE. Preparation and characterization of Matrimid® 5218 based binary and ternary mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2015;39:225-35.
- [39] Amooghin AE, Omidkhah M, Kargari A. The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite–Matrimid® 5218 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Membrane Science*. 2015;490:364-79.
- [40] Sanaeepur H, Kargari A, Nasernejad B. Aminosilane-functionalization of a nanoporous Y-type zeolite for application in a cellulose acetate based mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> separation. *Rsc Advances*. 2014;4:63966-76.
- [41] Ranjbaran F, Omidkhah MR, Amooghin AE. The novel Elvaloy4170/functionalized multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes: Fabrication, characterization and gas separation study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015;49:220-8.
- [42] 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.
- [43] Jia R, Jin J, Lin S, Wang Y. Application of CO<sub>2</sub>-Favored Organic Units in CO<sub>2</sub> Separation Membranes. *Current Organic Chemistry*. 2016;20:1945-54.
- [44] Chehrazi E. gas permeation model for mixed matrix membranes: the new renovated Maxwell model. *Composite Interfaces*. 2023;30:899-908.
- [45] Kerkhof PJ. 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.
- [46] Vinh-Thang H, Kaliaguine S. Predictive models for mixed-matrix membrane performance: a review. *Chemical reviews*. 2013;113:4980-5028.
- [47] Hashemifard S, Ismail A, Matsuura T. Prediction of gas permeability in mixed matrix membranes using theoretical models. *Journal of Membrane Science*. 2010;347:53-61.
- [48] Yoshimoto Y, Tomita Y, Sato K, Higashi S, Yamato M, Takagi S, et al. Gas adsorption and diffusion behaviors in interfacial systems composed of a polymer of intrinsic microporosity and amorphous silica: a molecular simulation study. *Langmuir*. 2022;38:7567-79.
- [49] Tomasino E, Mukherjee B, Neelalochana VD, Scardi P, Ataollahi N. Computational modeling of hydrated polyamine-based anion exchange membranes via molecular dynamics simulation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2023;128:623-34.
- [50] Mohammad R. Gharibzahedi S, Karimi-Sabet J. Gas separation in nanoporous graphene from molecular dynamics simulation. *Chemical Product and Process Modeling*. 2016;11:29-33.
- [51] Fermiglia M, Mio A, Aulic S, Marson D, Laurini E, Pricl S. Multiscale molecular modelling for the design of nanostructured polymer systems: industrial applications. *Molecular Systems Design & Engineering*. 2020;5:1447-76.
- [52] Geise GM, Paul DR, Freeman BD. Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials. *Progress in polymer science*. 2014;39:1-42.
- [53] Amirkhani F, Harami HR, Asghari M. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixed gas separation using poly (ether-b-amide)-ZnO nanocomposite membranes: Experimental and molecular dynamics study. *Polymer Testing*. 2020;86:106464.
- [54] Cozmuta I, Blanco M, Goddard WA. Gas sorption and barrier properties of polymeric membranes from molecular dynamics and Monte Carlo simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007;111:3151-66.
- [55] Lieb W, Stein W. The molecular basis of simple diffusion within biological membranes. *Current topics in membranes and transport*: Elsevier; 1972. p. 1-39.

- [56] Harami HR, Fini FR, Rezakazemi M, Shirazian S. Sorption in mixed matrix membranes: Experimental and molecular dynamic simulation and Grand Canonical Monte Carlo method. *Journal of molecular liquids*. 2019;282:566-76.
- [57] Asif K, Lock SSM, Taqvi SAA, Jusoh N, Yiin CL, Chin BLF, et al. A molecular simulation study of silica/polysulfone mixed matrix membrane for mixed gas separation. *Polymers*. 2021;13:2199.
- [58] Golemme G, Santaniello A. Perfluoropolymer/molecular sieve mixed-matrix membranes. *Membranes*. 2019;9:19.
- [59] Horn NR. A critical review of free volume and occupied volume calculation methods. *Journal of Membrane Science*. 2016;518:289-94.
- [60] Ahn J, Chung W-J, Pinnau I, Guiver MD. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*. 2008;314:123-33.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] Ghosal K, Freeman BD. Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polymers for advanced technologies*. 1994;5:673-97.
- [64] Chung T-S, Lin W-H, Vora RH. The effect of shear rates on gas separation performance of 6FDA-durene polyimide hollow fibers. *Journal of Membrane Science*. 2000;167:55-66.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] Huang Y. Metal-organic frameworks for gas separation: A review. *Journal of Membrane Science*. 2021;617:118596.
- [69] Li G, Si Z, Yang S, Zhuang Y, Pang S, Cui Y, et al. A defects-free ZIF-90/6FDA-Durene membrane based on the hydrogen bonding/covalent bonding interaction for gas separation. *Journal of Membrane Science*. 2022;661:120910.
- [70] Li W, Li Y, Caro J, Huang A. Fabrication of a flexible hydrogen-bonded organic framework based mixed matrix membrane for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*. 2022;643:120021.
- [71] Majid-Nateri B, Abedini R, Amiri A. Mixed matrix membrane of poly (4-methyl-1-pentyne) and ZIF-8 for enhanced CO.
- [72] Olonisakin K, Fan M, Xin-Xiang Z, Ran L, Lin W, Zhang W, et al. Key improvements in interfacial adhesion and dispersion of fibers/fillers in polymer matrix composites; focus on pla matrix composites. *Composite Interfaces*. 2022;29:1071-120.
- [73] Maier G. Gas separation by polymer membranes: beyond the border. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013;52.
- [74] Sanders DF, Smith ZP, Guo R, Robeson LM, McGrath JE, Paul DR, et al. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*. 2013;54:4729-61.
- [75] Matteucci S, Yampolskii Y, Freeman BD, Pinnau I. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers. *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. 2006:1-47.
- [76] Chen J, Longo M, Fuoco A, Esposito E, Monteleone M, Comesaña Gándara B, et al. Dibenzenomethanopentacene-based polymers of intrinsic microporosity for use in gas-separation membranes. *Angewandte Chemie*. 2023;135:e202215250.

- [77] Lee WH, Seong JG, Hu X, Lee YM. Recent progress in microporous polymers from thermally rearranged polymers and polymers of intrinsic microporosity for membrane gas separation: pushing performance limits and revisiting trade-off lines. *Journal of Polymer Science*. 2020;58:2450-66.
- [78] Jusoh N, Yeong YF, Lau KK, Shariff AM. 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.
- [79] Anjum MW, De Clippel F, Didden J, Khan AL, Couck S, Baron GV, et al. Polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separations using carbon-silica nanocomposite fillers. *Journal of Membrane Science*. 2015;495:121-9.
- [80] Suhaimi NH, Yeong YF, Ch'ng CWM, Jusoh N. Tailoring CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of mixed matrix membranes by using ZIF-8 particles functionalized with different amine groups. *Polymers*. 2019;11:2042.
- [81] Etxeberria-Benavides M, David O, Johnson T, Łozińska MM, Orsi A, Wright PA, et al. High performance mixed matrix membranes (MMMs) composed of ZIF-94 filler and 6FDA-DAM polymer. *Journal of Membrane Science*. 2018;550:198-207.