

Research Paper

Molecular simulation of phenol-containing poly(ether-block-amide) membrane for carbon dioxide separation from nitrogen

Mahdi Elyasi Kojabad 1,*, Mahmoud Moharrami²

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

² Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran



ABSTRACT

Research Subject: Carbon dioxide (CO_2) pollution represents a major environmental challenge in contemporary society, primarily driven by industrial expansion. A notable modern approach for CO_2 separation involves the use of polymer membranes, with poly (ether-block-amide) (Pebax) recognized as a prominent industrial membrane in this field. However, this type of membrane is constrained by the permeability–selectivity trade-off, which hinders its broader application in industrial processes. One strategy to overcome this limitation is the incorporation of various functional compounds into Pebax.

Research Approach: This study selected phenol—characterized by its hydroxyl functional group—as a filler, and prepared Pebax membranes with varying phenol concentrations using advanced molecular simulation techniques. Molecular Dynamics (MD) and Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) methods were employed to evaluate both the structural properties and gas separation performance of the membranes. Initially, structural properties—including fractional free volume (FFV), density, and polymer chain mobility—were analyzed, followed by assessments of functional properties such as diffusion and solubility coefficients.

Main Results: The incorporation of phenol led to an increase in the membranes' fractional free volume (FFV). Radial distribution function (RDF) analysis revealed that the interaction between CO₂ and phenol molecules was stronger than that between CO₂ and Pebax polymer chains. Furthermore, the results indicated that phenol increased the CO₂ diffusion coefficient by a factor of 5.5 and the solubility coefficient by 1.3 times compared to the pure Pebax membrane, due to Lewis acid–base and π -quadrupolar interactions. Analysis of CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity in the simulated membranes showed that increasing the phenol content led to higher CO₂ permeability but a continuous decrease in CO₂/N₂ selectivity.

Copyright@ 2025, The Authors. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.

^{*} Corresponding author: m.elyasi@bkatu.ac.ir



آدرس صفحه: <u>www.arcpe.modares.ac.ir</u>

مقاله تحقيقاتى

شبیهسازی مولکولی غشای پلی(اتر-قطعه-آمید)حاوی فنول بهمنظور جداسازی دیاکسیدکربن از نیتروژن

مهدی الیاسی کجاباد ^{(۴}، محمود محرمی ^۲ ^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، بهبهان، ایران ۲ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

چکیدہ

موضوع تحقیق: آلودگی دیاکسیدکربن (CO2) یکی از چالشهای مهم عصر حاضر است که از گسترش صنایع ناشی میشود. یکی از روشهای نوین برای جداسازی CO2، استفاده از غشاهای پلیمری است که پلی(اتر-قطعه-آمید) (Pebax) بهعنوان یکی از غشاهای صنعتی در این زمینه شناخته میشود. با این حال، این نوع غشا با محدودیتی به نام بدهبستان (Trade-off) مواجه است که مانع از استفاده وسیع آن در صنعت میشود. افزودن ترکیبات مختلف به Pebax یکی از روشهای رفع این محدودیتی به نام بدهبستان (Trade-off) مواجه است که مانع از استفاده وسیع آن در صنعت میشود. افزودن ترکیبات مختلف به Pebax یکی از روشهای رفع این محدودیتی به نام بدهبستان (Trade-off) مواجه است که مانع از استفاده وسیع آن در صنعت میشود. افزودن ترکیبات مختلف به Pebax یکی از روشهای رفع این محدودیت است.

روش تحقیق: در این مطالعه، فنول که حاوی گروه عاملی هیدروکسیل است، بهعنوان پرکننده انتخاب شد و غشاهای Pebax حاوی درصدهای متفاوتی از آن با استفاده از روش نوین شبیهسازی مولکولی تهیه شدند. دینامیک مولکولی (Molecular Dynamics, MD) و مونت کارلوی بزرگبُندادی (Sand Canonical) و مونت کارلوی بزرگبُندادی (Monte Carlo, GCMC) و مونت کارلوی بزرگبُندادی (Sand Canonical) و مونت کارلوی بزرگبُندادی (Monte Carlo, GCMC) و مونت کارلوی بزرگبُندادی (Monte Carlo, GCMC) و مونت کارلوی بزرگبُندادی (Sand Canonical) و مونت کارلوی بزرگبُندادی (Sand Canonical) و مونت کارلوی بزرگبُندادی (Sa (Sand Carlo, GCMC) برای بررسی خواص ساختاری و عملکرد جداسازی غشاها استفاده شد. در این راستا، ابتدا خواص ساختاری شامل کسر حجم آزاد (Sand Carle) و مولکولی (گرفت و سپس خواص عملکردی شامل ضرایب نفوذ و حلالیت اندازه گیری (Sand Carle) و مولکولی (Sand Carle) و مونت کارلوی برز (Sand Carle) و مولکولی (Sand Carle) و (Sand Carle) و مولکولی (Sand Carle) و مولکولی (Sand Carle) و و (Sand Carle) و و مولکولی (Sand Carle) و و و مولکولی (Sand Carle) و و مولکولی (Sand Carle) و و مولکولی (Sand Carle) و

نتایج اصلی: FFV غشاها با افزودن فنول افزایش یافته و بر اساس تابع توزیع شعاعی برهم کنش بین مولکولهای CO2 و مولکولهای فنول بر برهم کنش بین مولکولهای CO2 و زنجیرههای پلیمری PEBA غلبه کرد. علاوه بر این، بر اساس نتایج، مولکولهای فنول از طریق برقراری برهم کنشهای اسید-باز لوئیس و π-چهارقطبی با مولکولهای CO2 باعث افزایش ۵/۵ برابری ضریب نفوذ و افزایش ۱/۳ برابری ضریب حلالیت مولکولهای 200 نسبت به غشای خالص Pebax شدند. تحلیل ضریب تراوایی CO2 و گزینش پذیری CO2/N2 در غشاهای شبیهسازیشده نشان داد که با افزایش درصد فنول، تراوایی CO2 افزایش مییابد، درحالی که گزینش پذیری CO2/N2 بهطور مداوم کاهش مییابد.

