

Effect of Amine-Functionalized MIL 53 Metal Organic Frameworks on the Performance of Poly(4-methyl-1-pentyne) Membrane in CO₂/CH₄ Mixed Gas Separation

Reza Abedini¹, Mohammadreza Omidkhah^{2*}, and Fatereh Dorosti²

1. Faculty of Chemical Engineering, Babol University of Technology, P.O. Box: 484, Babol, Iran
2. Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received: 7 July 2014, accepted: 10 January 2015

ABSTRACT

The effect of NH₂-MIL 53 metal organic framework (MOF) on gas transport properties of poly(4-methyl-1-pentyne) (PMP) was investigated. Various characterization methods such as FTIR, DSC, SEM and gas adsorption test as well as a series of CO₂/CH₄ gas separation tests (i.e., pure and mixed gas test) were conducted in order to determine the effect of ligand functionalization (-NH₂) on the properties of the prepared mixed matrix membranes and their gas transport characteristics. The results of DSC showed that glass transition temperature (T_g) increased by increasing NH₂-MIL 53 loading. The SEM images also demonstrated that the NH₂-MIL 53 particles were dispersed well in the PMP matrix with no noticeable agglomeration. The gas adsorption test of NH₂-MIL 53 particles revealed there was a selective adsorption behavior with respect to CO₂. It was also found that, incorporation of NH₂-MIL 53 into the PMP resulted in an increase in gas permeability (especially towards CO₂) and a higher CO₂/CH₄ selectivity. Adding 30 wt% NH₂-MIL 53 into the polymer matrix increased CO₂ permeability and CO₂/CH₄ selectivity of the mixed gas from 83.35 to 210.21 barrer and 7.61 to 19.88, respectively. Raising the temperature from 30 to 60°C led to the permeability increment of both CO₂ and CH₄ in the mixed gas test, while the CO₂/CH₄ selectivity decreased. Moreover, the results showed that amino groups required no regeneration and their performance did not decline during 120 h of permeation test. A comparison between the permeation data and those calculated from permeation models revealed that the Bruggeman model could fit the CO₂ permeability data better than the Maxwell and Lewis models.

Keywords:

poly (4-methyl-1-pentyne),
NH₂-MIL 53,
mixed matrix membrane,
CO₂/CH₄ separation,
gas mixture

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: omidkhah@modares.ac.ir

اثر چارچوب‌های فلزی-آلی MIL 53 عامل دار شده با آمین بر عملکرد غشای پلی (۴-متیل-۱-پنتین) در جداسازی مخلوط گازهای CO_2 و CH_4

رضا عابدینی^۱، محمدرضا امیدخواه^{۲*}، فاطمه درستی^۲

۱- بابل، دانشگاه صنعتی بابل، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۸۴

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۵

دریافت: ۹۳/۴/۱۶، پذیرش: ۹۳/۱۰/۲۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۲،
صفحه ۱۳۹۴-۱۳۱۱، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در این پژوهش، اثر چارچوب‌های فلزی-آلی NH_2 -MIL 53 (MOF) بر خواص گازتراوایی غشای پلیمری پلی (۴-متیل-۱-پنتین)، PMP، بررسی شده است. از روش‌های مختلفی نظیر FTIR، DSC، SEM و آزمون جذب گاز به همراه آزمون جداسازی CO_2/CH_4 به حالت گاز خالص و مخلوط گازی برای بررسی آثار گروه عاملی NH_2 بر خواص غشاهای شبکه ترکیبی بهره گرفته شد. نتایج حاصل از DSC نشان‌دهنده افزایش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) غشاها به ازای ازدیاد درصد وزنی ذرات بوده است. همچنین، تصاویر SEM نمایانگر پخش مناسب و تقریباً یکنواخت ذرات در ماتریس پلیمری بوده که عاری از تجمع قابل توجه ذرات است. آزمون جذب گاز از ذرات NH_2 -MIL 53 نشان داد، این ذرات، جذب کاملاً گزینشی نسبت به CO_2 داشته‌اند که ناشی از برهم‌کنش بین CO_2 و ذرات افزودنی بوده است. افزون بر این، وجود ذرات NH_2 -MIL 53 منجر به افزایش تراوایی گازها (به ویژه CO_2) و گزینش پذیری CO_2/CH_4 شد. با افزودن ۳۰٪wt از ذرات NH_2 -MIL 53 به غشای شبکه ترکیبی، تراوایی CO_2 و گزینش پذیری CO_2/CH_4 در مخلوط گازی به ترتیب از ۸۳/۳۵ Barrer به ۲۱۰/۲۱ Barrer و از ۷/۶۱ به ۱۹/۸۸ افزایش یافت. افزایش دما در آزمون تراوایی گازها از ۳۰°C به ۶۰°C باعث افزایش تراوایی هر دو گاز CO_2 و CH_4 در مخلوط گازی شد، در حالی که گزینش پذیری CO_2/CH_4 کاهش یافت. افزون بر این، نتایج حاصل از عملکرد گروه‌های آمینی نشان داد، این گروه‌ها به بازیابی نیاز نداشته و عملکرد آنها در طول ۱۲۰ h آزمون تراوایی افت نکرده است. مقایسه بین داده‌های تراوایی با مدل‌های مرسوم تراوایی نشان داد، مدل برگمن نسبت به مدل‌های ماکسول و لویس از تقریب بهتری در داده‌های تراوایی CO_2 برخوردار بوده است.

واژه‌های کلیدی

پلی (۴-متیل-۱-پنتین)،
 NH_2 -MIL 53
غشای شبکه ترکیبی،
جداسازی CO_2/CH_4 ،
مخلوط گازی

مقدمه

جداسازی گاز با فناوری غشا به دلیل انرژی کمتر مورد نیاز، کارکردن در دمای کمتر و هزینه عملیاتی کمتر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱،۲]. از میان انواع غشاها، غشاها، پلیمری به طور گسترده‌ای در جداسازی انواع گازها استفاده می‌شوند. مقاومت شیمیایی و گرمایی کم و خواص گازتراوایی نه‌چندان مطلوب غشاها، پلیمری، استفاده از این غشاها را به طور معمول دچار مشکل کرده است. بنابراین، تلاش برای ساخت غشاها، پلیمری باید در جهت از بین بردن مشکلات گفته شده پیش رود [۳]. به دلیل اینکه غشاها معدنی و در رأس آنها غشاها، پلیمری از گزینش پذیری خوب و پایداری زیاد از نظر شیمیایی و گرمایی برخوردارند، استفاده از مواد تشکیل دهنده این غشاها نظیر زئولیت‌ها، نانو ساختارهای کربنی، ذرات اکسیدی نامتخلخل نظیر TiO_2 و SiO_2 در داخل شبکه ماتریسی پلیمرها زمینه ساخت غشاها، دیگری با عنوان غشاها، شبکه ترکیبی (mixed matrix membranes, MMMs) را فراهم کرد. در عین حال با داشتن خواص غشاها، پلیمری، به کمک وجود ذرات معدنی در شبکه پلیمری، این غشاها از پایداری بهتری برخوردار بوده و مشکلات گزینش پذیری را نیز تا حد قابل توجهی بهبود بخشیده‌اند [۴]. از این میان، عملکرد ذرات جدیدتری با نام چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) در ساخت غشاها، شبکه ترکیبی از توجه ویژه‌ای برخوردار است. MOFها ترکیبات ویژه‌ای هستند که از یک کاتیون فلزی مرکزی و گروه‌های آلی اتصال‌دهنده تشکیل شده‌اند [۵]. از آنجا که سازگاری بین افزودنی و زنجیرهای پلیمری و نبودن حفره‌های غیرگزینشی در فصل مشترک پلیمر-ذره اهمیت بسزایی دارد، در مطالعات اخیر استفاده از این ذرات به علت داشتن گروه‌های آلی که از سازگاری قابل توجهی با زنجیرهای پلیمری برخوردارند، مورد توجه قرار گرفته است. از طرفی بسیاری از MOFها از جذب گزینشی نسبت به گاز ویژه‌ای برخوردارند که امکان جداسازی گازها را با گزینش پذیری بیشتر به وسیله غشاها پدید می‌آورند. اثر MOFهای متنوعی بر کارایی غشاها، شبکه ترکیبی بررسی شده است [۶-۱۰]. وجود عامل آمینی متصل به گروه‌های آلی MOFها برای جداسازی هر چه بهتر CO_2 از CH_4 نیز به طور تجربی بررسی شده است. Seoane و همکاران اثر ذرات NH_2 -MIL 101 (Al) در کوپلی‌ایمید سولفون‌دار را بر جداسازی گاز بررسی کردند. در این مطالعه، از دو نوع پلیمر 6FDA: DSDA/4MPD:4,40-SDA 1:1 (پلیمر P_1) و 6FDA/4MPD:4,40-SDA 1:1 (پلیمر P_2) برای ماتریس پلیمری استفاده شد. خواص گازتراوایی غشاها با عبور گازهای CO_2 ، CH_4 و H_2 بررسی شد. غشاها، شبکه ترکیبی برپایه P_1 تراوایی بهتری نسبت

به P_2 دارند. مقدار ذرات MOF برابر با ۵ و ۱۰٪ وزنی بوده است. استفاده از ۱۰٪ وزنی از ذرات در غشای P_1 باعث افزایش تراوایی CH_4 ، H_2 و CO_2 به ترتیب تا ۱۱۴، ۷/۱ و ۷۱ Barrer شد و عملکرد غشا به حد رابسون نزدیک شد [۱۱]. خواص گازتراوایی پلی‌ایمید در مجاورت ذرات NH_2 -MIL 53 را Chen و همکاران ارزیابی کردند. ذرات MOF تا ۳۶٪ وزنی به پلیمر اضافه شدند. تراوایی CO_2 به طور معنی‌داری با افزایش درصد وزنی ذرات افزایش یافت، در حالی که تراوایی CH_4 تغییر محسوسی نداشته است. مانند تراوایی، گزینش پذیری ایده‌آل و گزینش پذیری واقعی غشاها برای مخلوط گازی (CO_2 : $\text{CH}_4 = 50:50$) بهبود یافت [۱۲]. در پژوهش دیگری غفاری نیک و همکاران آثار دو نوع MOF آمینی یعنی NH_2 -UiO-66 و NH_2 -MOF-199 را بر خواص گازتراوایی پلیمر پلی‌ایمید مطالعه کردند. هر دو نوع MOF با ۲۵٪ وزنی به ماتریس پلیمری اضافه شد. وجود NH_2 -UiO-66 در غشا موجب کاهش تراوایی گازهای CO_2 و CH_4 شد، در حالی که گزینش پذیری ایده‌آل افزایش یافت. نتایج حاصل بیانگر سختی زنجیرهای پلیمری به واسطه گروه عاملی NH_2 - بوده که کاهش تراوایی را به همراه داشته است. برخلاف NH_2 -UiO-66، ذرات NH_2 -MOF-199 باعث افزایش تراوایی گازها (به ویژه CO_2) به همراه گزینش پذیری CO_2/CH_4 در غشای شبکه ترکیبی شدند [۱۳]. Rodenas و همکاران افزودن ذرات NH_2 -MIL 53 با درصد‌های وزنی ۸، ۱۵ و ۲۵٪ به پلیمر ماتریس و آثار آن را بر خواص گازتراوایی غشای حاصل بررسی کردند. به واسطه افزودن ذرات MOF، تراوایی گازها نسبت به ماتریس خالص بهبود یافت [۱۴].

