#### Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 30, No. 1, 63-73 April-May 2017 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/jipst.2017.1462

# Fabrication Parameters of Asymmetric Mixed Matrix Matrimid-MIL-53/PMHS Membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation

Fatereh Dorosti1\* 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**

symmetrically 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 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 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. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeability decreased and ideal selectivity of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> increased with silicone concentration enhancement. Although the Matrimid concentration had a little effect on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ideal selectivity, its enhancement increased the selectivity of the gases. The optimization results showed the membrane with 17.8% of Matrimd polymer, 13.2% of silicone polymer and 15.5 wt% of MIL-53 particle displayed the highest selectivity and CO<sub>2</sub> permeability.

(\*)To whom correspondence should be addressed. E-mail: dorosti@iaurasht.ac.it

#### Please cite this article using:

Dorosti F. and Omidkhah M.R., Fabrication Parameters of Asymmetric Mixed Matrix Matrimid-MIL-53/PMHS Membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 63-73, 2017.

#### Keywords:

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

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال سیام، شماره ۱ صفحه ۲۳-۶۶، ۱۳۹۶ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883 DOI: 10.22063/jipst.2017.1462

# اثر پارامترهای ساخت غشای نامتقارن ماتریس ترکیبی ماتریمید CH<sub>4</sub> بر جداسازی <sub>2</sub>CO از MIL-53/ PMHS

فاطره درستي"\*، محمدرضا اميدخواه

۱– رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد رشت، دانشکده علوم پایه، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۳۵۱۶–۴۱۳۳۵ ۲– تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۳–۱۴۱۱

دریافت: ۱۳۹۵/۶/۱۳، یذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۲۹

چکيده

در این مقاله، غشای نامتقارن ماتریس ترکیبی ماتریمید MIL-53، با لابه 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  $\mathrm{CO}_2$  و  $\mathrm{CH}_4$  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 TGA و FTIR برای بررسی مقاومت گرمایی غشا و پیوندهای موجود در آن انجام شد. نتایج نشان داد، غشاهای ساخته شده ساختارمتخلخل 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 C°۴۱۰ به C°۴۵۰ افزایش یافت. نتایج تراوایی غشاها نشان داد، بیشترین مقدارگزینشیذیری ۲۳/۶ CO<sub>2</sub>/CH مربوط به غشای ماتریمید (۲۰٪ wt) MIL53-(۲۰٪ wt) یود. اگرچه در غشاهای حاوی ./۳۰ وزنی ذرات به دلیل تجمع آنها و وجود شکاف، گزینشپذیری کاهش یافت و به ۷/۵ رسید. نتايج طراحي آزمون نشان داد، پارامتر غلظت لايه پوششي بااهميت است و با افزايش غلظت پليمر، گزینش پذیری افزایش مییابد. در حالی که غلظت پلیمر لایه گزینش پذیر 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 یوششی ٪/۱۳/۲ بیشترین مقدار گزینشیذیری و تراوایی ,CO را دارد.

واژههای کلیدی

غشای نامتقارن، شبکه آمیخته، چارچوب آلی-فلزی، پلیمر، MIL-53 ماتریمید

\* مسئول مكاتبات، پيامنگار: 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 کم حجمی واحد غشایی، انرژی مورد نیاز ناچیز، نگهداری آسان، هزینه عملیاتی و سرمایهگذاری کمتر و دوستدار محیط زیستبودن باعث جذابیت این فرایند شده است [۳-۱]. در سالهای اخیر، بسیاری گازها و بهبود عملکرد آنها بوده است. پلیمرها از مواد پرکاربرد در جداسازی گازها با استفاده از غشاها در جداسازی هستند. خواص مکانیکی، شیمیایی، گرمایی و تراوایی پلیمرها در انتخاب آنها برای غشا اهمیت بسیاری دارد. تراوایی و گزینش پذیری دو پارامتر باهمیت در عملکرد غشاست. به گونهای که افزایش این