كليدواژهها	اطلاعات مقاله
- غشای پلیمری	دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۹
شبيەسازى مولكولى	پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۰۲
جداسازی CO ₂	دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۲/۳۱
بلی(اتر-قطعه-آمید)	ISSN: 2588-5316 Online ISSN: 2588-5324
ىنول	

* نویسنده مسئول: <u>m.elyasi@bkatu.ac.ir</u>

کپی رایت ⁽⁽⁽⁾ ۲۰۲۵، نویسندگان . این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین المللی ۲۰۵ Creative Commons Attribution-NonCommercial قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه ای کپی، بازنشر و باز آفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیر تجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

یکی از بزرگترین نگرانیهای بشر در حال حاضر، گرمایش زمین ناشی از انتشار گازهای گلخانهای است. دیاکسیدکربن (CO2) یکی از این گازهاست که گازهای خروجی از اگزوز صنایع و نیروگاهها بیشترین سهم را در انتشار آن دارند [1]. سالهاست که محققان به دنبال راههایی برای حذف یا کاهش ورود این گاز به جو و جلوگیری از آلودگی محیط زیست هستند. برای دستیابی به این هدف، روشهای متعددی وجود دارد که یکی از جدیدترین آنها، روش جداسازی غشایی است [۲].

غشای پلیمری پلی(اتر-قطعه-آمید) (Pebax) یکی از پرکاربردترین غشاها در جداسازی CO₂ است که در سالهای اخیر توسط محققان مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. سازوکار عبور CO2 از این غشای پلیمری سازوکار حلالیت-نفوذ است؛ به این ترتیب که گاز CO₂ در سمت خوراک در سطح پلیمر حل شده، سپس از طریق نفوذ به سمت دیگر غشا میرود [۴]. در این سازوکار هر دو مرحله حلالیت و نفوذ نقش موثری دارند و هر یک مقاومت خاصی را در مسیر CO2 ایجاد میکنند. چگالش پذیری بیشتر گاز CO2باعث می شود که به راحتی در غشای Pebax حل شود [۵]. علاوه بر این، اگرچه CO₂ بهطور کلی غیرقطبی است، اما مکانهای قطبی روی مولکول می توانند با گروههای عاملی در زمینه پلیمری برای افزایش حلالیت این گاز برهم کنش داشته باشند. قطر سینتیکی کمتر CO₂ به آن اجازه نفوذ و حرکت در بین زنجیرههای پلیمری را میدهد [۶]. اگر بتوان با استفاده از روشی انتشار CO2 در زمینه Pebax را تسریع کرد، نفوذپذیری آن بهطور قابل توجهی بهبود می یابد. یکی از روش های موجود استفاده از ترکیباتی است که بتوانند از طریق برهم کنشهای مختلف تمایل زمینه پلیمری به CO₂ را بیشتر کرده، باعث بهبود تراوایی و گزینش پذیری این گاز شوند [۷]. انتخاب ترکیبی که بتواند با CO2 برهم کنش قوی داشته باشد، ضروری است. در این راستا، در سالهای اخیر، از ترکیبات مختلف حاوی گروههای عاملی هیدروکسیلی، کربوکسیلی و آمینی بهطور گستردهای استفاده شده است. مشکات و همکاران [۸] بنزوئیکاسید حاوی گروه کربوکسیلی را به زمینه پلیمری Pebax اضافه کردند. گروه کربوکسیلی روی بنزوئیکاسید با ایجاد سازوکار انتقال تسهیل شده، تراوایی CO₂ را بهبود بخشید. تراوایی این گاز در غشای حاوی بنزوئیک اسید در مقایسه با غشای خالص ۱۲۰ درصد بهبود یافت. الیاسی و همکاران [۹] آنیلین را که حاوی گروه عاملی آمینی است، به زمينه يليمري Pebax اضافه كردند. مولكول آنيلين با ايجاد سازوكار انتقال تسهیل شده، تراوایی CO₂ را بهبود میدهد؛ بهطوری که تراوایی غشای حاوی آنیلین، ۷۶ درصد نسبت به غشای خالص افزایش یافت. الیاسی و همکاران [۱۰] در مطالعه دیگری، ذرات آلومینا را توسط مایع یونی اصلاح کردند و بهزمینه غشایی Pebax افزودند. ذرات آلومینا از طریق برهم کنش قوی با CO2ضریب نفوذ و تراوایی غشای اصلاحشده را بهترتیب ۷۱ و ۳۱ درصد نسبت به غشای خالص افزایش دادند. توجه به این نکته حائز اهمیت است که گروههای عاملی هیدروکسیل نیز از جمله گروههایی هستند که میتوانند با CO2 برهم كنش اسيد-باز لوئيس برقرار كنند. از اين رو تركيبات حاوى این گروههای عاملی میتوانند یکی از گزینههای مناسب بهمنظور اضافهشدن به زمینه پلیمری Pebax و بهبود عملکرد جداسازی آن باشند. بررسی این

پدیده به صورت آزمایشگاهی نیازمند صرف هزینه و زمان است. یکی از روش-های کمهزینه و کاربردی بهمنظور بررسی خواص ساختاری و عملکرد جداسازی غشاهای پلیمری شبیهسازی مولکولی است. در سالهای اخیر، شبیهسازی دینامیک مولکولی به یکی از ابزارهای کلیدی برای حل مسائل پیچیده در علوم مختلف تبدیل شده است. این نوع شبیه سازی امکان بررسی رفتار پلیمرها در مقیاس مولکولی را فراهم می آورد و به تحلیل عمیق تری از پدیدههای مختلف منجر می شود. مطالعه سامانه های پلیمری در مقیاس مولکولی با روشن کردن رفتار مولکولها و زنجیرهای پلیمری، از جمله آرایش آنها نسبت به یکدیگر و نحوه ایجاد برهمکنشها، به درک بهتر سازوکارهای مولکولی کمک کرده و دانش طراحی سامانهها را در کاربردهای مختلف افزایش میدهد [۱۱]. تلاشهای انجامشده در زمینه شبیهسازی بهدلیل کاهش هزینههای تولید مواد و ارائه اطلاعات مفید بدون نیاز به آزمایشهای متعدد و پرهزینه، شبیهسازی مولکولی را بهعنوان روشی مؤثر در توسعه و طراحی سامانههای مختلف پلیمری معرفی کرده است [۱۲]. بنابراین، استفاده از شبیهسازی مولکولی برای طراحی غشاهای پلیمری مختلف یکی از روشهای مهم در بررسی عملکرد و رفتار این غشاها در مقياس مولكولي بەشمار مىرود.