از میان MOFهای مختلف، MIL53، با فرمول شیمیایی $[(M(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_2)_n]$ ($M = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) از جذب قابل توجهی نسبت به CO_2 در مقایسه با سایر گازها برخوردار است. ساختار مولکولی این ترکیب متشکل از زنجیرهای آلی نامحدودی است که چهاروجهی‌های $M_4(\text{OH})_2$ متصل به گروه‌های دی‌کربوکسیلات را به اشتراک می‌گذارند [۱۵]. بنابراین، عامل دار کردن این ذرات با گروه‌های آمینی می‌تواند به جذب بهتر CO_2 به وسیله این ذرات کمک کرده و در نهایت افزایش تراوایی نسبت به CO_2 را به همراه داشته باشد.

از دیگر عوامل اثرگذار بر عملکرد غشاها، نوع پلیمر استفاده شده در تهیه غشاها، شبکه ترکیبی است. پلیمرهایی نظیر PTMSP و PMP که دارای حجم آزاد زیادی هستند، از تراوایی بیشتری نسبت به گازهای بزرگ‌تر میعان‌پذیر برخوردارند [۱۶،۱۷]. پلی (۴-متیل-۱-پنتین) یا PMP که با نام TPX نیز شناخته می‌شود، عضوی از خانواده

احتمالی $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ واکنش نکرده از داخل محصول، $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ تشکیل شده دوبار با DMF شسته شد. در نهایت، محصول پودری تشکیل شده داخل گرم‌خانه با دمای 150°C به مدت 48 h خشک شد. محصول نهایی که پودر $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ بود، جمع‌آوری و برای استفاده آماده شد.

ساخت غشاها

برای ساخت غشا، ابتدا پلیمر PMP در دمای 60°C به مدت 6 h داخل گرم‌خانه خلأ قرار گرفت تا رطوبت احتمالی موجود در PMP حذف شود. برای مقایسه عملکرد بین غشاهای پلیمری خالص و شبکه ترکیبی، اولین گام ساخت غشای پلیمری خالص است. غشای پلیمری خالص با حل کردن 5 wt% از PMP در CCl_4 به مدت 24 h تهیه شد. افزودن بیش از 5٪ وزنی از PMP موجب زل شدن محلول پلیمری می‌شد. بنابراین، از این ترکیب درصد برای ساخت غشاها استفاده شد. فرایند تهیه غشاهای شبکه ترکیبی مانند غشای پلیمری خالص است، با این تفاوت که یک مرحله اضافه‌تر پخش ذرات افزودنی در CCl_4 ، به کمک همزن مغناطیسی به مدت 6 h انجام شد. برای جلوگیری از پخش نایکنواخت ذرات افزودنی در حلال، مخلوط مدنظر (حلال+ افزودنی) به مدت 10 min در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. سپس، PMP به مخلوط اضافه و کل مواد به مدت 24 h با همزن مغناطیسی همزده شدند. محلول نهایی در دمای محیط به مدت 6 h داخل گرم‌خانه قرار گرفت تا از خروج حباب‌های تشکیل شده حین فرایند همزدن اطمینان حاصل شود. محلول حباب‌زدایی شده روی صفحه صاف و مسطح تفلونی به کمک تیغه، ریخته‌گری شد تا حلال موجود تبخیر شود. جدول 1 ترکیب درصد هریک از غشاهای جدول 1- ترکیب درصد هریک از محلول‌های ریخته‌گری شده برای تشکیل غشا (مقدار حلال CCl_4 ، 95 درصد وزنی است).

کد غشا	پلیمر (5٪ وزنی)	
	$\text{NH}_2\text{-MIL 53}$	PMP
M1	-	100
M2	5	95
M3	10	90
M4	15	85
M5	20	80
M6	25	75
M7	30	70

پلی‌اولفین‌هاست که دارای خواص قابل توجهی نظیر چگالی کم، حجم آزاد زیاد، مقاومت شیمیایی خوب، پایداری گرمایی زیاد و تراوایی قابل توجه است [18]. با توجه به خواص گفته شده، PMP یکی از انتخاب‌های مناسب برای ساخت غشاهای جداساز گاز است که با افزودن انواع ذرات به شبکه پلیمری آن می‌توان خواص گازتراوایی آن را بهبود داد.

هدف از پژوهش حاضر، ساخت غشای شبکه ترکیبی با تراوایی زیاد و گزینش‌پذیری مناسب است. بنابراین، ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ و پلیمر PMP به ترتیب به‌عنوان فاز افزودنی و ماتریس پلیمری استفاده شدند. ساختار غشاهای حاصل با روش‌های DSC، FTIR و SEM ارزیابی شد. آزمون جذب گاز نیز از ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ به‌عمل آمد و نتایج جذب با معادله لانگ‌مایر بحث شد. در نهایت، خواص گازتراوایی غشاهای شبکه ترکیبی حاصل با عبور دادن گازهای خالص CO_2 و CH_4 و نیز مخلوط گازی $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ به نسبت 10:90 بررسی شد.

تجربی

مواد

پلی‌متیل پنتین (PMP) با وزن مولکولی متوسط از شرکت Sigma-Aldrich خریداری و به‌عنوان فاز پلیمری غشا استفاده شد. کربن تتراکلرید (CCl_4) نیز با خلوص 99/5٪ از شرکت Merck خریداری و به‌عنوان حلال پلیمر به کار گرفته شد. N,N -دی‌متیل فراماید با نام اختصاری DMF محصول Merck، 2-آمینوترفتالیک اسید با نام $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ و آلومینیم نیترات نانوهدرات با فرمول شیمیایی $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ هر دو با خلوص 99٪ محصول Sigma-Aldrich و آب یون‌زدوده برای تهیه ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه ذرات عامل دار $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$

برای تهیه ذرات عامل‌دار از روش ارائه شده توسط Ahnfeldt و همکاران استفاده شد [19]. ابتدا، 3/1 g از $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ در داخل 1/5 g از $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC}$ حل شد. پس از تشکیل محلول همگن، 22/8 mL آب یون‌زدوده به محلول اضافه شد. در مرحله بعد، مخلوط حاصل با دمای 150°C به مدت 5 h گرما داده شد. سپس، محصول تشکیل شده با استون شسته شده و درون دستگاه مرکزگریز با سرعت 6000 rpm به مدت 10 min جمع‌آوری شد. برای خارج کردن مقادیر

حالت عبور استفاده شد. آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) غشاهای PMP و شبکه ترکیبی دارای ۱۵ و ۳۰٪ وزنی از ذرات MOF با استفاده از گرماسنج Perkin-Elmer dsc7 انجام شد. وزن متوسط هر نمونه بررسی شده ۵ mg، سرعت گرمادهی ۱۰°C/min، محدوده دمایی از ۰ تا ۲۵۰°C و محیط حاوی گاز نیتروژن بود.

برای بررسی ساختار غشاهای خالص و شبکه ترکیبی و نیز چگونگی پراکنده شدن ذرات NH₂-MIL 53 در شبکه پلیمری غشا از میکروسکوپ الکترونی پویایی مدل CamScanMV2300 بهره گرفته شد. در این روش، ابتدا غشاها در نیتروژن مایع غوطه‌ور شده و پس از ترد شدن به راحتی شکسته شدند. برای وضوح مناسب، سطح شکست غشاها با استفاده از فلز طلا پوشش دهی شد.

خواص جذب گاز ذرات

قابلیت ذرات NH₂-MIL 53 در جذب گازهای CO₂ و CH₄ برای بررسی هر چه دقیق‌تر خواص گازتراوایی غشاهای شبکه ترکیبی ارزیابی شد. در هر آزمون ۰/۵ g از یک افزودنی در داخل محفظه جذب با دمای ۳۰۳ K قرار گرفت. داده‌های جذب در بازه فشار تقریبی ۰ تا ۱۰ bar جمع‌آوری شد. همچنین پس از هر اندازه‌گیری، مقادیر جذب در داخل گرم‌خانه خلأ و در دمای ۲۰۰°C با سرعت افزایش ۵°C/min بازیابی شدند. تحلیل داده‌های جذب طبق معادله (۱) انجام شد که همان معادله لانگ‌مایر است:

$$\frac{p}{q} = \frac{p}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \quad (1)$$

در این معادله، p فشار جذب (kPa) و q مقدار گاز جذب شده (mmol)

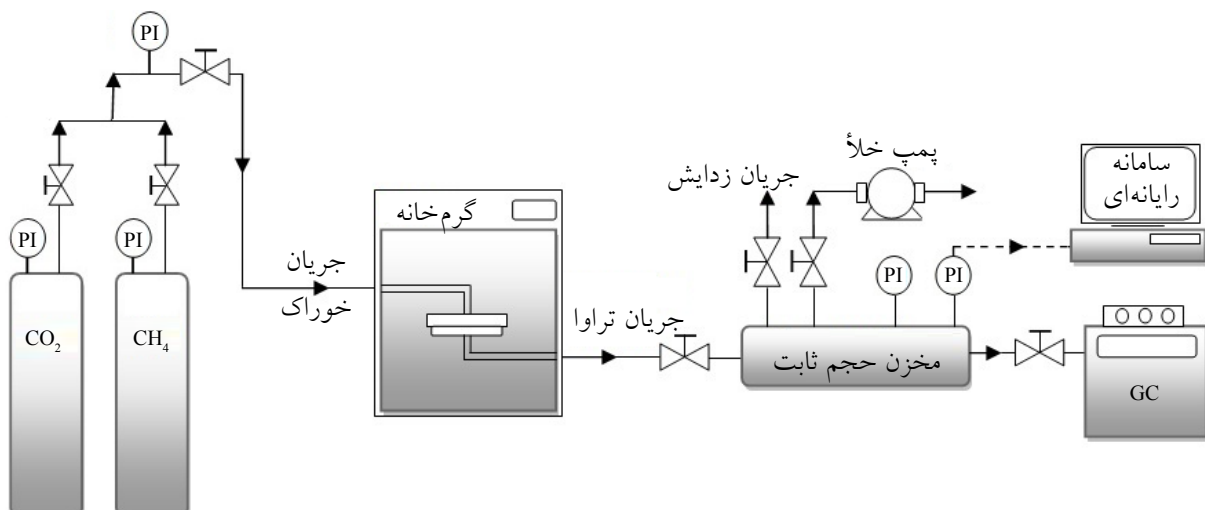
حاصل را نشان می‌دهد. برای تبخیر آرام CCl₄ و جلوگیری از ایجاد هر نوع نقص حین فرایند شکل‌گیری غشا، ظرف شیشه‌ای باریکی روی لایه ریخته‌گری قرار گرفت. لایه ریخته‌گری شده به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار داده شد تا تبخیر حلال انجام شود. سپس، برای حصول اطمینان از تبخیر تمام حلال، غشای شکل گرفته به مدت ۶ h در دمای ۵۰°C داخل گرم‌خانه خلأ قرار گرفت.

سامانه اندازه‌گیری تراوایی

تراوایی گازها به وسیله سامانه حجم ثابت اندازه‌گیری و محاسبه شد. شکل ۱ نمایی از سامانه اندازه‌گیری تراوایی را نشان می‌دهد. مقادیر تراوایی به دست آمده در این سامانه، به دلیل تجمع گاز تراوش یافته در یک محفظه با حجم ثابت و ثبت داده‌های فشار گاز تراوا بر حسب زمان، دقیق‌تر است. سلول غشایی تخت مدور با سطح مقطع مؤثر ۱۱/۲۳۴ cm از دو بخش فولاد زنگ‌نزن (AISI 316) تشکیل شده است. گاز مدنظر از مخزن وارد سامانه شده و از سلول غشایی عبور می‌کند. پس از عبور و وارد شدن به محفظه با حجم ۱۱۰ cm³ به کمک حسگر فشار با دقت ۱ mbar، تغییرات فشار گاز تراوش یافته نسبت به زمان در رایانه ثبت می‌شود. همچنین، تمام عوامل مؤثر بر تراوایی نظیر دما، فشار گاز خوراک، افزایش فشار گاز تراوا روی صفحه‌ای رقمی در کل زمان آزمون تراوایی نشان داده می‌شود.

شناسایی

برای مشاهده تغییرات ایجاد شده و پیوندهای شکل گرفته در ساختار شیمیایی غشاهای شبکه ترکیبی از طیف‌سنج FTIR مدل Perkin-Elmer 10.03.06 در محدوده اعداد موجی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ در



شکل ۱- نمایی از سامانه اندازه‌گیری تراوایی گازها.

$$P_i = \frac{273 \times 10^{10} y_i VL}{760AT[(x_i p_0 \times 76)/14.7]} \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (3)$$

در این معادله ها، x_i و y_i به ترتیب کسر مولی هر یک از گازها در خوراک و فاز تراواست. P تراوایی گاز (Barrer)، V حجم محفظه (cm^3)، L ضخامت غشا (cm)، A مساحت سطح غشا (cm^2)، T دمای آزمون (K)، P_0 فشار (psia) خوراک گازی به سامانه و dp/dt نیز شیب تغییرات فشار تراوایی بر حسب زمان است. گزینش پذیری مخلوط گازی نیز از معادله (۴) به راحتی قابل محاسبه است:

$$\alpha_{i/j} = \frac{(y_i / y_j)}{(x_i / x_j)} \quad (4)$$

نتایج و بحث

طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

طیف FTIR ذرات افزودنی، غشاهای پلیمری خالص و شبکه ترکیبی دارای ۱۵ wt% از افزودنی در شکل ۳ نشان داده شده است. پیکهای ارتعاشی 3656 و 3495 cm^{-1} و محدوده 3000 – 2500 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی OH و ترفتالیک اسید موجود در حفره هاست. در طیف ذرات NH_2 -MIL 53 پیکهای 1604 ، 1573 و 1732 cm^{-1} مربوط به گروه کربوکسیلات متصل به Al است [۱۹]. افزون بر این، پیوند $C=O$ در DMF (1670 cm^{-1}) جانشین پیوند $C=O$ اسید آزاد موجود در حفره ها (1687 cm^{-1}) شده است [۱۲]. همچنین، پیکهای تیز 3418 و 3483 cm^{-1} متعلق به گروه عاملی NH_2 – در ذرات عامل دار MIL 53 است. در غشای پلیمری PMP، گروه های متیل موجود در زنجیر فرعی چسبیده به زنجیر پلیمری که دارای پیوندهای کششی نامتقارن هستند، در پیکهای 2954 و 2888 cm^{-1} نشان دهنده پیوندهای متقارن قوی CH_3 است [۲۲].

از سوی دیگر، زنجیر پلی متیلنی $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ به تمام کربن های نوع دوم موجود در زنجیر اصلی PMP متصل است. در نتیجه، پیکهای 2887 ، 2928 ، 2949 و 2971 cm^{-1} بیانگر پیوند نامتقارن کششی $C-H$ با CH_3 و پیک 2864 cm^{-1} مربوط به پیوند $C-H$ متقارن است. پیوند کششی $C-C$ در پیکهای 996 ، 1054 ، 1063 و 1102 cm^{-1} مشهود است [۲۲]. همچنین، پیکهای 549 ، 528 و 540 cm^{-1} مربوط به پیوندهای ضعیف $C-C$ است. غشاهای شبکه ترکیبی دارای ذرات NH_2 -MIL 53 دارای پیوندهای مشابهی با غشای پلیمری خالص هستند که به دلیل برهم کنش ذرات و

به ازای هر گرم جاذب است. از روش رگرسیون غیرخطی نیز برای محاسبه مقادیر q_m و b استفاده شد. تمام گازهای مطالعه شده در آزمون جذب با خلوص ۹۹/۹٪ بودند. برای محاسبه مقدار گاز جذب شده، حجم اتصال دهنده، حجم حفره ها و افت فشار در هر یک از آزمون ها اندازه گیری شد. از حمام آب LCP-R133, Lab Tech با تغییر دمای $\pm 0/3$ K برای کنترل دما در هر آزمون و حسگر فشار ECO-1, WIKA با دقت ۰/۱٪ برای اندازه گیری فشار استفاده شد. شکل ۲ نمایی از سامانه اندازه گیری جذب گاز را نشان می دهد.

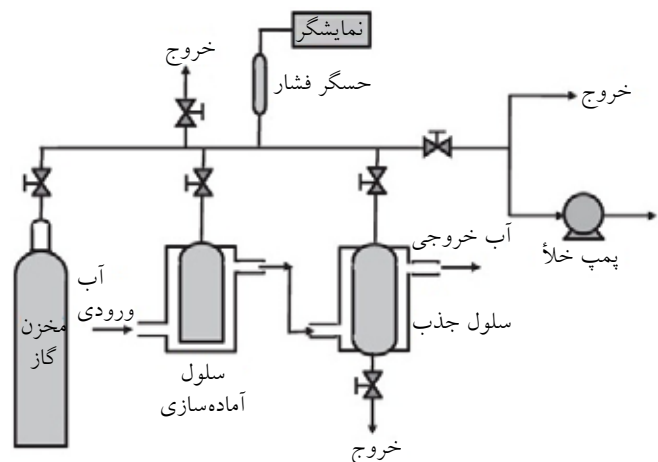
محاسبه تراوایی گازها

برای محاسبه مقادیر تراوایی گازهای خالص CH_4 و CO_2 از معادله (۲) استفاده شد که تراوایی با توجه به سامانه حجم ثابت از آن به دست می آید [۲۰]:

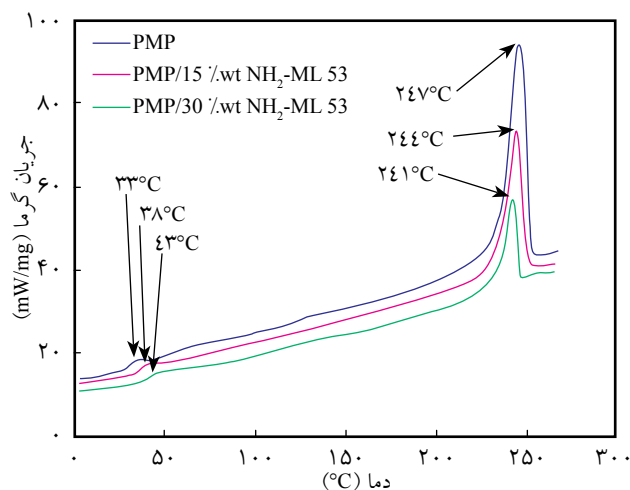
$$P = \frac{273.15 \times 10^{10} VL}{760AT[(P_0 \times 76)/14.7]} \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (2)$$

در این معادله، P تراوایی گاز (Barrer)، V حجم محفظه (cm^3)، L ضخامت غشا (cm)، A مساحت سطح غشا (cm^2)، T دمای آزمون (K)، P_0 فشار (psia) خوراک گازی به سامانه و dp/dt نیز شیب تغییرات فشار تراوایی بر حسب زمان است.

آزمون تراوایی مخلوط گازهای CO_2 و CH_4 با ترکیب درصد ۹۰:۱۰ CH_4 : CO_2 روی غشاهای شبکه ترکیبی انجام شد. ترکیب درصد هر یک از گازها در فاز خوراک و فاز تراوا با دستگاه رنگ نگار گاز (GC) تراوا اندازه گیری شد. سپس، با استفاده از تغییرات فشار گاز تراوا در واحد زمان (dp/dt) در بخش حجم ثابت مقادیر تراوایی هر یک از گازها در سامانه مخلوط گازی طبق معادله (۳) محاسبه شد [۲۱]:



شکل ۲- نمایی از سامانه اندازه گیری جذب گاز.



شکل ۴- دمانگشت‌های DSC غشاهای پلیمری و شبکه ترکیبی.

برابر با 38°C و در نهایت در غشای دارای 30% وزنی از ذرات MOF به 43°C می‌رسد که از رشد چشمگیری در حدود 10°C برخوردار بوده است.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

کیفیت پخش ذرات افزودنی در شبکه ماتریسی غشا با میکروسکوپ الکترونی بررسی شد. شکل ۵ نشان‌دهنده تصاویر SEM از سطح مقطع عرضی غشاست. همان‌طور که نشان داده شده است، ذرات MOF پراکنندگی نسبتاً یکنواختی دارند. اگرچه در درصد‌های وزنی بیشتر از ذرات افزودنی، تجمع ذرات نیز دیده می‌شود. شکل ۵-د، نمایانگر ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ در ساختار غشای $\text{PMP/NH}_2\text{-MIL 53}$ با بزرگ‌نمایی بیشتر است. با توجه به این شکل می‌توان گفت، فصل مشترک پلیمر-ذره کیفیت نسبتاً مناسبی دارد و تقریباً عاری از حفره‌های غیرگزینشی است. البته عکس‌برداری SEM را نمی‌توان به‌عنوان دلیل قطعی برای کیفیت فصل مشترک پلیمر-ذره معرفی کرد، چرا که عکس‌برداری از تمام فصل مشترک‌ها ناممکن است. اما، شکل ۵-د را می‌توان تنها به‌عنوان نمونه‌ای از این کیفیت ارائه داد. شکل ۵-ه و ۵-و، به ترتیب نمایانگر ساختار عرضی کلی غشای PMP و $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ دارای 20% wt PMP است که ضخامتی در حدود $60\ \mu\text{m}$ را نشان می‌دهد.

خواص جذب گاز ذرات

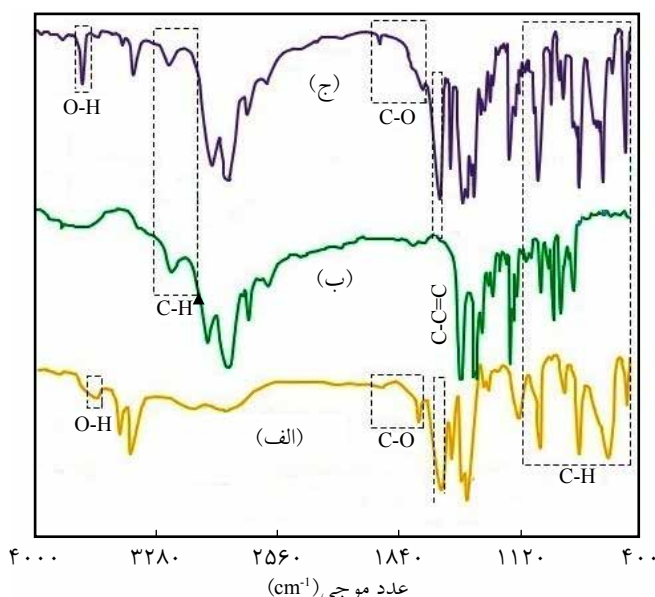
برای بررسی خواص جذب گاز ذرات افزودنی، هم‌دمای جذب گازهای CO_2 و CH_4 از فشار تقریبی ۰ تا ۱۰ bar در دمای $303\ \text{K}$ اندازه‌گیری شد که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. مقادیر جذب CO_2 به وسیله افزودنی با افزایش فشار جذب به‌طور

زنجیرهای پلیمری به مقدار ناچیزی جابه‌جا شده‌اند. نمونه این جابه‌جایی در پیوند O-H موجود در $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ ($3261\ \text{cm}^{-1}$) است که همان‌طور در شکل ۲ نشان داده شده است، با مقداری جابه‌جایی در غشاهای شبکه ترکیبی ($3287\ \text{cm}^{-1}$) نیز دیده می‌شود. محدوده‌ای از پیوندهای C-H و C-O و نیز پیوند ترکیبی C=C در شکل ۳ نشان داده شده است.

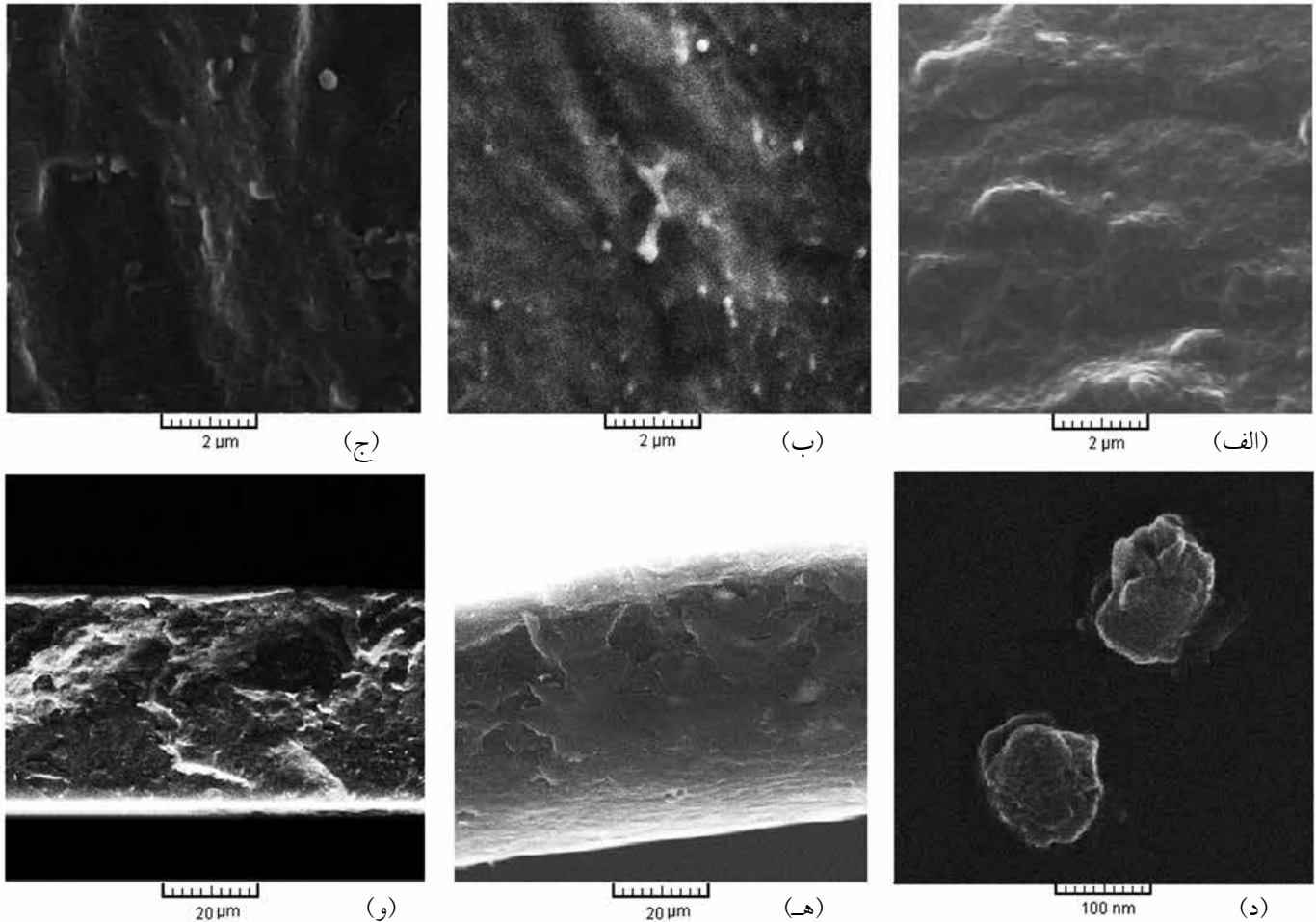
گرماسنجی پویشی تفاضلی

دمانگشت‌های DSC غشاهای PMP و غشاهای شبکه ترکیبی در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که نشان داده شده است، با افزایش مقدار ذرات MOF به ۱۵ و 30% وزنی پیک گرماگیر غشاهای شبکه ترکیبی به سمت دماهای کمتر حرکت می‌کند. کاهش دمای ذوب، کاهش پیوستگی را در بین مولکول‌های PMP نشان می‌دهد. دمای ذوب غشای پلیمری از 247°C به 241°C در غشای دارای 30% وزنی از ذرات افزودنی می‌رسد.

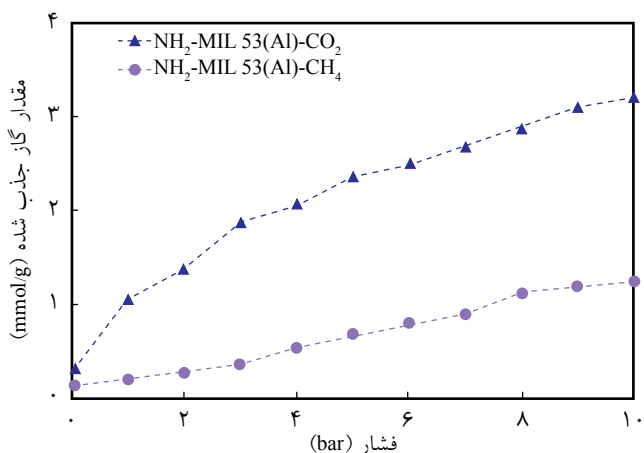
افزون بر این، پیک واقع شده در دمای 33°C نشان‌دهنده T_g غشای PMP است که مشابه با مقدار گزارش شده در پژوهش‌های گذشته است [۲۳]. T_g غشاهای شبکه ترکیبی با افزایش درصد وزنی MOF در غشا افزایش یافته است که می‌تواند به دلیل محدود شدن تحرک زنجیرهای پلیمری در اثر وجود برهم‌کنش بین زنجیرها و ذرات MOF باشد [۲۴]. T_g در غشای دارای 15% وزنی از ذرات MOF



شکل ۳- طیف FTIR: (الف) ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ ، (ب) غشای پلیمری خالص و (ج) غشاهای شبکه ترکیبی دارای 15% wt از ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$.



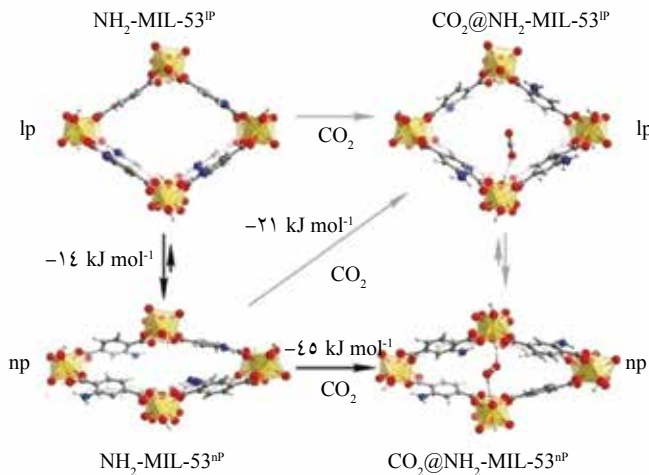
شکل ۵- تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای متقارن: (الف) غشای پلیمری خالص و غشای شبکه ترکیبی دارای $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ به مقدار (ب) 10% و (ج) 30% ، (د) فصل مشترک پلیمر و ذره در بزرگ‌نمایی بیشتر، (ه) سطح مقطع کامل غشای پلیمری خالص و (و) سطح مقطع کامل غشای شبکه ترکیبی حاوی 30% از $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$.



شکل ۶- هم‌دمای جذب CO_2 و CH_4 به وسیله ذرات MOF در دمای 30.3 K .

قابل توجهی افزایش یافته است. برهم کنش قوی بین بارهای مثبت Al مرکزی MOFها و چهارقطبی‌های CO_2 منجر به جذب زیاد این گاز به وسیله ذرات شده است [۲۵]. هم‌دمای جذب CO_2 نشان می‌دهد، $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ از قابلیت جذب مناسبی دارد که این چنین رفتاری پیش‌تر درباره MOFهای عامل‌دار شده با آمین نیز گزارش شده است [۲۶-۲۸].

افزایش جذب به وسیله ذرات MOF در فشارهای بیشتر برای گاز CH_4 نیز مشاهده می‌شود. حال آنکه این افزایش برای این گاز در مقایسه با CO_2 بسیار نامحسوس‌تر است. برخلاف CO_2 ، مولکول CH_4 به دلیل نداشتن برهم کنش قابل توجه با ذرات MOF، جذب قابل توجهی نیز نشان نمی‌دهد. خواص جذب ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ با استفاده از معادله لانگ‌مایر ارزیابی شد. مقادیر q_m و b مربوط به معادله لانگ‌مایر با تحلیل رگرسیون داده‌های نشان داده شده در شکل ۶



شکل ۷- ساختارهای بهینه و انرژی‌های جذب CO_2 در ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ [۳۰].

np و سپس جذب CO_2 با انرژی جذب -45 kJ/mol است.

خواص گاز تراوایی

تراوایی و گزینش پذیری گازهای خالص

مقادیر تراوایی گازهای CO_2 و CH_4 در غشاهای پلیمری خالص و شبکه ترکیبی، در شرایط 30°C و فشار ۲ bar با استفاده از معادله (۳) محاسبه شد. مقادیر تراوایی و گزینش پذیری هر یک از غشاها در جدول ۳ آمده است.

با توجه به داده‌های ارائه شده در این جدول، در تمام غشاهای شبکه ترکیبی حاوی $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ مقادیر تراوایی CO_2 به‌طور قابل توجهی از مقادیر متناظر مربوط به CH_4 بیشتر است. مقادیر تراوایی CO_2 از $98/74$ Barrer در غشای PMP به $226/37$ Barrer در غشای

جدول ۳- مقادیر تراوایی خالص و گزینش پذیری ایده‌آل در جداسازی CO_2/CH_4 در شرایط دمای 30°C و فشار ۲ bar.

گزینش پذیری CO_2/CH_4	تراوایی (*Barrer)		کد غشا
	CH_4	CO_2	
۹/۵۴	۱۰/۳۵	۹۸/۷۴	M1
۱۱/۸۵	۹/۰۵	۱۰۷/۳۲	M2
۱۲/۵۹	۹/۴۳	۱۱۸/۷۴	M3
۱۵/۷۲	۸/۸۷	۱۳۹/۵۶	M4
۱۸/۴۶	۸/۹۲	۱۶۴/۷۸	M5
۲۰/۱۸	۱۰/۰۸	۲۰۳/۴۴	M6
۲۲/۳۶	۱۰/۱۲	۲۲۶/۳۷	M7

(* Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP})\text{-cm/cm}^2\text{.s.cmHg}$)

جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده معادله لانگ‌مایر برای مقادیر جذب شده CO_2 و CH_4 .

جاذب	گاز	q_m (mmol/g)	$b \times 10^3$ (kPa $^{-1}$)
$\text{NH}_2\text{-MIL-53}$	CO_2	۳/۷۵	۴/۴۹
	CH_4	۱/۳۶	۳/۸۱

به دست آمد که در جدول ۲ درج شده است.

بررسی ساختار ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ هنگام جذب CO_2

افزون بر مطالب پیش گفته درباره بررسی چگونگی جذب CO_2 در ساختارهای عامل‌دار MOF، باید توجه داشت، ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ از نظر ساختار مولکولی و هندسه فضایی خواصی ویژه‌ای دارند که آنها را از MOFهای مشابه عامل‌دار جاذب CO_2 متمایز می‌کند. همچنین، مقادیر جذب CO_2 در فشارهای مختلف به چگونگی ساختار این مولکول‌ها بستگی دارد. ساختار مولکولی MIL53 هنگام جذب، تلفیقی از دو ساختار است که به یکدیگر تبدیل می‌شوند و به آن خاصیت نوسان یا تنفس می‌گویند. این نوسان، دو ساختار با نام‌های حفره‌های بزرگ (lp) و حفره‌های باریک (np) در MIL 53 ایجاد می‌کند [۲۹]. در فشار محیط این دو ساختار به هم تبدیل می‌شوند، با توجه به اینکه ساختار lp نسبت به np غالب است [۳۰]، با افزایش فشار سرعت تبدیل این دو ساختار بیشتر شده، ولی با این تفاوت که ساختار np غالب می‌شود. افزون بر برهم‌کنش CO_2 و $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ که منجر به جذب بیشتر CO_2 می‌شود، در فشارهای زیادتر یکی از دلایل جذب بیشتر CO_2 نسبت به CH_4 ، تغییر ساختار $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ به np است. اندازه کوچک‌تر حفره‌های $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ مانع از نفوذ بیشتر CH_4 می‌شود که از اندازه بزرگ‌تری نسبت به CO_2 برخوردار است. اما، قرار گرفتن گروه -NH_2 در ساختار MIL 53 بر خواص جذب CO_2 اثر می‌گذارد که به دلیل تغییرات ایجاد شده در ساختار مولکولی و فضایی این ذرات است.

شکل ۷ چگونگی تغییرات ساختار و انرژی‌های جذب CO_2 را نشان می‌دهد [۳۱]. پیکان‌هایی که در این شکل انرژی جذب منفی دارند، بیانگر جذب ترجیحی است. تبدیل ساختار lp به np در $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ بسیار اتفاق می‌افتد. ساختار np نهایی در $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ فشرده است که باعث کاهش یافتن طول پیوند CO_2 با گروه‌های $[\text{AlO}_6]$ می‌شود. دلیل این فشردگی بیشتر می‌تواند ایجاد پیوند هیدروژنی بین -NH_2 و $[\text{AlO}_6]$ باشد [۳۱]. شکل ۷ نشان می‌دهد، مطلوب‌ترین مسیر جذب در $\text{NH}_2\text{-MIL-53}$ شامل تبدیل به ساختار

افزایش گزینش پذیری را به همراه دارد.

۳- گروه عاملی -NH_2 باعث سازگاری قابل توجه بین زنجیرهای پلیمری و ذرات MOF می‌شود که ناشی از ایجاد پیوند هیدروژنی بین -NH_2 و پلیمر است. در نتیجه، موجب سخت شدن زنجیر پلیمری در فصل مشترک می‌شود و از ایجاد حفره‌های غیرگزینشی تا حد امکان جلوگیری می‌کند. نبود این حفره‌ها موجب می‌شود تا گازها به واسطه انحلال پذیری از این فصل‌های مشترک عبور کنند و از نفوذ غیرگزینشی جلوگیری به عمل آید. در نهایت، افزایش بیشتر گزینش پذیری CO_2/CH_4 را در غشای PMP/ NH_2 -MIL 53 به همراه دارد.

۴- گروه‌های R- NH_2 موجود در MOF عامل‌دار شده به طور برگشت پذیر با CO_2 واکنش کرده و تولید کربومات می‌کنند [۳۲]. این پدیده طبق واکنش (۵) موجب تسهیل و بهبود عبور CO_2 شده و افزایش گزینش پذیری CO_2/CH_4 را منجر می‌شود:



تراوایی و گزینش پذیری مخلوط گازی

قابلیت جداسازی غشاهای شبکه ترکیبی با استفاده از خوراک مخلوط گازهای CO_2 و CH_4 با ترکیب درصد ۱۰:۹۰ $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ بررسی شد. پس از عبور هر یک از خوراک‌ها از غشا، جریان تراوا وارد GC شده و ترکیب درصد گازها در جریان تراوا معین شد. نتایج تراوایی و گزینش پذیری خوراک مخلوط گازی مدنظر در فشار ۲ bar و دمای 30°C در جدول ۴ آمده است.

مقایسه بین نتایج ارائه شده در جدول ۳ که حاوی داده‌های تراوایی گازهای خالص است و نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد، در تمام غشاهای شبه ترکیبی در حالت خوراک مخلوط ورودی مقادیر تراوایی CO_2 به همراه گزینش پذیری‌های CO_2/CH_4 از مقادیر متناظر با گازهای خالص ورودی کمتر است. کاهش تراوایی CO_2 و به دنبال آن گزینش پذیری‌ها، به واسطه وجود گاز CH_4 به همراه CO_2 در مخلوط گازی است. در واقع، وجود CH_4 به همراه CO_2 به دو دلیل اصلی می‌تواند مانع از عبور CO_2 شود که عبارت‌اند از:

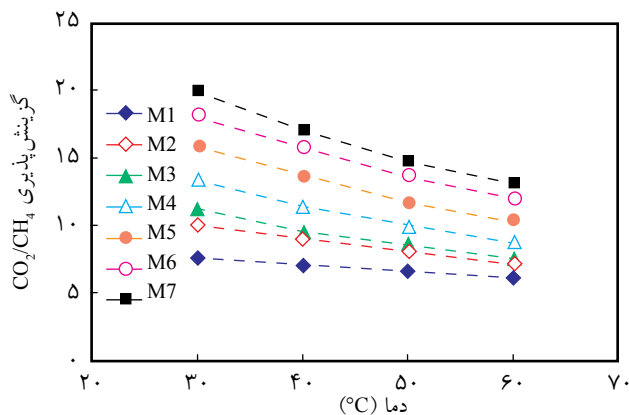
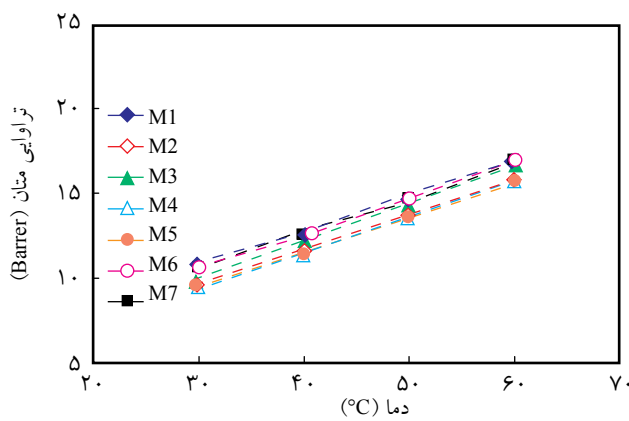
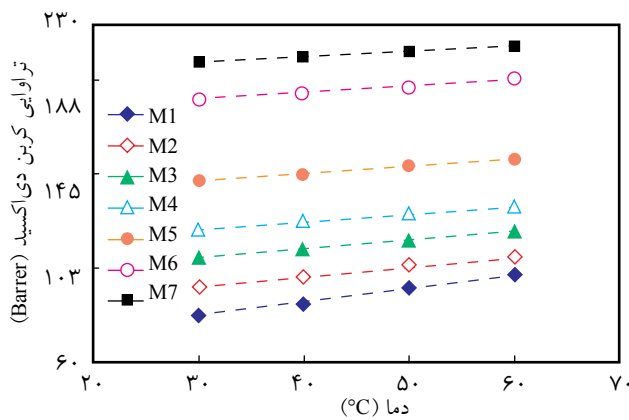
- ۱- وجود CH_4 در مخلوط گازی مانع از جذب بیشتر CO_2 به وسیله ذرات MOF می‌شوند.
 - ۲- وجود گاز CH_4 به همراه CO_2 داخل غشا و به ویژه در حجم‌های آزاد موجود در غشا مانع از میعان پذیری بیشتر و بهتر CO_2 شده که می‌تواند ضریب انحلال پذیری CO_2 را نیز کاهش دهد.
- برخلاف CO_2 مقادیر تراوایی CH_4 اندکی در حالت مخلوط گازی

PMP/ NH_2 -MIL 53 دارای ۳۰ wt٪ از ذرات MOF رسیده است، در حالی که تراوایی CH_4 کاهش یافته و از ۱۰/۳۵ Barrer به ۱۰/۱۲ Barrer رسیده است. وجود گروه‌های -NH_2 در فصل مشترک پلیمر- ذره شرایطی را ایجاد کرده است که می‌توان این کاهش تراوایی CH_4 را در آن جست‌وجو کرد. گروه‌های -NH_2 با ایجاد برهم کنش با زنجیرهای پلیمری که متأثر از پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده بین گروه -NH_2 و پلیمر است، باعث کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری در فصل‌های مشترک پلیمر-ذره می‌شوند و نفوذ گازها به ویژه CH_4 را تحت تأثیر قرار می‌دهند. این پدیده موجب کاهش موضعی تراوایی CH_4 در فصل‌های مشترک شده و می‌تواند تراوایی این گاز را نسبت به غشای پلیمری PMP کاهش دهد. گاز CO_2 در مقایسه با گاز CH_4 افزون بر داشتن شعاع سینتیکی کمتر، میعان پذیری بیشتری دارد و برهم کنش بین CO_2 و گروه‌های قطبی پلیمر PMP باعث شده است که این گاز از تراوایی بیشتری برخوردار باشد.

جدول ۳ نشان می‌دهد، افزایش درصد وزنی MIL-53- NH_2 در غشای شبکه ترکیبی باعث بهبود هرچه بیشتر تراوایی CO_2 شده است. می‌توان دو دلیل اصلی را برای بهبود ویژه تراوایی CO_2 در غشای شبکه ترکیبی PMP/ NH_2 -MIL 53 بیان کرد. اول، وجود ذرات MIL-53- NH_2 باعث افزایش حجم آزاد غشاهای شبکه ترکیبی شده و موجب عبور هر چه بهتر CO_2 می‌شود. دوم، MIL-53- NH_2 به دلیل برهم کنش الکتروستاتیکی بین CO_2 و Al^{3+} بسیار مستعد جذب CO_2 نسبت به CH_4 است. برخلاف CO_2 ، وجود ذرات MIL-53- NH_2 در ماتریس پلیمری اثر بسیار کمتری بر بهبود تراوایی CH_4 داشته است. این افزایش نه چندان زیاد تراوایی CH_4 ، می‌تواند به دلیل جذب ضعیف این گاز به وسیله MIL-53- NH_2 و افزایش نفوذ در غشای پلیمری به دلیل افزایش حجم آزاد پلیمر باشد. در غشای شبکه ترکیبی دارای ذرات MIL-53- NH_2 ، با ازدیاد مقدار ذرات افزودنی، گزینش پذیری CO_2/CH_4 افزایش مشهودی داشته است. به طوری که در غشای PMP/ NH_2 -MIL 53 از ۱۱/۸۵ به ۲۲/۳۶ رسیده است. چهار دلیل اصلی را می‌توان بر بهبود گزینش پذیری اثرگذار دانست که عبارت‌اند از:

- ۱- وجود ذرات افزودنی در غشاهای شبکه ترکیبی موجب افزایش حجم آزاد ماتریس پلیمری می‌شود و شرایط را برای میعان پذیری گازها فراهم می‌کند. حال اینکه CO_2 به واسطه میعان پذیری بیشتر نسبت به CH_4 تراوایی بیشتری دارد که افزایش گزینش پذیری CO_2/CH_4 را موجب می‌شود.
- ۲- جذب گزینشی گاز CO_2 به وسیله ذرات MOF در هر دو نوع غشای شبکه ترکیبی باعث تسهیل تراوایی این گاز می‌شود که

شبكة ترکیبی بیشتر است و از 83/35 Barrer در دمای 30°C به 104/33 Barrer در دمای 60°C می‌رسد. برخلاف CO₂، افزایش دما بر تراوایی CH₄ اثر قابل توجهی داشته و آن را به طور محسوسی افزایش داده است. افزون بر این شکل 8 نشان می‌دهد، با افزایش دما مقادیر گزینش پذیری CO₂/CH₄ کاهش یافته است. همراه با ازدیاد تحرک زنجیرهای پلیمری که افزایش ضریب نفوذ گازها را به همراه دارد، شرایطی ایجاد می‌شود که رشد نفوذ CH₄ نسبت به CO₂ بیشتر است و به همراه آن، کاهش شدت جذب CO₂ به وسیله ذرات NH₂-MIL 53



شکل 8- اثر دما بر تراوایی هر یک از گازها و گزینش پذیری CO₂/CH₄ در مخلوط گازی.

جدول 4- نتایج تراوایی و گزینش پذیری مخلوط گازی CO₂/CH₄ در فشار 2 bar و دمای 30°C.

گزینش پذیری CO ₂ /CH ₄	تراوایی (Barrer)		کد غشا
	CH ₄	CO ₂	
7/61	10/95	83/35	M1
10/08	9/68	97/65	M2
11/21	10/02	112/39	M3
13/34	9/49	126/72	M4
15/74	9/57	150/69	M5
18/02	10/64	191/82	M6
19/88	10/58	210/21	M7

نسبت به حالت خالص افزایش یافته است. هنگام عبور مخلوط گازی از غشا و وجود CO₂ همراه با CH₄، نرم‌شدگی در غشا حتی با شدت کم اتفاق افتاده که می‌تواند تا حدی موجب تورم غشا شود. البته این پدیده در پلیمرهای با حجم آزاد زیاد نظیر PMP شدت کمتری دارد. اما، نرم‌شدن اندک غشا به علت وجود CO₂ می‌تواند تراوایی CH₄ را در عبور رقابتی نسبت به تراوایی خالص اندکی افزایش دهد.

آثار گفته شده به واسطه وجود CH₄ به همراه CO₂ در ترکیب گازی موجب کاهش گزینش پذیری CO₂/CH₄ شده‌اند، به طوری که حداکثر گزینش پذیری در غشای PMP/NH₂-MIL 53 که در غشای M7 ایجاد شده بود، از 22/26 در حالت خوراک خالص به 19/88 در مخلوط CO₂:CH₄ رسیده است.

اثر دما بر جداسازی مخلوط گازی

شکل 8 اثر دما بر تراوایی گازهای CO₂ و CH₄ را در مخلوط گازی و نیز گزینش پذیری CO₂/CH₄ نشان می‌دهد. مقادیر تراوایی CO₂ و CH₄ با ازدیاد دما افزایش یافته است. زمانی که دما افزایش می‌یابد، تحرک زنجیرهای پلیمری زیاد می‌شود، در نتیجه شدت نفوذ گازها به همراه تراوایی افزایش می‌یابد. نتایج این شکل نشان می‌دهد، شدت افزایش تراوایی CO₂ در درصدهای وزنی بیشتر ذرات NH₂-MIL 53 به ازای افزایش دما تا حدی کاهش می‌یابد. این رفتار در غشاهای شبکه ترکیبی می‌تواند ریشه در عملکرد جذبی MOF در دماهای بیشتر داشته باشد. افزایش دما عملاً فرایند جذب را مختل می‌کند و از قابلیت جذب هرچه بهتر CO₂ به وسیله NH₂-MIL 53 می‌کاهد. با افزایش درصد وزنی ذرات در غشای شبکه ترکیبی این اختلال یا کاهش شدت جذب اثر بیشتری بر تراوایی CO₂ می‌گذارد. سرعت افزایش تراوایی CO₂ در غشای PMP نسبت به غشاهای

جدول ۵- مقادیر انرژی فعال‌سازی (kJ/mol) تراوایی هر یک از گازها در غشاهای پلیمری و شبکه ترکیبی.

غشا	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
CO ₂	۶/۳۱	۴/۱۵	۳/۰۷	۲/۴۱	۱/۹۱	۱/۴۲	۰/۹۹
CH ₄	۱۲/۲۲	۱۴/۷۱	۱۴/۲۱	۱۳/۹۶	۱۳/۷۱	۱۳/۰۵	۱۲/۵۵

مقادیر تراوایی گازها افزایش می‌یابد که موجب کاهش E_p می‌شود. برای گاز CH₄ به دلیل اینکه غشای پلیمری M1 از غشاهای شبکه ترکیبی تراوایی بیشتری نشان داده است، در نتیجه E_p گاز CH₄ در غشای پلیمری PMP از مقادیر متناظر در غشاهای شبکه ترکیبی کمتر است.

بازیابی گروه‌های آمینی

نکته‌ای که در عملکرد غشاهای شبکه ترکیبی دارای ذرات NH₂-MIL-53 باید ارزیابی شود، چگونگی عملکرد گروه‌های NH₂- در جذب CO₂ است. در جداسازی CO₂ از گاز طبیعی به وسیله حلال‌های آمینی، فرایندی که پس از جذب CO₂ به وسیله آمین‌ها انجام می‌گیرد، بازیابی حلال آمینی است. از این رو نیاز است، بازیابی گروه‌های آمینی موجود در غشاهای شبکه ترکیبی نیز پس از عبور جریان گاز از غشا مورد توجه قرار گیرد. همان‌طور که در بخش‌های پیشین اشاره شد، گروه‌های آمینی طی واکنشی برگشت‌پذیر مولکول‌های CO₂ را جذب و سپس از غشا عبور می‌دهند. حال بررسی این‌که آیا برخی مولکول‌های CO₂ ممکن است، پس از جذب به وسیله NH₂-MIL-53 وارد واکنش برگشت‌پذیر نشوند و عملاً کارایی برخی از گروه‌های آمینی را مختل کنند، اهمیت بسزایی دارد. برای ارزیابی این پدیده، چند مجموعه آزمون برای بررسی عملکرد گروه‌های آمینی طراحی شد. غشاهای شبکه ترکیبی دارای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ wt% از ذرات NH₂-MIL-53 انتخاب شدند. هر یک از این غشاها در سه نوبت و هر نوبت به مدت ۱۲۰ h در معرض جریان گاز CO₂ قرار گرفتند و تراوایی آنها محاسبه شد. نتایج این بررسی در جدول ۶ آمده است. نتایج مربوط به نوبت سوم، مقادیر تراوایی محاسبه شده پس از بازیابی بوده است. برای بازیابی گروه‌های آمینی، هر غشا در دمای ۷۰°C به مدت ۶۰ min داخل گرم‌خانه خلأ قرار گرفت. همان‌طور که داده‌های جدول ۶ نشان می‌دهد، تغییر قابل توجهی در مقادیر تراوایی در نوبت‌های مختلف به وجود نیامده است. حداکثر اختلاف تراوایی دیده شده بین آزمون‌ها در حدود ۲ Barrer بوده است که در برابر مقادیر زیاد تراوایی صرف‌نظر کردنی است، چرا که حتی ممکن است، به دلیل خطای سامانه و شرایط دمایی آزمایشگاه باشد. در نهایت می‌توان

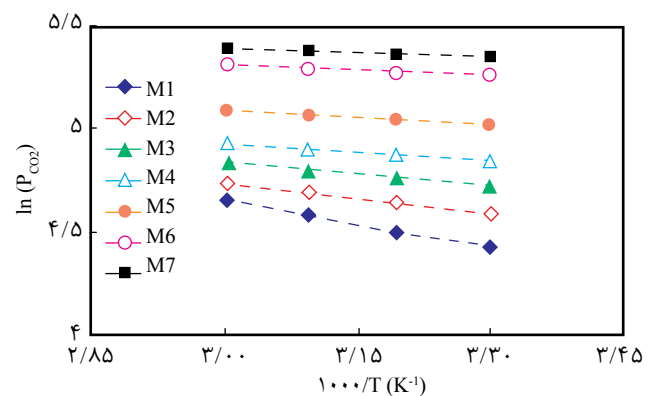
در جذب رقابتی نسبت به CH₄ در دماهای بیشتر زمینه کاهش گزینش‌پذیری CO₂/CH₄ را در مخلوط گازی فراهم می‌کند. شدت کاهش گزینش‌پذیری در غشای حاوی ۳۰٪ وزنی از ذرات NH₂-MIL-53 بیشتر از غشاهای شبکه ترکیبی دیگر و غشای PMP بوده است و از ۱۹/۸۸ در دمای ۳۰°C به ۱۳/۰۳ در دمای ۶۰°C می‌رسد. مقادیر انرژی فعال‌سازی تراوایی هر یک از گازها در غشای پلیمری و شبکه ترکیبی با استفاده از معادله آرنیوس محاسبه شد که در معادله (۶) نشان داده شده است:

$$P = P_0 \exp(-E_p / RT) \quad (6)$$

در این معادله، P₀ ضریب تابع نمایی، E_p انرژی فعال‌سازی، R ثابت گازها و T دمای مطلق است. E_p هر یک از گازها در غشاهای مختلف با محاسبه شیب نمودار Ln P بر حسب ۱۰۰۰/T به دست می‌آید [۳۳]. شکل ۹ نشان‌دهنده Ln(P_{CO2}) بر حسب ۱۰۰۰/T است که شیب این خط نشان‌دهنده مقادیر انرژی فعال‌سازی تراوایی CO₂ در غشاهای پلیمری و شبکه ترکیبی است. جدول ۵ مقادیر E_p محاسبه شده برای هر یک از گازها را در غشا نشان می‌دهد.

نتایج حاصل از محاسبه E_p در غشاهای شبکه ترکیبی حاکی از دو نکته مهم است که عبارت‌اند از:

- ۱- مقادیر E_p محاسبه شده گاز CO₂ کوچک‌تر از مقادیر متناظر E_p محاسبه شده CH₄ در تمام غشاهاست. داده‌های تراوایی نیز بر محاسبات E_p صحت می‌گذارد. E_p کمتر به معنای تراوایی بیشتر است [۳۴]. بنابراین CO₂ به دلیل تراوایی بیشتر، E_p کمتری دارد.
- ۲- مقادیر E_p هر یک از گازها در غشاهای شبکه ترکیبی با افزایش درصد وزنی ذرات کاهش می‌یابد که تأییدی بر نتایج تراوایی است. در غشاهای شبکه ترکیبی با افزایش درصد وزنی ذرات

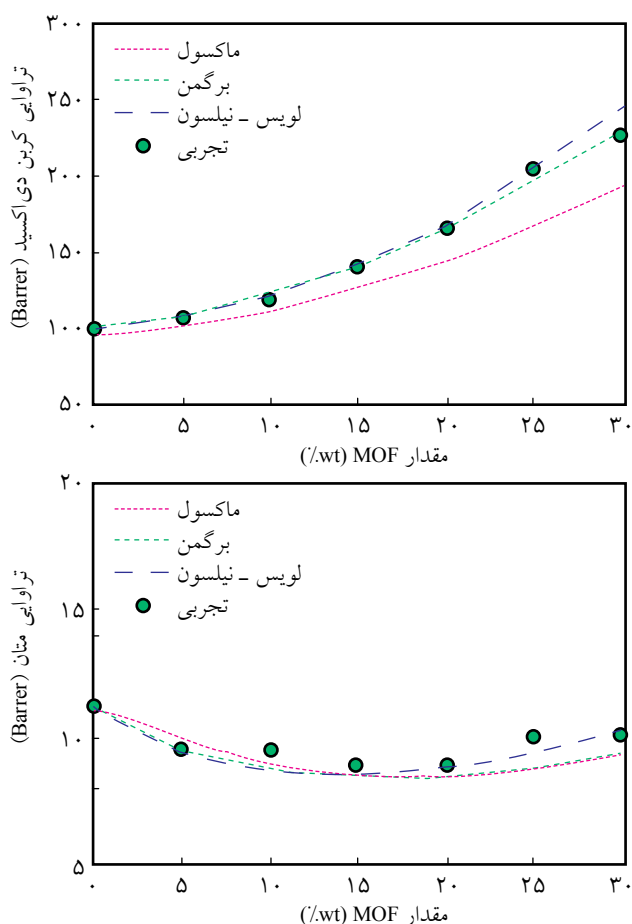


شکل ۹- نمودار آرنیوس Ln(P_{CO2}) بر حسب ۱۰۰۰/T در هر یک از غشاها.

جدول ۶- نتایج حاصل از بررسی عملکرد گروه‌های آمینی در تراوایی CO₂ در سه نوبت جداگانه.

PMP/10% wt NH ₂ -MIL 53									غشا
نوبت سوم (پس از بازیابی)			نوبت دوم			نوبت اول			
۶	۴	۲	۶	۴	۲	۶	۴	۲	فشار*
۲۱۷/۴	۱۵۶/۸	۱۱۶/۱	۲۱۶/۹	۱۵۶/۲	۱۱۸/۳	۲۱۶/۵	۱۵۷/۶	۱۱۶/۴	تراوایی**
PMP/20%wt NH ₂ -MIL 53									غشا
نوبت سوم (پس از بازیابی)			نوبت دوم			نوبت اول			
۶	۴	۲	۶	۴	۲	۶	۴	۲	فشار
۲۷۹/۴	۲۴۷/۷	۱۵۸/۸	۲۸۰/۱	۲۴۸/۶	۱۸۶/۱	۲۷۸/۷	۲۴۷/۲	۱۸۷/۴	تراوایی
PMP/30%wt NH ₂ -MIL 53									غشا
نوبت سوم (پس از بازیابی)			نوبت دوم			نوبت اول			
۶	۴	۲	۶	۴	۲	۶	۴	۲	فشار
۳۲۷/۴	۲۹۰/۴	۲۲۸/۶	۳۲۴/۷	۲۹۱/۷	۲۲۹/۲	۳۲۶/۹	۲۹۱/۱	۲۲۷/۳	تراوایی

* فشار بر حسب bar و ** تراوایی برحسب Barrer است.



شکل ۱۰- مقایسه داده‌های خالص تراوایی در غشاهای شبکه ترکیبی با مدل‌های مرسوم.

گفت، واکنش برگشت‌پذیر تشکیل یون کربومات و در ادامه آن تولید CO₂ در تمام گروه‌های آمینی انجام گرفته و در نتیجه در عملکرد جذبی این گروه‌ها برای افزایش تراوایی اختلالی وارد نشده است.

ارزیابی داده‌های تراوایی با مدل‌های تراوایی

برای بررسی قابلیت مدل‌های معمول غشاهای شبکه ترکیبی در تقریب داده‌های تراوایی و مقایسه آن با مقادیر تراوایی محاسبه شده گازها، مقایسه‌ای بین مقادیر تقریب زده شده به وسیله مدل‌ها و داده‌های تجربی انجام گرفت. از مدل‌های متداول ماکسول (Maxwell)، برگمن (Bruggeman) و لویس- نیلسون (Lewis-Nielsen) در محاسبه تراوایی گازهای خالص CO₂ و CH₄ استفاده شد. معادله‌های مدل‌های تراوایی به همراه معرفی پارامترهای آنها در پیوست ۱ آمده است. شکل ۱۰ مقادیر تراوایی محاسبه شده به وسیله مدل‌های مرسوم و مقایسه آنها را با داده‌های تجربی نشان می‌دهد. از آنجا که در تمام مدل‌های تراوایی سطوح مشترک پلیمر- ذره از نوع ایده‌آل فرض شده و قابلیت تشخیص آثار عیوب سطحی و فضاهای خالی تشکیل شده بر تراوایی وجود ندارد، در درصد‌های بیشتر افزودنی، نتایج سازگاری کمتری با مقادیر تجربی دارند. البته از میان این سه مدل، مدل ماکسول حساسیت بیشتری دارد و انحراف بیشتری نسبت به داده‌های تجربی نشان می‌دهد. اما، هر سه مدل در مقادیر کم افزودنی عملکرد خوبی در تقریب داده‌های تجربی دارند. از مدل مطالعه شده، می‌توان گفت مدل Bruggeman در مجموع بهترین عملکرد را در

جدول ۷- مقادیر خطای داده‌های تراوایی پیش‌بینی شده در غشای شبکه ترکیبی PMP/NH₂-MIL 53.

گاز	NH ₂ -MIL 53 (%/wt)	خطای نسبی		
		مدل ماکسول	مدل برگمن	مدل لويس
CO ₂	۰	-۲/۸۶	۱/۷۳	-۰/۵۶
	۵	-۵/۳۳	-۱/۱۰	-۰/۲۷
	۱۰	-۵/۸۲	۲/۷۸	۱/۸۲
	۱۵	-۸/۴۷	۰/۴۷	۲/۱۰
	۲۰	-۱۲/۶	-۰/۴۷	۱/۶۵
	۲۵	-۱۷/۹	-۳/۱۶	۱/۲۵
	۳۰	-۱۴/۴۶	۲/۰۴	۸/۲۲
CH ₄	۰	-۰/۵۶	-۱/۷۵	-۱/۷۵
	۵	۵/۲۶	۰/۰۴	-۰/۶۴
	۱۰	-۴/۵۵	-۶/۳۲	-۶/۳۲
	۱۵	-۴/۷۳	-۴/۹۶	-۳/۴۳
	۲۰	-۴/۷۰	-۵/۴۹	-۰/۹۶
	۲۵	-۱۲/۱۲	-۱۱/۱۱	-۵/۰۵
	۳۰	-۷/۳۹	-۷/۱۱	۲/۴۷

نتایج حاصل از ارزیابی خواص جذبی ذرات MOF نشان داد، ذرات NH₂-MIL 53 جذب کاملاً گزینشی نسبت به CO₂ دارند که عامل NH₂- بر این جذب بسیار اثرگذار بوده است. همچنین، وجود ذرات افزودنی تا ۳۰٪ وزنی در ساختار PMP موجب بهبود قابل توجه تراوایی CO₂ شده به طوری که تراوایی این گاز از ۹۸/۷۴ Barrer (غشای M1) به ۲۲۶/۳۷ Barrer (غشای M7) در حالت تراوایی خالص و فشار ۲ bar رسید. نتایج حاصل از تراوایی مخلوط گازی نمایانگر کاهش تراوایی و گزینش پذیری CO₂/CH₄ نسبت به حالت خوراک خالص بوده است. بهترین گزینش پذیری CO₂/CH₄ در غشای حاوی ۳۰٪ وزنی از ذرات MOF بوده است که در حالت تراوایی مخلوط گازی این گزینش پذیری به ۹/۸۸ رسید. افزایش دما بر تراوایی مخلوط گازی موجب افزایش تراوایی هر یک از گازها شده است. ازدیاد دما بر بهبود تراوایی CH₄ اثر بیشتری داشته است که منجر به کاهش گزینش پذیری CO₂/CH₄ در ازای افزایش دما در حالت مخلوط گازی شد. این موضوع به دلیل کاهش شدت جذب CO₂ به وسیله ذرات NH₂-MIL 53 در جذب رقابتی نسبت به CH₄ در ازای افزایش دما بوده است. نتایج حاصل از تراوایی گاز CO₂ به مدت ۱۲۰ h و در سه نوبت مجزا در غشاهای دارای ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ وزنی از ذرات MOF نشان داد، گروه‌های آمینی در مدت زمان زیاد تراوایی CO₂ کارایی قابل قبولی نشان دادند که به بازایی این گروه‌ها نیز نیاز نبوده است. تقریب داده‌های تراوایی با مدل‌های تراوایی حاکی از عملکرد بهتر مدل برگمن نسبت به دو مدل ماکسول و لويس بوده است.

پیوست ۱

از مدل‌های متداول در محاسبه تراوایی غشاهای شبکه ترکیبی، مدل ماکسول است [۳۵، ۳۶]. مدل ماکسول قابلیت ارائه تقریب قابل قبولی از مقادیر تراوایی غشاهای شبکه ترکیبی را در درصدهای حجمی زیاد ذرات افزودنی ندارد. زیرا، این مدل تغییرات ناشی از جریان گاز به واسطه آثار ایجاد شده از ذرات افزودنی بر یکدیگر را در نظر نمی‌گیرد. در این باره مقدار تراوایی مؤثر P_{eff} در غشای مرکب حاوی ذرات کروی شکل با تراوایی P_d و تراوایی زمینه پلیمری P_c به شکل معادله (۷) محاسبه می‌شود [۳۷]:

$$P_{eff} = P_c \frac{P_d + 2P_c - 2\phi(P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi(P_c - P_d)} = P_c \frac{2(1-\phi) + \alpha(1+2\phi)}{(2+\phi) + \alpha(1-\phi)}, \alpha = \frac{P_d}{P_c} \quad (7)$$

مدل دیگر، مدل برگمن بوده (معادله ۸) که مزایای این مدل نسبت به مدل ماکسول، در نظر گرفتن اثر افزودن ذرات به محلول پلیمری

تقریب داده‌های تراوایی CO₂ داشته است. جدول ۷ نیز مقادیر خطای نسبی هر یک از مدل‌های تراوایی را در پیش‌بینی تراوایی گازها نشان می‌دهد. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، این مدل شامل اثر ذرات در محلول‌های رقیق پلیمری است. غشاهای ساخته شده در این پژوهش از ۵٪wt از پلیمر ساخته شده و تقریباً محلول‌های رقیقی بوده‌اند. بنابراین، رقت محلول پلیمر می‌تواند یکی از دلایل عملکرد بهتر این مدل نسبت به سایر مدل‌ها در تراوایی CO₂ باشد.

نتیجه‌گیری

ذرات تهیه شده NH₂-MIL 53 در ساخت غشاهای شبکه ترکیبی برپایه پلیمر PMP استفاده شدند. آزمون DSC نشان داد، افزایش درصد وزنی MOF در پلیمر منجر به افزایش T_g غشاها از ۳۳°C به ۴۳°C می‌شود، در حالی که دمای ذوب غشاهای شبکه ترکیبی کاهش یافته و از ۲۴۷°C در غشای پلیمری به ۲۴۱°C در غشای دارای ۳۰٪ وزنی از MOF رسیده است. نتایج SEM حاکی از پخش نسبتاً یکنواخت ذرات MOF در شبکه ماتریسی پلیمر بوده است.

جدول ۸- تراوایی محاسبه شده گازهای CH_4 و CO_2 در ذرات افزودنی.

تراوایی (mol/Pa.s.m)		نوع ذره
CH_4	CO_2	
$2/47 \times 10^{-10}$	$4/63 \times 10^{-10}$	$\text{NH}_2\text{-MIL 53}$

شکل معادله (۱۱) است [۳۷]:

$$D_K = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (11)$$

اگر در معادله (۱۰) از P_p در برابر P_f صرف نظر شود، به دلیل اینکه فشار فاز تراوا بسیار کمتر از فشار خوراک است. همچنین، به جای D_0 از D_K استفاده شود. می توان مقدار P_d یا تراوایی ذره را با تقریب خوبی از معادله (۱۲) به دست آورد:

$$P_d = \frac{D_K q_m \rho}{p_f} \ln(1 + bp_f) \quad (12)$$

به دلیل اینکه اندازه حفره‌های ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ از اندازه مولکولی گازهای مطالعه شده بسیار بزرگتر است، بنابراین فرض شده که نفوذ گازها در ذرات از نوع نودسن است. مرحله دوم، شامل برآزش داده‌های هم‌دمای جذب گازها با معادله جذب لانگ‌مایر و محاسبه ثابت‌های این معادله است. گفتنی است، این مرحله در بخش مطالعه خواص جذب گاز ذرات انجام شده و داده‌های مربوط به ثوابت معادله لانگ‌مایر در جدول ۲ برای هر یک از ذرات آمده است. درنهایت، قرارداد تمام مقادیر در معادله (۱۱) و به دست آوردن تراوایی ذرات افزودنی آخرین مرحله است. با توجه به روش بیان شده مقادیر تراوایی هر یک از گازها در ذرات $\text{NH}_2\text{-MIL 53}$ در جدول ۸ آمده است.

مراجع

- Zamani P.M., Omidkhah M.R., Ebadi Amooghin A., Yaghani R., and Moghadam F., DEA-Impregnated Cross-Linked Polyvinyl Alcohol/Glutaraldehyde Polymeric Systems as CO_2/CH_4 Gas Separation Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persin)*, **25**, 477-489, 2013.
- Shao L. and Chung T.S., In Situ Fabrication of Cross-Linked PEO/Silica Reverse-Selective Membranes for Hydrogen Purification, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **34**, 6492-6504, 2009.
- Abedini R., Mousavi S.M., and Aminzadeh R., A Novel Cellulose Acetate (CA) Membrane Using TiO_2 Nanoparticles: Preparation, Characterization and Permeation Study, *Desalination*, **277**, 40-45, 2011.
- Abedini R., Mousavi S.M., and Aminzadeh R., Effect of

- Sonochemical Synthesized TiO₂ Nanoparticles and Coagulation Bath Temperature on Morphology, Thermal Stability and Pure Water Flux of Asymmetric Cellulose Acetate Nanocomposite Membranes Prepared via Phase Inversion Method, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, **18**, 385-398, 2012.
5. Jeazet H.B.T., Staudt C., and Janiak C., Metal-Organic Frameworks in Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation, *Dalton Trans.*, **41**, 14003-14027, 2012.
 6. Abedini R., Omidkhah M., and Dorosti F., CO₂/CH₄ Separation by Mixed Matrix Membrane of Polymethylpentene/MIL 53 Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 337-351, 2014.
 7. Zhang Y., Musselman I.H., Ferraris J.P., and Balkus K.J., Gas Permeability Properties of Matrimid® Membranes Containing the Metal-Organic Framework Cu-BPY-HFS, *J. Membr. Sci.*, **313**, 170-181, 2008.
 8. Basu S., Cano-Odena A., and Vankelecom I.F.J., Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] Mixed-Matrix Membranes for Gas Separations, *J. Membr. Sci.*, **362**, 478-487, 2010.
 9. Dorosti F., Omidkhah M., and Abedini R., Fabrication and Characterization of Matrimid/MIL-53 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation, *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 2439-2448, 2014.
 10. Adams R., Carson C., Ward J., Tannenbaum R., and Koros W., Metal Organic Framework Mixed Matrix Membranes for Gas Separations, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **131**, 13-20, 2010.
 11. Seoane B., Téllez C., Coronas J., and Staudt C., NH₂-MIL-101(Al) in Sulfur-Containing Copolyimide Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **111**, 72-81, 2013.
 12. Chen X.Y., Vinh-Thang H., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Amine-Functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework in Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 6895-6906, 2012.
 13. Ghaffari Nik O., Chen X.Y., and Kaliaguine S., Functionalized Metal Organic Framework-Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *J. Membr. Sci.*, **413**, 48-61, 2012.
 14. Rodenas T., Dalen M., García-Pérez E., Serra-Crespo P., Zornoza B., Kapteijn F., and Gascon J., Visualizing MOF Mixed Matrix Membranes at the Nanoscale: Towards Structure-Performance Relationships in CO₂/CH₄ Separation over NH₂-MIL 53(Al)@PI, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 249-256, 2014.
 15. Abedini R., Omidkhah M., and Dorosti F., Hydrogen Separation and Purification with Poly(4-methyl-1-pentene)/MIL 53 Mixed Matrix Membrane based on Reverse Selectivity, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 7897-7909, 2014.
 16. Pinnau I., Casillas C.G., Morisato A., and Freeman B.D., Hydrocarbon/Hydrogen Mixed Gas Permeation in Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP), Poly(1-phenyl-1-propyne) (PPP), and PTMSP/PPP Blends, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 2613-2621, 1996.
 17. Wanjale S.D. and Jog J.P., Poly(4-methyl-1-pentene)/Clay Nanocomposites: Effect of Organically Modified Layered Silicates, *Polym. Int.*, **53**, 101-105, 2004.
 18. Kumazawa H., Inamori K., Messaoudi B., and Sada E., Permeation Behavior for Mixed Gases in Poly(4-methyl-1-pentene) Membrane Near the Glass Transition Temperature, *J. Membr. Sci.*, **97**, 7-12, 1994.
 19. Ahnfeldt T., Gunzelmann D., Loiseau T., Hirsemann D., Senker J., Fe'rey G., and Stock N., Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology, *Inorg. Chem.*, **48**, 3057-3064, 2009.
 20. Chen X.Y., Ghaffari Nik O., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Mixed Matrix Membranes of Aminosilanes Grafted FAU/EMT Zeolite and Cross-Linked Polyimide for CO₂/CH₄ Separation, *Polymer*, **53**, 3269-3280, 2012.
 21. Paul D.R. and Kemp P., The Diffusion Time Lag in Polymer Membranes Containing Adsorptive Fillers, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **41**, 79-93, 1973.
 22. Samuel E.J. and Mohan S., FTIR and FT Raman Spectra

- and Analysis of Poly(4-methyl-1-pentene), *Spectrochim. Acta*, **60**, 19-24, 2004.
23. Tanigami T., Yamaura K., Matsuzawa S., and Miyasaka K., Thermal Expansion of Crystal Lattice of Isotactic Poly(4-methyl-1-pentene), *Polym. J.*, **18**, 35-40, 1986.
 24. Hambir S., Bulakh N., and Jog J.P., Polypropylene/Clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizer on the Thermal, Crystallization and Dynamic Mechanical Behaviour, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1800-1807, 2002.
 25. Finsky V., Ma L., Alaerts L., De-Vos D.E., Baron G.V., and Denayer J.F.M., Separation of CO₂/CH₄ Mixtures with the MIL-53(Al) Metal-Organic Framework, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **120**, 221-227, 2009.
 26. Siriwardane R.V., Shen M.S., Fisher E.P., and Poston J.A., Adsorption of CO₂ on Molecular Sieves and Activated Carbon, *Energ. Fuel.*, **15**, 279-284, 2001.
 27. Yang Q. and Zhong C., Molecular Simulation of Carbon Ioxide/Methane/Hydrogen Mixture Adsorption in Metal-Organic Frameworks, *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 17776-17783, 2006.
 28. Bae T.H., Lee J.S., Qiu W., Koros W.J., Jones C.W., and Nair S., A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal-Organic Framework Crystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9863-9866, 2010.
 29. Finsky V., Ma L., Alaerts L., De-Vos D.E., Baron G.V., and Denayer J.F.M., Separation of CO₂/CH₄ Mixtures with the MIL-53(Al) Metal-Organic Framework, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **120**, 221-227, 2009.
 30. Boutin A., Coudert F.X., Springuel-Huet M.A., Neimark A.V., Fe'rey G., and Fuchs A.H., The Behavior of Flexible MIL-53(Al) upon CH₄ and CO₂ Adsorption, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 22233-22237, 2010.
 31. Stavitski E., Pidko E.A., Couck S., Remy T., Hensen E.J.M., Weckhuysen B.M., Denayer J., Gascon J., and Kapteijn F., Complexity behind CO₂ Capture on NH₂-MIL-53 (Al), *Langmuir*, **27**, 3970-3976, 2011.
 32. Caplow M., Kinetics of Carbamate Formation and Break-down, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6795-6803, 1968.
 33. Xin Q., Wu H., Jiang Z., Li Y., Wang S., Li Q., Li X., Lu X., Cao X., and Yang J., SPEEK/Amine-Functionalized TiO₂ Submicrospheres Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation, *J. Membr. Sci.*, **467**, 23-35, 2014.
 34. Ghosh S., Bandyopadhyay P., and Banerjee S., Gas Transport Properties of Poly(arylene ether)s Containing Phthalimidine Moiety in the Main Chain, *Sep. Purif. Technol.*, **103**, 222-229, 2013.
 35. Moghaddam F., Omidkhan M.R., Vasheghani-Farahani E., Pedram M.Z., and Dorosti F., The Effect of TiO₂ Nanoparticles on Gas Transport Properties of Matrimid5218-Based Mixed Matrix Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **77**, 128-136, 2011.
 36. Hashemifard S. A., Ismail A.F., and Matsuura T., A New Theoretical Gas Permeability Model Using Resistance Modeling for Mixed Matrix Membrane Systems, *J. Membr. Sci.*, **350**, 259-268, 2010.
 37. Aroon M.A., Ismail A.F., Matsuura T., and Montazer-Rahmati M.M., Performance Studies of Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: A Review, *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 229-242, 2010.
 38. Gonzo E.E., Parentis M.L., and Gottifredi J.C., Estimating Models for Predicting Effective Permeability of Mixed Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, **277**, 46-54, 2006.