تاکنون روش های متنوعی برای بهبود عملکرد غشاهای پلیمری و افزایش تراوایی و گزینشپذیری آنها بررسی شده است. برخی از این روش ها 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 گزینش پذیری 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 انعطافیذیری آنها در کنار گزینشپذیری زیاد ذرات غیرآلی مانند غربالهای مولکولی زئولیتها و چارچوبهای آلی فلزی (MOF, metal organic framework) استفاده می شود [۸-۶]. اگرچه ناسازگاری پلیمر و ذرات در غشاهای شبکه آمیخته مشکلاتی ایجاد می کند که در برخی موارد باعث کاهش شدید گزینش پذیری غشا می شود. 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 يژوهش هاست.

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 گزینش پذیری زیاد برای برخی گازها هستند. در این مواد فلزات واسطه و اکسیدهای آنها، بهوسیله مواد آلی بههم متصل می شوند

تا ساختارهای متخلخل یک، دو و سهبعدی ایجاد کنند. این ذرات به دلیل وجود فلزات غیرالی 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 (MIL-53(A1) و [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>], ZIF-8) و 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 گزینش پذیری 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 ساده تر است. اگرچه در درصدهای بیش از ./MOF ۴۰، تجمع ذرات در زمینه غشا دیده می شود. نتایج آزمون تراوایی غشاها برای چهار گاز  $N_{2}$ ،  $N_{2}$   $O_{2}$  و  $CO_{2}$  در دمای  $^{\circ}$   $^{\circ}$  نشان غشاها برای جهار گاز  $N_{2}$ داد، تراوایی گازها با افزایش مقدار MOF در غشا افزایش می یابد. در غشای حاوی ./MOF این افزایش بسیار شدید بود که نشاندهنده وجود شکاف در غشاست که افزایش ناگهانی تراوایی و کاهش گزینش پذیری مشاهده می شود. Burmann [۲۰]، از روش پوششدهی چرخشی (spin coating) برای ساخت غشای مرکب يلى سولفوني استفاده كرد. ذرات غيرالي متفاوتي بهعنوان فاز يراكنده انتخاب شدند (سيليكا، ETS-10، MIL-53، MCM-14 و ZIF-8). بهترین نتایج جداسازی به غشای حاوی NH2-MIL-53 مربوط بود که گزینش پذیری 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 گزینش پذیری زیادی بهدست آمد. همچنین، غشای حاوی MCM-14 نیز تراوایی و گزینش پذیری 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 گزینش پذیری افزایش یابد [۹]. اين غشاها، يک يا چند لايه نازک روي لايه متخلخل نگهدارنده دارند. برای اصلاح این غشاها نیز از روش های پیش گفته مانند شبکهای کردن پليمر يا ساخت لايه بالايي به شكل شبكه أميخته استفاده مي شود. 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 ریخته گری، دمای ریخته گری، نوع ضدحلال استفاده شده، دمای حمام انعقاد، نوع حلال، غلظت محلول پلیمر-حلال، شده، دمای حمام انعقاد، نوع حلال، غلظت محلول پلیمر-حلال، تنش اعمال شده به غشا حین ریخته گری و زمان تبخیر [۲۱] است. در این مقاله، غشای ماتریس ترکیبی نامتقارن ماتریمید 53-MIL ساخته شد. برای پوشاندن شکافهای احتمالی در سطح غشا لایه ای از سیلیکون روی غشا قرار گرفت. سه پارامتر اصلی ساخت غشا شامل مقدار فاز پراکنده، غلظت پلیمرهای ماتریمید و HMI با روش طراحی آزمون مقدار بهینه برای هریک از پارامترهای ساخت بهدست آمد. استفاده از مقدار بهینه برای هریک از پارامترهای ساخت بهدست آمد. استفاده از نوآوریهای این پژوهش است. همچنین، بررسی سه پارامتر ساخت این

## تجربى

#### مواد

ماتریمید ۵۲۱۸ بهعنوان پلیمر اصلی زمینه غشا از شرکت PMHS خریداری شد. ذرات MIL-53 بهعنوان فاز پراکنده و پلیمر 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.

غشا در قالب روش طراحي آزمون نيز تاكنون انجام نشدهاست.

#### 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 ترکیب شدن کامل، ٪۱۰ از پلیمر ماتریمید به محلول اضافه شد تا لایهای از پلیمر بر سطح ذره بنشیند. پس از ۴ ۴ باقی ماندن پلیمر اضافه و برای ۲۴ اختلاط انجام شد. در مرحله بعد، محلول برای ۴ h در دمای محیط حباب گیری شد. سپس، روی شیشه به وسیله تیغه ریخته گری و به روش دستی ریخته گری شد. برای تشکیل لایه گزینش پذیر در سطح، غشا حدود min ۲ درون گرم خانه در دمای ۵۰۰۵ قرار گرفت. سپس، غشا در حمام آب به عنوان ضد حلال

غوطهور شد تا جایگزینی حلال-ضدحلال انجام شود [۲۲]. پس از ۸۱۲ منا برای ۳۰ min در حمام اتانول و پس از آن در حمام نرمال هگزان برای ۲۴ 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 ریخته گری بر سطح غشا قرار گرفت و در نهایت در دمای ۲۰۵ خشک شد.

#### طراحي آزمون

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

#### اندازه گیری تراوایی

تراوایی دو گاز خالص  $_{2}^{CO_{2}}$  و  $_{4}^{CH_{4}}$  به روش حجم ثابت در فشار خوراک bar و دمای  $2^{\circ}0^{\circ}$  برای تمام غشاهای ساخته شده با دو بار تکرار اندازه گیری شد. بدین منظور، غشاها در سلول غشایی تخت و مدور با مساحت مؤثر  $^{2}10^{\circ}$  ۲۱/۳۴ از جنس فولاد زنگ نزن قرار گرفتند. گازها با خلوص بیش از //۹۹/۹۹ وارد سامانه شده و پس از عبور از غشا در محفظهای با حجم ثابت جمع آوری شدند. افزایش فشار در مخزن حجم ثابت با زمان گزارش شد تا dP/dt بهدست آید. سپس، از معادله (۱) مقدار تراوایی محاسبه شد:

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

در این معادله، V حجم مخزن (cm<sup>3</sup>)، A سطح غشا (cm<sup>2</sup>)، T دمای آزمون (K)، P فشار گاز خوراک (cmHg) و dP/dt تغییرات فشار مخزن با زمان است. از تقسیم تراوایی CO<sub>2</sub> به تراوایی CH<sub>4</sub> مقدار گزینش پذیری ایده آل برای هر غشا بهدست می آید.

#### بررسي 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

#### . فاطبه د دست

فاطره درستی، محمدرضا امیدخواه

مقدار پلیمر ماتریمید در محلول ساخت (wt./)		مقدار ذرات	-		
PMAS	ماتريميد	(/.wt) MIL-53	شماره ازمون	کد غشا	
۴/۰۵	۱۶/۰۱	۶/•٨	١	M1	
۴/۰۵	18/•1	22/92	٢	M2	
۴/۰۵	11/99	۶/•٨	٣	M3	
۴/۰۵	11/99	22/92	۴	M4	
10/90	18/•1	۶/•٨	۵	M5	
10/90	18/•1	22/92	6	M6	
10/90	11/99	۶/•٨	V	M7	
10/90	11/99	22/92	٨	M8	
۱.	۱۷/۵	•	٩	M9	
۱.	۱۷/۵	٣.	١.	M10	
۱.	۱۵	۱۵	11	M11	
۱.	۲.	10 17		M12	
•	۱۷/۵	۱۵	١٣	M13	
۲.	۱۷/۵	۱۵	14	M14	
۱.	۱۷/۵	۱۵	10	M15	
۱.	۱۷/۵	۱۵	18	M16	
١.	۱۷/۵	١۵	١٧	M17	

جدول ۱– مقادیر متغیرهای مختلف در طراحی آزمون.

شکسته شدند و روی پایه قرار گرفتند. سپس، نمونههای آماده شده با لایهای 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 • 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 • و ۱۵٪ وزنی MOF و نیز ذرات MOF انجام شد که بدین منظور دستگاه Bruker Vertex 70

#### نتايج و بحث

**ساختار غشای ماتریس ترکیبی نامتقارن** نتایج بررسی FTIR نمونههای مختلف در شکل ۱ نشان داده شده

است. در منحنی MIL-53 در اعداد موجی ۱۱۲۲ و ۱۰۱۹ cm<sup>-1</sup> و ۱۱۲۹ در این ذرات دو پیک دیده می شود که مربوط به پیوند O-C با Al در این ذرات است [۲۳،۲۴]. این پیک در غشای ماتریس ترکیبی حاوی ٪۱۵ وزنی ذره در عدد موجی ۱۱۱۴ cm<sup>-1</sup> 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 برهمکنش



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

مجله علمی ـ پژوهشی، علوم و تکنولوژی پلیمر،سال سیام، شماره ۱، فروردین – اردیبهشت ۱۳۹۵

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 می تواند نشانه برهمکنش قوی بین پلیمر و ذرات باشد. در محدوده اعداد موجی بیشتر از ۲۰۰۰ cm در طیف MIL-53 فقط دو ییک در ۳۴۵۰ و ۳۶۱۷ cm<sup>-1</sup> وجود دارد که مربوط به گروه H-D است [۲۳،۲۴]. این پیکها در غشای ماتریس ترکیبی با اندکی جابهجایی دیده می شود. وجود گروه H-O در حفرههای ذرات بلورى MIL-53 باعث برهمكنش قوى با چهارقطبي لحظهاي مولكول CO<sub>2</sub> می شود و موجب تغییر اندازه حفره های این ذرات و در نهایت جذب و عبور قوى تر CO<sub>2</sub> در برابر CH<sub>4</sub> مى شود. نتايج تحليل TGA برای غشاهای پلیمری خالص و غشای حاوی ٪MOF ۱۵ در شکل ۲ آورده شده است. در غشای پلیمری خالص دو کاهش وزن دیده می شود. اولین کاهش وزن در ۲۰۰۰° آغاز شده و تا C°۴۰۰ ادامه دارد که می تواند مربوط به تبخیر حلال از غشا باشد. این کاهش وزن در غشای ماتریس ترکیبی نیز دیده می شود. 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 بيشتر حدود C°۴۵۰ اتفاق میافتد. اين نتايج نشان میدهد، وجود ذرات MIL-53 باعث افزایش مقاومت گرمایی غشای پلیمری می شود 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



شكل ۲- نتايج آزمون TGA.

به CO و  $_{2}^{\rm CO}$  تجزیه می شود [۲۵–۲۳].

شکل ۳ تصاویر SEM سطح مقطع غشاهای نامتقارن حاوی MOF را نشان می دهد. غشاهای نامتقارن ساخته شده دارای ساختار کاملاً متخلخل با حفرههای انگشتی هستند که در بالای آن لایه ای چگال با تخلخل کمتر قرار دارد و در نهایت لایه سیلیکونی با ضخامتهای مختلف دیده می شود. 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 می شود. ضخامت کلی غشاهای ساخته شده حدود μμ ۲۰۰ بود که لایه ای گزینش پذیر با ضخامتی حدود μ۲ تا μ۵ 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، بهطوریکه در غشای حاوی ۲۰۰٪ 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 گزینش ناپذیر در فصل مشترک آنها با پلیمر ایجاد میشود. این فضاهای خالی در حالتهای حادتر میتوانند به ایجاد شکاف در غشا 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.

#### نتايج تراوايي

جدول ۲ نتایج تراوایی و گزینش پذیری را برای تمام غشاهای ساخته شده نشان می دهد. به طور کلی، با توجه به نتایج به طور کلی می توان گفت، با افزایش غلظت پلیمر تراوایی کاهش و گزینش پذیری افزایش یافته است این موضوع به دلیل متراکم ترشدن فاز پلیمری است که حجمهای آزاد کمتری برای عبور گاز وجود دارد. افزون بر این، افزایش غلظت پلیمر باعث می شود، ذرات فاز پراکنده قابلیت تجمع یا ته نشین شدن نیز نداشته باشند. در نتیجه توزیع بهتر و یکنواخت تری در غشا دارند و این موضوع نیز باعث افزایش گزینش پذیری می شود. البته باید توجه داشت، افزایش غلظت پلیمر به بیش از ۲۰٪، فرایند ریخته گری دستی را دشوار می کند. همچنین، سطح غشا زبرتر و ناهموارتر شده و باعث کاهش تراوایی و گزینش پذیری می شود.



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



(الف)









(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

گزینشپذیری CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	تراوایی <sub>2</sub> (GPU) (GPU)	تراوایی CH <sub>4</sub> (GPU)	کد غشا	شماره آزمون
17/1	) • /9Q±•/•V	•/ <b>\</b> \\$+./•\\$	M1	١
$\Lambda/V$	۳۶/۶\±•/•۶	4/222+/110	M2	۲
1/8	<b>ヽ・/タೡ±・/・</b> 人	•/۶۸۲±•/•۵۱	M3	٣
V/V	ΨY/٣۶±•/•۶	۴/۱۹۶±۰/۰۹۶	M4	۴
١٨	$A/A1\pm */*9$	•/ <b>۵</b> 49±•/•74	M5	۵
11/V	$\gamma\gamma/21+\cdot/\cdot2$	7/104±•/•V4	M6	6
۲ • /۶	$\Lambda/\Delta$ ) ± • / ) )	•/417±•/•7	M7	V
11/7	۳•/•4±•/14	Y/&VA±•/•9	M8	Α
١ ٤/٨	$\Delta / \cdot \Lambda \pm \cdot / \Lambda$	•/٣۴7±•/•19	M9	٩
$V/\Delta$	$\Delta/\Lambda = 1/1$	۶/۱۴۸±•/۱۶۸	M10	۱.
۲.	$19/97 \pm 1/1$	•/999±•/•49	M11	11
73/8	۱۹/۰۱±۰/۰۶	•/A•¥±•/•Y٣	M12	١٢
18/9	۲۶/ <b>・</b> ۶±•/۱۵	1/244±•/1•4	M13	٦٢
22/9	۲ <b>・</b> /۶۵±•/•۵	•/ <b>٩</b> • <b>٢±</b> •/• <b>١</b> ٢	M14	14
22/1	7•/7 <b>*</b> ±•/11	•/9\9±•/• <b>7</b> 9	M15	۱۵
2 7 /Y	۲•/۴۴±•/•۹	•/9\V±•/•\A	M16	18
7 1 /V	<b>۲・</b> / <b>۲</b> \±・/・V	•/9W7±•/•11	M17	١٧

غشاهای نامتقارن.	گزينشپذيري	تراوایی و	ل ۲- نتایج	جدوا
------------------	------------	-----------	------------	------

مقدار و نوع حلال و ضدحلال استفاده شده در ساخت غشا به دلیل اثر گذاری روی بر همکنش حلال و ضدحلال با پلیمر و با یکدیگر بر عملكرد غشا بسيار مؤثر است. قدرت انحلال پذيري، مقدار نفوذ و فراریت این مواد از عوامل مؤثر بر ساختار غشاست. براساس نتایج بهدست آمده، اگر از حلال با فراریت بیشتر استفاده شود، لایه بالایی ضخیمتر، اما با تخلخل کمتر تشکیل می شود. در نتیجه، تراوایی گازها کاهش و گزینش یذیری افزایش می یابد. علت این است که وقتى حلال با فراريت بيشتر در غشا وجود دارد، در همان مرحله اول خشککردن غشا، حلال تبخیر می شود. بنابراین، تبخیر سریع حلال باعث تشکیل لایه چگالتری می شود. در واقع، در این حالت پس از مرحله اول خشکشدن، حلال زیادی در آن باقی نمیماند. درنتيجه، غلظت يليمر در مراحل بعدي انعقاد افزايش مييابد و لايه 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.

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

فاطره درستى، محمدرضا اميدخواه

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 حجمهای آزاد باعث افزایش تراوایی می شود. از طرفی، گزینش پذیری زیاد 53-MIL در عبوردادن CO2 نسبت به متان، به سبب شکل و برهم کنش ویژه این گاز با حفرههای 53-MIL، باعث افزایش گزینش پذیری غشا می شود. ساختار حفرههای 53-MIL 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 حفرههای MOF مقدار جذب و نفوذ این گاز را افزایش می دهد. آنتالپی جذب زیاد CO2 (mo kJ/mol) در برابر

. پارامترهای ساخت غشای نامتقارن ماتریس ترکیبی ماتریمید MIL-53/ PMHS بر جداسازی .

> 17 (۱۷ kJ/mol) CH<sub>4</sub> ) این موضوع را اثبات می کند [۲۷،۲۸]. در واقع، وجود چهارقطبی لحظهای در مولکول CO<sub>2</sub> باعث ایجاد برهم کنش قوی اتم اکسیژن با گروه هیدرو کسیل در MIL-53 می شود. این برهمکنش ساختار حفرههای MIL-53 را منقبض میکند و آنها را به حالت بسته تغییر میدهد [۲۳]. گروه هیدروکسیل در MIL-53 در بررسی FTIR در اعداد موجی ۳۶۱۷ و ۳۴۵۰ cm<sup>-1</sup> دیده شد. انقباض حفرههای این ذرات باعث افزایش برخورد مولکولهای CO با دیواره حفرهها شده و مقدار جذب و عبور افزایش می یابد. شکل ۴ عملکرد غشاهای نامتقارن ساخته شده را نشان میدهد. همانطور که در این شکل مشخص است، بهترین عملکرد مربوط به غشای حاوی ./١٥ وزني ذره با غلظت پليمر ./١٧/٥ و غلظت لايه پوششي ./٢٠ بود. در واقع، بهترین نتایج مربوط به غشاهای حاوی ٪۱۵ وزنی MOF بود. در این غشا تراوایی گاز CO<sub>2</sub> از ۵/۱GPU در غشای پلیمری خالص به ۱۹GPU و گزینش پذیری از ۱۴/۸ به ۲۳/۶ افزایش یافت. البته بايد توجه داشت، با افزايش درصد جرمي ذرات به فاز يليمر 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 حاوی ٪۳۰ ذرات، تراوایی بهشدت افزایش می یابد و عملاً جداسازی انجام نمی شود. درواقع می توان گفت، در این حد زیاد از درصد ذرات، تجمع ذرات در بخش هایی باعث تشکیل فضاهای خالی میشود و از آنجا که لایه چگال بسیار نازک است، شکافهایی ایجاد می شود که بدون مانع گاز را عبور میدهند. Basu و همکاران غشای ماتریس ترکیبی نامتقارن ماتریمید-رCu<sub>3</sub>(BTC) را برای جداسازی از  $CO_2$  از  $CO_2$  بررسی کردند. این غشا تراوایی ۱۷GPU برای  $CO_2$  و گزینش پذیری ۲۷ را نشان داد که در شکل ۴ در مقایسه با نتایج این یژوهش نشان داده شده است. <sub>د</sub>(BTC) نیز چارچوب آلی فلزی



شکل ۴- عملکرد غشاهای نامتقارن حاوی MIL-53.

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

#### بررسي متغيرهاي ساخت غشا

تمام نتایج بهدست آمده با نرمافزار طراحی آزمون و به روش ANOVA بررسی شد. از مدل Quadratic برای مدلکردن نتایج استفاده شد. معناداربودن 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 بااهمیت بوده و برای تراوایی CO2 هر سه متغیر بااهمیت است. این نتیجه نشان میدهد، در این غشاها لایه گزینش پذیر بسیار نازک (حدود μμ ۳) 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 بااهمیت باشد.

از آنجا که اثر هیچ یک از متغیرهای دوتایی (AB، DB و AC) بااهمیت تشخیص داده نشده است، میتوان نتیجه گرفت، متغیرهای بررسی شده مستقل از هم عمل میکنند و اثری روی یکدیگر ندارند.

#### بهینهسازی متغیرهای ساخت غشا

برای بهینهسازی متغیرهای ساخت، از روش عددی به وسیله نرم افزار طراحی آزمون استفاده شد. بهینهسازی با هدف بیشینه کردن تراوایی cO<sub>2</sub> 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٪ درنظر گرفته شد. غلظت پلیمر لایه پوششی حدود ۱۳٪ وزنی به دست آمد. این مقدار نسبتا 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 ٣- معنادار بودن اثر متغيرهاي مختلف.

غلظت پليمر PMHS	غلظت پليمر ماتريميد	درصد ذرات	پاسخ
معنادار	بىمعنا	معنادار	تراوایی CH <sub>4</sub>
معنادار	معنادار	معنادار	تراوایی CO <sub>2</sub>
معنادار	بىمعنا	معنادار	گزينشپذيري

ج بهینهسازی متغیرها.	– نتايج	جدول ۴
----------------------	---------	--------

مقدار مطلوبيت	گزینشپذیری CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	تراوایی <sub>2</sub> CO (GPU)	غلظت پليمر wt) PMHS/	غلظت پليمر ماتريميد (wt٪)	مقدار ذرات (./)	هدف
•/94	19/9	79/47	17/77	11/79	19/01	بیشینه تراوایی CO <sub>2</sub> و
٠/٧۵	77/7	7./4	۱۳/۲۱	1V/VV	۱۵/۵	گزینش پذیری، نسبت اهمیت ۱/۱ بیشینه تراوایی CO <sub>2</sub> 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 mμ ۲-۵ داشت. نتایج تراوایی غشاهای ساخته شده نشان داد، با افزایش مقدار ذرات 53-MIL تا حدود ٪۱۵ تراوایی 2O<sub>2</sub> و گزینش پذیری ایدهآل افزایش می یابند که به دلیل برهمکنش مناسب پلیمر با ذرات در اثر وجود گروههای آلی در این ذرات و تنفس حفرههای 53-MIL است. ولی در درصدهای بیشتر از ذرات به دلیل تجمع آنها در بخشهایی از غشا ساختار مطح مشترک تخریب شده و شکافهایی در لایه بالایی تشکیل شده که باعث کاهش گزینش پذیری می شود. 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 درنظر گرفته شده اثر چندانی بر عملکرد غشا ندارد.

مراجع

- Abedini R., Mousavi S.M., and Aminzadeh R., A Novel Cellulose Acetate (CA) Membrane Using TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Preparation, Characterization and Permeation Study, *Desalination*, 277, 40-45, 2011.
- Mulder M., Basic Principles of Membrane Technology, Netherlands, Kluwer Academic, 1995.
- Zhang Y., Sunarso J., Liu S., and Wang R., Current Status and Development of Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation: A Review, *Int. J. Greenhouse Gas Cont.*, **12**, 84-107, 2013.
- Tantekin-Ersolmaz S.B., Oral Ç.A., Tather 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.
- $5. \ Semsarzadeh M.A. and Vakili E., Preparation and Characterization$

با مقادیر بیشینه فاصله زیادی دارد. به همین دلیل، بهینهسازی برای بیشینههای تراوایی CO<sub>2</sub> 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 می دهد، در صورت با اهمیت بودن گزینش پذیری نباید مقدار ذرات با درصدهای زیاد اضافه شود که این مقدار زیاد برای S3-MIL حدود ٪۱۵ است.

## نتيجه گيري

غشای نامتقارن ماتریس ترکیبی دارای MIL-53 برای جداسازی گاز CO<sub>2</sub> از CH<sub>4</sub> ساخته شد. برای بررسی پارامترهای ساخت، طراحی آزمون به روش CCD انجام شد تا پارامترهای غلظت پلیمر، غلظت

of Polyurethane-Polydimethylsiloxane/Polyamide12 -b-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes for Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol (Persian)*, **26**, 337-348, 2013.

- Khalilinejad I., Kargari A., and Sanaeepur H., Preparation of Ethylene Vinyl Acetate/Zeolite 4A Mixed Matrix Membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 29, 231-247, 2016.
- Gonga H., Leeb S.S., and Baea T., Mixed-Matrix Membranes Containing Inorganically Surface-Modified 5A Zeolite for Enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 237, 82-89, 2017.
- Rajabi Z., Afshar Taromi F., Kargari A., and Sanaeepur H. CO,/N, 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.

- 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.
- Dorosti F., Omidkhah 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.
- 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.
- Boroglu M.S. and Yumru A.B., Gas Separation Performance of 6FDA-DAM-ZIF-11 Mixed-Matrix Membranes for H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **173**, 269-279, 2017.
- 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 CO<sub>2</sub> Separation Performance of Mixed Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, 520, 801-811, 2016.
- 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.
- Abedini R., Omidkhah M., and Dorosti F., CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation by a Mixed Matrix Membrane of Polymethylpentyne/MIL-53 Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 337-351, 2014.
- Abedini R., Omidkhah M., and Dorosti F., Highly Permeable Poly(4-methyl-1-pentene)/NH2-MIL53 (Al) Mixed Matrix Membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *RSC Adv.*, 4, 36522-36537, 2014.
- Abedini R., Omidkhah M., and Dorosti F., Hydrogen Separation and Purification with Poly(4-methyl-1-pentyne)/MIL53 Mixed Matrix Membrane Based on Reverse Selectivity, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 7897-7909, 2014.
- Basu S., Odena A.C., and Vankelecom I.F.J., MOF-Containing Mixed-Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Binary Gas Mixture Separations, *Sep. Purif. Technol.*, **81**, 31-40, 2011.
- 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.

- 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.
- 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.
- Abedini R., Mousavi S.M., and Aminzadeh R., Effect of Sonochemical Synthesized TiO<sub>2</sub> 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.
- Chen X.Y., Thang H.V., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Amine-Functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework in Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 6895-6906, 2012.
- Dorosti F., Omidkhah M., and Abedini R., Fabrication and Characterization of Matrimid/MIL-53 Mixed Matrix Membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 2439-2448, 2014.
- Finsy V., Maa L., Alaerts L., Vos D.E., Baron G.V., and Denayer J.F.M., Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 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.
- Kim J., Kim W.Y., and Ahn W.S., Amine-Functionalized MIL-53(Al) for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation: Effect of Textural Properties, *Fuel-Guildford*, **102**, 574-579, 2012.
- 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.
- Basu S., Odena A.C., and Vankelecom I.F.J., Asymmetric Matrimid®/[Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] Mixed-Matrix Membranes for Gas Separations, *J. Membr. Sci.*, 362, 478-487, 2010.