Tarbiat Modares University

Journal of
Applied Research in Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

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

Mahdi Elyasi Kojabad [1,*], Mahmoud Moharrami [2]

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

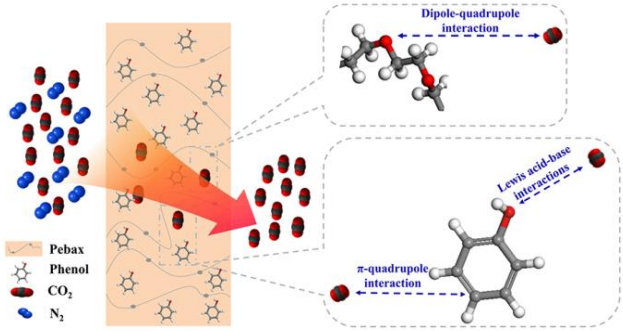
[2] *Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran*

ARTICLE INFO

Received 2025-01-08
Revised 2025-01-21
Accepted 2025-01-21
Available online 2025-05-21
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:
Polymer membrane
Molecular simulation
CO_2 separation
poly (ether-block-amide)
phenol

GRAPHICAL ABSTRACT



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 CO_2 and phenol molecules was stronger than that between CO_2 and Pebax polymer chains. Furthermore, the results indicated that phenol increased the CO_2 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 CO_2 permeability and CO_2/N_2 selectivity in the simulated membranes showed that increasing the phenol content led to higher CO_2 permeability but a continuous decrease in CO_2/N_2 selectivity.

* Corresponding author: m.elyasi@bkatu.ac.ir – ORCID: 0009-0003-2733-1926

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.

نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی–پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

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

مهدی الیاسی کجاباد [۱،*]، 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

چکیده

موضوع تحقیق: آلودگی دی‌اکسیدکربن (CO_2) یکی از چالش‌های مهم عصر حاضر است که از گسترش صنایع ناشی می‌شود. یکی از روش‌های نوین برای جداسازی CO_2، 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 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 بزرگ‌بُنیادی (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) برای بررسی خواص ساختاری و عملکرد جداسازی غشاها استفاده شد. در این راستا، ابتدا خواص ساختاری شامل کسر حجم آزاد (Fractional Free Volume, FFV)، چگالی و تحرک زنجیرهای پلیمری مورد بررسی قرار گرفت و سپس خواص عملکردی شامل ضرایب نفوذ و حلالیت اندازه‌گیری شد.

نتایج اصلی: FFV غشاها با افزودن فنول افزایش یافته و بر اساس تابع توزیع شعاعی برهم‌کنش بین مولکول‌های CO_2 و مولکول‌های فنول بر برهم‌کنش بین مولکول‌های CO_2 و زنجیره‌های پلیمری PEBA غلبه کرد. علاوه بر این، بر اساس نتایج، مولکول‌های فنول از طریق برقراری برهم‌کنش‌های اسید-باز لوئیس و π-چهارقطبی با مولکول‌های CO_2 باعث افزایش ۵/۵ برابری ضریب نفوذ و افزایش ۱/۳ برابری ضریب حلالیت مولکول‌های CO_2 نسبت به غشای خالص Pebax شدند. تحلیل ضریب تراوایی CO_2 و گزینش‌پذیری CO_2/N_2 در غشاهای شبیه‌سازی‌شده نشان داد که با افزایش درصد فنول، تراوایی CO_2 افزایش می‌یابد، درحالی‌که گزینش‌پذیری CO_2/N_2 به‌طور مداوم کاهش می‌یابد.

کلیدواژه‌ها

غشای پلیمری

شبیه‌سازی مولکولی

جداسازی CO_2

پلی(اتر-قطعه-آمید)

فنول

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۹

بازنگری: ۱۴۰۳/۱۱/۰۲

پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۰۲

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۰۲/۳۱

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: m.elyasi@bkatu.ac.ir – ORCID: 0009-0003-2733-1926

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، نویسندگان . این مقاله به‌صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

یکی از بزرگ‌ترین نگرانی‌های بشر در حال حاضر، گرمایش زمین ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای است. دی‌اکسیدکربن (CO_2) یکی از این گازهاست که گازهای خروجی از اگزوز صنایع و نیروگاه‌ها بیشترین سهم را در انتشار آن دارند [۱]. 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 CO_2 است که در سال‌های اخیر توسط محققان مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. سازوکار عبور CO_2 از این غشای پلیمری سازوکار حلالیت-نفوذ است؛ به این ترتیب که گاز CO_2 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 CO_2 ایجاد می‌کنند. چگالش‌پذیری بیشتر گاز CO_2باعث می‌شود که به‌راحتی در غشای Pebax حل شود [۵]. علاوه بر این، اگرچه CO_2 به‌طور کلی غیرقطبی است، اما مکان‌های قطبی روی مولکول می‌توانند با گروه‌های عاملی در زمینه پلیمری برای افزایش حلالیت این گاز برهم‌کنش داشته باشند. قطر سینتیکی کمتر CO_2 به آن اجازه نفوذ و حرکت در بین زنجیره‌های پلیمری را می‌دهد [۶]. اگر بتوان با استفاده از روشی انتشار CO_2 در زمینه Pebax را تسریع کرد، نفوذپذیری آن به‌طور قابل‌توجهی بهبود می‌یابد. یکی از روش‌های موجود استفاده از ترکیباتی است که بتوانند از طریق برهم‌کنش‌های مختلف تمایل زمینه پلیمری به CO_2 را بیشتر کرده، باعث بهبود تراوایی و گزینش‌پذیری این گاز شوند [۷]. انتخاب ترکیبی که بتواند با CO_2 برهم‌کنش 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 تسهیل‌شده، تراوایی CO_2 را بهبود بخشید. تراوایی این گاز در غشای حاوی بنزوئیک‌اسید در مقایسه با غشای خالص ۱۲۰ درصد بهبود یافت. الیاسی و همکاران [۹] آنیلین را که حاوی گروه عاملی آمینی است، به زمینه پلیمری Pebax اضافه کردند. مولکول آنیلین با ایجاد سازوکار انتقال تسهیل‌شده، تراوایی CO_2 را بهبود می‌دهد؛ به‌طوری‌که 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 برهم‌کنش قوی با CO_2ضریب 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 CO_2 برهم‌کنش اسید-باز لوئیس برقرار کنند. از این رو ترکیبات حاوی این گروه‌های عاملی می‌توانند یکی از گزینه‌های مناسب به‌منظور اضافه‌شدن به زمینه پلیمری Pebax و بهبود عملکرد جداسازی آن باشند. بررسی این پدیده به‌صورت آزمایشگاهی نیازمند صرف هزینه و زمان است. یکی از روش‌های 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 شبیه‌سازی امکان بررسی رفتار پلیمرها در مقیاس مولکولی را فراهم می‌آورد و به تحلیل عمیق‌تری از پدیده‌های مختلف منجر می‌شود. مطالعه سامانه‌های 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 مقیاس مولکولی به‌شمار می‌رود.

در سال‌های اخیر، تحقیقات متعددی در زمینه شبیه‌سازی مولکولی غشاهای زمینه مختلط با زمینه Pebax انجام شده است. گلزار و همکاران [۱۳] عملکرد جداسازی غشاهای Pebax خالص و Pebax حاوی نانوذرات ZIF-7 را از طریق شبیه‌سازی مولکولی مورد ارزیابی قرار دادند. در این مطالعه، ضرایب نفوذ و حلالیت، تراوایی و گزینش‌پذیری و ویژگی‌های فیزیکی غشاها بررسی شد. نتایج نشان داد که غشاهای حاوی ذرات ZIF-7 عملکرد بهتری نسبت به غشای Pebax خالص از خود نشان دادند. همچنین، پذیرفته و همکاران [۱۴] تأثیر ذرات TiO_2 و پلیمر پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) بر روی Pebax را با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها مقادیر مختلفی از ذرات TiO_2 و ۴۰ درصد وزنی PEG را به زمینه Pebax اضافه کردند. نتایج نشان داد که غشای حاوی ۸ درصد وزنی ذرات TiO_2 عملکرد جداسازی بهتری داشته و دارای تراوایی ۱۴۲/۳Barrer و گزینش‌پذیری ۴۸/۹ بود.

در این مطالعه، با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی، فنول به‌عنوان ترکیبی که حاوی گروه هیدروکسیل است به زمینه Pebax اضافه شده و خواص ساختاری و عملکرد جداسازی غشاهای تهیه‌شده با استفاده از دینامیک مولکولی (MD) و شبیه‌سازی مونت‌کارلوی بزرگ‌بُنادی (GCMC) مورد ارزیابی قرار گرفت. از آنجایی که فنول هم دارای گروه‌های هیدروکسیل و هم دارای حلقه بنزنی است، می‌تواند با مولکول‌های CO_2 برهم‌کنش‌های اسید-باز لوئیس و π-چهارقطبی برقرار کرده و تراوایی آن را ارتقا دهد.

۲ بخش نظری

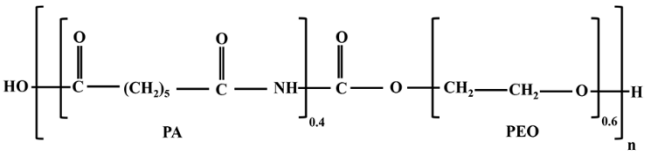
۲-۱ میدان نیرو

میدان نیرو مجموعه‌ای از توابع است که تمام برهم‌کنش‌های سامانه را تعریف می‌کند. در دهه‌های اخیر، نیروهای میدانی مختلفی در شبیه‌سازی مولکولی استفاده شده است. AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) و CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular

Mechanics) میدان‌های نیروی نسل اول هستند که به‌ترتیب برای پروتئین‌ها و پلیمرها استفاده می‌شوند. نسل دوم میدان‌های نیرو که برای محاسبه خواص پیچیده استفاده می‌شوند، عبارتند از: CFF (Consistent Force Field)، PCFF (Polymer Consistent Force Field) و COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies). CFF برای هیدروکربن‌ها و پروتئین‌ها، PCFF برای پلیمرها و پلی‌کربنات‌ها و COMPASS برای پلیمرها و فلزات آلی و معدنی مناسب هستند. PCFF و COMPASS متعلق به خانواده CFF هستند، اما COMPASS می‌تواند طیف وسیعی از مولکول‌ها را پیش‌بینی کند. در این تحقیق از نوع جدید و پیشرفته COMPASS به نام COMPASSII 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 2017R2 (BIOVIA, San Diego) 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 ۰/۶ g/cm^3 جعبه‌های غشایی در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد 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 پلیمری و مولکول‌های فنول، جعبه‌های غشایی در شرایط NVT که در آن تعداد مولکول‌ها، حجم (V) و دمای سامانه ثابت است، حدود ۳۰۰۰ پیکوثانیه قرار گرفتند.



شکل ۱ ساختار شیمیایی Pebax1657

Figure 1 Chemical structure of Pebax1657

۲-۳ کسر حجم آزاد (FFV)

FFV که معیاری از فضای خالی بین زنجیرهای پلیمری است، می‌تواند بر ضریب نفوذ گازها و گزینش‌پذیری آن‌ها در غشاهای پلیمری تأثیرگذار باشد. برای محاسبه FFV از معادله (۱) استفاده شد که در آن V حجم کل سلول غشایی و V_0 حجم اشغال‌شده توسط پلیمر است.

$$FFV = \frac{V - V_0}{V_0} \qquad (۱)$$

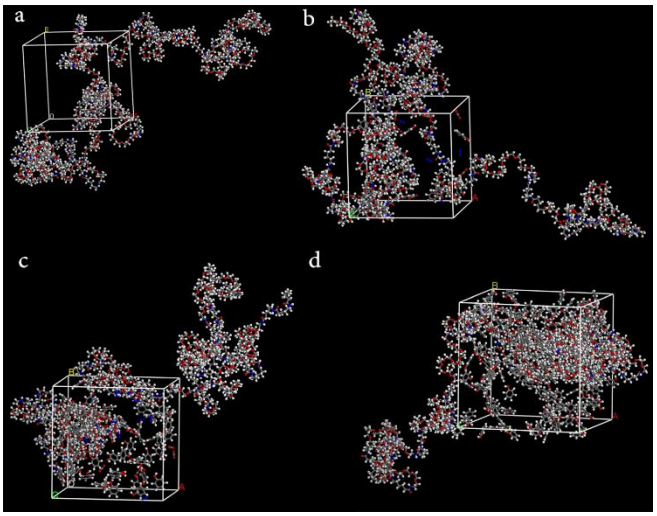
۲-۴ ضریب تراوایی و گزینش‌پذیری

در غشاهای با سازوکار حلالیت-نفوذ، ضریب تراوایی به‌عنوان حاصل ضرب ضریب حلالیت در ضریب نفوذ تعریف می‌شود (معادله (۲)) [۱۵].

$$P = D \times S \qquad (۲)$$

در این معادله، P ضریب تراوایی، D ضریب نفوذ و S ضریب حلالیت در غشا است. علاوه بر این، گزینش‌پذیری ($\alpha_{A/B}$) برای گازهای A و B به‌صورت نسبت ضرایب تراوایی این دو گاز (معادله (۳)) تعریف می‌شود [۱۶].

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \qquad (۳)$$



شکل ۲ ساختار جعبه‌های غشایی شبیه‌سازی‌شده: a) Pebax، b) Pebax/Phenol10، c) Pebax/Phenol25 و d) Pebax/Phenol50

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

۲-۵ ضریب حلالیت

حلالیت پدیده‌ای ترمودینامیکی است که به برهم‌کنش‌های 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 بهره‌گیری از

روش GCMC در فرایند شبیه‌سازی محاسبه شد. در این زمینه، برای انجام محاسبات شبیه‌سازی، مولکول‌های گاز به‌طور تصادفی در سلول‌های شبیه‌سازی توزیع شدند. در روش مونت‌کارلو، از الگوریتم معروف متروپلیس (Metropolis) برای پذیرش یا رد حرکت مولکول‌های گاز استفاده می‌شود. برای شبیه‌سازی حلالیت در فرایند غشایی، می‌توان مولکول‌های حل‌شده را با احتمالات تصادفی ایجاد کرده، چرخش داد و جابه‌جا و حذف کرد. در این راستا، با انجام شبیه‌سازی در محدوده فشار ۰ تا ۱ اتمسفر و در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد، می‌توان غلظت گاز نفوذکننده را نسبت به فشار ترسیم کرد. در هر فشار، ۱،۰۰۰،۰۰۰ مرحله محاسباتی مونت کارلو به همراه ۱۰۰،۰۰۰ مرحله تعادل اولیه انجام شد. با استفاده از نمودار ترسیم‌شده و به‌کارگیری معادله (۴)، می‌توان ضریب حلالیت را محاسبه کرد که در آن C نمایانگر غلظت گاز و P نمایانگر فشار است [۱۷].

$$S = \underset{P\to 0}{Lim}\left(\frac{C}{P}\right) \qquad (۴)$$

۲-۶ ضریب نفوذ

در سازوکار حلالیت-نفوذ، نفوذ گاز از طریق غشا به شدت به حجم خالی موجود بین زنجیرهای پلیمری بستگی دارد. زنجیرهای پلیمری غیرفشرده و انعطاف‌پذیر به مولکول‌های گاز این امکان را می‌دهند که به‌راحتی در زمینه پلیمری نفوذ کنند. به همین دلیل، با افزایش حجم خالی بین زنجیرهای پلیمری و کاهش اندازه مولکول‌های نفوذکننده، نفوذ مولکول‌های گاز و به دنبال آن ضرایب نفوذ افزایش می‌یابد. 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 مولکول‌ها در این ناحیه، در مدت زمان ۵۰ پیکوثانیه، هر مولکول گاز که به ناحیه نفوذ وارد می‌شود، 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 می‌شود. ضریب نفوذ را می‌توان با استفاده از معادله (۵) محاسبه کرد [۱۸].

$$MSD = (2dD_s)t^n \qquad (۵)$$

در معادله بالا، D_s ضریب نفوذ، t زمان شبیه‌سازی و d تعداد ابعادی که نفوذ انجام می‌شود، است. علاوه بر این، MSD نیز میانگین مربع جابه‌جایی است که از معادله (۶) محاسبه می‌شود، که در آن $r_i(0)$ و $r_i(t)$ به‌ترتیب بردارهای مکانی اولیه و ثانویه مولکول i هستند [۱۹].

$$MSD = \left\langle \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2 \right\rangle \qquad (۶)$$

جدول ۱ مشخصات جعبه‌های غشایی شبیه‌سازی‌شده

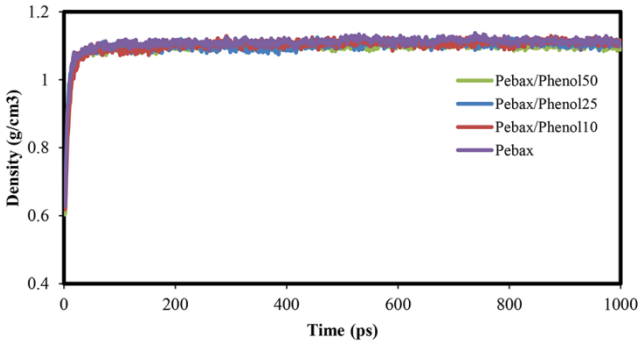
Table 1 Characteristics of simulated membranes boxes

Parameters	Pebax	Pebax/Phenol10	Pebax/Phenol25	Pebax/Phenol50
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

۳-۱ چگالی و FFV غشاهای شبیه‌سازی‌شده

شکل ۳ چگالی غشاهای شبیه‌سازی‌شده را نمایش می‌دهد. بر اساس این شکل، چگالی اولیه غشاها در ابتدا ۰/۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب انتخاب شده که پس از انجام مراحل NPT افزایش یافته و به مقدار ثابتی رسیده است. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، تغییرات چگالی غشا در حضور ۱۰ درصد وزنی فنول نسبت به غشای خالص Pebax نامحسوس است؛ درحالی‌که 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 شبیه‌سازی‌شده 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 شبیه‌سازی‌شده 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.



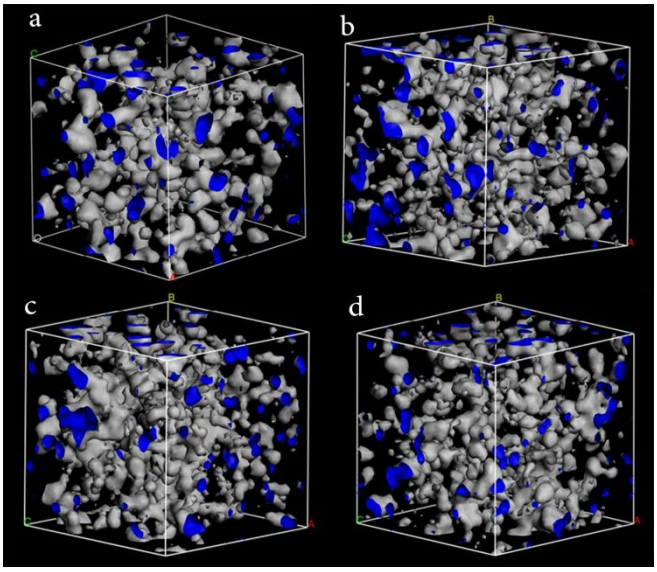
شکل ۳ چگالی غشاهای شبیه‌سازی‌شده

Figure 3 Density of simulated membranes

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

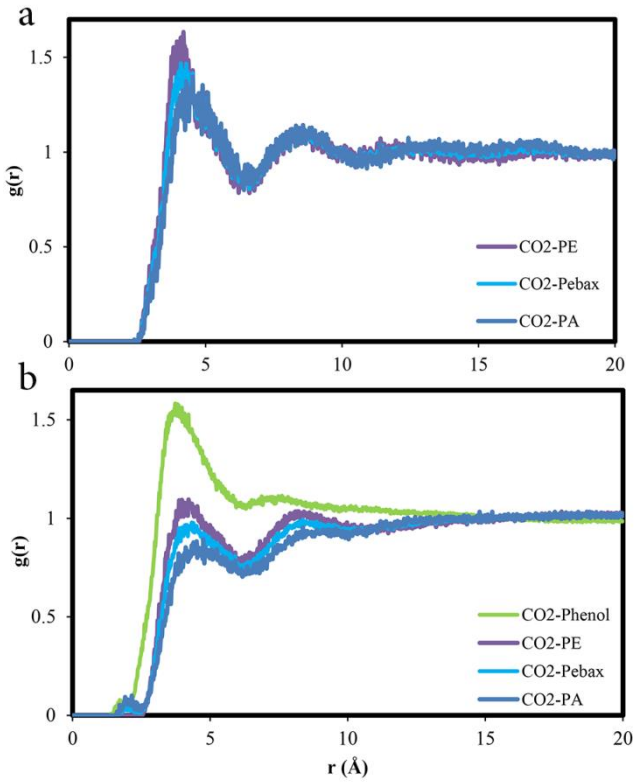


شکل ۴ نمایی از فضاهای خالی (آبی‌رنگ) غشاهای شبیه‌سازی‌شده: a) Pebax، b) Pebax/Phenol10، c) Pebax/Phenol25 و d) Pebax/Phenol50

Figure 4 Illustration of free volume (blue color) for simulated membranes: (a) Pebax, (b) Pebax/Phenol10, (c) Pebax/Phenol25, (d) Pebax/Phenol50

۳-۲ تابع توزیع شعاعی (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 CO_2 در اطراف مولکول‌های فنول، زنجیرهای Pebax 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 CO_2 در اطراف بخش پلی‌اتری زنجیر Pebax نسبت به بخش پلی‌آمیدی آن شدیدتر است که نشان‌دهنده برهم‌کنش قوی‌تر CO_2 با این بخش به‌دلیل وجود گروه‌های اتری است. برهم‌کنش دوقطبی-چهارقطبی بین گروه‌های اتری بخش پلی‌اتری Pebax و مولکول‌های CO_2 می‌تواند دلیل این رفتار باشد. در غشای حاوی فنول، قله RDF مربوط به CO_2 در اطراف فنول نسبت به قله RDF مربوط به CO_2 در اطراف Pebax در فاصله کمتری پدیدار شده و شدیدتر است. این رفتار نشان‌دهنده برهم‌کنش قوی بین مولکول‌های CO_2 و مولکول‌های فنول بوده که می‌تواند به‌دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار فنول و برهم‌کنش اسید-باز لوئیس بین CO_2 و این گروه‌های عاملی باشد [۲۰].



شکل ۵ RDF مربوط به دی‌اکسیدکربن نسبت به فنول، Pebax، بخش پلی‌اتری (PE) و بخش پلی‌آمیدی (PA): a) Pebax، b) Pebax/Phenol50

Figure 5 The RDF of CO_2 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 شبیه‌سازی‌شده حاوی فنول منحنی‌های MSD نسبت به زمان ترسیم شده‌اند. شیب این منحنی‌ها نشان‌دهنده ضریب نفوذ یا به‌عبارتی تحرک زنجیرها و مولکول‌ها است [۱۹]. با توجه به این شکل، به وضوح مشخص است که بخش پلی‌اتری زنجیر Pebax نسبت به بخش پلی‌آمیدی آن تحرک بیشتری دارد. برای غشاهای حاوی فنول، شیب منحنی MSD برای مولکول‌های فنول به‌طور قابل‌توجهی بیشتر از شیب آن برای زنجیرهای پلیمری Pebax و بخش‌های پلی‌اتری و پلی‌آمیدی آن است که نشان‌دهنده تحرک بالای مولکول‌های 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 پلی‌اتری نرم‌تر از بخش پلی‌آمیدی است، تحرک و ضریب نفوذ بالاتری نسبت به بخش پلی‌آمیدی دارد. افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری و مولکول‌های فنول می‌تواند نقش مثبتی در حرکت مولکول‌های گاز از بین آن‌ها داشته، باعث ارتقای ضریب نفوذ و تراوایی مولکول‌های گاز شود.

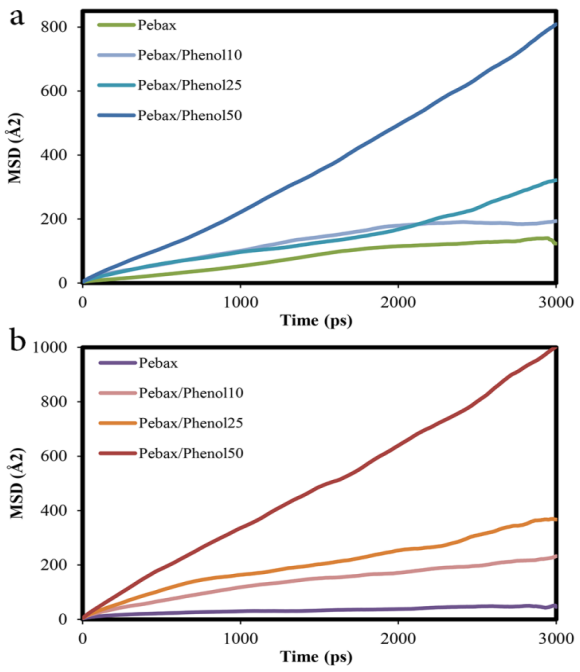
جدول ۳ ضرایب نفوذ مربوط به فنول، Pebax و بخش پلی‌اتری (PE) و بخش پلی‌آمیدی (PA)

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

Membrane	D_{Phenol} ($\times 10^{-6}$ 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

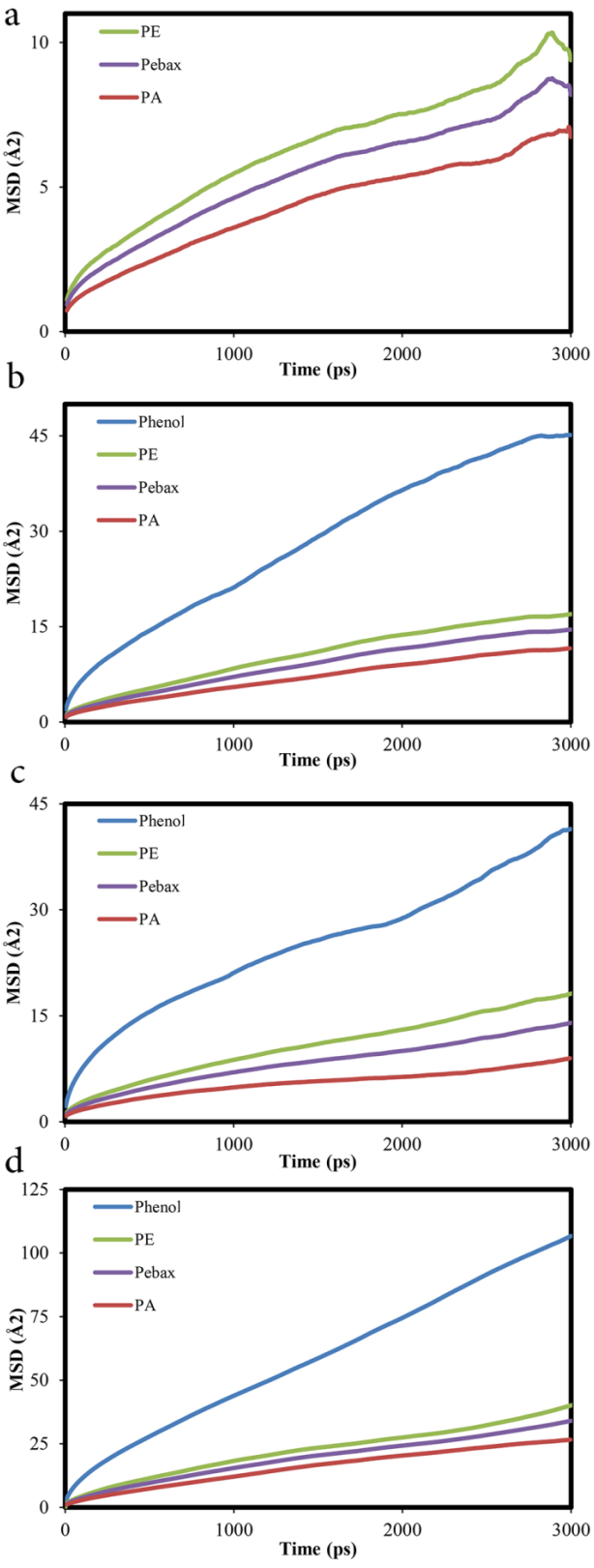
۳-۴ ضریب نفوذ گازها

اثر حضور فنول بر روی ضریب نفوذ گازهای CO_2 و N_2 با استفاده از منحنی MSD که در شکل ۷ 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 CO_2 و N_2 افزایش یافته است. همان‌طور که در نتایج حاصل از محاسبه FFV بیان شد، با افزودن فنول به زمینه Pebax، FFV غشای شبیه‌سازی‌شده بیشتر شد. دلیل افزایش ضرایب نفوذ CO_2 و N_2 نیز می‌تواند افزایش فضای خالی بین زنجیرهای پلیمری در اثر حضور مولکول‌های فنول باشد. به‌عبارتی مولکول‌های CO_2 و N_2 به‌راحتی توانسته‌اند از فضاهای خالی نفوذ کرده و از ضخامت غشا عبور کنند؛ به‌طوری‌که افزایش ضریب نفوذ در حضور ۵۰ درصد وزنی فنول به بیشترین مقدار خود رسیده است.



شکل ۷ MSD مربوط به (a) CO_2 و (b) N_2 در غشاهای شبیه‌سازی‌شده

Figure 7 The MSD of (a) CO_2 and (b) N_2 in the simulated membranes



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

جدول ۴ ضرایب نفوذ مربوط به CO_2 و N_2 در غشاهای شبیه‌سازی‌شده

Table 4 The CO_2 and N_2 diffusion coefficients in simulated membranes

Membrane	D_{CO_2} ($\times 10^{-6}$ cm^2/s)	D_{N_2} ($\times 10^{-6}$ cm^2/s)
Pebax	0.70	0.31
Pebax/Phenol10	1.08	1.30
Pebax/Phenol25	1.50	1.96
Pebax/Phenol50	3.82	5.52

۳-۵ ضریب حلالیت گازها

پدیده‌ای که در این بخش مورد بررسی قرار می‌گیرد، فرایندی ترمودینامیکی است که به برهم‌کنش‌های بین مولکول‌های گاز و غشا وابسته است. در فرایند جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن، دی‌اکسیدکربن دارای دمای بحرانی بسیار بالایی نسبت به دو گاز دیگر است که این ویژگی باعث افزایش چگالش‌پذیری و در نتیجه حلالیت بالای آن نسبت به نیتروژن می‌شود. همچنین، وجود مواضع قطبی در دی‌اکسیدکربن می‌تواند با گروه‌های عاملی موجود در ساختار غشا برهم‌کنش داشته باشد و این امر به افزایش حلالیت این گاز کمک می‌کند. ضریب حلالیت گازهای CO_2 و N_2 در غشای خالص و غشاهای حاوی فنول محاسبه شده و در جدول ۵ ارائه شده است. بر اساس این جدول، ضرایب حلالیت CO_2 در غشاهای حاوی فنول نسبت به غشاهای خالص ارتقا یافته است. مولکول‌های فنول حاوی گروه‌های هیدروکسیل هستند که می‌توانند با مولکول‌های CO_2 برهم‌کنش اسید-باز لوئیس برقرار کنند. علاوه بر این، مولکول‌ها دارای حلقه بنزنی هستند که قابلیت ایجاد برهم‌کنش π-چهارقطبی با مولکول‌های CO_2 را دارد. این برهم‌کنش‌ها که طرحواره‌ای از آن در شکل ۸ نشان داده شده است، منجر به افزایش حلالیت مولکول‌های CO_2 در سطح غشاهای حاوی فنول شده‌اند [۲۱].

جدول ۵ ضرایب حلالیت CO_2 و N_2 در غشاهای شبیه‌سازی‌شده

Table 5 The solubility coefficients of CO_2 and N_2 in simulated membranes

Membrane	S_{CO_2} ($\times 10^{-4}$ cm^3 (STP) cm^{-3} (polymer) cmHg^{-1})	S_{N_2} ($\times 10^{-4}$ 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

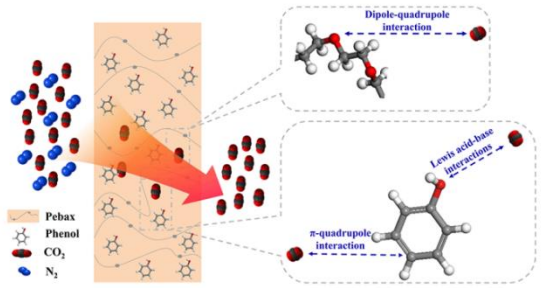
۳-۶ تراوایی و گزینش‌پذیری

جدول ۶ نشان‌دهنده تراوایی گازهای CO_2 و N_2 همچنین گزینش‌پذیری CO_2/N_2 است. علاوه بر این، در این جدول عملکرد جداسازی غشای خالص در مقیاس آزمایشگاهی نیز آورده شده است که نشان می‌دهد تراوایی CO_2 برای غشای خالص شبیه‌سازی‌شده نزدیک به مقدار آزمایشگاهی است؛ اگرچه گزینش‌پذیری CO_2/N_2 با مقدار آزمایشگاهی آن تا حدودی اختلاف دارد. بر اساس جدول مذکور، غشاهای حاوی فنول تراوایی CO_2 بیشتری نسبت به غشای خالص دارند. بالا بودن تراوایی CO_2 در این غشاها به بالا بودن ضریب نفوذ و حلالیت این گاز بر می‌گردد. از آن‌جایی که تراوایی N_2 در غشاهای حاوی فنول به‌دلیل بالا بودن ضریب نفوذ بیشتر بوده است. گزینش‌پذیری CO_2/N_2 برای غشاهای حاوی فنول نسبت به غشای خالص کاهش یافته است. کاهش گزینش‌پذیری با افزایش درصد وزنی فنول می‌تواند 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 N_2 نداشته و این توده‌ها به‌عنوان نقاط غیرمقاوم در برابر عبور N_2 تبدیل شده و باعث کاهش گزینش‌پذیری CO_2/N_2 شده‌اند. اگرچه گزینش‌پذیری CO_2/N_2 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 CO_2 داشته؛ اگرچه در درصدهای بالاتر این افزایش تراوایی با کاهش گزینش‌پذیری CO_2/N_2 همراه بوده است. فنول با اضافه‌شدن به زمینه Pebax، به‌وسیله 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 آن‌جایی‌که 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 ۶ تراوایی CO_2 و N_2 و گزینش‌پذیری CO_2/N_2 برای غشاهای شبیه‌سازی‌شده

Table 6 The permeability of CO_2 and N_2 and the selectivity of CO_2/N_2 for simulated membranes

Membrane	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}
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 CO_2 از غشای Pebax حاوی فنول

Figure 8 Schematic of the mechanism of CO_2 passage through a phenol-containing Pebax membrane

۳-۶ تراوایی و گزینش‌پذیری

جدول ۷ عملکرد جداسازی غشاهای بر پایه Pebax را که در سال‌های اخیر توسط محققان مختلف شبیه‌سازی شده است، نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است محققان در شبیه‌سازی‌های خود از ترکیبات مختلفی در زمینه غشایی Pebax استفاده کرده و به نتایج مختلف رسیده‌اند. مقایسه عملکرد جداسازی غشاهای شبیه‌سازی‌شده در این تحقیق با عملکرد سایر غشاهای شبیه‌سازی‌شده نشان از مناسب بودن عملکرد این غشاها داشته و تأییدی بر نقش کلیدی فنول در بهبود عملکرد Pebax است.

جدول ۷ عملکرد جداسازی غشاهای شبیه‌سازی‌شده در مقایسه با سایر مطالعات

Table 7 The separation performance of simulated membranes in comparison with the other studies

Membrane	Filler loading (wt%)	P_{CO2} (Barrer)	$\alpha_{CO2/N2}$	Ref.
Pebax1657/ZIF-7	22	128.32	25.61	[13]
Pebax1657/MFI	20	123.60	95.00	[23]
Pebax1657/POSS/PEG	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/PEG	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 برهم‌کنش بین مولکول‌های CO_2 و مولکول‌های فنول از برهم‌کنش بین مولکول‌های CO_2 و زنجیره‌های پلیمری Pebax و همچنین بخش‌های پلی‌اتری و پلی‌آمیدی آن مهم‌تر است که این امر می‌تواند به‌دلیل 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 مولکول‌های CO_2 از طریق افزایش FFV، از طرف دیگر منجر به بهبود ضریب حلالیت مولکول‌های این گاز از طریق برهم‌کنش‌های اسید-باز لوئیس و π-چهارقطبی شده‌است. بررسی ضریب تراوایی CO_2 و گزینش‌پذیری CO_2/N_2 غشاهای شبیه‌سازی‌شده نشان داده تراوایی CO_2 با افزایش درصد فنول بیشتر شده در حالی که گزینش‌پذیری CO_2/N_2 روند کاهشی داشته است. در این میان، برای غشای حاوی ۱۰ درصد وزنی فنول، تراوایی CO_2 نسبت به غشای خالص افزایش ۷۴ درصدی داشته، در حالی که گزینش‌پذیری CO_2/N_2 نسبت به غشای خالص کاهش ناچیز ۴/۶ درصدی نشان داده است.

مراجع

1. Sun Q.Q., Zhu M.C., Zhu P.F., Yang Y.X., Lu Y.Z., Li N. and Chen S.W., Enhancement of CO_2 Separation Efficiency in Mixed Matrix Membranes through Zinc Ion Modified g-C_3N_4 Nanosheets, *Journal of Applied Polymer Science*, 141, 1–14, 2024.
2. 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.
3. Ahmadi H., Sanaeepur A., Ebadi Amooghin A. and Heydari A., Modification of Poly(ether-b-amide) Membrane Properties Using Glycerol for CO_2/N_2 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.
5. 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 CO_2 Separation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 705, 135576, 2025.
7. Kojabad M.E., Mohammadi O. and Norouzi A., PEBA/CNC-EGME Mixed Matrix Membrane with Interconnected Networks for Enhanced CO_2 Separation, *Chemical Engineering Research and Design*, 210, 568–578, 2024.
8. Meshkat S., Kaliaguine S. and Rodrigue D., Enhancing CO_2 Separation Performance of Pebax®MH-1657 with Aromatic Aarboxylic Acids, *Separation and Purification Technology*, 212, 901–912, 2019.
9. Kojabad M.E., Babaluo A.A. and Tavakoli A., A Novel Semi-mobile Carrier Facilitated Transport Membrane Containing Aniline/Poly(ether-block-amide) for CO_2/N_2 Separation: Molecular Simulation and Experimental Study, *Separation and Purification Technology*, 266, 118494, 2021.
10. 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 CO_2/N_2 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.
12. 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

Material, *Journal of Molecular Liquids*, 241, 646–653, 2017.
13. 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.
14. Pazirofteh M., Abdolmajidi M., Samipoorgiri M., Dehghani M. and Mohammadi A.H., Separation and Transport Specification of a Novel PEBA-1074/PEG-400/TiO_2 Nanocomposite Membrane for Light Gas Separation: Molecular Simulation Study, *Journal of Molecular Liquids*, 291, 111268, 2019.
15. Patil T., Dharaskar S., Pandya J., Shinde S., Sasi S., Sillanpaa M., Yoo C. and Sekhara T.C., Efficient CO_2/CH_4 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.
16. Kojabad M.E., Bekhradinassab E. and Kahnamouei H.G., Reinforced Facilitated Transport PEBA Membrane by 2D Fe-doped TiO_2 Macroporous Nanosheets for CO_2 Separation: Utilizing Cationic and Non-ionic Surfactants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12, 113963, 2024.
17. Kojabad M.E., Amirabedi P. and Dorfeshan M., A Two-way Facilitated Transport Membrane for CO_2 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.
18. 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.
19. 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.
20. Khanmohammadi H., Bayati, B., Rahbar Shahrouzi J., Babaluo A.A. and Ghorbani A., Molecular Simulation of the Ion Exchange Behavior of Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} Ions on Different Zeolites Exchanged with Sodium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103040, 2019.
21. 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 CO_2/N_2 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 CO_2 Capture, *Journal of Energy Chemistry*, 23 (6), 717–725, 2014.
23. 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 CO_2, CH_4 and N_2 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.