در سالهای اخیر، تحقیقات متعددی در زمینه شبیه سازی مولکولی غشاهای زمینه مختلط با زمینه Pebax انجام شده است. گلزار و همکاران [۱۳] عملکرد جداسازی غشاهای Pebax خالص و Pebay حاوی نانوذرات 7-ZIF را از طریق شبیه سازی مولکولی مورد ارزیابی قرار دادند. در این مطالعه، ضرایب نفوذ و حلالیت، تراوایی و گزینش پذیری و ویژگیهای فیزیکی غشاها بررسی شد. نتایج نشان داد که غشاهای حاوی ذرات 7-ZIF عملکرد بهتری نسبت به غشای Pebax خالص از خود نشان دادند. همچنین، پذیرفته و همکاران [۱۴] تأثیر ذرات 20i7 و پلیمر پلی اتیلن گلیکول (PEG) بر روی مقادیر مختلفی از ذرات 20i7 و ۰۶ درصد وزنی PEG را به زمینه xPebax مقادیر مختلفی از ذرات 20i7 و ۰۶ درصد وزنی PEG را به زمینه XPebax مقادیر مختلفی از ذرات 20i7 و ۰۶ درصد وزنی PEG را به زمینه Append مقادیر مختلفی از ذرات ۲۰۵2 و ۱۵ درصد وزنی PEG را به زمینه XPebax اضافه کردند. نتایج نشان داد که غشای حاوی ۸ درصد وزنی ذرات ۱۰۵2 عملکرد جداسازی بهتری داشته و دارای تراوایی ۲۰۳۳arre و گزینش پذیری ۴۸/۹ بود.

در این مطالعه، با استفاده از شبیه سازی مولکولی، فنول به عنوان ترکیبی که حاوی گروه هیدروکسیل است به زمینه Pebax اضافه شده و خواص ساختاری و عملکرد جداسازی غشاهای تهیه شده با استفاده از دینامیک مولکولی (MD) و شبیه سازی مونت کارلوی بزرگ بُندادی (GCMC) مورد ارزیابی قرار گرفت. از آنجایی که فنول هم دارای گروه های هیدروکسیل و هم دارای حلقه بنزنی است، میتواند با مولکول های CO2 برهم کنش های اسید-باز لوئیس و π -چهارقطبی برقرار کرده و تراوایی آن را ارتقا دهد.

۲ بخش نظری

۲-۱ میدان نیرو

میدان نیرو مجموعهای از توابع است که تمام برهم کنشهای سامانه را تعریف می کند. در دهههای اخیر، نیروهای میدانی مختلفی در شبیه سازی مولکولی Assisted Model Building with Energy) AMBER (nurفاده شده است. Chemistry at Harvard Macromolecular) CHARMM

(Mechanics) میدانهای نیروی نسل اول هستند که بهترتیب برای پروتئینها و پلیمرها استفاده میشوند. نسل دوم میدانهای نیرو که برای consistent) CFF (Polymer Consistent Force Field) و COMPASS) و COMPASS)، PCFF (Polymer Consistent Force Field) و condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic) (Simulation Studies میدروکربنها و پروتئینها، PCFF برای پلیمرها و پلی کربناتها و COMPASS متعلق به خانواده CFF هستند، اما پلیمرها و پلی کربناتها و COMPASS متعلق به خانواده CFF هستند، اما مناسب هستند. PCFF و COMPASS متعلق به خانواده CFF هستند، اما تحقیق از نوع جدید و پیشرفته COMPASS به نام COMPASS استفاده شده است که برای مطالعه ساختارهای پلیمری و نفوذ گازها در پلیمرها مناسب است [۱۳].

۲-۲ ساخت جعبههای غشایی

غشاهای خالص و همچنین غشاهای حاوی ۱۰، ۲۵ و ۵۰ درصد وزنی فنول شبیهسازی شدند. در این راستا، ابتدا مونومرهای Pebax1657 ساخته شد و سپس زنجیرهای پلیمری حاوی این مونومرها شبیهسازی شدند. شکل ۱ ساختار شیمیایی Pebax1657 را نشان میدهد که حاوی ۴۰ درصد وزنی بخش پلیآمیدی و ۶۰ درصد وزنی بخش پلیاتری است. بعد از شبیهسازی زنجیرهای پلیمری، از این زنجیرها برای ساخت جعبههای غشایی که حاوی مولکولهای فنول و Pebax است استفاده شد. بهمنظور شبیهسازی غشاها از نرمافزار Materials Studio مدل BIOVIA, San Diego) 2017R2 استفاده شده و جعبههای غشایی با ۲۰ قاب (Frame) ساخته شد. در این راستا، ابتدا مونومرهای کوپلیمر پلی(اتر-قطعه-آمید) توسط ماژول «Build Module» و قسمت «Block Copolymer Builder Module» ساخته شده و سپس با استفاده از ۲۰ واحد تکرارشونده، زنجیرهای پلیمری ایجاد شدند. با استفاده از این زنجیرها و با چگالی اولیه ۶ g/cm³ ۶/۰ جعبههای غشایی در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد ساخته شدند. شکل ۲ و جدول ۱ بهترتیب ساختار و ویژگیهای جعبههای غشایی ساختهشده را نشان میدهند. انرژی و شکل جعبههای اولیه پس از ساخت بهینه شد و تحت شرایط NPT که در آن تعداد مولکولها (N)، فشار (P) و دمای سامانه (T) ثابت است، برای ۱۰۰۰ پیکوثانیه قرار گرفت تا به شرایط پایدار برسد. علاوه بر این، پس از این مراحل، برای دستیابی به ضرایب نفوذ و تحرک زنجیرهای یلیمری و مولکولهای فنول، جعبههای غشایی در شرایط NVT که در آن تعداد مولکولها، حجم (۷) و دمای سامانه ثابت است، حدود ۳۰۰۰ ییکوثانیه قرار گرفتند.



Figure 1 Chemical structure of Pebax1657

(FFV) کسر حجم آزاد (FFV)

FFV که معیاری از فضای خالی بین زنجیرهای پلیمری است، میتواند بر ضریب نفوذ گازها و گزینش پذیری آنها در غشاهای پلیمری تأثیر گذار باشد. برای محاسبه FFV از معادله (۱) استفاده شد که در آن V حجم کل سلول غشایی و v0 حجم اشغال شده توسط پلیمر است.

$$FFV = \frac{V - V_0}{V_0} \tag{1}$$

۲-۴ ضریب تراوایی و گزینش پذیری

در غشاهای با سازوکار حلالیت-نفوذ، ضریب تراوایی بهعنوان حاصل ضرب ضریب حلالیت در ضریب نفوذ تعریف می شود (معادله (۲)) [1۵].

$$P = D \times S \tag{(7)}$$

در این معادله، P ضریب تراوایی، D ضریب نفوذ و S ضریب حلالیت در غشا است. علاوه بر این، گزینش پذیری ($(\alpha A/B)$ برای گازهای A و B به صورت نسبت ضرایب تراوایی این دو گاز (معادله (())) تعریف می شود [31].

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}$$



شکل ۲ ساختار جعبههای غشایی شبیهسازیشده: b ،Pebax (a)

Pebax/Phenol50 (d) Pebax/Phenol25 (c .Pebax/Phenol10 Figure 2 Structure of simulated cells: (a) Pebax, (b) Pebax/Phenol10, (C) Pebax/Phenol25, (d) Pebax/Phenol50

۲-۵ ضریب حلالیت

(۳)

حلالیت پدیدهای ترمودینامیکی است که به برهم کنشهای میان مولکولهای گاز و غشا وابسته است. برای تعیین حلالیت در غشاهای لاستیکی، میتوان از معادلات حالت و ضرایب فعالیت استفاده کرد. حلالیت مولکولهای گاز در غشا به تراکمپذیری و تمایل ترکیبی بین مولکولهای گاز و زمینه پلیمری بستگی دارد. با افزایش تراکمپذیری مولکول گاز یا تقویت برهمکنشهای میان مولکولهای گاز و ماتریس پلیمری، میتوان میزان حلالیت گاز در غشا را افزایش داد. ضرایب حلالیت با بهره گیری از

روش GCMC در فرایند شبیه سازی محاسبه شد. در این زمینه، برای انجام محاسبات شبیه سازی، مولکول های گاز به طور تصادفی در سلول های شبیه سازی توزیع شدند. در روش مونت کارلو، از الگوریتم معروف متروپلیس (Metropolis) برای پذیرش یا رد حرکت مولکول های گاز استفاده می شود. برای شبیه سازی حلالیت در فرایند غشایی، می توان مولکول های حل شده را با احتمالات تصادفی ایجاد کرده، چرخش داد و جابه جا و حذف کرد. در این راستا، با انجام شبیه سازی در محدوده فشار ۰ تا ۱ اتمسفر و در دمای ثابت کرد. در هر فشار، ۱۰۰۰۰۰ مرحله محاسباتی مونت کارلو به همراه کرد. در هر فشار، ۱۰۰۰۰۰۰ مرحله محاسباتی مونت کارلو به همراه به کارگیری معادله (۴)، می توان ضایب حلالیت را محاسبه کرد که در آن C نمایانگر غلظت گاز و ۲ نمایانگر فشار است [۱۷].

$$S = \lim_{P \to 0} \left(\frac{C}{P}\right) \tag{f}$$

۲-۶ ضریب نفوذ

در سازوكار حلاليت-نفوذ، نفوذ گاز از طريق غشا به شدت به حجم خالى موجود بین زنجیرهای پلیمری بستگی دارد. زنجیرهای پلیمری غیرفشرده و انعطاف پذیر به مولکول های گاز این امکان را میدهند که بهراحتی در زمينه پليمري نفوذ كنند. به همين دليل، با افزايش حجم خالي بين زنجیرهای پلیمری و کاهش اندازه مولکولهای نفوذکننده، نفوذ مولکولهای گاز و به دنبال آن ضرایب نفوذ افزایش می یابد. برای تعیین ضریب نفوذ گازها در زمینه غشایی با استفاده از روش دینامیک مولکولی، لازم است تعداد مولکولها در ناحیه خوراک در طول شبیهسازی ثابت بماند. به همین دلیل، با فرض ثابت نگه داشتن تعداد مولکول ها در این ناحیه، در مدت زمان ۵۰ پیکوثانیه، هر مولکول گاز که به ناحیه نفوذ وارد می شود، باید از ناحیه خوراک حذف شود و به جای آن مولکول جدیدی به ناحیه خوراک اضافه شود. این فرایند باید در طول کل زمان شبیهسازی و تحت شرایط NVT تکرار شود. در پایان شبیهسازی، مسیر مولکولهای گازی که موفق به نفوذ از ناحیه خوراک به ناحیه نفوذ شدهاند، مورد بررسی قرار گرفته، میزان نفوذ گازها با استفاده از مسیر حرکت آنها محاسبه می شود. ضریب نفوذ را می توان با استفاده از معادله (۵) محاسبه کرد [۱۸].

$$MSD = (2dD_s)t^n \tag{A}$$

در معادله بالا، D_s ضریب نفوذ، t زمان شبیهسازی و b تعداد ابعادی که نفوذ انجام می شود، است. علاوه بر این، MSD نیز میانگین مربع جابه جایی است که از معادله (۶) محاسبه می شود، که در آن $r_i^{(0)}$ و $r_i^{(i)}$ به ترتیب بردارهای مکانی اولیه و ثانویه مولکول i هستند [۱۹].

$$MSD = \langle \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2 \rangle \tag{6}$$

جدول ۱ مشخصات جعبههای غشایی شبیهسازی شده Table 1 Characteristics of simulated membranes boxes

Parameters	Pebax	Pebax/P henol10	Pebax/P henol25	Pebax/P henol50
Number of Pebax Chain	1	1	1	1
Number of the Phenol Molecule	0	35	87	175
Cell Volume (Å ³)	24673.4	28444.8	33922.2	43415.9
Cell Length (Å)	29.1	30.5	32.4	35.1

۳ نتایج و بحث

۲-۳ چگالی و FFV غشاهای شبیهسازیشده

شکل ۳ چگالی غشاهای شبیهسازیشده را نمایش میدهد. بر اساس این شکل، چگالی اولیه غشاها در ابتدا ۱۶ گرم بر سانتی متر مکعب انتخاب شده که پس از انجام مراحل NPT افزایش یافته و به مقدار ثابتی رسیده است. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود، تغییرات چگالی غشا در حضور ۱۰ درصد وزنی فنول نسبت به غشای خالص Pebax نامحسوس است؛ درحالی که در حضور ۵۰ درصد وزنی فنول چگالی غشای حاوی فنول کمتر از چگالی غشای خالص است که این رفتار بهدلیل چگالی پایین فنول نسبت به Pebax است. چگالی متوسط و FFV غشاهای شبیهسازی شده در جدول ۲ ارائه شده است. بر اساس این جدول، چگالی و FFV غشای خالص شبیهسازی شده به مقادیر آزمایشی خود (اعداد داخل پرانتز) نزدیک است که این امر صحت مراحل شبیهسازی غشا را تأیید میکند. همچنین، طبق جدول، FFV غشاهای حاوی فنول بیشتر از غشای خالص است. این رفتار نشان میدهد مولکولهای فنول با قرارگیری در بین زنجیرهای پلیمری و از طریق برقراری پیوندهای هیدروژنی و الکترواستاتیکی با این زنجیرها فضای خالی بین آنها را افزایش دادهاند. شکل ۴ حجم آزاد غشاهای خالص و سایر غشاهای شبیهسازی شده را به رنگ آبی نمایش میدهد. تغییرات در حجم مقاطع آبیرنگ که در این شکل قابل مشاهده است، میتواند تغییرات فضای خالی بین زنجیرههای پلیمری را بهخوبی نشان دهد.





ساختار فنول و برهم کنش اسید-باز لوئیس بین CO2 و این گروههای عاملی باشد [۲۰].

شکل ۵ RDF مربوط به دیاکسیدکربن نسبت به فنول، Pebax، بخش پلیاتری Pebax/Phenol50 (b ،Pebax (a :(PA) و بخش پلیآمیدی (PE) Figure 5 The RDF of CO₂ around the Phenol, Pebax, the polyether (PE) and polyamide (PA) parts: (a) Pebax, (b) Pebax/Phenol50

۳-۳ تحرک زنجیرهای پلیمری و مولکولهای فنول

در شکل ۶ برای غشای خالص و غشاهای شبیهسازی شده حاوی فنول منحنیهای MSD نسبت به زمان ترسیم شدهاند. شیب این منحنیها نشان دهنده ضريب نفوذيا بهعبارتي تحرك زنجيرها و مولكول ها است [١٩]. با توجه به این شکل، به وضوح مشخص است که بخش پلیاتری زنجیر Pebax نسبت به بخش پلی آمیدی آن تحرک بیشتری دارد. برای غشاهای حاوى فنول، شيب منحنى MSD براى مولكول هاى فنول بهطور قابل توجهى بیشتر از شیب آن برای زنجیرهای پلیمری Pebax و بخشهای پلیاتری و پلی آمیدی آن است که نشان دهنده تحرک بالای مولکول های فنول در زمینه پلیمری است. ضرایب نفوذ زنجیر Pebax و بخشهای پلیاتری و پلیآمیدی آن با استفاده از شیب منحنی MSD محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۳ ارائه شده است. طبق این جدول، ضریب نفوذ زنجیر Pebax که شامل ۶۰ درصد وزنی بخش پلیاتری و ۴۰ درصد وزنی بخش پلیآمیدی است، بین ضریب نفوذ بخشهای PE و PA قرار دارد. همچنین، از آنجایی که بخش پلی اتری نرمتر از بخش پلی آمیدی است، تحرک و ضریب نفوذ بالاتری نسبت به بخش پلیآمیدی دارد. افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری و مولکولهای فنول می تواند نقش مثبتی در حرکت مولکول های گاز از بین آن ها داشته، باعث ارتقای ضریب نفوذ و تراوایی مولکولهای گاز شود.

جدول ۲ چگالی و FFV غشاهای شبیهسازیشده
Table 2 Density and FFV of simulated membranes

Membrane	Density (g/cm ³)	FFV
Pebax	1.115 (1.14 [13])	0.115 (0.13[13])
Pebax/Phenol10	1.109	0.115
Pebax/Phenol25	1.106	0.120
Pebax/Phenol50	1.099	0.158



بهکل ۴ نمایی از فضاهای خالی (آبیرنگ) غشاهای شبیهسازیشده: Pebax/Phenol50 (و Pebax/Phenol25 (c .Pebax/Phenol10 (b Figure 4 Illustration of free volume (blue color) for simulated membranes: (a) Pebax, (b) Pebax/Phenol10, (c) Pebax/Phenol25, (d) Pebax/Phenol50

(RDF) تابع توزيع شعاعي (RDF)

RDF توزیع نسبی ذرات نسبت به هم دیگر را بیان میکند و درک مناسبی از برهمکنش بین مولکولها و نیز تمایل آنها به هم دیگر ارائه میدهد. از این رو، بهمنظور بررسی برهمکنش دیاکسیدکربن با پلی(اتر-قطعه-آمید) و فنول تابع توزیع شعاعی محاسبه شد. RDF مربوط به CO2 در اطراف مولکولهای فنول، زنجیرهای rebax و نیز بخش پلیاتری و پلیآمیدی این زنجیرها محاسبه و در شکل ۵ نمایش داده شده است. بر اساس این شکل، برای غشای خالص، قله منحنی RDF مربوط به CO2 در اطراف بخش پلیاتری زنجیر Pebax نسبت به بخش پلیآمیدی آن شدیدتر است که پلیاتری زنجیر pebax نسبت به بخش پلیآمیدی آن شدیدتر است که پلیاتری و پلی دوم کنش دوقطبی-چهارقطبی بین گروههای اتری بخش میلی این رفتار باشد. در غشای حاوی فنول، قله RDF مربوط به در CO می تواند دلیل این رفتار باشد. در غشای اتری است. برهم کنش دوقطبی-چهارقطبی بین گروههای اتری بخش مربوط به cO2 در اطراف بحاصله کمتری پدیدار شده و شدیدتر است. این رفتار نشاندهنده برهم کنش قوی بین مولکولهای 200 و مربوط به cO3 در اطراف محاص در فاصله کمتری پدیدار شده و شدیدتر است. این رفتار نشاندهنده برهم کنش قوی بین مولکولهای می دو CO و جدول ۳ ضرایب نفوذ مربوط به فنول، Pebax و بخش پلی اتری (PE) و بخش

 Table 3 The diffusion coefficients of Phenol, Pebax chain, and its polyether (PE) and polyamide (PA) parts

Membrane	D_{Phenol} (× 10 ⁻⁶ cm ² /s)	D_{Pebax} $(\times 10^{-6}$ $cm^{2}/s)$	D_{PE} $(\times 10^{-6}$ $cm^{2}/s)$	D_{PA} $(\times 10^{-6}$ $cm^{2}/s)$
Pebax	0	0.050	0.053	0.028
Pebax/Phenol10	0.242	0.080	0.087	0.047
Pebax/Phenol25	0.218	0.080	0.098	0.048
Pebax/Phenol50	0.587	0.180	0.213	0.120

۳-۴ ضریب نفوذ گازها

اثر حضور فنول بر روی ضریب نفوذ گازهای CO2 و N با استفاده از منحنی MSD که در شکل ۲ نشان داده شده، محاسبه شده و در جدول ۴ آورده شده است. بر اساس نتایج بهدستآمده، واضح است که با افزودن فنول به Pebax ضرایب نفوذ CO2 و N2 افزایش یافته است. همان طور که در نتایج FFV ، ضرایب نفوذ 2O2 و FFV بیان شد، با افزودن فنول به زمینه FFV ، Pebax نقای شبیه سازی شده بیشتر شد. دلیل افزایش ضرایب نفوذ 2O2 و N2 نیز می می تواند افزایش فرایب نفوذ 2O2 و N2 افزایش یافته است. همان طور که در نتایج FFV ، شده ای می تواند افزایش ضرایب نفوذ 2O2 و N2 افزایش می محال از محاسبه FFV بیان شد، با افزودن فنول به زمینه محاور که در نتایج غشای شبیه سازی شده بیشتر شد. دلیل افزایش ضرایب نفوذ 2O2 و N2 نیز می می تواند افزایش فرایب نفوذ 2O2 و N2 نیز می مولکول مای یا می می می تواند افزایش فرایب نفوذ کرده و از ضخامت غشا عبور کنند؛ به طوری که افزایش ضریب نفوذ در حضور ۵۰ درصد وزنی فنول به بیشترین مقدار خود رسیده فریب نو



شکل ۷ MSD مربوط به (a) و CO₂ (a) در غشاهای شبیهسازی شده Figure 7 The MSD of (a) CO₂ and (b) N₂ in the simulated membranes



شکل ۶ MSD مربوط به فنول، Pebax، بخش پلیاتری (PE) و بخش پلی آمیدی (PA): Pebax/Phenol25 (c ،Pebax/Phenol10 (b ،Pebax (a :(PA)

Pebax/Phenol50

Figure 6 The MSD of Phenol, Pebax, the polyether (PE) and polyamide (PA) parts in the simulated membranes: (a) Pebax, (b) Pebax/Phenol10, (C) Pebax/Phenol25, (d) Pebax/Phenol50

Table 4 The CO2 and N2 diffusion coefficients in simulated membranes			
$\begin{array}{c} D_{\rm CO2} \\ (\times \ 10^{-6} \rm cm^2/s) \end{array}$	$\begin{array}{c} D_{N2} \\ (\times \ 10^{-6} cm^2/s) \end{array}$		
0.70	0.31		
1.08	1.30		
1.50	1.96		
3.82	5.52		
	nd N ₂ diffusion coeffi- membranes $ \begin{array}{c} \mathbf{D}_{CO2} \\ (\times \mathbf{10^{-6} cm^2/s}) \\ \hline 0.70 \\ 1.08 \\ 1.50 \\ \hline 3.82 \end{array} $		

جدول ۴ ضرایب نفوذ مربوط به CO2 و N2 در غشاهای شبیهسازی شده
Table 4 The CO_2 and N_2 diffusion coefficients in simulated
•

-۳ ضريب حلاليت گازها

پدیدهای که در این بخش مورد بررسی قرار می گیرد، فرایندی ترمودینامیکی است که به برهم کنشهای بین مولکولهای گاز و غشا وابسته است. در فرایند جداسازی دی کسید کربن از نیتروژن، دی کسید کربن دارای دمای بحرانی بسیار بالایی نسبت به دو گاز دیگر است که این ویژگی باعث افزایش چگالش پذیری و در نتیجه حلالیت بالای آن نسبت به نیتروژن می شود. همچنین، وجود مواضع قطبی در دی کسید کربن می تواند با گروه های عاملی موجود در ساختار غشا برهم کنش داشته باشد و این امر به افزایش حلالیت این گاز کمک میکند. ضریب حلالیت گازهای CO₂ و N₂ در غشای خالص و غشاهای حاوی فنول محاسبه شده و در جدول ۵ ارائه شده است. بر اساس این جدول، ضرایب حلالیت CO2 در غشاهای حاوی فنول نسبت به غشاهای خالص ارتقا یافته است. مولکولهای فنول حاوی گروههای هیدروکسیل هستند که می توانند با مولکول های CO2 برهم کنش اسید-باز لوئیس برقرار كنند. علاوه بر این، مولكولها دارای حلقه بنزنی هستند كه قابلیت ایجاد برهم کنش π -چهارقطبی با مولکول های CO_2 را دارد. این برهم کنش ها که طرحوارهای از آن در شکل ۸ نشان داده شده است، منجر به افزایش حلالیت مولکولهای CO2 در سطح غشاهای حاوی فنول شدهاند [۲۱].

جدول ۵ ضرایب حلالیت CO2 و N2 در غشاهای شبیهسازی شده Table 5 The solubility coefficients of CO2 and N2 in simulated membranes

Membrane	Sco2 (×10 ⁻⁴ cm ³ (STP) cm ⁻³ (polymer) cmHg ⁻¹)	S _{N2} (×10 ⁻⁴ cm ³ (STP) cm ⁻³ (polymer) cmHg ⁻¹)	
Pebax	150.70	2.80	
Pebax/Phenol10	170.21	1.22	
Pebax/Phenol25	180.11	1.43	
Pebax/Phenol50	196.46	1.82	

۳-۶ تراوایی و گزینشیذیری

جدول ۶ نشان دهنده تراوایی گازهای CO2 و N2 همچنین گزینش پذیری CO₂/N₂ است. علاوه بر این، در این جدول عملکرد جداسازی غشای خالص در مقیاس آزمایشگاهی نیز آورده شده است که نشان میدهد تراوایی CO2 برای غشای خالص شبیه سازی شده نزدیک به مقدار آزمایشگاهی است؛ اگرچه گزینش پذیری CO2/N2 با مقدار آزمایشگاهی آن تا حدودی اختلاف

دارد. بر اساس جدول مذکور، غشاهای حاوی فنول تراوایی CO2 بیشتری نسبت به غشای خالص دارند. بالا بودن تراوایی CO₂ در این غشاها به بالا بودن ضريب نفوذ و حلاليت اين گاز بر مي گردد. از آن جايي که تراوايي N2 در غشاهای حاوی فنول بهدلیل بالا بودن ضریب نفوذ بیشتر بوده است. گزینش پذیری CO₂/N₂ برای غشاهای حاوی فنول نسبت به غشای خالص کاهش یافته است. کاهش گزینش پذیری با افزایش درصد وزنی فنول می-تواند ناشی از دو دلیل باشد. از طرفی با افزودن فنول فضای خالی بین زنجیرهای پلیمری بیشتر شده و مقاومت نفوذی به حداقل مقدار خود رسیده است. از طرف دیگر، با توجه به این که حالت فیزیکی فنول مایع است، در مقادیر زیاد از این مایع تجمع مولکولهای فنول باعث ایجاد تودههایی از مایع شده که مقاومت خوبی در مقابل N2 نداشته و این تودهها به عنوان نقاط غیرمقاوم در برابر عبور N2 تبدیل شده و باعث کاهش گزینش پذیری CO₂/N₂ شدهاند. اگرچه گزینش پذیری CO₂/N₂ برای غشاهای حاوی فنول نسبت به غشای خالص کاهش یافته است در غشای حاوی ۱۰ درصد وزنی این کاهش ناچیز بوده و در حالت کلی این غشا دارای عملکرد مناسبی بوده است. این نتایج نشان از قابلیت زیاد فنول در افزایش تراوایی CO₂ داشته؛ اگرچه در درصدهای بالاتر این افزایش تراوایی با کاهش گزینش پذیری CO₂/N2 همراه بوده است. فنول با اضافه شدن به زمینه Pebax، به وسیله گروههای هیدروکسیل خود و از طریق برقراری پیوندهای هیدروژنی با زنجیرهای پلیمری در بین این زنجیرها قرار گرفته و موقعیتی مستحکم در ساختار پلیمری دارد. از آنجایی که فنول ساختاری مایع دارد، این احتمال وجود دارد که در صورت استفاده بهعنوان پرکننده در مقیاس صنعتی، بعد از گذشت مدتی و در اثر اعمال فشارهای زیاد از ساختار غشا خارج شود. این پدیده، قبل از استفاده صنعتی از این ترکیب باید در مقیاس آزمایشگاهی و تحت شرایط عملیاتی مختلف بررسی شود.

جدول P تراوایی CO_2 و N_2 و N_2 و گزینش پذیری CO_2/N_2 برای غشاهای شبیه-سازىشدە

Table 6 The permeability of CO₂ and N₂ and the selectivity of CO₂/N₂ for simulated membranes

Membrane	Pco2 (Barrer)	P _{N2} (Barrer)	aco2/N2
Pebax	105.49 (122 [22])	0.87	121.25 (71 [22])
Pebax/Phenol10	183.83	1.59	115.62
Pebax/Phenol25	270.16	2.80	96.49
Pebax/Phenol50	750.48	10.05	74.67



شکل ۸ طرحوارهای از سازوکار عبور CO2 از غشای Pebax حاوی فنول Figure 8 Schematic of the mechanism of CO₂ passage through a phenol-containing Pebax membrane

خالص افزایش ۷۴ درصدی داشته، در حالی که گزینشپذیری CO2/N2 نسبت به غشای خالص کاهش ناچیز ۴/۶ درصدی نشان داده است.

مراجع

- Sun Q.Q., Zhu M.C., Zhu P.F., Yang Y.X., Lu Y.Z., Li N. and Chen S.W., Enhancement of CO₂ Separation Efficiency in Mixed Matrix Membranes through Zinc Ion Modified g-C₃N₄ Nanosheets, *Journal of Applied Polymer Science*, 141, 1–14, 2024.
- Norouzi A.M., Kojabad M.E., Chapalaghi M., Hosseinkhani A., Nareh A.A. and Lay E.N., Polyester-Based Polyurethane Mixed-Matrix Membranes Incorporating Carbon Nanotube-Titanium Oxide Coupled Nanohybrid for Carbon Dioxide Capture Enhancement: Molecular Simulation and Experimental Study, *Journal of Molecular Liquids*, 360, 119540, 2022.
- Ahmadi H., Sanaeepur A., Ebadi Amooghin A. and Heydari A., Modification of Poly(ether-b-amide) Membrane Properties Using Glycerol for CO₂/N₂ Gas Separation, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* (Persian), 31(5), 461-474, 2018.
- 4. Ebrahimi S., Ebadi-Dehaghani H., Kolahdoozan M. and Ameri E., Fabrication of Nanocomposite Membrane based on Polyether Block Amide/Polyvinyl Alcohol Filled with Magnesium Oxide Nanoparticles in order to Investigate Selective Permeability Properties, *Journal of Applied Research of Chemical -Polymer Engineering*, 7(3), 19-28, 2023.
- Sadrzadeh M., Amirilargani M., Shahidi K. and Mohammadi T., Gas Permeation through a Synthesized Composite PDMS/PES Membrane, *Journal of Membrane Science*, 342, 236-250, 2009.
- 6. Kojabad M.E. and Norouzi A., Pebax/NC-PCL Membrane Containing Well-distributed PCL Grafted Biodegradable Nano-chitosan Particles for CO₂ Separation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 705, 135576, 2025.
- Kojabad M.E., Mohammadi O. and Norouzi A., PEBA/CNC-EGME Mixed Matrix Membrane with Interconnected Networks for Enhanced CO₂ Separation, *Chemical Engineering Research and Design*, 210, 568–578, 2024.
- Meshkat S., Kaliaguine S. and Rodrigue D., Enhancing CO₂ Separation Performance of Pebax[®]MH-1657 with Aromatic Aarboxylic Acids, *Separation and Purification Technology*, 212, 901–912, 2019.
- Kojabad M.E., Babaluo A.A. and Tavakoli A., A Novel Semimobile Carrier Facilitated Transport Membrane Containing Aniline/Poly(ether-block-amide) for CO₂/N₂ Separation: Molecular Simulation and Experimental Study, *Separation* and Purification Technology, 266, 118494, 2021.
- Kojabad M.E., Babaluo A.A. and Tavakoli A., Sofla R.L.M. and Kahnamouei H.G., Comparison of Acidic and Basic Ionic Liquids Effects on Dispersion of Alumina Particles in Pebax Composite Membranes for CO₂/N₂ Separation: Experimental Study and Molecular Simulation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106116, 2021.
- 11. Amirkhani F., Mosadegh M., Asghari M. and Javad M., The Beneficial Impacts of Functional Groups of CNT on Structure and Gas Separation Properties of PEBA Mixed Matrix Membranes, *Polymer Testing*, 82, 106285, 2020.
- Pazirofteh M., Dehghani M., Niazi S., Mohammadi A.H. and Asghari M., Molecular Dynamics Simulation and Monte Carlo Study of Transport and Structural Properties of PEBA 1657 and 2533 Membranes Modified by Functionalized POSS-PEG

جدول ۷ عملکرد جداسازی غشاهای بر پایه Pebax را که در سالهای اخیر توسط محققان مختلف شبیه سازی شده است، نشان می دهد. همان طور که مشخص است محققان در شبیه سازی های خود از ترکیبات مختلفی در زمینه غشایی Pebax استفاده کرده و به نتایج مختلف رسیده اند. مقایسه عملکرد جداسازی غشاهای شبیه سازی شده در این تحقیق با عملکرد سایر غشاهای شبیه سازی شده نشان از مناسب بودن عملکرد این غشاها داشته و تأییدی بر نقش کلیدی فنول در بهبود عملکرد و معتا

۳-۶ تراوایی و گزینش پذیری

جدول ۷ عملکرد جداسازی غشاهای شبیه سازی شده در مقایسه با سایر مطالعات **Table 7** The separation performance of simulated membranes in comparison with the other studies

Membrane	Filler loading (wt%)	Pco2 (Barrer)	αco2/N2	Ref.
Pebax1657/ZIF-7	22	128.32	25.61	[13]
Pebax1657/MFI	20	123.60	95.00	[23]
Pebax1657/POSS/P EG	30	161.95	50.09	[12]
Pebax2533/POSS- PEG	30	335.04	28.59	[12]
Pebax1657/FAU	20	89.23	73.74	[24]
Pebax1074/TiO ₂ /PE G	8	142.30	-	[14]
Pebax/Phenol10	10	183.83	115.62	This study
Pebax/Phenol25	25	270.16	96.49	This study

۴ نتیجهگیری

در این تحقیق، فنول که دارای گروه عاملی هیدروکسیلی است، با استفاده از شبیهسازی مولکولی در درصدهای مختلف به Pebax افزوده شده، غشاهای حاوی فنول شبیهسازی شدهاست. در ادامه، خواص ساختاری و عملکرد جداسازی غشاهای تهیهشده مورد ارزیابی قرار گرفتهاست. بررسی FFV غشاها نشان داده که با افزودن فنول، FFV غشاها افزایش یافتهاست و تحلیل RDF نشان داده که برهم کنش بین مولکولهای CO₂ و مولکولهای فنول از برهم کنش بین مولکولهای CO₂ و زنجیرههای پلیمری Pebax و همچنین بخشهای پلیاتری و پلی آمیدی آن مهمتر است که این امر می تواند به دلیل وجود گروههای هیدروکسیلی در ساختار فنول باشد. بررسی تحرک زنجیرهای پلیمری و مولکولهای فنول نشان داده که تحرک مولکولهای فنول بیشتر از زنجیرهای پلیمری است. بر اساس نتایج حاصل از بررسی ضرایب حلالیت و نفوذ غشاهای حاوی فنول، فنول با اضافه شدن به زمینه Pebax از یک طرف باعث افزایش ضریب نفوذ مولکول های CO2 از طریق افزایش FFV، از طرف دیگر منجر به بهبود ضریب حلالیت مولکول های این گاز از طریق برهم کنشهای اسید-باز لوئیس و π -چهارقطبی شدهاست. بررسی ضریب تراوایی CO₂ و گزینش پذیری CO₂/N2 غشاهای شبیهسازی شده نشان داده تراوایی CO2 با افزایش درصد فنول بیشتر شده در حالی که گزینش پذیری CO2/N2 روند کاهشی داشته است. در این میان، برای غشای حاوی ۱۰ درصد وزنی فنول، تراوایی CO2 نسبت به غشای

Material, Journal of Molecular Liquids, 241, 646-653, 2017.

- Golzar K., Modarress H. and Amjad-iranagh S., Separation of Gases by Using Pristine, Composite and Nanocomposite Polymeric Membranes: A Molecular Dynamics Simulation Study, *Journal of Membrane Science*, 539, 238–256, 2017.
- Pazirofteh M., Abdolmajidi M., Samipoorgiri M., Dehghani M. and Mohammadi A.H., Separation and Transport Specification of a Novel PEBA-1074/PEG-400/TiO₂ Nanocomposite Membrane for Light Gas Separation: Molecular Simulation Study, *Journal of Molecular Liquids*, 291, 111268, 2019.
- Patil T., Dharaskar S., Pandya J., Shinde S., Sasi S., Sillanpaa M., Yoo C. and Sekhara T.C., Efficient CO₂/CH₄ Separation using [Bmim][Ac]/Pebax-1657 Supported Ionic Liquid Membranes and Its Prediction by Density Functional Theory, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 124, 103856, 2023.
- Kojabad M.E., Bekhradinassab E. and Kahnamouei H.G., Reinforced Facilitated Transport PEBA Membrane by 2D Fedoped TiO₂ Macroporous Nanosheets for CO₂ Separation: Utilizing Cationic and Non-ionic Surfactants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 113963, 2024.
- Kojabad M.E., Amirabedi P. and Dorfeshan M., A Two-way Facilitated Transport Membrane for CO₂ Separation with Synergy of Nucleophilic Addition and Π-complexing Reactions: Molecular Simulation and Experimental Study, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* (Persian), 36(6), 647–660, 2024.
- Mosadegh M., Amirkhani F., Riasat H. and Asghari M., Effect of Nafion and APTEOS Functionalization on Mixed Gas Separation of PEBA-FAU Membranes: Experimental Study and MD and GCMC Simulations, *Separation and Purification Technology*, 247, 116981, 2020.
- Ling C., Liang, X., Fan, F. and Yang Z., Diffusion Behavior of the Model Diesel Components in Different Polymer Membranes by Molecular Dynamic Simulation, *Chemical Engineering Science*, 84, 292–302, 2012.
- Khanmohammadi H., Bayati, B., Rahbar Shahrouzi J., Babaluo A.A. and Ghorbani A., Molecular Simulation of the Ion Exchange Behavior of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ Ions on Different Zeolites Exchanged with Sodium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103040, 2019.
- Kojabad M.E., Babaluo A.A., Tavakoli A. and Kahnamouei H.G., A Novel High-performance Facilitated Transport Membrane by Simultaneously using Semi-mobile and Fixed Carriers for CO₂/N₂ Separation, *Process Safety and Environmental Protection*, 156, 304–314, 2021.
- 22. Wang L., Li Y., Li S., Ji P. and Jiang C., Preparation of Composite Poly(ether block amide) Membrane for CO₂ Capture, *Journal of Energy Chemistry*, 23 (6), 717–725, 2014.
- Dehghani M., Asghari M., Mohammadi A.H. and Mokhtari M., Molecular Simulation and Monte Carlo Study of Structural-Transport-Properties of PEBA-MFI Zeolite Mixed Matrix Membranes for CO₂, CH₄ and N₂ Separation, *Computers & Chemical Engineering*, 103, 12–22, 2017.
- 24. Dehghani M., Asghari M., Fauzi A. and Mohammadi A.H., Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulation of the Structural Properties, Diffusion and Adsorption of Poly(amide-6-b-ethylene oxide)/Faujasite Mixed Matrix Membranes, *Journal of Molecular Liquids*, 242, 404–415, 2017.