



Research Paper

Petroleum Research

Petroleum Research, 2026 (February-March), Vol. 35, No. 145, 18-21

DOI: 10.22078/pr.2025.5289.3345

# Preparation Of Effective ZIF-8/Graphene Oxide Metal-Organic Framework Composite Membrane for Propylene/Propane Separation

Fahime Dehghan<sup>1</sup>, Fahime Parvzian<sup>1</sup>, Alimorad Rashidi<sup>2\*</sup>, and Abdolreza Moghadassi<sup>1</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran

2. Carbon & Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

rashidiam@ripi.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5289.3345

Received: October 30, 2023

Modify Date: September 20, 2025

Accepted: December 08, 2025

## Introduction

The recovery of light olefins, especially propylene, which is prepared by cracking propane with heavier cuts (by steam), is one of the important processes in the petrochemical industry. On the other hand, this process also includes the separation of the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> mixture [1, 2]. Membrane technology is used as an alternative method due to less energy consumption for gas separation in a thin film with molecular sieve capability, which enables preferential permeation of the selected gas through the membrane while excluding or limiting the permeation of other gases [3]. In the past years, many efforts have been made to search and study suitable membrane materials for the separation of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> [4]. In addition, ZIF-8 is one of the prominent examples of imidazolate zeolite framework, which is compared to a metal-framework. Other organics have permeable porosity, excellent thermal and chemical stability, high surface area, high absorption and storage capacity, and adjustable structures, which since 2010 have been widely used in various applications such as gas storage, catalysts, and separation of small molecules. Furthermore, gas separation, particularly olefin/paraffin separation, has been extensively studied [5–7].

Despite many efforts over the past three decades, the synthesis of high-quality microcrystalline membranes in a low-cost, efficient, and reproducible method remains a major challenge. In this research, the ZIF-8@GO membrane was made by secondary growth and immersion method for the first time with the purpose of propylene/propane separation, which can provide

optimal separation properties. In order to provide strong mechanical strength, the said membrane is prepared on the macroporous mullite ceramic support to create a composite membrane structure.

## Materials and Experimental Methods

### Synthesis of Graphene Oxide

Graphene oxide was synthesized through the modified method of Hammers [8]. First, sulfuric acid, graphite powder and sodium nitrate were mixed together in an ice bath. After stirring the suspension for 30 minutes and slowly adding potassium permanganate, the reaction was carried out at 35 °C for 1 hour. Then deionized water is added to the mixture and kept in an oil bath at 100 °C for 15 minutes. By adding hydrogen peroxide, the solution changed to a golden color. After washing the solution with hydrochloric acid (5%) and deionized water, the mixture was centrifuged. Finally, graphene oxide sheets are obtained after drying at room temperature.

### Synthesis of ZIF-8-GO (ZG) Nanoparticles

To prepare ZIF-8-GO nanoparticles, graphene oxide prepared from the previous step was dissolved in methanol and subjected to ultrasonic waves for 4 hours (solution number 1). Then sodium nitrate was added to the prepared suspension and was subjected to vigorous stirring for one hour. Furthermore, 2-Methylimidazole was dissolved in methanol and vigorously stirred for one hour (solution number 2). In addition, solution number 2 was added to solution number 1 and again subjected to intense stirring for another 6 hours.

Then the centrifuged solution was redispersed in methanol. Moreover, the final product was dried in an oven at 60 °C for 24 h. The resulting material was obtained as a dry powder of ZG nanoparticles.

### Preparation of ZIF-8@GO Composite Membrane

The ZG powder obtained from the previous step was poured into methanol and sonicated for one hour, and then vigorously stirred for 12 hours. For better connection of ZG nanoparticles on the surface of the support and formation of the ZIF-8@GO composite membrane, polyethylenimine can be used up to 4% by weight in the solution. Finally, the pre-washed support was gently immersed in the prepared suspension for 10 seconds, and the resulting composite membrane was dried in an oven at 60°C overnight.

### Separation Performance Analysis of Membranes

Evaluation of the synthesized membrane was done through a constant pressure system. Moreover, a disk-like membrane with a diameter of 2 cm was completely sealed in the membrane cell. The permeate and retainer flow rates and the feed flow rate were measured with a mass flow meter, while the feed flow rate was controlled by a mass flow controller. Moreover, a fraction of the permeated and retained stream was analyzed by gas chromatography. Helium gas with a flow rate of 20 ml/min was used as a carrier gas. In addition, membrane permeability and selectivity were measured at 298 K and 2 bar pressure for  $C_3H_6/C_3H_8=90/10$  gas mixture in steady state. In addition, the permeability and selectivity of component were determined using the ideal gas law, Fick's law, and the permeability ratio of the components, respectively.

## Experimental Results and Discussion

### Characterization of the Prepared Nanoparticles and Membrane

According to Fig. 1, the diffraction peak of graphene oxide at  $2\theta=11^\circ$  can be attributed to the (001) plane of graphene oxide with an interfacial distance of 0.9 nm, which is consistent with previously reported values [9]. However, the strong diffraction peak of graphene oxide has disappeared in the ZIF-8@GO film due to its very small amount [10]. In the prepared ZIF-8 sample, peaks 002, 112, 022, 013, 222, 044, 244, and 235 with peaks of  $10.35^\circ$ ,  $12.70^\circ$ ,  $14.80^\circ$ ,  $16.40^\circ$ ,  $18^\circ$ ,  $29.5^\circ$ ,  $31^\circ$  and  $33^\circ$  correspond. Furthermore, the present results are in good agreement with earlier reports [11,12]. In the ZIF-8@GO film, the appearing peaks are similar to those peaks in the ZIF-8 sample, which indicates the successful preparation of the ZIF-8@GO film. Also, the incorporation of graphene oxide leads to a decrease in the intensity of the characteristic peaks of ZIF-8 in the ZIF-8@GO composite, which can be attributed to peak overlap and the presence of graphene oxide.

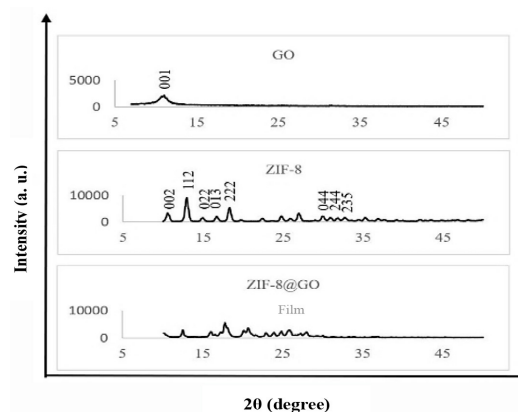


Fig. 1 XRD spectra of ZIF-8 nanoparticles, GO nanosheets and ZIF-8@GO composite film.

Comparing the infrared spectrum of graphene oxide nanoparticles and ZIF-8 with ZIF-8@GO film shows the existence of stretching vibration of C=N, C-H of  $-CH_3$  and C-N of the imidazole rings of ZIF-8, respectively, on  $1585.27$ ,  $2962.5$  and  $3133.79$   $cm^{-1}$  (Fig. 2) was observed [13]. In the spectrum of ZIF-8@GO, other bonds are found at  $1137.01$  and  $1356.84$   $cm^{-1}$ , which are related to C-N bonds in the imidazole group,  $1748$   $cm^{-1}$  are related to Zn-O bonds, and  $675.81$   $cm^{-1}$  are related to Zn-N bonds are attributed to the structure of ZIF-8. The presence of these functional groups in the spectrum of ZIF-8@GO confirms the successful combination of GO and ZIF-8 [14]. For the spectrum of graphene oxide, the peaks of  $3473.45$   $cm^{-1}$  and  $1637.44$   $cm^{-1}$  respectively correspond to the stretching vibration of H-O on the carboxyl group of graphene oxide and C=C of  $sp^2$  oxidized carbon bonds, which for the composite ZIF-8@GO can also be seen at  $3183.28$  and  $1749$   $cm^{-1}$  respectively [15].

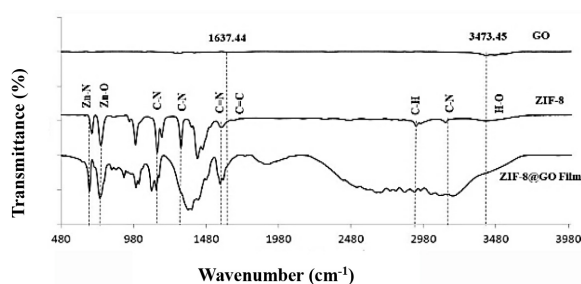
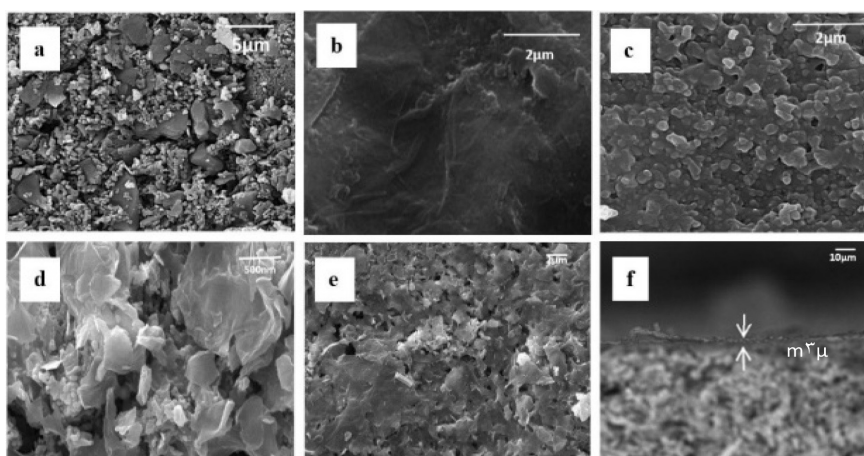


Fig. 2 FT-IR spectrum of graphene oxide nanoparticles, ZIF-8 and ZIF-8@GO film.

Scanning electron microscope images of the surface of the support (Fig.3a), graphene oxide nanosheets (Fig.3b), nanoparticles (Fig.3c), prepared composite nanoparticles (Fig.3d), the surface of the composite membrane (Fig. 3e), and the cross section of the prepared composite membrane (Fig.3f), is presented. As can be seen in this fig, ZIF-8@GO composite nanoparticles have completely covered the surface of the support and their composition has been done well. The thickness of the cross-sectional area of the membrane was obtained with the help of Image j software and considering at least 20 points.



**Fig. 3** Scanning electron microscope images (a) pristine support surface, (b) graphene oxide nanosheet, (c) ZIF-8 nanoparticles, (d) ZIF-8@GO composite nanoparticles, (e) ZIF-8@GO composite membrane surface and (f) surface Cross section of ZIF-8@GO composite membrane.

### Investigating the Separation Performance of Membranes

In this research, the separation properties of the 90/10  $C_3H_6/C_3H_8$  mixture of ZIF-8@GO membrane were measured at 298 K temperature and 2 bar pressure. The penetration and selectivity values of the mixture were  $2 \times 10^{-8} (\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{pa})$  and 72.5, respectively. The edges of the graphene oxide sheet have a negative charge due to the ionized pendant carboxylic acid groups. As a result, they are repulsive on the edge-to-edge interaction of the graphene oxide sheet and lead to the assembly of island-like sheets on the surface of the membrane. Moreover, the nanoholes were formed at the edges of the graphene oxide sheets due to their structural arrangement, allowing gas permeation through these nanoholes [16,17]. Therefore,  $C_3H_6$  can act as a Lewis acid or a Lewis base and participate in hydrogen bonding. Furthermore, carboxylic acid groups provide a preferred place for  $C_3H_6$  absorption. Moreover, as a result, by strongly trapping  $C_3H_6$  molecules, they are preferentially absorbed in the wall cavities and lead to its penetration and transfer [18]. On the other hand, propylene is a polar gas, the polarity of each C-O bond in the propylene molecule enables interaction with polar groups in graphene oxide. Therefore, the use of 2D graphene oxide nanosheets with out-of-plane channels leads to an increase in permeability [19,20]. The high selectivity of propylene/propane indicates a molecular sieve mechanism in which smaller molecules of propylene compared to propane penetrate more easily [21].

### Conclusions

The fabrication of ZIF-8@GO nanoporous hybrid membranes for propylene/propane separation was studied in detail. In this study, the separation performance of the fabricated membrane toward a 90/10  $C_3H_6/C_3H_8$  mixture was evaluated at 298 K and 2 bar. The ZIF-8@GO nanocomposite exhibited a

favorable combination of the intrinsic properties of GO and ZIF-8. Moreover, the synergistic interaction in ZIF-8@GO enabled efficient propylene separation, yielding a permeability of  $2 \times 10^{-8} \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{pa}^{-1}$  and a selectivity of 72.5, which can be attributed to the affinity of oxygen-containing functional groups in GO for interacting with gas molecules. Moreover, they showed propylene. By using a higher volume fraction than graphene oxide, it can be expected that the construction of nanoporous hybrid membranes with different MOF/GO combinations can lead to a new class of membranes with unprecedented separation properties.

### References

1. Wang, Y., Peh, S.B. and Zhao, D., "Alternatives to cryogenic distillation: advanced porous materials in adsorptive light olefin/paraffin separations." *Small.*, Vol.15, pp.1900058, 2019.
2. Campos, A.C.C., dos Reis, R.A., Ortiz, A., Gorri, D. and Ortiz, I., "A perspective of solutions for membrane instabilities in olefin/paraffin separations: a review." *Ind. Eng. Chem.*, Vol.57, pp.10071-10085, 2018.
3. Guo, M. and Kanezashi, M., "Recent progress in a membrane-based technique for propylene/propane separation." *Membranes*, 11(5), p.310, 2021.
4. Tanaka, K., Taguchi, A., Hao, J., Kita, H. and Okamoto, K., "Permeation and separation properties of polyimide membranes to olefins and paraffins." *Journal of membrane science*, Vol.121, pp.197-207, 1996.
5. Lee, H.S., Kim, N.S., Kwon, D.I., Lee, S.K., Numan, M., Jung, T., Cho, K., Mazur, M., Cho, H.S. and Jo, C., "Post-Synthesis Functionalization Enables Fine-Tuning the Molecular-Sieving Properties of Zeolites for Light Olefin/Paraffin Separations." *Advanced Materials*, Vol.33,

- pp.2105398, 2021.
6. Qian, Q., Asinger, P.A., Lee, M.J., Han, G., Mizrahi Rodriguez, K., Lin, S., Benedetti, F.M., Wu, A.X., Chi, W.S. and Smith, Z.P., "MOF-based membranes for gas separations." *Chemical reviews*, Vol.120, pp.8161-8266, 2020.
  7. Furukawa, H., Cordova, K.E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M., "The chemistry and applications of metal-organic frameworks." *Science*, Vol.341, pp.1230444, 2013.
  8. Xia, C., Li, Y., Fei, T. and Gong, W., "Facile one-pot synthesis of superhydrophobic reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge at the presence of ethanol for oil-water separation." *Chem. Eng.*, Vol.345, pp.648-658, 2018.
  9. Bétard, A. and Fischer, R.A., "Metal-organic framework thin films: from fundamentals to applications. *Chemical reviews*." Vol.112, pp.1055-1083, 2012.
  10. 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." *Coordination Chemistry Reviews*, Vol.255, pp.1791-1823, 2011.
  11. Wang, X., Krishna, R., Li, L., Wang, B., He, T., Zhang, Y.Z., Li, J.R. and Li, J., "Guest-dependent pressure induced gate-opening effect enables effective separation of propene and propane in a flexible MOF." *Chem. Eng.*, Vol.346, pp.489-496, 2018.
  12. He, Y., Zhang, Z., Xiang, S., Fronczek, F.R., Krishna, R. and Chen, B., "A microporous metal-organic framework for highly selective separation of acetylene, ethylene, and ethane from methane at room temperature." *Chemie International Edition*, Vol.58, pp.7692-7696, 2019.
  13. Gutiérrez-Sevillano, J.J., Dubbeldam, D., Rey, F., Valencia, S., Palomino, M., Martín-Calvo, A. and Calero, S., "Analysis of the ITQ-12 zeolite performance in propane-propylene separations using a combination of experiments and molecular simulations." *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.114, pp.14907-14914, 2010.
  14. Gilani, N., Towfighi, J. and Rashidi, A., "Performance enhancement of vertically aligned carbon nanotube membranes for separation of binary mixtures of H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> using different amine groups." *Materials Research Bulletin*, Vol. 77, pp.155-165, 2016.
  15. Wang, Y., Huang, N.Y., Zhang, X.W., He, H., Huang, R.K., Ye, Z.M., Li, Y., Zhou, D.D., Liao, P.Q., Chen, X.M. and Zhang, J.P., "Selective aerobic oxidation of a metal-organic framework boosts thermodynamic and kinetic propylene/propane selectivity." *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.58, pp.7692-7696, 2019.
  16. Kim, H.W., Yoon, H.W., Yoon, S.M., Yoo, B.M., Ahn, B.K., Cho, Y.H., Shin, H.J., Yang, H., Paik, U., Kwon, S. and Choi, J.Y., "Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes." *Science*, Vol.342, pp.91-95, 2013.
  17. Joshi, R.K., Alwarappan, S., Yoshimura, M., Sahajwalla, V. and Nishina, Y., "Graphene oxide: the new membrane material." *Applied Materials Today*, Vol.1, pp.1-12, 2015.
  18. Huang, H., Mao, Y., Ying, Y., Liu, Y., Sun, L. and Peng, X., "Salt concentration, pH and pressure controlled separation of small molecules through lamellar graphene oxide membranes." *Chemical Communications*, Vol.49, pp.5963-5965, 2013.
  19. Song, N., Sun, Y., Xie, X., Wang, D., Shao, F., Yu, L. and Dong, L., "Doping MIL-101 (Cr)@ GO in polyamide nanocomposite membranes with improved water flux." *Desalination*, Vol.492, p.114601, 2020.
  20. Kessouri, A., Boukoussa, B., Bengueddach, A. and Hamacha, R., "Synthesis of iron-MFI zeolite and its photocatalytic application for hydroxylation of phenol." *Research on Chemical Intermediates*, Vol.44, pp.2475-2487, 2018.
  21. López-Díaz, D., Lopez Holgado, M., García-Fierro, J.L. and Velázquez, M.M., "Evolution of the Raman spectrum with the chemical composition of graphene oxide." *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.121, pp.20489-20497, 2017.

# تهیه غشای مرکب موثر چارچوب فلز-آلی ZIF-8/اکسید گرافن به منظور جداسازی پروپیلن/پروپان

فهیمة دهقان<sup>۱</sup>، فهیمة پرویزیان<sup>۱</sup>، علیمراد رشیدی<sup>۲\*</sup> و عبدالرضا مقدسی<sup>۱</sup>

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

۲- مرکز توسعه علوم فناوری‌های نانو و کربن، پردیس پژوهشی و توسعه صنایع پایین‌دستی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۰۸ تاریخ تغییر: ۱۴۰۴/۰۶/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۱۷

## چکیده

در این مطالعه، نانوصفات مرکب ZIF-8@GO با روش رشد ثانویه تهیه و بر روی پایه مولایت برای ساخت غشای کامپوزیتی ماتریس مخلوط جهت جداسازی پروپیلن رشد داده شد. مواد و غشای حاصل با استفاده از آنالیزهای طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس و جذب-واجذب گاز نیتروژن به طور جامع بررسی شدند. جنبه نوآورانه این پژوهش در طراحی نانوکامپوزیت ZIF-8@GO است که با ترکیب ویژگی‌های مکمل GO و ZIF-8، اثرات هم‌افزایی قابل توجهی ایجاد می‌کند؛ به گونه‌ای که نسبت ابعاد بالای GO، گزینش‌پذیری انتشار را افزایش داده و ساختار ریزمتخلخل ZIF-8 نفوذپذیری پروپیلن را بهبود می‌بخشد. این ترکیب منجر به غشایی با عملکرد فراتر از خط مرز بالای رابسون شده است، به طوری که نفوذپذیری پروپیلن  $2 \times 10^{-4}$  mol/m<sup>2</sup>.s.Pa و انتخاب‌پذیری پروپیلن/پروپان ۷۲/۵ را نشان می‌دهد. علاوه بر این، روش رشد ثانویه و استفاده از پایه مولایت موجب بهبود مورفولوژی، کاهش ضخامت و افزایش پایداری مکانیکی و شیمیایی غشا شده است. این ویژگی‌ها سبب برتری غشای ZIF-8@GO نسبت به غشاهای متداول و بسیاری از غشاهای مبتنی بر ZIF-8 شده و آن را به گزینه‌ای کارآمد و قابل توسعه برای جداسازی صنعتی پروپیلن تبدیل کرده است.

**کلمات کلیدی:** غشای ترکیبی ZIF-8@GO، جداسازی پروپیلن/پروپان، غشای نانومتخلخل، اکسید گرافن.

## مقدمه

بخار) تهیه می‌شود، یکی از فرآیندهای مهم در صنعت پتروشیمی است. این فرایند از طرفی شامل جداسازی مخلوط C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> نیز می‌باشد. این جداسازی که معمولاً به روش تقطیر کرایوژنیک انجام می‌شود، با مصرف بالای انرژی و هزینه زیاد همراه است، بنابراین تلاش‌های بسیاری برای یافتن

احیای الفین‌های سبک خصوصاً پروپیلن که از کراکینگ پروپان با برش‌های سنگین‌تر (توسط

\*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی rashidiam@ripi.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5289.3345)

جداسازی  $C_3H_6/C_3H_8$  می‌دهد [۲۶]. دومین ساز و کار، تکیه بر تفاوت در شکل مولکولی دارد، که در آن مولکول‌ها با هندسه مناسب از طریق انتخاب‌پذیری غشا عبور می‌کند [۲۶-۲۸]. اندازه حفره حلقه شش عضوی در چارچوب  $ZIF-8$ ،  $3/4 \text{ \AA}$  تعیین شده است [۱۷]. با این حال، به دلیل حرکت چرخشی پیوند دهنده بر اثر فشار یا ورود مولکول‌های مهمان،  $ZIF-8$ ، خاصیت غربال مولکولی قابل توجهی را در  $3/4 \text{ \AA}$  نشان نمی‌دهد.

لی و همکاران ابتدا ایزوترم و سینتیک جذب پروپیلن و پروپان را در کریستال‌های  $ZIF-8$  مطالعه کردند. آنها دریافتند علیرغم داشتن اندازه مولکولی بزرگ‌تر از  $3/4 \text{ \AA}$  (قطر واندروالس: پروپیلن =  $4/03 \text{ \AA}$ ، پروپان =  $4/16 \text{ \AA}$ )، هر دو مولکول پروپیلن و پروپان می‌توانند وارد منافذ  $ZIF-8$  شوند تا در نهایت به تعادل جذب مشابه برسند. با این حال، ضریب سرعت نفوذ پروپیلن بیش از ۱۰۰ برابر بیشتر از پروپان گزارش شده است که نشان دهنده پتانسیل عالی برای جداسازی سینتیکی مولکول‌های  $C_3$  بود. این ویژگی غربالگری مولکولی نسبت به سایر مطالعات محاسباتی و تجربی تأیید شده، غیرمنتظره بود [۱۷]. بنابراین، غشاهای  $ZIF-8$  با کیفیت بالا برای جداسازی پروپیلن/پروپان توسط چندین گروه سنتز و مورد مطالعه قرار گرفت و مشاهده شد به طور کلی، انتخاب‌پذیری مخلوط بالاتر از ۳۰ و نفوذ گاز پروپیلن در دامنه  $1/1-4/0 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$  برای غشاهای  $ZIF-8$  با ضخامت کوچک‌تر از  $3 \text{ \mu m}$  حاصل شد [۹]. لای و همکارانش اولین کسانی بودند که خاصیت جداسازی پروپیلن/پروپان غشاهای  $ZIF-8$  را گزارش دادند، که دارای فاکتور جداسازی متوسط بالاتر از ۳۰ بود. از آن زمان، غشاهای  $ZIF-8$  برای جداسازی  $C_3$  توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرد [۱۷].

برای بهبود نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری غشاها، از مواد نانومتخلخل کریستالی نیز به‌عنوان ماتریس جایگزین برای پلیمرهای شیشه‌ای و لاستیکی

روشی جایگزین صورت گرفته است. امروزه انواع فرآیندهای متفاوت جداسازی گازها گسترش یافته است. اما تکنولوژی غشایی به دلیل مصرف انرژی کمتر، سهولت عملیات، هزینه عملیاتی پایین، انعطاف‌پذیری در طراحی و همچنین کاربردهای متمایز، در صنعت اهمیت بیشتری یافته است [۱ و ۲]. همچنین فرآیند غشایی برای جداسازی گاز در یک فیلم نازک با قابلیت غربال مولکولی به کار گرفته می‌شود که این امر امکان نفوذ ترجیحی گاز انتخابی از طریق غشا را ضمن مستثنی یا محدود کردن نفوذ سایر گازها فراهم می‌کند [۳ و ۴]. در سال‌های گذشته تلاش‌های زیادی برای جستجو و مطالعه مواد غشایی مناسب برای جداسازی  $C_3H_6/C_3H_8$  انجام شده است [۵-۱۰].

$ZIF-8$  یکی از نمونه‌های برجسته چارچوب ایمیدازولات زئولیت است که از یون‌های روی متصل شده توسط پیوند دهنده‌های ۲-متیل ایمیدازول تشکیل شده است. در مقایسه با چارچوب‌های فلز-آلی دیگر، چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیت دارای تخلخل نفوذپذیر، پایداری حرارتی و شیمیایی عالی، مساحت سطح بالا، ظرفیت جذب و ذخیره‌سازی بالا و ساختارهای قابل تنظیم هستند که از سال ۲۰۱۰ به طور گسترده در کاربردهای مختلف مانند ذخیره گاز، کاتالیست و جداسازی مولکول‌های کوچک گاز و به طور ویژه جداسازی اولفین/پارافین مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۹-۱۱].

برای جداسازی اولفین/پارافین به کمک چارچوب‌های فلز-آلی منحصر با فرآیند غربال مولکولی، دو ساز و کار اصلی مطرح می‌شود. مورد اول، تمایز الفین و پارافین و تفاوت اندازه مولکولی آنها است [۲۰-۲۵]. به عنوان مثال، قطر بحرانی  $C_3H_6$  و  $C_3H_8$  به ترتیب  $4/0$  و  $4/2$  می‌باشد. بنابراین، اگر اندازه حفره غشا بین  $4/0$  تا  $4/2 \text{ \AA}$  باشد، به طور انتخابی اجازه عبور  $C_3H_6$  را از طریق برگشت  $C_3H_8$  و یک غربال مولکولی ایده‌آل برای

### روش پژوهش

#### مواد و تجهیزات

تمام مواد شیمیایی از شرکت های مرک و سیگما-آلدریچ و با حداکثر خلوص خریداری شده و بدون هیچ گونه خالص سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفتند. این مواد برای تهیه نانوذرات چارچوب فلز-آلی ایمیدازولات زئولیت شامل نیترات روی شش آب، ۲-متیل ایمیدازول، پلی اتیلن ایمین و متانول و برای تهیه گرافن اکسید شامل پودر گرافیت، هیدروژن پراکسید، سولفوریک اسید، پتاسیم پرمنگنات، هیدروکلریک اسید می باشند. گاز پروپیلن و پروپان (خلوص ۹۹/۹۹٪ با عیار پلیمر) برای ارزیابی خواص جداسازی توسط غشا از شرکت پتروشیمی شازند تأمین شد و تکیه گاه مولایت متخلخل نیز از شرکت نانو پالایش سرام خریداری گردید.

#### پیش تصفیه تکیه گاه

تکیه گاه غشا باید قبل از استفاده کاملاً شسته شود. تکیه گاه مورد استفاده، دیسکی شکل با قطر ۲ cm و وزن تقریبی ۲/۵۲ g است که به مدت ۴۰ min تحت حمام اولتراسونیک استون قرار گرفت تا منافذ آن تمیز و باز شود. سپس به مدت ۳ min در استون جوشانده و به مدت ۲ روز در هوای آزاد قرار داده شد تا کاملاً خشک شود.

#### سنتز گرافن اکسید

گرافن اکسید از طریق روش اصلاح شده هامرز [۲۹] سنتز شد. ابتدا سولفوریک اسید ۴۶ ml در یک فلاسک ریخته شد و در یک حمام یخ تا دمای صفر درجه سانتیگراد خنک شد. پودر گرافیت ۱ g و سدیم نیترات ۱ g به سولفوریک اسید خنک اضافه شد. پس از هم زدن سوسپانسیون به مدت ۳۰ min، پتاسیم پرمنگنات ۶ g به آرامی و به تدریج به سوسپانسیون مخلوط اضافه شد و واکنش در دمای ۳۵ °C به مدت ۱ h انجام شد. سپس با آب دیونیزه ۹۲ ml به آرامی مخلوط شد و به مدت ۱۵ min در

متداول استفاده می شود. رشیدی و همکاران غشای ترکیبی ای با ماتریس و پرکننده حاوی مواد نانومتخلخل کریستالی تهیه کردند. غشای ZIF 8/MFI ساخته شده توسط آن ها به ترتیب سبب افزایش نفوذپذیری و انتخاب پذیری تا مقادیر Barrer ۵۴۸ و ۱۴۶ شد. این روش می تواند برای تولید سایر غشاهای دارای نفوذپذیری و انتخاب پذیری بالا به ویژه غشاهای کامپوزیتی حاوی مواد نانومتخلخل با خواص مکمل مانند چارچوب فلزی-آلی (MOF) و کربن کامپوزیت های ترکیبی نیز مورد استفاده قرار گیرد. از طرف دیگر، به دلیل استحکام بالا و ساختار منافذ شکاف مانند، غشاهای کربنی از پایداری حرارتی و شیمیایی استثنایی برخوردار هستند. علاوه بر این، عملکرد جداسازی به طور بالقوه آنها می تواند از غشاهای پلیمری معمولی به خصوص هنگام جدا کردن گازهای دوجزئی با خواص فیزیکی مشابه مانند اتیلن/اتان یا پروپیلن/پروپان فراتر رود. علاوه بر این به کارگیری غشاهای کربنی نازک و بدون نقص مانند اکسید گرافن روی بستری معدنی مانند آلومینا یا پایه های فولاد ضدزنگ و یا بستری معدنی و سرامیکی مشابه می تواند مقاومت مکانیکی را بدون آسیب رساندن به نفوذ بالا بهبود دهد. در نتیجه، ترکیب غشاهای کربنی و چارچوب ایمیدازولات زئولیت می تواند بر روی عملکرد کلی غشای ترکیبی تأثیرگذار باشد.

با وجود تلاش فراوان در طی سه دهه گذشته، سنتز غشاهای معدنی ریز کریستالی با کیفیت بالا با روشی کم هزینه، کارآمد و قابل تکرار، همچنان به صورت یک چالش بزرگ باقی مانده است. در این پژوهش، غشای ZIF-8@GO با روش رشد ثانویه و غوطه وری برای اولین بار با هدف جداسازی پروپیلن/پروپان ساخته شد که می تواند خصوصیات جداسازی بهینه را ارائه دهد. به منظور تأمین استحکام مکانیکی قوی، غشای مذکور بر روی تکیه گاه سرامیکی ماکرو حفره مولایت تهیه می شوند تا ساختار غشایی کامپوزیت ایجاد شود.

در آخر، تکیه‌گاه شسته شده از قبل در سوسپانسیون تهیه شده به مدت ۱۰ s به آرامی غوطه‌ور شد و غشای کامپوزیت حاصل در  $60^{\circ}\text{C}$  برای یک شبانه روز در آون خشک شد. به منظور ایجاد فیلم پیوسته بر روی تکیه‌گاه، این مرحله را می‌توان چند بار تکرار نمود. با تکرار غوطه‌وری به مدت کوتاه ۱۰ s و خشک کردن و با تنظیم تعداد دفعات غوطه‌وری، لایه‌های نازک متعددی روی هم انباشته می‌شوند که در نهایت یک فیلم کامپوزیتی با ضخامت مناسب و بدون نقص سطحی ایجاد می‌گردد. در هر بار تکرار، اتصال بین لایه‌های قبلی و جدید تقویت شده و ساختار غشا مقاوم‌تر و پایدارتر می‌شود.

پلی‌اتیلن ایمین نقش مهمی در بهبود چسبندگی و پیوستگی غشای کامپوزیت ZIF-8@GO ایفا می‌کند. گروه‌های آمینی آن قادر به تشکیل پیوندهای هیدروژنی و الکترواستاتیکی با سطح نانوذرات ZG و همچنین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی گرافن اکسید هستند که این امر موجب افزایش تعامل بین فازهای مختلف کامپوزیت می‌شود و از تجمع و جدایش نانوذرات جلوگیری می‌کند [۳۰].

#### مشخصه‌یابی نانوذرات و غشاهای سنتز شده

مورفولوژی سطح و سطح مقطع عرضی تکیه‌گاه مولایت و غشای تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> در ولتاژ شتاب دهنده ۲۰ KW بر روی نمونه‌های با رسوب طلا مشخص شد. ضخامت غشا را می‌توان از تصاویر مقطع عرضی آن به دست آورد. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۳</sup> با اعداد موج  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. داده‌های ساختار کریستالی نانوذرات با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس<sup>۴</sup> ثبت شد. خواص بافت حفره‌ها از جمله سطح ویژه، حجم حفره و توزیع اندازه حفرات نانوذرات سنتز شده از آنالیز جذب/دفع نیتروژن با تجزیه و تحلیل روش BET به دست آمد.

حمام روغن در  $100^{\circ}\text{C}$  نگهداری گردید. باقیمانده پتاسیم پرمنگنات با افزودن هیدروژن پراکسید به تدریج حذف شد تا زمانی که پس از رقیق شدن سوسپانسیون با ۱۵۰ ml آب دیونیزه، محلول طلایی ظاهر شود. گرافیت اکسید با فیلتراسیون از محلول جدا شد و با محلول کلریدریک اسید ۵٪ شستشو داده شد. پس از آن، گرافیت اکسید با آب دیونیزه شسته و چندین بار سانتریفیوژ شد. در نهایت، ورقه‌های گرافن اکسید پس از خشک کردن در دمای محیط به دست آمد.

#### سنتز نانوذرات ZIF-8-GO (ZG)

برای تهیه نانوذرات ZIF-8-GO، ابتدا ۲۰۰ mg گرافن اکسید تهیه شده از مرحله قبل در ۱۰۰ ml متانول پخش شده و به مدت ۴ h تحت امواج فراصوت<sup>۱</sup> قرار گرفت. محلول تهیه شده، محلول شماره ۱ در نظر گرفته شد. سپس ۱/۴ g نیترات روی شش آبه به سوسپانسیون تهیه شده اضافه شد و به مدت یک ساعت تحت همزدن شدید قرار گرفت. برای تهیه محلول شماره ۲، ۲/۹۶ g -۲ متیل ایمیدازول در ۱۰۰ ml متانول حل شده و به مدت ۱ h به شدت همزده شد. محلول شماره ۲ به محلول شماره ۱ اضافه شد و مجدداً به مدت ۶ h دیگر تحت همزدن شدید قرار داده شد. پس از اینکه محلول کاملاً یکنواختی به دست آمد، چند مرتبه به مدت ۱ h و ۴۰۰۰ prm سانتریفیوژ و هر مرتبه در متانول مجدداً پراکنده شد. محصول نهایی در آون دمای  $60^{\circ}\text{C}$  برای مدت یک شبانه روز قرار داده شد تا خشک شود. پودر خشک حاصل نانوذرات ZG است.

مقدار ۰/۵ g پودر ZG حاصل از مرحله قبل در ۴۰ ml متانول ریخته شد و به منظور پخش بهتر نانوذرات، به مدت ۱ h تحت فراصوت قرار گرفت. سپس به مدت ۱۲ h به منظور ایجاد پخش خیلی خوب به کمک همزن مغناطیسی به شدت همزده شد. برای اتصال بهتر نانوذرات ZG بر روی سطح تکیه‌گاه و تشکیل غشای کامپوزیت ZIF-8@GO می‌توان از پلی‌اتیلن ایمین تا ۴ W٪ در محلول استفاده نمود.

1. Ultrasonic

2. Scanning Electron Microscope (Philips XL 30)

3. Fourier Transform Infrared Spectrometer

4. X-ray Powder Diffractometer (Bruker AXS-D8 Advance)

۲۹۸ و فشار ۲ bar برای مخلوط گازی  $C_3H_6/C_3H_8$  با نسبت ۹۰/۱۰ تعیین گردید. نفوذپذیری جز  $i$  و انتخاب‌پذیری بر اساس جریان تراوش و سهم جریان نفوذپذیر در حالت پایدار محاسبه شد. تمامی اندازه‌گیری‌ها پس از ۳۰ min -زمان رسیدن سیستم به شرایط پایدار- انجام و آزمایش‌ها در سه تکرار صورت گرفت و میانگین نتایج گزارش شد. نهایتاً نفوذپذیری جز  $i$  و انتخاب‌پذیری بر اساس قوانین گاز ایده‌آل طبق معادله‌های (۱) و (۲) به دست آمد [۳۱].

$$(P/L)_i = \frac{Q_p y_i}{A(P_f x_i - P_p y_i)} \quad (1)$$

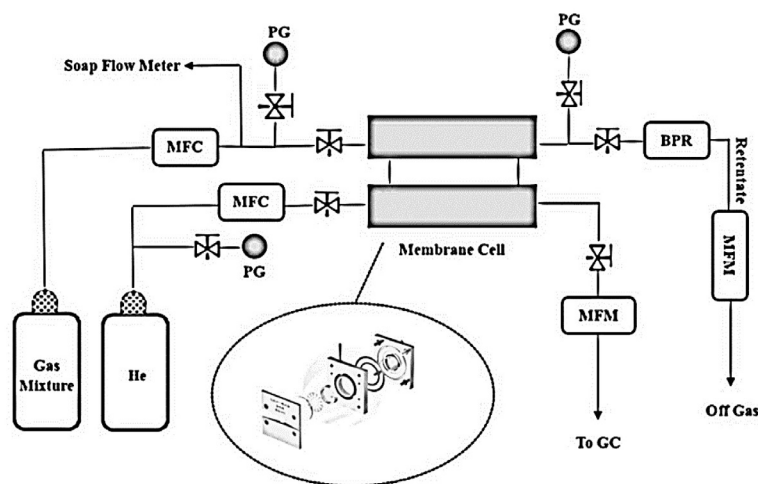
$$(\alpha)_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

که در آن  $P$  نفوذپذیری گاز هر جزء است.  $Q_p$ ،  $L$  و  $A$  به ترتیب ضخامت غشا، سرعت جریان در سمت تراوش و مساحت سطح غشا را نشان می‌دهند.  $x_i$  و  $y_i$  به ترتیب نشان دهنده کسر مولی جزء  $i$  در سمت خوراک و نفوذ هستند.  $P_f$  و  $P_p$  به ترتیب نشان‌دهنده فشار طرف نفوذ و خوراک هستند.  $\alpha_{ij}$  انتخاب‌پذیری غشا را نشان می‌دهد. ضخامت غشا از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده است.

اندازه‌گیری‌های نفوذ گاز مخلوط در فشار ثابت و دمای ۲۹۸ K انجام شد. یک واحد کروماتوگرافی گازی<sup>۱</sup> آنالین برای تعیین ترکیب نفوذ گاز مورد استفاده قرار گرفت.

### بررسی عملکرد جداسازی غشاها

ارزیابی غشای سنتز شده در یک سیستم فشار ثابت انجام شد (شکل ۱). در این راستا، یک محفظه غشایی از جنس فولاد ضد زنگ و متناسب با شکل غشا طراحی شد. غشا به صورت دیسکی و با قطر ۲ cm و ضخامت حدود ۴ mm با وزن تقریبی ۲/۵۲ g در سلول غشایی به طور کاملاً آب بندی گردید. برای اعمال و حفظ فشار ثابت بر روی غشا، از فشار برگشتی در مسیر جریان نگهدارنده استفاده شد. نرخ جریان خوراک با یک کنترل کننده جریان جرمی<sup>۲</sup> تنظیم و ثابت نگه داشته شد. هم‌زمان نرخ جریان تراوش و نگهدارنده با جریان سنج جرمی<sup>۳</sup> ثبت گردید، تجزیه و تحلیل ترکیب جریان‌های تراوش و احتباس شده توسط کروماتوگرافی گازی انجام شد. دمای ستون و آشکارساز کروماتوگرافی گازی برابر با ۱۳۰ °C و گاز حامل هلیوم با دبی ۲۰ ml/min تنظیم شد. نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری غشا در K



شکل ۱ سامانه اندازه‌گیری نفوذ گاز

Fig. 1 Schematic of the gas permeation measurement system.

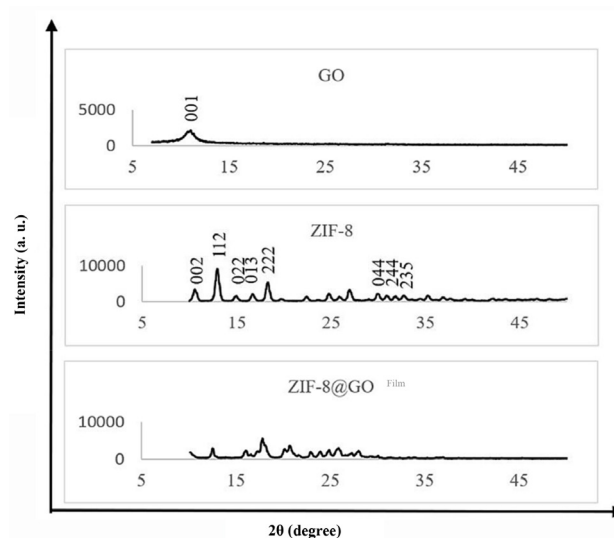
1. Gas Chromatography (Agilent 7890A GC)
2. Mass Flow Controller (MFC)
3. Mass Flow Meter (MFM)

### نتایج و بحث

#### مشخصه‌یابی نانوذرات و غشای تهیه شده

طیف‌های پراش پرتو ایکس نانوذرات ZIF-8، نانوصفحات گرافن اکسید و فیلم کامپوزیت ZIF-8@GO در شکل ۲ ارائه شده است. پیک پراش گرافن اکسید در  $\theta = 11^\circ$  را می‌توان به صفحه (۰۰۱) گرافن اکسید با فاصله بین سطحی ۰/۹ nm نسبت داد که با مقادیر گزارش شده قبلی مطابقت دارد [۱۵]. با این حال، پراش قوی گرافن اکسید در فیلم ZIF-8@GO به دلیل مقدار بسیار کم آن ناپدید شده است (شکل ۲) [۱۶]. مطابق شکل ۲، طیف پراش پرتو ایکس نانوذرات ZIF-8 درجه بالایی از تبلور نانوذرات را نشان می‌دهد. در نمونه ZIF-8 آماده شده، صفحات ۰۰۲، ۰۱۳، ۰۲۲، ۱۱۲، ۰۰۲، ۲۳۵، ۰۴۴، ۰۴۴، ۲۳۵ با قله‌های  $\theta = 10/35^\circ$ ،  $12/70^\circ$ ،  $14/80^\circ$ ،  $16/40^\circ$ ،  $18^\circ$ ،  $29/5^\circ$ ،  $31^\circ$  و  $33^\circ$  مطابقت دارند. این نتایج با تحقیقات قبلی مطابقت خوبی دارد [۲۰ و ۲۱]. در فیلم ZIF-8@GO، پیک‌های ظاهر شده مشابه این پیک‌ها در نمونه ZIF-8 هستند، که نشان‌دهنده آماده‌سازی موفق فیلم ZIF-8@GO است. همچنین به دلیل وجود گرافن اکسید، شدت پیک‌ها در ZIF-8@GO نسبت به ZIF-8 کاهش یافته است.

در اندازه‌گیری نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری غشا، خطاهای احتمالی ناشی از نوسانات جریان، دقت کروماتوگرافی گازی، تعیین ضخامت غشا و کنترل فشار وجود دارد که می‌توانند بر نتایج تأثیرگذار باشند. استفاده از جریان سنج جرمی برای اندازه‌گیری نرخ جریان‌ها، هرچند دقیق است، اما ممکن است به دلیل نوسانات جریان، دمای محیط و کالیبراسیون دستگاه، خطا داشته باشد. کروماتوگرافی گازی برای تعیین سهم جریان نفوذی و احتباس شده (خطای تعیین کسر مولی  $x_1$  و  $y_1$ ) استفاده شده است که دقت آن به تنظیمات دستگاه (دمای ستون و آشکارساز)، شرایط گاز حامل و نمونه‌گیری بستگی دارد. ضخامت غشا نیز از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده که ممکن است به دلیل ناهمگنی ضخامت یا خطای اندازه‌گیری تصاویر، مقداری خطا داشته باشد. فشارهای طرف خوراک ( $P_f$ ) و نفوذ ( $P_p$ ) باید دقیق کنترل و اندازه‌گیری شوند و نوسانات فشار می‌تواند بر نتایج تأثیرگذار باشد. بنابراین برای کاهش اثر خطاهای تصادفی مذکور، آزمایش‌ها سه بار تکرار شده و میانگین نتایج گزارش شده است. انجام سه بار اندازه‌گیری مستقل برای هر نمونه، روشی استاندارد برای کاهش اثر خطاهای تصادفی و افزایش اطمینان از نتایج است.



شکل ۲ طیف‌های پراش پرتو ایکس نانوذرات ZIF-8، نانوصفحات GO و فیلم کامپوزیت ZIF-8@GO. Fig. 2 X ray diffraction (XRD) patterns of ZIF 8 nanoparticles, GO nanosheets, and the ZIF 8@GO composite film.

-وجود گروه‌های عاملی هیدروکسیل:

در ناحیه ۳۰۰۰ تا  $3600\text{ cm}^{-1}$ ، معمولاً پیک‌هایی مربوط به ارتعاشات کششی OH مشاهده می‌شود. اگر غشای کامپوزیتی شامل گروه‌های هیدروکسیل باشد، این پیک‌ها می‌توانند باعث افزایش جذب شوند و در نتیجه خط مبنا را کاهش دهند.

-آب و رطوبت:

وجود آب یا رطوبت در ساختار غشای کامپوزیتی می‌تواند تأثیر زیادی بر روی طیف داشته باشد. آب به عنوان یک جذب‌کننده قوی در ناحیه ۳۰۰۰ تا  $3600\text{ cm}^{-1}$  عمل کرده و می‌تواند باعث کاهش بیس‌لاین شود.

-تداخل با دیگر گروه‌های عاملی:

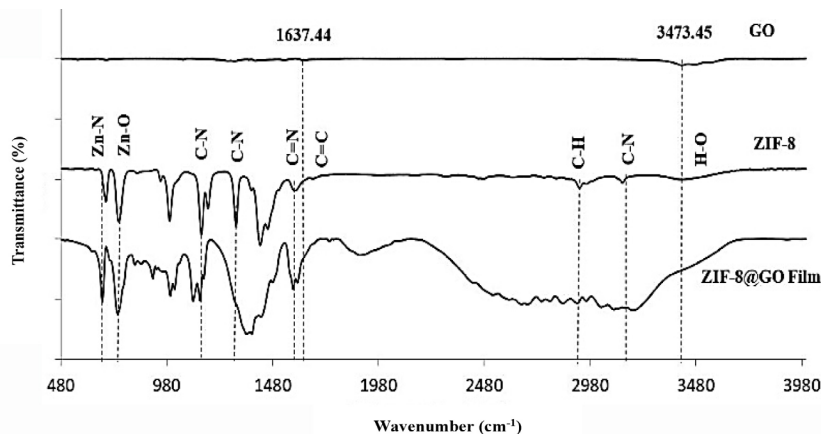
اگر غشای کامپوزیتی شامل ترکیباتی با گروه‌های عاملی دیگر باشد، ممکن است تداخل‌هایی بین ارتعاشات مختلف ایجاد شود که منجر به تغییر در شدت پیک‌ها و کاهش خط مبنا گردد. برای مثال، وجود گروه‌های آمینی یا کربوکسیلی نیز می‌تواند بر روی طیف تأثیر بگذارد.

-تغییرات ساختاری:

تغییرات در ساختار بلوری یا متخلخل غشای کامپوزیتی نیز می‌تواند بر روی ویژگی‌های طیفی تأثیر بگذارد. اگر ساختار به گونه‌ای تغییر کند که جذب بیشتری در این ناحیه ایجاد کند، خط مبنا پایین‌تر خواهد آمد.

مقایسه طیف مادون قرمز نانوذرات گرافن اکسید و ZIF-8 با فیلم ZIF-8@GO وجود ارتعاش کششی C-H، C=N، از  $\text{CH}_3$  و C-N حلقه‌های ایمیدازول ZIF-8 را نشان می‌دهد که به ترتیب در  $1585/27$ ،  $2962/5$  و  $3133/79\text{ cm}^{-1}$  (شکل ۳) مشاهده شد [۲۶]. در طیف فیلم ZIF-8@GO، سایر پیوندها در  $1137/01$  و  $1356/84\text{ cm}^{-1}$  یافت می‌شوند که مربوط به پیوندهای C-N در گروه ایمیدازول،  $748\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای Zn-O و  $675/81\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای Zn-N است که به ساختار ZIF-8 نسبت داده می‌شود. وجود این گروه‌های عاملی در طیف فیلم ZIF-8@GO، ترکیب موفق GO و ZIF-8 را تأیید می‌کند [۳۱]. برای طیف گرافن اکسید، قله‌های  $3473/45\text{ cm}^{-1}$  و  $1637/44\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی H-O بر روی گروه کربوکسیل گرافن اکسید و C=C پیوندهای کربن اکسید شده sp<sup>2</sup> است که برای فیلم کامپوزیت ZIF-8@GO نیز به ترتیب در  $3183/28$  و  $1749\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده هستند [۲۷].

اختلاف در طیف‌های غشای کامپوزیتی، به ویژه در ناحیه اعداد موج ۲۵۰۰ تا  $3700\text{ cm}^{-1}$ ، می‌تواند به دلایل مختلفی مربوط باشد. این ناحیه معمولاً به ارتعاشات کششی گروه‌های عاملی خاص مانند OH و NH مرتبط است. دلایل کاهش خط مبنا در این محدوده می‌تواند شامل عوامل زیر باشد [۳۲-۳۵]:



شکل ۳ طیف مادون قرمز نانوذرات اکسید گرافن، ZIF-8 و فیلم ZIF-8@GO

Fig. 3 FTIR spectra of graphene oxide (GO) nanoparticles, ZIF 8, and the ZIF 8@GO composite film.

-پدیده‌های سطحی:

جذب سطحی مولکول‌ها بر روی سطح غشا نیز می‌تواند منجر به تغییر در ویژگی‌های طیفی شود. این پدیده‌ها ممکن است باعث افزایش جذب و کاهش خط مبنا شوند.

پیک‌های مشاهده شده در طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس و مادون قرمز برای ZIF-8@GO ممکن است به دلیل وجود نانوذرات گرافن اکسید در این کامپوزیت، با پیک‌های ZIF-8 خالص همخوانی نداشته باشند. این عدم همخوانی می‌تواند ناشی از چند عامل باشد:

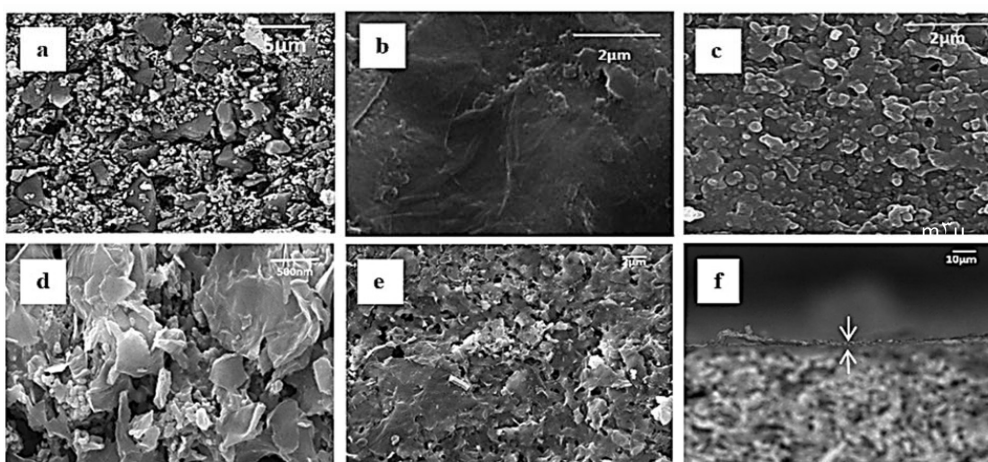
تداخل نانوذرات: نانوذرات گرافن اکسید می‌توانند بر روی ساختار بلوری ZIF-8 تأثیر بگذارند و منجر به تغییر در موقعیت یا شدت پیک‌ها شوند. به عنوان مثال، افزودن گرافن اکسید می‌تواند باعث ایجاد پیوندهای جدید یا تغییر در ترتیب اتم‌ها گردد که در نتیجه بر الگوی پراش اشعه ایکس تأثیر می‌گذارد [۳۶].

تغییرات در شرایط سنتز: شرایط سنتز، از جمله دما، زمان و نسبت مواد اولیه، می‌تواند بر ساختار نهایی ZIF-8 تأثیر بگذارد. اگر شرایط به گونه‌ای تنظیم شود که منجر به تشکیل فازهای جدید یا تغییر

در ساختار بلوری گردد، ممکن است پیک‌های جدیدی در طیف مشاهده شوند که با ZIF-8 خالص مطابقت نداشته باشند [۳۶ و ۳۷].

وجود گروه‌های عاملی: گروه‌های عاملی موجود در اکسید گرافن می‌توانند با زئولیت‌ها تعامل داشته باشند و منجر به تغییرات شیمیایی و فیزیکی در ساختار ZIF-8 شوند. این تعاملات ممکن است باعث ایجاد پیوندهای جدید یا تغییر در ویژگی‌های سطحی شوند که بر نتایج طیف‌سنجی تأثیر می‌گذارد [۳۷].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح تکیه‌گاه (شکل a۴)، نانو ورقه‌های اکسیدگرافن (شکل a۴)، نانوذرات (شکل a۴)، نانوذرات کامپوزیت تهیه شده (شکل a۴)، سطح غشای کامپوزیت (شکل a۴)، و مقطع عرضی غشای کامپوزیت تهیه شده (شکل a۴)، ارائه شده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می‌گردد، نانوذرات کامپوزیت ZIF-8@GO به طور کامل سطح تکیه‌گاه را پوشانده‌اند و ترکیب آنها به خوبی صورت گرفته است. ضخامت سطح مقطع عرضی غشا نیز به کمک نرم‌افزار Image J و با در نظر گرفتن حداقل ۲۰ نقطه به دست آمد.



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) سطح تکیه‌گاه بکر، (b) نانو ورقه اکسید گرافن، (c) نانوذرات d، ZIF-8 نانوذرات کامپوزیت ZIF-8@GO (e) سطح غشای کامپوزیت ZIF-8@GO و (f) سطح مقطع عرضی غشای کامپوزیت ZIF-8@GO.

Fig. 4 SEM images of (a) pristine support surface, (b) GO nanosheets, (c) ZIF-8 nanoparticles, (d) ZIF-8@GO composite nanoparticles, (e) surface of the ZIF-8@GO composite membrane, and (f) cross-section of the ZIF-8@GO composite membrane.

## بررسی عملکرد جداسازی غشاها

در این کار، از دو ماده نانوذره گرافن اکسید و چارچوب فلز-آلی ZIF-8 برای تهیه غشا استفاده شد. ZIF-8 از یون های  $Zn^{+2}$  و پیوندهای ۲-متیل ایمیدازول تشکیل شده است. اگرچه ZIF-8 دارای یک شبکه سه بعدی از حفرات با قطر محدودکننده کریستالوگرافی ۰/۳۵ nm است، انعطاف پذیری چرخشی پیوند دهنده ها در اطراف حفرات منجر به اندازه حفرات موثر بسیار بزرگ تر از ۰/۴۲ nm می شود، ویژگی که اجازه نفوذ پذیری ذاتی پروپیلن با قطر جنبشی ۰/۴۲ nm را می دهد. اما نفوذ پروپان با قطر جنبشی ۰/۴۳ nm با تاخیر انجام می شود. به همین دلیل، جداسازی پروپیلن/ پروپان با استفاده از ZIF-8 جذاب به نظر می رسد. اختلاف در نفوذ پذیری پروپیلن و پروپان ناشی از چندین عامل است که در ادامه به آن اشاره می گردد [۳۸]:

- اندازه مولکولی: اگرچه قطر پروپان تنها کمی بزرگ تر از پروپیلن است، اما ویژگی های فضای و شکل مولکول ها می تواند تأثیر زیادی بر روی نفوذ پذیری داشته باشد. پروپیلن دارای یک گروه متیل است که ممکن است باعث افزایش تحرک آن نسبت به پروپان شود.

- تأثیر پیوندهای هیدروژنی: پروپان می تواند با گروه های عاملی موجود در ZIF-8 تعامل بیشتری داشته باشد و این تعامل می تواند مانع از نفوذ سریع آن شود. در مقابل، پروپیلن به دلیل ساختار خود کمتر تحت تأثیر این نوع تعاملات قرار می گیرد. -انعطاف پذیری ساختاری: انعطاف پذیری

پیوند دهنده ها در ZIF-8 ممکن است به شکل گیری حفرات بزرگ تر کمک کند که برای عبور پروپیلن مناسب تر باشد، در حالی که برای پروپان ممکن است این حفرات کافی نباشند.

در این پژوهش، خواص جداسازی مخلوط  $C_3H_6/C_3H_8$  با نسبت ۹۰/۱۰ با استفاده از غشای ZIF-8@GO در دمای ۲۹۸ K و فشار ۲ bar اندازه گیری شد. مقادیر نفوذ پذیری و انتخاب پذیری متناظر با این مخلوط در جدول ۱ گزارش شده است.

به طور کلی، در یک محلول آبی قلیایی، تعدادی از گروه های کربوکسیلیک اسید حفرات دیواره های بیرونی، به خاطر گروه های کربوکسیلیک اسید آزاد در لبه های اکسید گرافن توزیع می شوند. بنابراین لبه های ورق اکسید گرافن به دلیل گروه های کربوکسیلیک اسید آویز یونیزه دارای بار منفی است. در نتیجه، برهمکنش لبه به لبه ورق گرافن اکسید دافعه هستند و به مونتاژ ورق های جزیره ای مانند آن بر روی سطح غشا منتهی می شوند. نانو حفره ها بوسیله لبه های ورقه های گرافن اکسید تشکیل شده با ساختار آن ایجاد شدند که نفوذ گاز در میان این نانوحفرات اتفاق می افتد [۳۹-۴۳]. بنابراین،  $C_3H_6$  می تواند به عنوان یک اسید لوئیس یا یک باز لوئیس عمل کند و در پیوند هیدروژنی شرکت کند. گروه های کربوکسیلیک اسید یک مکان ترجیحی برای جذب  $C_3H_6$  فراهم می کنند، در نتیجه با به دام انداختن قوی مولکول های  $C_3H_6$ ، ترجیحاً بر روی حفرات دیواره ها جذب شده و منجر به نفوذ و انتقال آن می شود [۴۳-۵۰].

جدول ۱ نتایج نفوذ پذیری و انتخاب پذیری پروپیلن/ پروپان غشای کامپوزیت ZIF-8@GO

Table 1 Permeability and selectivity results for propylene/propane of the ZIF 8@GO composite membrane.

Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Permeability $C_3H_6$ ( $\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}.\text{Pa}$ )	Permeability $C_3H_8$ ( $\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}.\text{Pa}$ )	Selectivity $C_3H_6/C_3H_8$	Membrane
3	$2 \times 10^{-8}$	$2.76 \times 10^{-10}$	72.5	ZIF-8 @ GO

این پایداری بیشتر، از تجمع و تغییر شکل ذرات ZIF-8 جلوگیری کرده و ساختار متخلخل و کانال‌های انتقال را حفظ می‌کند. همچنین، GO با توزیع یکنواخت در ماتریس، از انسداد کانال‌ها جلوگیری کرده و مسیرهای نفوذ را بهینه می‌کند. این ترکیب منجر به افزایش دوام و عملکرد پایدار غشا در شرایط عملیاتی مختلف می‌شود. همچنین GO با داشتن سطح وسیع و گروه‌های عاملی متنوع، می‌تواند انرژی سطحی غشا را تنظیم کند و باعث بهبود توزیع و چسبندگی ذرات ZIF-8 شود. این امر موجب تشکیل ساختارهای منظم‌تر و متخلخل‌تر می‌شود که انتقال مولکول‌ها را تسهیل می‌کند [۱۶].

**شکل ۵a** ایزوترم‌های جذب-واحد جذب  $N_2$  را در K<sub>۲۷</sub> برای ZIF-8@GO نشان می‌دهد. سطح ویژه از ۱۵۵۴/۵ برای ZIF-8 به ۸۵۹/۵۵  $m^2/g$  برای ZIF-8@GO رسید. این نشان می‌دهد که GO مقدار مشخصی از حجم حفرات در ZIF-8 را اشغال کرده و ترکیب آن با ZIF-8 به خوبی صورت گرفته است (**جدول ۲**). توزیع اندازه حفرات ZIF-8@GO در **شکل ۵b** نشان داده شده است. توزیع اندازه حفرات ZIF-8@GO محدوده ۲-۴ nm است.

بارگذاری گرافن اکسید و قرار دادن موفقیت‌آمیز در حفره‌های ZIF-8 باعث کاهش حفره‌های میکرو و اشغال حجم میکرو حفره‌های ZIF-8 شده است. طبق **جدول ۲**، میانگین قطر حفره در ZIF-8، ۱/۹۶۸۷ nm است که کمتر از میانگین قطر حفره در ZIF-8@GO، ۰/۸۱۹ nm است.

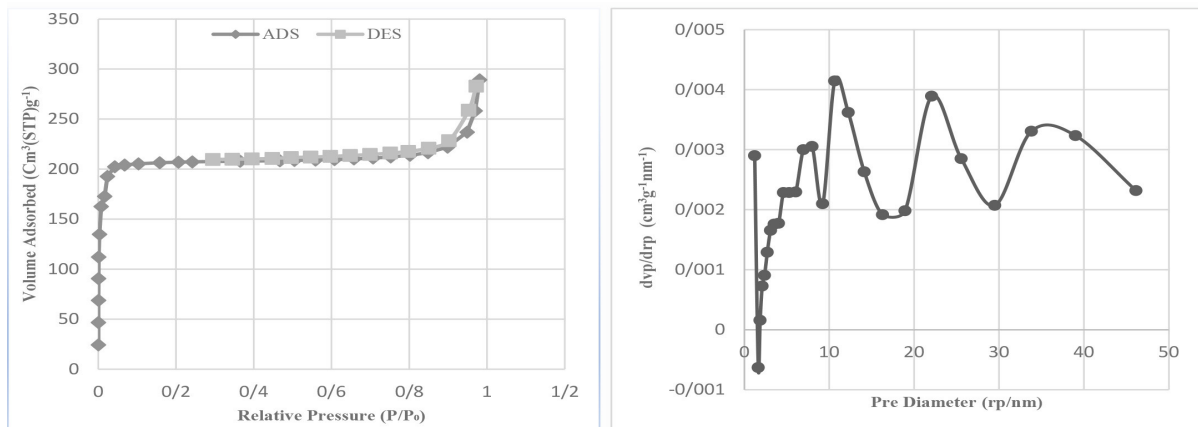
از طرف دیگر، پروپیلن یک گاز قطبی است، قطبیت هر پیوند C-O در مولکول پروپیلن امکان تعامل با گروه‌های قطبی در اکسید گرافن را فراهم می‌کند. بنابراین استفاده از نانوصفحات ۲ بعدی گرافن اکسید با کانال‌های خارج از صفحه منجر به افزایش نفوذپذیری می‌شود [۵۴-۵۱]. انتخاب‌پذیری بالای پروپیلن/پروپان نشان‌دهنده مکانیسم غربال مولکولی است که در آن مولکول‌های کوچکتر پروپیلن نسبت به پروپان راحت‌تر نفوذ کرده‌اند [۵۳].

نانوکامپوزیت ZIF-8@GO ترکیبی از ویژگی‌های مطلوب GO و ZIF-8 را ارائه می‌دهد. اول، نسبت ابعاد نانوصفحات گرافن اکسید باعث افزایش انتخاب‌پذیری می‌شود. دوم، ZIF-8 با داشتن مساحت سطح مطلوب (**جدول ۲**) و ساختار ریز متخلخل و همچنین کانال‌های انتقال پروپیلن اضافی در ZIF-8@GO به بهبود نفوذپذیری پروپیلن کمک می‌کند. سوم، اثرات هم‌افزایی ZIF-8 و گرافن اکسید منجر به جداسازی کارآمد پروپیلن می‌گردد زیرا گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در GO میل به ترکیب با مولکول‌های پروپیلن را نشان می‌دهند. بنابراین ZIF-8@GO در تسهیل انتقال پروپیلن نسبت به ZIF-8 به دلیل اینکه ZIF-8@GO با اندازه حفرات یکنواخت ۰/۳۴ nm، کانال‌های انتقال  $C_3H_6$  اضافی در رابط ZIF-8 و GO و گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در GO ایجاد می‌کند، موثرتر است [۱۶].

حضور GO در ساختار کامپوزیت باعث افزایش استحکام مکانیکی و پایداری ساختاری غشا می‌شود.

**جدول ۲** سطح کامپوزیت‌های ZIF-8/GO و GO، ZIF-8  
**Table 2** Surface area of GO, ZIF-8, and ZIF-8/GO composites.

BET Surface Area ( $m^2 g^{-1}$ )	Total Porous Volume ( $cm^3 g^{-1}$ )	Average Pore Size (nm)	Membrane Sample
398.28	0.042549	23.61	GO
1554.5	0.4474	1.9687	ZIF-8
859.55	0.6936	2.0819	ZIF-8/GO



شکل ۵ (a) ایزوترم های جذب-دفع نیتروژن و (b) منحنی توزیع اندازه حفرات مشاهده شده برای ZIF-8@GO. Fig. 5 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) observed pore size distribution curves for ZIF-8@GO.

سنتز شده و هزینه آن وابسته به خلوص و حجم تولید می‌باشد. استفاده از تکیه‌گاه مولایت سرامیکی به عنوان بستر متخلخل و مقاوم، هزینه‌ای متعادل نسبت به سایر بسترهای پیچیده‌تر همچون آلومینا یا فولاد ضدزنگ دارد. روش رشد ثانویه و غوطه‌وری غشا، فرآیندی ساده، کم‌هزینه و با قابلیت تکرار بالا است که از لحاظ سرمایه‌گذاری اولیه و انرژی مصرفی بهینه است [۵۵]. فرآیند مذکور امکان لایه‌نشانی یکنواخت نانوذرات را فراهم کرده و کاهش ضخامت غشا (۳ میکرومتر) به حداقل افت فشار و مصرف مواد اولیه منجر می‌شود. جداسازی پروپیلن/پروپان توسط فرآیندهای غشایی به صورت فیزیکی و در دما و فشار معمولی انجام می‌شود، در حالی که تقطیر کرایونیک نیازمند سرمایه‌شدید و مصرف انرژی برق بالا است؛ بنابراین، کاهش هزینه انرژی فرآیند به میزان قابل توجه موجب کاهش هزینه عملیاتی می‌شود [۱۱، ۲۷-۲۵، ۴۵ و ۵۶]. سیستم‌های غشایی ساده‌تر، نیاز به اپراتوری تخصصی کمتر و هزینه‌های نگهداری کاهش یافته دارند. حضور گرافن اکسید به افزایش استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی غشا منجر شده، که کاهش هزینه‌های تعویض و تعمیرات را به همراه دارد [۵۷ و ۱۸]. پروپیلن به عنوان یک ماده اولیه کلیدی در صنعت پتروشیمی، به ویژه در تولید پلی‌پروپیلن و سایر مواد شیمیایی، تقاضای بالایی

از طرف دیگر، افزایش در ظرفیت جذب نانوکامپوزیت ZIF-8@GO را نه تنها می‌توان به افزایش حجم کل حفره  $0.6936 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  نسبت به  $0.4474 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ZIF-8 و  $0.42549 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  GO بلکه به افزایش میانگین اندازه قطر حفرات در ZIF-8@GO،  $2.0819 \text{ nm}$  نسبت به ZIF-8،  $1.9687 \text{ nm}$  نسبت داد. با افزایش حجم کل حفرات در ZIF-8@GO، این نانوکامپوزیت قادر به جای دادن تعداد بیشتری از مولکول‌های گاز درون حفرات خود است همچنین حجم کل حفرات آن با توجه به نمودار توزیع اندازه حفره (نمودارهای (a) و (b) شکل ۵) به دلیل حجم بیشتر مزوحفرات است. گروه‌های عاملی اکسید گرافن می‌توانند با مکان‌های فلزی در ZIF-8 هماهنگ شده و باعث قرار گرفتن در معرض بیشتر مکان‌های فلزی غیراشباع نسبت به ZIF-8 اولیه برای تشکیل جذب قوی مکان‌های جذب برای جذب مولکول‌های پروپان و پروپیلن شوند.

### تحلیل اقتصادی اولیه برای تجاری‌سازی غشای مرکب ZIF-8@GO

چارچوب فلز-آلی ZIF-8 از یون‌های روی و ۲-متیل ایمیدازول با هزینه نسبتاً بالا ولی قابل تأمین در مقیاس صنعتی تهیه می‌شود. همچنین، گرافن اکسید که به صورت ورقه‌های نازک با نسبت ابعاد بالا تهیه می‌گردد، از طریق روش اصلاح شده هامرز

غشای ترکیبی MFI/GO/ZIF-8 به دلیل ساختار لایه‌ای و تنظیم دقیق اندازه کریستال و ترکیبی از چارچوب فلز-آلی و اکسید گرافن، دارای مسیرهای انتقال دقیق و منظم برای مولکول‌های پروپیلن است که نفوذپذیری بالا و انتخاب‌پذیری عالی را فراهم می‌کند. غشای ZIF-8 با پوشش PMMA، دارای ساختار متخلخل می‌باشد که به صورت مؤثری خلل و فرج‌های ناپایا را می‌بندد و مسیرهای نفوذ گاز را بهینه می‌کند، بنابراین ضریب انتخاب‌پذیری را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهد.

غشای کامپوزیت ZIF-8/6FDA-DAM شامل چارچوب فلز-آلی ZIF-8 متراکم شده در ماتریکس پلیمری 6FDA-DAM است که ترکیب نانو صفحه ZIF-8 و 6FDA-DAM باعث افزایش سطح تماس و مسیر نفوذ بهتر گازها شده که منجر به افزایش نفوذپذیری می‌شود ولی انتخاب‌پذیری کمی کاهش می‌یابد.

جدول ۳ مقایسه عملکرد غشاهای مشابه برای جداسازی پروپیلن/پروپان.

Table 3 Comparison of similar membranes' performance for propylene/propane separation.

Reference	Propylene/Propane Selectivity	Propylene Permeability (GPU or Barrer)	Membrane
45	136-177	50-60	MFI/GO/ZIF-8
61	60-106	-	ZIF-8/PMMA
62	31	56.2	ZIF-8/6FDA-DAM MMM
63	26.8-28.5	100-125	ZIF-8/6FDA-DAM Nano Surface
In this study	72.5	200	ZIF-8/GO

اکسیژن‌دار در GO تمایل به ترکیب با مولکول‌های پروپیلن را نشان دادند. با استفاده از کسر حجمی بالاتر از گرافن اکسید، می‌توان انتظار داشت که ساخت غشاهای ترکیبی نانومتخلخل با ترکیبات مختلف MOF/GO می‌تواند منجر به دسته جدیدی از غشاها با ویژگی‌های جداسازی بی‌سابقه شود. همچنین پیشنهادها ارائه شده در زیر می‌توانند به توسعه غشاهای جدید با کارایی بالاتر و کاربردهای گسترده‌تر در صنایع جداسازی گاز کمک کنند.

• با توجه به تأثیر مثبت افزایش کسر حجمی GO

در بازار دارد. فناوری معرفی شده با بهره‌گیری از ویژگی‌های ارتقاء یافته خود، پتانسیل ورود به بازارهای جدید و جایگزینی روش‌های سنتی را فراهم می‌آورد [۵۸]. برآوردهای اولیه نشان می‌دهد با بهینه‌سازی درصد ترکیب GO و تست‌های جامع عملیاتی، امکان گسترش تولید صنعتی غشاهای نانوکامپوزیت با کیفیت پایدار با قابلیت تعمیم فناوری برای جداسازی سایر مخلوط‌های گازی صنعتی وجود دارد [۱۸، ۳۵، ۵۹ و ۶۰].

با توجه به نتایج بررسی عملکرد غشای مرکب ZIF-8@GO که نفوذپذیری پروپیلن با مرتبه mol/m<sup>2</sup>.s.Pa  $2 \times 10^{-1}$  و انتخاب‌پذیری پروپیلن/پروپان ۷۲/۵ را داراست، این فناوری نوین می‌تواند به عنوان جایگزینی کارآمد برای روش‌های جداسازی سنتی مانند تقطیر کرایوژنیک مطرح گردد.

در ادامه، جدول ۳ برای مقایسه عملکرد برخی از غشاهای مشابه غشای تهیه شده در این پژوهش برای جداسازی پروپیلن/پروپان ارائه شده است.

### نتیجه‌گیری

ساخت غشاهای ترکیبی نانومتخلخل ZIF-8@GO برای جداسازی پروپیلن/پروپان به تفصیل مورد مطالعه قرار گرفت. در این کار، خواص جداسازی مخلوط ۹۰/۱۰ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> غشای مذکور در ۲۹۸ K و فشار ۲ bar اندازه‌گیری شد. نانوکامپوزیت ZIF-8@GO ترکیبی از خواص مطلوب GO و ZIF-8 را ارائه کرد. اثرات هم‌افزایی ZIF-8@GO منجر به جداسازی کارآمد پروپیلن با نفوذپذیری mol/m<sup>2</sup>.s.Pa  $2 \times 10^{-1}$  و انتخاب‌پذیری ۷۲/۵ شد زیرا گروه‌های عاملی

• استفاده از شبیه‌سازی‌های مولکولی برای درک بهتر تعاملات بین گروه‌های عاملی GO و مولکول‌های پروپیلن که می‌تواند به طراحی هدفمندتر غشاها کمک کند.

• بررسی روش‌های مختلف آماده‌سازی و لایه‌نشانی غشا، برای بهبود یکنواختی، چسبندگی و کنترل ضخامت فیلم‌های کامپوزیتی.

آزمایش عملکرد غشاهای ZIF-8@GO در جداسازی سایر مخلوط‌های گازی مهم صنعتی مانند جداسازی  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  یا  $\text{H}_2/\text{N}_2$  جهت بررسی قابلیت تعمیم این فناوری.

بر خواص جداسازی، مطالعه سیستماتیک بر روی مقادیر مختلف GO و نحوه توزیع آن در ماتریس ZIF-8 می‌تواند به بهینه‌سازی عملکرد غشا منجر شود.

• توسعه و بررسی غشاهای ترکیبی با استفاده از انواع مختلف چارچوب‌های فلز-آلی به همراه GO، برای دستیابی به خواص جداسازی متنوع‌تر و بهبود یافته، می‌تواند مسیر جدیدی در طراحی غشاهای پیشرفته باز کند.

• بررسی پایداری، مقاومت مکانیکی و شیمیایی غشاهای ZIF-8@GO در دماها، فشارها و ترکیبات گازی متفاوت، به منظور تضمین عملکرد پایدار در کاربردهای صنعتی.

## مراجع

- [1]. Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X., & Baker, R. (2010). Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *Journal of membrane science*, 359(1-2), 126-139. doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.041.
- [2]. Ockwig, N. W., & Nenoff, T. M. (2007). Membranes for hydrogen separation. *Chemical reviews*, 107(10), 4078-4110.
- [3]. Freeman, B. D. (1999). Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes. *Macromolecules*, 32(2), 375-380. doi.org/10.1021/ma9814548.
- [4]. Koros, W. J., & Fleming, G. K. (1993). Membrane-based gas separation. *Journal of membrane science*, 83(1), 1-80. doi.org/10.1016/0376-7388(93)80013-N.
- [5]. Pandey, P., & Chauhan, R. S. (2001). Membranes for gas separation. *Progress in polymer science*, 26(6), 853-893. doi: 10.1016/S0079-6700(01)00009-0.
- [6]. Ismail, A. F., & David, L. I. B. (2001). A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *Journal of membrane science*, 193(1), 1-18. doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00510-5.
- [7]. Burns, R. L., & Koros, W. J. (2003). Defining the challenges for  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  separation using polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 211(2), 299-309. doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00430-1.
- [8]. Faiz, R., & Li, K. (2012). Polymeric membranes for light olefin/paraffin separation. *Desalination*, 287, 82-97. doi: 10.1016/j.desal.2011.11.019.
- [9]. Lin, Y. S., & Duke, M. C. (2013). Recent progress in polycrystalline zeolite membrane research. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2(2), 209-216. doi.org/10.1016/j.coche.2013.03.002.
- [10]. Lin, Y. S., Kumakiri, I., Nair, B. N., & Alsayouri, H. (2002). Microporous inorganic membranes. *Separation and Purification Methods*, 31(2), 229-379.
- [11]. Caro, J., & Noack, M. (2008). Zeolite membranes—recent developments and progress. *Microporous and mesoporous materials*, 115(3), 215-233. doi: 10.1016/j.micromeso.2008.03.008.
- [12]. Qiu, S., Xue, M., & Zhu, G. (2014). Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6116-6140. doi.org/10.1039/C4CS00159A.
- [13]. Yao, J., & Wang, H. (2014). Zeolitic imidazolate framework composite membranes and thin films: synthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 43(13), 4470-4493. doi.org/10.1039/C3CS60480B.
- [14]. Tavoraro, A., & Drioli, E. (1999). Zeolite membranes. *Advanced materials*, 11(12), 975-996.
- [15]. Bétard, A., & Fischer, R. A. (2012). Metal-organic framework thin films: from fundamentals to applications. *Chemical reviews*, 112(2), 1055-1083. doi.org/10.1021/cr200167v.
- [16]. Li, J.R., Ma, Y., McCarthy, M.C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H.K., Balbuena, P.B. and Zhou, H.C., (2011). Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(15-16), pp.1791-1823. 10.1016/j.ccr.2011.02.012.
- [17]. Ma, X., & Liu, D. (2018). Zeolitic imidazolate framework membranes for light olefin/paraffin separation. *Crystals*, 9(1), 14. doi.org/10.3390/cryst9010014.

- [18]. Wang, H., Zhu, Q. L., Zou, R., & Xu, Q. (2017). Metal-organic frameworks for energy applications. *Chem*, 2(1), 52-80.
- [19]. Böhme, U., Barth, B., Paula, C., Kuhnt, A., Schwieger, W., Mundstock, A., Caro, J. and Hartmann, M., (2013). Ethene/ethane and propene/propane separation via the olefin and paraffin selective metal-organic framework adsorbents CPO-27 and ZIF-8. *Langmuir*, 29(27), pp.8592-8600. doi.org/10.1021/la401471g.
- [20]. Wang, X., Krishna, R., Li, L., Wang, B., He, T., Zhang, Y.Z., Li, J.R. and Li, J., (2018). Guest-dependent pressure induced gate-opening effect enables effective separation of propene and propane in a flexible MOF. *Chemical engineering journal*, 346, pp.489-496. doi: 10.1016/j.cej.2018.03.163.
- [21]. He, Y., Zhang, Z., Xiang, S., Fronczek, F. R., Krishna, R., & Chen, B. (2012). A microporous metal-organic framework for highly selective separation of acetylene, ethylene, and ethane from methane at room temperature. *Chemistry—A European Journal*, 18(2), 613-619.
- [22]. Liao, P. Q., Huang, N. Y., Zhang, W. X., Zhang, J. P., & Chen, X. M. (2017). Controlling guest conformation for efficient purification of butadiene. *Science*, 356(6343), 1193-1196.
- [23]. Peng, J., Wang, H., Olson, D. H., Li, Z., & Li, J. (2017). Efficient kinetic separation of propene and propane using two microporous metal organic frameworks. *Chemical Communications*, 53(67), 9332-9335. doi.org/10.1039/C7CC03529B.
- [24]. Lee, C.Y., Bae, Y.S., Jeong, N.C., Farha, O.K., Sarjeant, A.A., Stern, C.L., Nickias, P., Snurr, R.Q., Hupp, J.T. and Nguyen, S.T., (2011). Kinetic separation of propene and propane in metal-organic frameworks: controlling diffusion rates in plate-shaped crystals via tuning of pore apertures and crystallite aspect ratios. *Journal of the American Chemical Society*, 133(14), pp.5228-5231. doi.org/10.1021/ja200553m.
- [25]. Wang, H., Dong, X., Colombo, V., Wang, Q., Liu, Y., Liu, W., Wang, X.L., Huang, X.Y., Proserpio, D.M., Sironi, A. and Han, Y., (2018). Tailor-made microporous metal-organic frameworks for the full separation of propane from propylene through selective size exclusion. *Advanced materials*, 30(49), p.1805088. doi.org/10.1002/adma.201805088.
- [26]. Gutiérrez-Sevillano, J. J., Dubbeldam, D., Rey, F., Valencia, S., Palomino, M., Martín-Calvo, A., & Calero, S. (2010). Analysis of the ITQ-12 zeolite performance in propane-propylene separations using a combination of experiments and molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(35), 14907-14914. doi.org/10.1021/jp101744k.
- [27]. Wang, Y., Huang, N.Y., Zhang, X.W., He, H., Huang, R.K., Ye, Z.M., Li, Y., Zhou, D.D., Liao, P.Q., Chen, X.M. and Zhang, J.P., (2019). Selective aerobic oxidation of a metal-organic framework boosts thermodynamic and kinetic propylene/propane selectivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(23), pp.7692-7696.
- [28]. Gu, C., Hosono, N., Zheng, J. J., Sato, Y., Kusaka, S., Sakaki, S., & Kitagawa, S. (2019). Design and control of gas diffusion process in a nanoporous soft crystal. *Science*, 363(6425), 387-391.
- [29]. Hua, D., Rai, R. K., Zhang, Y., & Chung, T. S. (2017). Aldehyde functionalized graphene oxide frameworks as robust membrane materials for pervaporative alcohol dehydration. *Chemical Engineering Science*, 161, 341-349. doi.org/10.1016/j.ces.2016.12.061.
- [30]. Li, C., Hu, D., Liu, L., Zhu, L., Xu, M., Wang, C., & Li, Y. (2022). Polyelectrolyte complex nanofiltration membranes by surface deposition of polyethylenimine on polyanion supports. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(19), 52137. doi.org/10.1002/app.52137.
- [31]. Gilani, N., Towfighi, J., & Rashidi, A. (2016). Performance enhancement of vertically aligned carbon nanotube membranes for separation of binary mixtures of H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> using different amine groups. *Materials Research Bulletin*, 77, 155-165. doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.033.
- [32]. Abdi, J. (2021). Synthesis of Zeolitic imidazolate framework-8 based magnetic nanocomposite incorporated with silver nanoparticles for efficient removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Separation Science and Engineering*, 12(2), 81-93. doi: 10.22103/jsse.2021.2772.
- [33]. Ahmad, M., Patel, R., Lee, D.T., Corkery, P., Kraetz, A., Prerna, N., Tenney, S.A., Nykypanchuk, D., Tong, X., Siepmann, J.I. and Tsapatsis, M., (2024). ZIF-8 vibrational spectra: peak assignments and defect signals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(21), pp.27887-27897. doi.org/10.1021/acsami.4c02396.
- [34]. Weckhuysen, B. M., Öztürk, Z., Brand, R. P., Boereboom, J. M., & Meirer, F. (2019). Vibrational fingerprinting of defects sites in thin films of zeolitic imidazolate frameworks. *Chemistry—A European Journal*, 25(34), 8070-8084.
- [35]. Pokhrel, J., Bhorla, N., Anastasiou, S., Tsoufis, T., Gournis, D., Romanos, G., & Karanikolos, G. N. (2018). CO<sub>2</sub> adsorption behavior of amine-functionalized ZIF-8, graphene oxide, and ZIF-8/graphene oxide composites under dry and wet conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 267, 53-67. doi: 10.1016/j.micromeso.2018.03.012.
- [36]. Memarian, N. (2024). The effect of preparation conditions on physical properties of ZIF-8.
- [37]. Hosseinian Naeini, A., Kalaei, M. R., Moradi, O., & Mahmoodi, N. M. (2023). Removal of organic pollut-

- ants from colored wastewater using nanocomposite adsorbents: a review. *Journal of Metallurgical and Materials Engineering*, 34(3), 43-76.
- [38]. Li, F., Jiang, X., Zhao, J., & Zhang, S. (2015). Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano energy*, 16, 488-515. 10.1016/j.nanoen.2015.07.014.
- [39]. Ma, J., Ping, D., & Dong, X. (2017). Recent developments of graphene oxide-based membranes: a review. *Membranes*, 7(3), 52. doi.org/10.3390/membranes7030052.
- [40]. Kim, H.W., Yoon, H.W., Yoon, S.M., Yoo, B.M., Ahn, B.K., Cho, Y.H., Shin, H.J., Yang, H., Paik, U., Kwon, S. and Choi, J.Y., (2013). Selective gas transport through few-layered graphene and graphene oxide membranes. *Science*, 342(6154), pp.91-95.
- [41]. Joshi, R. K., Alwarappan, S., Yoshimura, M., Sahajwalla, V., & Nishina, Y. (2015). Graphene oxide: the new membrane material. *Applied Materials Today*, 1(1), 1-12. doi: 10.1016/j.apmt.2015.06.002.
- [42]. Chi, C., Wang, X., Peng, Y., Qian, Y., Hu, Z., Dong, J., & Zhao, D. (2016). Facile preparation of graphene oxide membranes for gas separation. *Chemistry of Materials*, 28(9), 2921-2927. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04475.
- [43]. Yoo, B. M., Shin, J. E., Lee, H. D., & Park, H. B. (2017). Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 16, 39-47. doi.org/10.1016/j.coche.2017.04.004.
- [44]. Huang, H., Mao, Y., Ying, Y., Liu, Y., Sun, L., & Peng, X. (2013). Salt concentration, pH and pressure controlled separation of small molecules through lamellar graphene oxide membranes. *Chemical Communications*, 49(53), 5963-5965. doi.org/10.1039/C3CC41953C.
- [45]. