

Fabrication Parameters of Asymmetric Mixed Matrix Matrimid-MIL-53/PMHS Membrane for CO₂/CH₄ Separation

Fatereh Dorosti^{1*} and Mohammadreza Omidkhah²

1. Chemical Engineering Group, Faculty of Science, Rasht Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 41335-3516, Rasht, Iran
2. Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received: 3 September 2016, accepted: 18 January 2017

ABSTRACT

Asymmetrically mixed matrix Matrimid-MIL-53 membranes with silicone cover layer were fabricated. For better understanding of membrane fabrication process, three main parameters of fabrication, Matrimid concentration, silicone concentration and weight percentage of metal organic framework (MIL-53) particles, were optimized by an experimental design method. Cross-section SEM images were used to study the membrane structure and polymer-particles interface. Moreover, thermal resistance of the membranes and the existence of various bonds in them were investigated by FTIR and TGA analyses. The results showed that membranes had porous structure with finger-like morphology. At low and moderate percentages of particles, there were no non-selective voids observed at polymer-particles interface. The thermal resistance of membranes increased with the increase of MIL-53 weight percentage and the destruction temperature of polymer increased from 410°C to 450°C. The permeability tests results showed that the Matrimid (20% wt)-MIL-53(15% wt)/PMHS (10%wt) membrane exhibited the highest level of CO₂/CH₄ selectivity (23.6). However, in the membrane with 30 wt% particles loading, selectivity decreased due to particles agglomeration and void formation. The experimental design results showed that the concentration of silicone in covering solution had significant effect. CO₂ and CH₄ permeability decreased and ideal selectivity of CO₂/CH₄ increased with silicone concentration enhancement. Although the Matrimid concentration had a little effect on CO₂/CH₄ ideal selectivity, its enhancement increased the selectivity of the gases. The optimization results showed the membrane with 17.8% of Matrimid polymer, 13.2% of silicone polymer and 15.5 wt% of MIL-53 particle displayed the highest selectivity and CO₂ permeability.

Keywords:

mixed matrix membrane,
asymmetric membrane,
metal organic framework,
Matrimid,
MIL-53

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dorosti@iaurasht.ac.ir

Please cite this article using:

Dorosti F. and Omidkhah M.R., Fabrication Parameters of Asymmetric Mixed Matrix Matrimid-MIL-53/PMHS Membrane for CO₂/CH₄ Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 63-73, 2017.

اثر پارامترهای ساخت غشای نامتقارن ماتریس ترکیبی ماتریمید MIL-53/ PMHS بر جداسازی CO₂ از CH₄

فاطره درستی^{۱*}، محمدرضا امیدخواه^۲

۱- رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد رشت، دانشکده علوم پایه، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۱۳۳۵-۳۵۱۶

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۵/۶/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۲۹

چکیده

در این مقاله، غشای نامتقارن ماتریس ترکیبی ماتریمید MIL-53، با لایه پوششی سیلیکونی (PMHS) ساخته شد. سه پارامتر اصلی در ساخت این غشای نامتقارن شامل غلظت پلیمر ماتریمید، غلظت پلیمر لایه پوششی و درصد ذرات چارچوب آلی-فلزی MIL-53 با روش طراحی آزمون بهینه‌سازی شد. سپس، تراوایی گاز CO₂ و CH₄ در تمام غشاهای ساخته شده اندازه‌گیری شد. برای بررسی ساختار غشا، ساختار سطح مشترک پلیمر و ذرات و اثر تغییر پارامترهای ساخت بر ساختار غشا، از سطح مقطع آن‌ها تصاویر SEM تهیه شد. همچنین، آزمون‌های FTIR و TGA برای بررسی مقاومت گرمایی غشا و پیوندهای موجود در آن انجام شد. نتایج نشان داد، غشاهای ساخته شده ساختار متخلخل با حفره‌های انگشتی داشته و در درصدهای کم تا متوسط از ذرات افزوده شده، فضاهای خالی گزینش‌ناپذیر در سطح مشترک تشکیل نشده است. مقاومت گرمایی غشا با افزودن ذرات MIL-53 افزایش یافت و دمای شکست پلیمر از ۴۱۰°C به ۴۵۰°C افزایش یافت. نتایج تراوایی غشاهای نشان داد، بیشترین مقدار گزینش‌پذیری CO₂/CH₄ ۲۳/۶ مربوط به غشای ماتریمید (۲۰٪ wt) MIL53-(۱۵٪ wt) PMHS/(۱۰٪ wt) بود. اگرچه در غشاهای حاوی ۳۰٪ وزنی ذرات به دلیل تجمع آن‌ها و وجود شکاف، گزینش‌پذیری کاهش یافت و به ۷/۵ رسید. نتایج طراحی آزمون نشان داد، پارامتر غلظت لایه پوششی با اهمیت است و با افزایش غلظت پلیمر، گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد. در حالی که غلظت پلیمر لایه گزینش‌پذیر در محدوده آزمون شده، اثر معناداری بر عملکرد غشا نداشت. بهینه‌سازی پارامترها نشان داد، غشای حاوی ۱۵/۵٪ وزنی ذرات با غلظت پلیمر ۱۷/۸٪ و غلظت لایه پوششی ۱۳/۲٪ بیشترین مقدار گزینش‌پذیری و تراوایی CO₂ را دارد.

واژه‌های کلیدی

غشای نامتقارن،

شبکه آمیخته،

چارچوب آلی-فلزی،

پلیمر،

ماتریمید MIL-53

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

dorosti@iaurasht.ac.it

مقدمه

استفاده از غشا در فرایندهای جداسازی به دلیل مزایای بسیار زیاد این فناوری در برابر سایر روش‌های جداسازی، به‌ویژه در سالیان اخیر، بسیار مورد توجه بوده است. مزایایی مانند سبکی و کم‌حجمی واحد غشایی، انرژی مورد نیاز ناچیز، نگهداری آسان، هزینه عملیاتی و سرمایه‌گذاری کمتر و دوست‌دار محیط زیست بودن باعث جذابیت این فرایند شده است [۳-۱]. در سال‌های اخیر، بسیاری از پژوهش‌های غشایی مربوط به استفاده از غشاها در جداسازی گازها و بهبود عملکرد آن‌ها بوده است. پلیمرها از مواد پرکاربرد در جداسازی گازها با استفاده از غشا، به دلیل ساخت آسان و قیمت کم، هستند. خواص مکانیکی، شیمیایی، گرمایی و تراوایی پلیمرها در انتخاب آن‌ها برای غشا اهمیت بسیاری دارد. تراوایی و گزینش‌پذیری دو پارامتر بااهمیت در عملکرد غشاست. به‌گونه‌ای که افزایش این دو پارامتر مهم‌ترین هدف پژوهشگران در پژوهش‌های غشایی است. تاکنون روش‌های متنوعی برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری و افزایش تراوایی و گزینش‌پذیری آن‌ها بررسی شده است. برخی از این روش‌ها عبارت از ساخت کوپلیمرها، گرمادهی پلیمر تا زیر دمای شیشه‌ای شدن، اصلاح شیمیایی پلیمر با عوامل مختلف، شبکه‌ای کردن پلیمر به منظور فشرده‌سازی بیشتر ساختار پلیمر و ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی شامل زمینه پلیمر آلی و ذرات پراکنده غیرآلی به منظور افزایش تراوایی و گزینش‌پذیری است [۴،۵]. در واقع، غشاهای ماتریس ترکیبی به منظور بهره‌مندی از ویژگی‌های مفید پلیمرها و ذرات غیرآلی هم‌زمان در غشا ساخته می‌شوند. در این غشاها از ساخت آسان غشاهای پلیمری و انعطاف‌پذیری آن‌ها در کنار گزینش‌پذیری زیاد ذرات غیرآلی مانند غربال‌های مولکولی زئولیت‌ها و چارچوب‌های آلی فلزی (MOF, metal organic framework) استفاده می‌شود [۶-۸]. اگرچه ناسازگاری پلیمر و ذرات در غشاهای شبکه آمیخته مشکلاتی ایجاد می‌کند که در برخی موارد باعث کاهش شدید گزینش‌پذیری غشا می‌شود. مشکلاتی از قبیل تشکیل فضاهای خالی گزینش‌ناپذیر در سطح مشترک پلیمر و ذره، پرشدن حفره‌های ذرات از پلیمر، تجمع ذرات در غشا و ایجاد شکاف [۹،۱۰]. بنابراین، اصلاح سطح مشترک دو فاز در این غشاها موضوع بسیاری از پژوهش‌هاست.

چارچوب‌های آلی فلزی نوع جدیدی از مواد مرکب هستند که کاربردهای گسترده در ذخیره‌سازی گاز برای بخش‌های جداسازی و کاتالیزور دارند. این مواد دارای سطح‌فعال زیاد، تخلخل قابل کنترل و گزینش‌پذیری زیاد برای برخی گازها هستند. در این مواد فلزات واسطه و اکسیدهای آن‌ها، به‌وسیله مواد آلی به هم متصل می‌شوند

تا ساختارهای متخلخل یک، دو و سه‌بعدی ایجاد کنند. این ذرات به دلیل وجود فلزات غیرآلی و پل‌های آلی در آن‌ها مواد مناسبی برای ساخت غشای ماتریس ترکیبی بدون شکاف هستند و سازگاری بهتری با پلیمرها دارند [۱۱-۱۷]. Basu و همکاران [۱۸] سه نوع MOF مختلف $[Cu_3(BTC)_2]$, ZIF-8 و MIL-53(AI) را روی غشای پلیمری ماتریمید بررسی کردند. نتایج تصاویر SEM این غشاها نشان داد، تماس خوبی در سطح مشترک دو فاز برای هر سه نوع MOF وجود دارد. افزون بر این، افزایش تراوایی و گزینش‌پذیری گازها برای همه غشاهای مرکب نسبت به غشای پلیمری خالص مشاهده شد که نشان‌دهنده برهم‌کنش قوی بین پلیمر و فاز غیرآلی است. در پژوهش دیگری Zhang [۱۹]، غشای مرکب ماتریمید/Cu-BPY-HFS را بررسی کرد. در غشاهای حاوی MOF برخلاف غشاهای حاوی زئولیت یا غربال‌های مولکولی، به دلیل بخش‌های آلی موجود در این ذرات که برهم‌کنش قوی بین پلیمر و ذره ایجاد می‌کند، ساخت غشای بدون شکاف و فضای خالی بسیار ساده‌تر است. اگرچه در درصد‌های بیش از ۴۰٪ MOF، تجمع ذرات در زمینه غشا دیده می‌شود. نتایج آزمون تراوایی غشاها برای چهار گاز O_2 , N_2 , CH_4 و CO_2 در دمای $35^\circ C$ نشان داد، تراوایی گازها با افزایش مقدار MOF در غشا افزایش می‌یابد. در غشای حاوی ۴۰٪ MOF این افزایش بسیار شدید بود که نشان‌دهنده وجود شکاف در غشاست که افزایش ناگهانی تراوایی و کاهش گزینش‌پذیری مشاهده می‌شود. Burmann [۲۰]، از روش پوشش‌دهی چرخشی (spin coating) برای ساخت غشای مرکب پلی‌سولفونی استفاده کرد. ذرات غیرآلی متفاوتی به‌عنوان فاز پراکنده انتخاب شدند (سیلیکا، ETS-10، MCM-14، MIL-53 و ZIF-8). بهترین نتایج جداسازی به غشای حاوی NH_2 -MIL-53 مربوط بود که گزینش‌پذیری ۳۵ برای H_2/CH_4 و ۵/۵ برای O_2/N_2 را نشان داد. وجود گروه آمین در سطح این MOF باعث افزایش چسبندگی پلیمر و ذرات شد و گزینش‌پذیری زیادی به‌دست آمد. همچنین، غشای حاوی MCM-14 نیز تراوایی و گزینش‌پذیری زیادی داشت که به دلیل وجود گروه سیلان در این ذره است که برهم‌کنش خوبی با پلیمر ایجاد می‌کند. ساخت غشاهای پلیمری با تراوایی زیاد، به‌ویژه در صنعت بسیار بااهمیت است. یک روش برای به‌دست آوردن چنین عملکردی استفاده از غشاهای نامتقارن با پوسته نازک و بدون شکاف است تا تراوایی غشا بدون کاهش در گزینش‌پذیری افزایش یابد [۹]. این غشاها، یک یا چند لایه نازک روی لایه متخلخل نگه‌دارنده دارند. برای اصلاح این غشاها نیز از روش‌های پیش‌گفته مانند شبکه‌ای کردن پلیمر یا ساخت لایه بالایی به شکل شبکه آمیخته استفاده می‌شود.

غوطه‌ور شد تا جایگزینی حلال-ضدحلال انجام شود [۲۲]. پس از ۱۲ h، غشا برای ۳۰ min در حمام اتانول و پس از آن در حمام نرمال هگزان برای ۲۴ h قرار گرفت تا آب موجود در حفره‌های غشا از آن خارج شود. سپس، غشاها در دمای محیط خشک شدند. پس از خشک شدن کامل، لایه سیلیکونی برای پوشاندن حفره‌ها و شکاف‌های سطحی احتمالی اضافه شد. برای این کار، محلول سیلیکون در نرمال هگزان با درصدهای مختلف براساس طراحی آزمون ساخته شده و مخلوط شد تا محلول یکنواختی به دست آید. سپس این محلول با تیغه ریخته‌گری بر سطح غشا قرار گرفت و در نهایت در دمای ۸۰°C خشک شد.

طراحی آزمون

برای بررسی اثر متغیرهای مختلف (مقدار ذرات افزوده شده، غلظت پلیمر لایه گزینش‌پذیر و غلظت پلیمر لایه پوششی)، غشای نامتقارن براساس طراحی آزمون به روش طرح مرکب مرکزی (CCD, central composite design) ساخته شد. جدول ۱ تغییر متغیرهای مختلف در طراحی آزمون را نشان می‌دهد.

اندازه‌گیری تراوایی

تراوایی دو گاز خالص CO₂ و CH₄ به روش حجم ثابت در فشار خوراک ۳ bar و دمای ۳۵°C برای تمام غشاهای ساخته شده با دو بار تکرار اندازه‌گیری شد. بدین منظور، غشاها در سلول غشایی تخت و مدور با مساحت مؤثر ۱۱/۳۴ cm² از جنس فولاد زنگ‌نزن قرار گرفتند. گازها با خلوص بیش از ۹۹/۹۹۹٪ وارد سامانه شده و پس از عبور از غشا در محفظه‌ای با حجم ثابت جمع‌آوری شدند. افزایش فشار در مخزن حجم ثابت با زمان گزارش شد تا dp/dt به دست آید. سپس، از معادله (۱) مقدار تراوایی محاسبه شد:

$$\text{Permeance(GPU)} = \frac{273.15 \times 10^6 V}{760 \times 76 \text{ A.T.P}} \left(\frac{dP}{dt} \right) \quad (1)$$

در این معادله، V حجم مخزن (cm³)، A سطح غشا (cm²)، T دمای آزمون (K)، P فشار گاز خوراک (cmHg) و dP/dt تغییرات فشار مخزن با زمان است. از تقسیم تراوایی CO₂ به تراوایی CH₄ مقدار گزینش‌پذیری ایده آل برای هر غشا به دست می‌آید.

بررسی ساختار غشاها

برای بررسی ساختار غشاهای ساخته شده و چگونگی توزیع ذرات در ماتریس پلیمری، تصاویر SEM از مقطع غشاهای ساخته شده گرفته شد. بدین منظور، غشاهای ساخته شده درون نیتروژن مایع

در ساخت غشاها به شکل نامتقارن پارامترهای بسیاری بر اندازه، شکل حفره‌ها و ضخامت لایه بالایی تشکیل شده و در نهایت عملکرد غشا مؤثرند. برخی از این پارامترهای ساخت عبارت از ضخامت تنظیم شده تیغه ریخته‌گری، دمای ریخته‌گری، نوع ضدحلال استفاده شده، دمای حمام انعقاد، نوع حلال، غلظت محلول پلیمر-حلال، تنش اعمال شده به غشا حین ریخته‌گری و زمان تبخیر [۲۱] است. در این مقاله، غشای ماتریس ترکیبی نامتقارن ماتریمید MIL-53 ساخته شد. برای پوشاندن شکاف‌های احتمالی در سطح غشای لایه‌ای از سیلیکون روی غشا قرار گرفت. سه پارامتر اصلی ساخت غشا شامل مقدار فاز پراکنده، غلظت پلیمرهای ماتریمید و PMHS با روش طراحی آزمون بررسی شده و اثر برهم‌کنش بین متغیرها نیز مشخص شد. در نهایت، مقدار بهینه برای هر یک از پارامترهای ساخت به دست آمد. استفاده از ذرات MIL-53 در زمینه پلیمر ماتریمید به شکل غشای نامتقارن از نوآوری‌های این پژوهش است. همچنین، بررسی سه پارامتر ساخت این غشا در قالب روش طراحی آزمون نیز تاکنون انجام نشده است.

تجربی

مواد

ماتریمید ۵۲۱۸ به‌عنوان پلیمر اصلی زمینه غشا از شرکت Huntsman خریداری شد. ذرات MIL-53 به‌عنوان فاز پراکنده و پلیمر PMHS به‌عنوان پلیمر لایه پوششی غشا از شرکت Aldrich تهیه شدند. تمام حلال‌ها و ضدحلال‌های لازم برای ساخت غشا شامل اتانول، نرمال هگزان و نرمال متیل پیرولیدون (NMP) با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت Merck تهیه شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشا

برای ساخت غشای نامتقارن ماتریس ترکیبی، ابتدا مقدار مدنظر از ذرات براساس طراحی آزمون به حلال NMP اضافه شد. پس از ۲۴ h ترکیب شدن کامل، ۱۰٪ از پلیمر ماتریمید به محلول اضافه شد تا لایه‌ای از پلیمر بر سطح ذره بنشیند. پس از ۴ h باقی‌ماندن پلیمر اضافه و برای ۲۴ h اختلاط انجام شد. در مرحله بعد، محلول برای ۴ h در دمای محیط حباب‌گیری شد. سپس، روی شیشه به‌وسیله تیغه ریخته‌گری و به روش دستی ریخته‌گری شد. برای تشکیل لایه گزینش‌پذیر در سطح، غشا حدود ۲ min درون گرم‌خانه در دمای ۵۰°C قرار گرفت. سپس، غشا در حمام آب به‌عنوان ضدحلال

جدول ۱- مقادیر متغیرهای مختلف در طراحی آزمون.

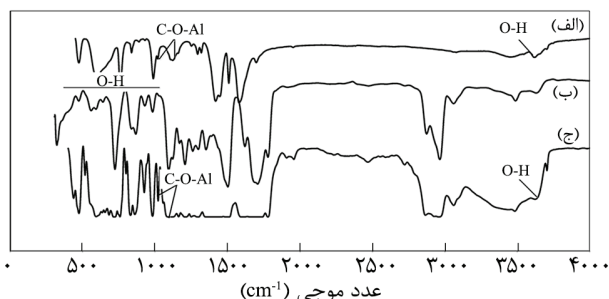
مقدار پلیمر ماتریمید در محلول ساخت (%wt)		مقدار ذرات MIL-53 (%wt)	شماره آزمون	کد غشا
PMAS	ماتریمید			
۴/۰۵	۱۶/۰۱	۶/۰۸	۱	M1
۴/۰۵	۱۶/۰۱	۲۳/۹۲	۲	M2
۴/۰۵	۱۸/۹۹	۶/۰۸	۳	M3
۴/۰۵	۱۸/۹۹	۲۳/۹۲	۴	M4
۱۵/۹۵	۱۶/۰۱	۶/۰۸	۵	M5
۱۵/۹۵	۱۶/۰۱	۲۳/۹۲	۶	M6
۱۵/۹۵	۱۸/۹۹	۶/۰۸	۷	M7
۱۵/۹۵	۱۸/۹۹	۲۳/۹۲	۸	M8
۱۰	۱۷/۵	۰	۹	M9
۱۰	۱۷/۵	۳۰	۱۰	M10
۱۰	۱۵	۱۵	۱۱	M11
۱۰	۲۰	۱۵	۱۲	M12
۰	۱۷/۵	۱۵	۱۳	M13
۲۰	۱۷/۵	۱۵	۱۴	M14
۱۰	۱۷/۵	۱۵	۱۵	M15
۱۰	۱۷/۵	۱۵	۱۶	M16
۱۰	۱۷/۵	۱۵	۱۷	M17

است. در منحنی MIL-53 در اعداد موجی 1122 cm^{-1} و 1019 cm^{-1} دو پیک دیده می شود که مربوط به پیوند C-O با Al در این ذرات است [۲۳، ۲۴]. این پیک در غشای ماتریس ترکیبی حاوی ۱۵٪ وزنی ذره در عدد موجی 1114 cm^{-1} نیز دیده می شود که نشانه وجود ذرات MOF در ماتریس پلیمری است. در واقع، این پیک مربوط به گروه آلی کربوکسیلات در ذرات MIL-53 بوده که عامل اصلی برهم کنش

شکسته شدند و روی پایه قرار گرفتند. سپس، نمونه های آماده شده با لایه ای از طلا پوشانده شدند. از میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل CamScan ۲۳۰۰ MV برای این آزمون استفاده شد.

بررسی مقاومت گرمایی غشاهای ساخته شده با آزمون TGA با استفاده از دستگاه STA-1500، برای غشاهای ساخته شده دارای ۰ و ۱۵٪ وزنی MIL-53 و نیز ذرات MIL-53 انجام شد. افزون بر این، برای بررسی پیوندهای موجود در غشاهای ساخته شده و نیز در ذرات MIL-53 تحلیل FTIR روی سه غشای متقارن حاوی ۰ و ۱۵٪ وزنی MOF و نیز ذرات MOF انجام شد که بدین منظور دستگاه Bruker Vertex 70 به کار گرفته شد.

نتایج و بحث



شکل ۱- نتایج آزمون FTIR: (الف) ذرات MIL-53 و (ب) غشای پلیمری خالص و (ج) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱۵٪ وزنی MIL-53.

ساختار غشای ماتریس ترکیبی نامتقارن

نتایج بررسی FTIR نمونه های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده

به CO₂ و CO تجزیه می‌شود [۲۳-۲۵].

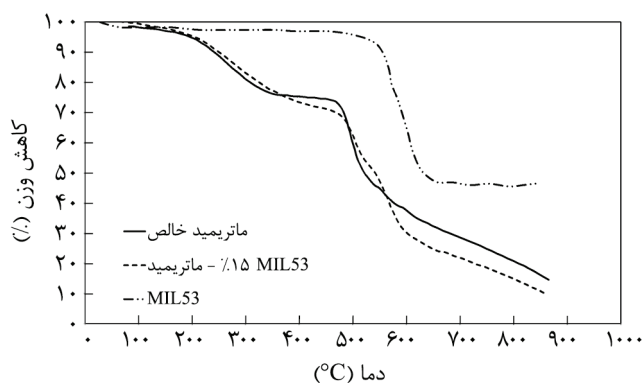
شکل ۳ تصاویر SEM سطح مقطع غشاهای نامتقارن حاوی MOF را نشان می‌دهد. غشاهای نامتقارن ساخته شده دارای ساختار کاملاً متخلخل با حفره‌های انگشتی هستند که در بالای آن لایه‌ای چگال با تخلخل کمتر قرار دارد و در نهایت لایه سیلیکونی با ضخامت‌های مختلف دیده می‌شود. حفره‌های انگشتی غشاها در بالاترین بخش غشا دارای طول بیشتر و پهنای کمتری بودند، در حالی که در بخش پایینی آن حفره‌ها با پهنای بیشتر دیده می‌شود. ضخامت کلی غشاهای ساخته شده حدود ۲۰۰ μm بود که لایه‌ای گزینش‌پذیر با ضخامتی حدود ۲ μm تا ۵ μm در بالای آن تشکیل شده است.

تصاویر SEM غشاها توزیع مناسب و یکنواختی از ذرات MOF را در پلیمر نشان می‌دهد. اگرچه افزایش بیش از ۱۰٪ ذرات به پلیمر باعث تجمع آن‌ها در بخش‌هایی از پلیمر شده است و ساختار مناسبی ایجاد نمی‌کند. از طرفی، افزایش ذرات به ماتریس پلیمری باعث افزایش تخلخل و تشکیل حفره‌های انگشتی بیشتر در ماتریس پلیمری می‌شود، به طوری که در غشای حاوی ۳۰٪ MOF لایه چگال بالایی از بین رفته و غشا کاملاً حالت متخلخل به خود گرفته است (شکل ۳-ه). در واقع، افزودن ذرات به فاز پلیمر در درصد‌های وزنی زیاد باعث تجمع این ذرات در بخش‌هایی از غشا شده و در نتیجه فضاهای خالی گزینش‌ناپذیر در فصل مشترک آن‌ها با پلیمر ایجاد می‌شود. این فضاهای خالی در حالت‌های حادث می‌توانند به ایجاد شکاف در غشا منجر شوند. در این غشا وجود لایه پوششی با غلظت ۱۰٪ وزنی نیز نتوانسته پستی و بلندی‌های سطح غشا را بپوشاند. تجمع ذرات در درصد‌های بیشتر باعث مزاحمت زنجیرهای پلیمری و ایجاد شکاف می‌شود و در نتیجه لایه چگال بسیار نازک بالایی را تخریب می‌کند.

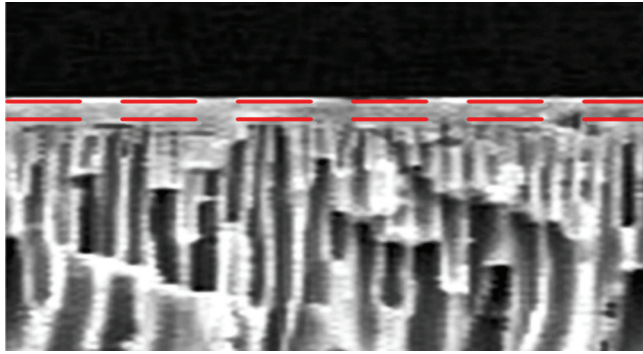
نتایج تراوایی

جدول ۲ نتایج تراوایی و گزینش‌پذیری را برای تمام غشاهای ساخته شده نشان می‌دهد. به طور کلی، با توجه به نتایج به‌طور کلی می‌توان گفت، با افزایش غلظت پلیمر تراوایی کاهش و گزینش‌پذیری افزایش یافته است این موضوع به دلیل متراکم‌تر شدن فاز پلیمری است که حجم‌های آزاد کمتری برای عبور گاز وجود دارد. افزون بر این، افزایش غلظت پلیمر باعث می‌شود، ذرات فاز پراکنده قابلیت تجمع یا ته‌نشین شدن نیز نداشته باشند. در نتیجه توزیع بهتر و یکنواخت‌تری در غشا دارند و این موضوع نیز باعث افزایش گزینش‌پذیری می‌شود. البته باید توجه داشت، افزایش غلظت پلیمر به بیش از ۲۰٪، فرایند ریخته‌گری دستی را دشوار می‌کند. همچنین، سطح غشا زبرتر و ناهموارتر شده و باعث کاهش تراوایی و گزینش‌پذیری می‌شود.

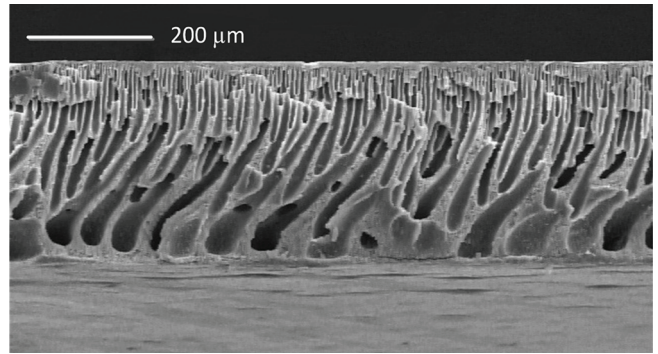
مناسب با ماتریس پلیمری غشاست. سایر پیک‌ها در این محدوده در تمام غشاها دیده شده که با افزایش MOF در پلیمر تا حدودی جابه‌جا شده‌اند. این جابه‌جایی می‌تواند نشانه برهم‌کنش قوی بین پلیمر و ذرات باشد. در محدوده اعداد موجی بیشتر از ۲۰۰۰ cm⁻¹ در طیف MIL-53 فقط دو پیک در ۳۴۵۰ و ۳۶۱۷ cm⁻¹ وجود دارد که مربوط به گروه O-H است [۲۳، ۲۴]. این پیک‌ها در غشای ماتریس ترکیبی با اندکی جابه‌جایی دیده می‌شود. وجود گروه O-H در حفره‌های ذرات بلوری MIL-53 باعث برهم‌کنش قوی با چهارقطبی لحظه‌ای مولکول CO₂ می‌شود و موجب تغییر اندازه حفره‌های این ذرات و در نهایت جذب و عبور قوی‌تر CO₂ در برابر CH₄ می‌شود. نتایج تحلیل TGA برای غشاهای پلیمری خالص و غشای حاوی ۱۵٪ MOF در **شکل ۲** آورده شده است. در غشای پلیمری خالص دو کاهش وزن دیده می‌شود. اولین کاهش وزن در ۲۰۰°C آغاز شده و تا ۴۰۰°C ادامه دارد که می‌تواند مربوط به تبخیر حلال از غشا باشد. این کاهش وزن در غشای ماتریس ترکیبی نیز دیده می‌شود. دومین کاهش وزن در ۴۰۹/۵°C اتفاق می‌افتد که مربوط به تجزیه زنجیرهای پلیمری است. در غشای ماتریس ترکیبی حاوی ۱۵٪ ذرات، تجزیه پلیمر در دمای بیشتر حدود ۴۵۰°C اتفاق می‌افتد. این نتایج نشان می‌دهد، وجود ذرات MIL-53 باعث افزایش مقاومت گرمایی غشای پلیمری می‌شود که به دلیل مقاومت گرمایی زیاد MIL-53 و نیز برهم‌کنش مناسب پلیمر و ذرات است. وجود گروه‌های آلی کربوکسیلات در این ذرات و برهم‌کنش قوی آن با گروه‌های مختلف پلیمر، باعث سخت‌شدن زنجیر پلیمری و افزایش دمای شیشه‌ای می‌شود. افزون بر این، سخت‌شدن این زنجیرها باعث افزایش مقاومت گرمایی پلیمر شده و در نتیجه دمای تجزیه پلیمر افزایش می‌یابد. سومین کاهش وزن در غشاهای ماتریس ترکیبی مربوط به تجزیه پل‌های آلی یا در واقع گروه کربوکسیلات در MIL-53 است. کربوکسیلات در این دما



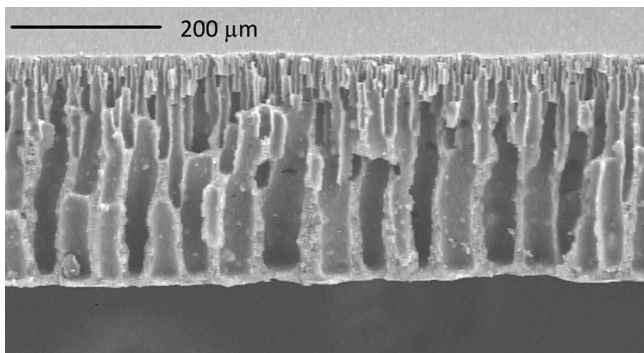
شکل ۲- نتایج آزمون TGA.



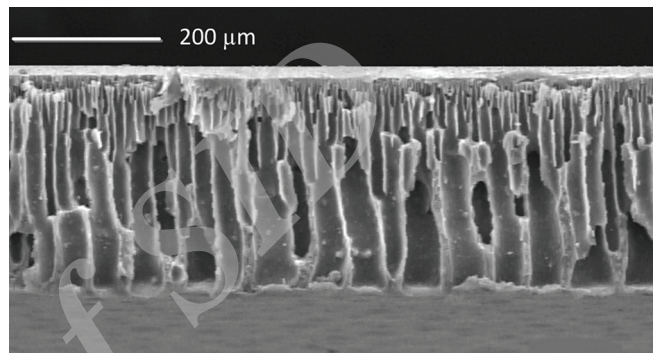
(الف)



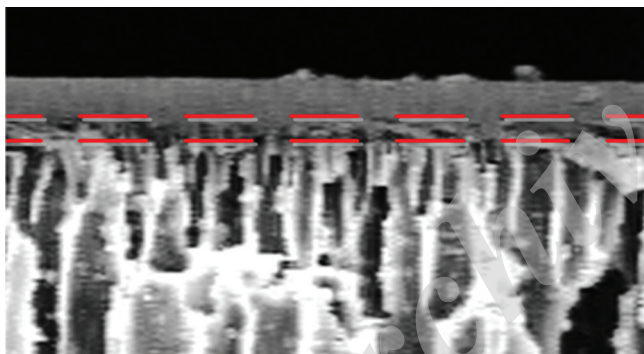
(ب)



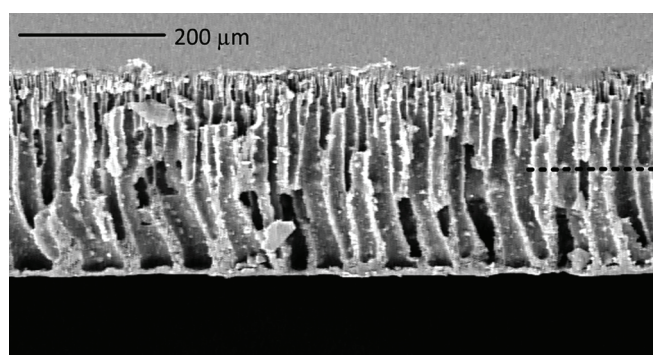
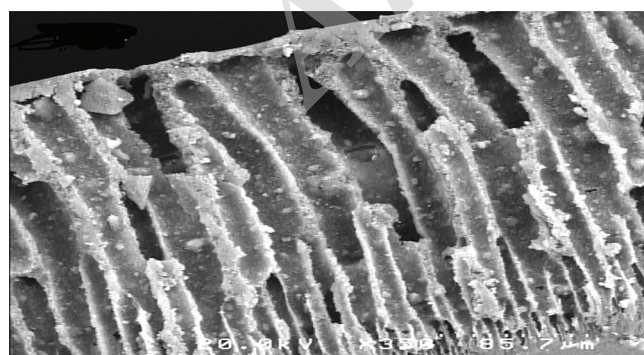
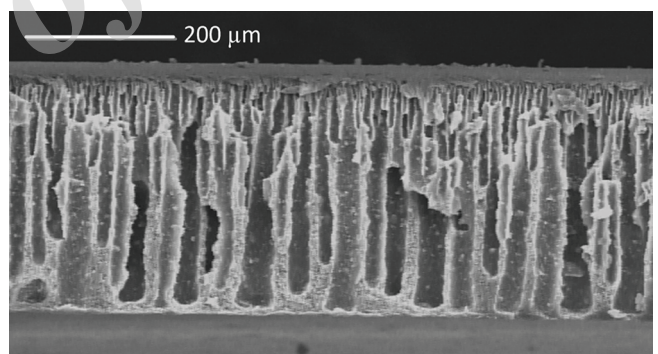
(ج)



(د)



(ه)



شکل ۳- تصاویر SEM از سطح مقطع غشاها با درصد‌های مختلف از ذرات MIL-53: (الف) M3، (د) M8 و (ه) M10 با بزرگ‌نمایی و (ب) M11، (ج) M13

جدول ۲- نتایج تراوایی و گزینش پذیری غشاهای نامتقارن.

شماره آزمون	کد غشا	تراوایی CH ₄ (GPU)	تراوایی CO ₂ (GPU)	گزینش پذیری CO ₂ /CH ₄
۱	M1	۰/۸۳۴±۰/۰۱۳	۱۰/۹۵±۰/۰۰۷	۱۳/۱
۲	M2	۴/۲۲۲±۰/۱۱۵	۳۶/۶۱±۰/۰۰۶	۸/۷
۳	M3	۰/۶۸۲±۰/۰۰۵۱	۱۰/۶۳±۰/۰۰۸	۱/۶
۴	M4	۴/۱۹۶±۰/۰۰۹۶	۳۲/۳۶±۰/۰۰۶	۷/۷
۵	M5	۰/۵۴۶±۰/۰۰۲۴	۹/۸۱±۰/۰۰۶	۱۸
۶	M6	۲/۸۵۴±۰/۰۰۷۴	۳۳/۵۲±۰/۰۰۵	۱۱/۷
۷	M7	۰/۴۱۲±۰/۰۰۲	۸/۵۱±۰/۰۱۱	۲۰/۶
۸	M8	۲/۶۷۸±۰/۰۰۹	۳۰/۰۴±۰/۰۱۴	۱۱/۲
۹	M9	۰/۳۴۲±۰/۰۰۱۹	۵/۰۸±۰/۰۱۸	۱۴/۸
۱۰	M10	۶/۱۴۸±۰/۱۶۸	۴۵/۸۳±۰/۱۱	۷/۵
۱۱	M11	۰/۹۹۶±۰/۰۰۴۶	۱۹/۹۳±۰/۰۰۸	۲۰
۱۲	M12	۰/۸۰۴±۰/۰۰۲۳	۱۹/۰۱±۰/۰۰۶	۲۳/۶
۱۳	M13	۱/۵۴۴±۰/۱۰۴	۲۶/۰۶±۰/۱۵	۱۶/۹
۱۴	M14	۰/۹۰۲±۰/۰۰۱۲	۲۰/۶۵±۰/۰۰۵	۲۲/۹
۱۵	M15	۰/۹۱۶±۰/۰۰۳۶	۲۰/۲۴±۰/۱۱	۲۲/۱
۱۶	M16	۰/۹۱۷±۰/۰۰۱۸	۲۰/۴۴±۰/۰۰۹	۲۲/۳
۱۷	M17	۰/۹۳۲±۰/۰۰۱۱	۲۰/۲۱±۰/۰۰۷	۲۱/۷

متغیر دیگری که بررسی شد، اثر وجود و غلظت لایه پوششی بود. به طور کلی، وجود این لایه و افزایش ضخامت آن باعث کاهش تراوایی و افزایش گزینش پذیری شده است. در واقع با قرار گرفتن این لایه، شکاف و فضاهای خالی تشکیل شده بر سطح غشا پوشانده می شوند. در نتیجه تراوایی کاهش و گزینش پذیری افزایش می یابد. افزایش بیش از اندازه ضخامت این لایه می تواند باعث کاهش تراوایی بدون اثرگذاری بر گزینش پذیری شود که مطلوب نیست.

با افزایش ذرات MOF همان طور که انتظار می رفت، تراوایی و گزینش پذیری هر دو افزایش یافت. افزایش ذرات به دلیل بازکردن فضاهای میان زنجیرهای پلیمری و افزایش حجم های آزاد باعث افزایش تراوایی می شود. از طرفی، گزینش پذیری زیاد MIL-53 در عبور دادن CO₂ نسبت به متان، به سبب شکل و برهم کنش ویژه این گاز با حفره های MIL-53، باعث افزایش گزینش پذیری غشا می شود. ساختار حفره های MIL-53 در دو حالت باز و بسته تغییر می کند که به این ویژگی تنفس می گویند. در طول جذب، برهم کنش قوی مولکول CO₂ با دیواره حفره های MOF مقدار جذب و نفوذ این گاز را افزایش می دهد. آنتالپی جذب زیاد CO₂ (۳۵ kJ/mol) در برابر

مقدار و نوع حلال و ضدحلال استفاده شده در ساخت غشا به دلیل اثرگذاری روی برهم کنش حلال و ضدحلال با پلیمر و با یکدیگر بر عملکرد غشا بسیار مؤثر است. قدرت انحلال پذیری، مقدار نفوذ و فراریت این مواد از عوامل مؤثر بر ساختار غشاست. براساس نتایج به دست آمده، اگر از حلال با فراریت بیشتر استفاده شود، لایه بالایی ضخیم تر، اما با تخلخل کمتر تشکیل می شود. در نتیجه، تراوایی گازها کاهش و گزینش پذیری افزایش می یابد. علت این است که وقتی حلال با فراریت بیشتر در غشا وجود دارد، در همان مرحله اول خشک کردن غشا، حلال تبخیر می شود. بنابراین، تبخیر سریع حلال باعث تشکیل لایه چگال تری می شود. در واقع، در این حالت پس از مرحله اول خشک شدن، حلال زیادی در آن باقی نمی ماند. در نتیجه، غلظت پلیمر در مراحل بعدی انعقاد افزایش می یابد و لایه گزینش پذیر ضخیم تری به دست می آید [۲۶]. برای ساخت غشاها در این پژوهش از حلال NMP با فراریت بسیار کم استفاده شد. به همین دلیل، در غشاهای نامتقارن ساخته شده ضخامت لایه بالایی بسیار کم بوده که این موضوع باعث افزایش تراوایی و کاهش گزینش پذیری شده است.

بوده که با موفقیت در ماتریس پلیمر ماتریمید پراکنده شده است [۲۹].

بررسی متغیرهای ساخت غشا

تمام نتایج به دست آمده با نرم افزار طراحی آزمون و به روش ANOVA بررسی شد. از مدل Quadratic برای مدل کردن نتایج استفاده شد. معنادار بودن اثر متغیرهای مختلف در غشاهای گوناگون ساخته شده در جدول ۳ آمده است.

در غشاهای نامتقارن ساخته شده برای دو پاسخ تراوایی متان و گزینش پذیری دو متغیر غلظت ذرات و وجود لایه پوششی با اهمیت بوده و برای تراوایی CO_2 هر سه متغیر با اهمیت است. این نتیجه نشان می دهد، در این غشاها لایه گزینش پذیر بسیار نازک (حدود $3 \mu\text{m}$) دارای شکاف بوده و قرار گرفتن لایه پوششی باعث بهبود عملکرد آن شده است. افزون بر این، در ساخت غشای نامتقارن از روش تغییر فاز مرطوب استفاده می شود که در این حالت غلظت پلیمر در سرعت جایگزینی حلال-ضدحلال اثر بیشتری دارد، در نتیجه حتی در این محدوده کوچک از غلظت پلیمر این متغیر می تواند با اهمیت باشد.

از آنجا که اثر هیچ یک از متغیرهای دوتایی (AB، AC و BC) با اهمیت تشخیص داده نشده است، می توان نتیجه گرفت، متغیرهای بررسی شده مستقل از هم عمل می کنند و اثری روی یکدیگر ندارند.

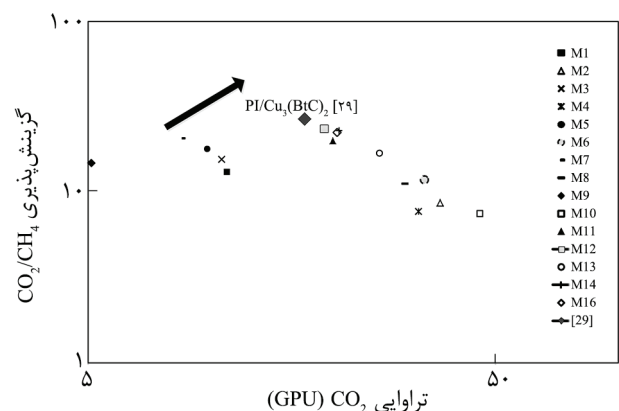
بهینه سازی متغیرهای ساخت غشا

برای بهینه سازی متغیرهای ساخت، از روش عددی به وسیله نرم افزار طراحی آزمون استفاده شد. بهینه سازی با هدف بیشینه کردن تراوایی CO_2 و گزینش پذیری انجام شد که نتایج آن در جدول ۴ آمده است. نتایج نشان داد، مقدار ذرات در حدود ۲۰٪، مقدار مطلوبی برای این هدف است. افزون بر این، غلظت پلیمر حدود ۱۸٪ در نظر گرفته شد. غلظت پلیمر لایه پوششی حدود ۱۳٪ وزنی به دست آمد. این مقدار نسبتاً زیاد از این متغیر نشان دهنده اهمیت وجود لایه پوششی در پوشاندن شکاف های غشا و بهبود عملکرد غشاست. بهینه سازی در حالت نسبت اهمیت ۱/۱، مطلوبیت کمی داشته و گزینش پذیری

جدول ۳- معنادار بودن اثر متغیرهای مختلف.

پاسخ	درصد ذرات	غلظت پلیمر ماتریمید	غلظت پلیمر PMHS
تراوایی CH_4	معنادار	بی معنا	معنادار
تراوایی CO_2	معنادار	معنادار	معنادار
گزینش پذیری	معنادار	بی معنا	معنادار

CH_4 (۱۷ kJ/mol) این موضوع را اثبات می کند [۲۷،۲۸]. در واقع، وجود چهار قطبی لحظه ای در مولکول CO_2 باعث ایجاد برهم کنش قوی اتم اکسیژن با گروه هیدروکسیل در MIL-53 می شود. این برهم کنش ساختار حفره های MIL-53 را منقبض می کند و آن ها را به حالت بسته تغییر می دهد [۲۳]. گروه هیدروکسیل در MIL-53 در بررسی FTIR در اعداد موجی 3617 و 3450 cm^{-1} دیده شد. انقباض حفره های این ذرات باعث افزایش برخورد مولکول های CO_2 با دیواره حفره ها شده و مقدار جذب و عبور افزایش می یابد. شکل ۴ عملکرد غشاهای نامتقارن ساخته شده را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشخص است، بهترین عملکرد مربوط به غشای حاوی ۱۵٪ وزنی ذره با غلظت پلیمر ۱۷/۵٪ و غلظت لایه پوششی ۲۰٪ بود. در واقع، بهترین نتایج مربوط به غشاهای حاوی ۱۵٪ وزنی MOF بود. در این غشا تراوایی گاز CO_2 از ۵/۱ GPU در غشای پلیمری خالص به ۱۹ GPU و گزینش پذیری از ۱۴/۸ به ۲۳/۶ افزایش یافت. البته باید توجه داشت، با افزایش درصد جرمی ذرات به فاز پلیمر اثر افزایش تراوایی متان به افزایش گزینش پذیری غلبه کرده و در غشا شکاف ایجاد می شود. به طوری که افزایش ذرات به بیش از ۱۵٪ (۲۴ و ۳۰٪) به کاهش گزینش پذیری منجر شده است. به ویژه در غشای حاوی ۳۰٪ ذرات، تراوایی به شدت افزایش می یابد و عملاً جداسازی انجام نمی شود. در واقع می توان گفت، در این حد زیاد از درصد ذرات، تجمع ذرات در بخش هایی باعث تشکیل فضاهای خالی می شود و از آنجا که لایه چگال بسیار نازک است، شکاف هایی ایجاد می شود که بدون مانع گاز را عبور می دهند. Basu و همکاران غشای ماتریس ترکیبی نامتقارن ماتریمید- $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ را برای جداسازی CO_2 از CH_4 بررسی کردند. این غشا تراوایی ۱۷ GPU برای CO_2 و گزینش پذیری ۲۷ را نشان داد که در شکل ۴ در مقایسه با نتایج این پژوهش نشان داده شده است. $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ نیز چارچوب آلی فلزی



شکل ۴- عملکرد غشاهای نامتقارن حاوی MIL-53.

جدول ۴- نتایج بهینه‌سازی متغیرها.

مقدار مطلوبیت	گزینش پذیری CO ₂ /CH ₄	تراوایی CO ₂ (GPU)	غلظت پلیمر (%/wt) PMHS	غلظت پلیمر ماتریمید (%/wt)	مقدار ذرات (%)	هدف
۰/۶۴	۱۹/۹	۲۶/۴۷	۱۲/۲۲	۱۷/۲۹	۱۹/۵۱	بیشینه تراوایی CO ₂ و گزینش پذیری، نسبت اهمیت ۱/۱
۰/۷۵	۲۲/۷	۲۰/۴	۱۳/۲۱	۱۷/۷۷	۱۵/۵	بیشینه تراوایی CO ₂ و گزینش پذیری، نسبت اهمیت ۳/۱

پلیمر لایه پوششی و درصد ذرات پراکنده در ماتریس پلیمری بهینه شوند. تصاویر SEM ساختار متخلخل با حفره‌های انگشتی را نشان داد که لایه بالایی چگال ضخامتی حدود ۲-۵ μm داشت. نتایج تراوایی غشاهای ساخته شده نشان داد، با افزایش مقدار ذرات MIL-53 تا حدود ۱۵٪ تراوایی CO₂ و گزینش پذیری ایده‌آل افزایش می‌یابند که به دلیل برهم‌کنش مناسب پلیمر با ذرات در اثر وجود گروه‌های آلی در این ذرات و تنفس حفره‌های MIL-53 است. ولی در درصد‌های بیشتر از ذرات به دلیل تجمع آن‌ها در بخش‌هایی از غشا ساختار سطح مشترک تخریب شده و شکاف‌هایی در لایه بالایی تشکیل شده که باعث کاهش گزینش پذیری می‌شود. نتایج طراحی آزمون نشان داد، دو پارامتر مقدار ذرات اضافه شده و غلظت پلیمر لایه پوششی در محدوده تعیین شده بااهمیت بود، ولی تغییرات غلظت پلیمر در محدوده در نظر گرفته شده اثر چندانی بر عملکرد غشا ندارد.

با مقادیر بیشینه فاصله زیادی دارد. به همین دلیل، بهینه‌سازی برای بیشینه‌های تراوایی CO₂ و گزینش پذیری، ولی با نسبت اهمیت ۱ به ۳ انجام شد. در این حالت، مقدار غلظت بهینه پلیمرها تغییری نکرد. اما، مقدار ذرات اضافه شده کاهش یافت. این نتیجه نشان می‌دهد، در صورت با اهمیت بودن گزینش پذیری نباید مقدار ذرات با درصد‌های زیاد اضافه شود که این مقدار زیاد برای MIL-53 حدود ۱۵٪ است.

نتیجه‌گیری

غشای نامتقارن ماتریس ترکیبی دارای MIL-53 برای جداسازی گاز CO₂ از CH₄ ساخته شد. برای بررسی پارامترهای ساخت، طراحی آزمون به روش CCD انجام شد تا پارامترهای غلظت پلیمر، غلظت

مراجع

1. Abedini R., Mousavi S.M., and Aminzadeh R., A Novel Cellulose Acetate (CA) Membrane Using TiO₂ Nanoparticles: Preparation, Characterization and Permeation Study, *Desalination*, **277**, 40-45, 2011.
2. Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Netherlands, Kluwer Academic, 1995.
3. Zhang Y., Sunarso J., Liu S., and Wang R., Current Status and Development of Membranes for CO₂/CH₄ Separation: A Review, *Int. J. Greenhouse Gas Cont.*, **12**, 84-107, 2013.
4. Tantekin-Ersolmaz S.B., Oral Ç.A., Tatlier M., Şenatalar A.E., Schoeman B., and Sterte J., Effect of Zeolite Particle Size on the Performance of Polymer-Zeolite Mixed Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, **175**, 285-288, 2000.
5. Semsarzadeh M.A. and Vakili E., Preparation and Characterization of Polyurethane-Polydimethylsiloxane/Polyamide 12-b-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes for Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol (Persian)*, **26**, 337-348, 2013.
6. Khalilnejad I., Kargari A., and Sanaeepur H., Preparation of Ethylene Vinyl Acetate/Zeolite 4A Mixed Matrix Membrane for CO₂/N₂ Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 231-247, 2016.
7. Gonga H., Leeb S.S., and Baea T., Mixed-Matrix Membranes Containing Inorganically Surface-Modified 5A Zeolite for Enhanced CO₂/CH₄ Separation, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **237**, 82-89, 2017.
8. Rajabi Z., Afshar Taromi F., Kargari A., and Sanaeepur H. CO₂/N₂ Gas Separation Using Nanocomposite Membranes

- Comprised of Ethylene-Propylene-Diene Monomer/Multi-Walled Carbon Nanotubes (EPDM/MWCNT), *Iran. J. Polym. Sci. Technol (Persian)*, **28**, 211-224, 2015.
9. Chung T.S., Jiang L.Y., Li Y., and Kulprathipanja S., Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 483-507, 2007.
 10. Dorosti F., Omidkhan M.R., Pedram M.Z., and Moghadam F., Fabrication and Characterization of Polysulfone/Polyimide-Zeolite Mixed Matrix Membrane for Gas Separation, *Chem. Eng. J.*, **171**, 1469-1476, 2011.
 11. Adams R., Carson C., Ward J., Tannenbaum R., and Korosl W., Metal Organic Framework Mixed Matrix Membranes for Gas Separations, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **131**, 13-20, 2010.
 12. Boroglu M.S. and Yumru A.B., Gas Separation Performance of 6FDA-DAM-ZIF-11 Mixed-Matrix Membranes for H₂/CH₄ and CO₂/CH₄ Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **173**, 269-279, 2017.
 13. Dong L., Chen M., Li J., Shi D., Dong W., Li X., and Bai Y., Metal-organic Framework-Graphene Oxide Composites: A Facile Method to Highly Improve the CO₂ Separation Performance of Mixed Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, **520**, 801-811, 2016.
 14. Tien-Binha N., Vinh-Thanga H., Chenb X.Y., Rodriguea D., and Kaliaguine S., Crosslinked MOF-Polymer to Enhance Gas Separation of Mixed Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, **520**, 941-950, 2016.
 15. Abedini R., Omidkhan M., and Dorosti F., CO₂/CH₄ Separation by a Mixed Matrix Membrane of Polymethylpentene/MIL-53 Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 337-351, 2014.
 16. Abedini R., Omidkhan M., and Dorosti F., Highly Permeable Poly(4-methyl-1-pentene)/NH₂-MIL53 (Al) Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation, *RSC Adv.*, **4**, 36522-36537, 2014.
 17. Abedini R., Omidkhan M., and Dorosti F., Hydrogen Separation and Purification with Poly(4-methyl-1-pentene)/MIL53 Mixed Matrix Membrane Based on Reverse Selectivity, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 7897-7909, 2014.
 18. Basu S., Odena A.C., and Vankelecom I.F.J., MOF-Containing Mixed-Matrix Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Binary Gas Mixture Separations, *Sep. Purif. Technol.*, **81**, 31-40, 2011.
 19. Zhang Y., Musselman I.H., Ferraris J.P., and Balkus K.J. (Jr.), Gas Permeability Properties of Matrimid Membranes Containing the Metal-Organic Framework Cu-BPY-HFS, *J. Membr. Sci.*, **313**, 170-181, 2008.
 20. Burmann P., Zornoza B., Téllez C., and Coronas J., Mixed Matrix Membranes Comprising MOFs and Porous Silicate Fillers Prepared via Spin Coating for Gas Separation, *Chem. Eng. Sci.*, **107**, 66-75, 2014.
 21. Brunetti A., Simone S., Scura F., Barbieri G., Figoli A., and Drioli E., Hydrogen Mixture Separation with PEEK-WC Asymmetric Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **69**, 195-204, 2009.
 22. 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.
 23. Chen X.Y., Thang H.V., 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.
 24. Dorosti F., Omidkhan 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.
 25. Finsy V., Maa L., Alaerts L., 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. Ismail A.F. and Lai P.Y., Effects of Phase Inversion and Rheological Factors on Formation of Defect-Free and Ultrathin-Skinned Asymmetric Polysulfone Membranes for Gas Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **33**, 127-143, 2003.
 27. Kim J., Kim W.Y., and Ahn W.S., Amine-Functionalized MIL-53(Al) for CO₂/N₂ Separation: Effect of Textural Properties, *Fuel-Guildford*, **102**, 574-579, 2012.
 28. Li J.R., Ma Y., McCarthy M.C., Sculley J., Yu J., Jeong H.K., Balbuena P.B., and Zhou H.C., Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks, *Coordin. Chem. Rev.*, **255**, 1791-1823, 2011.
 29. Basu S., Odena A.C., and Vankelecom I.F.J., Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] Mixed-Matrix Membranes for Gas Separations, *J. Membr. Sci.*, **362**, 478-487, 2010.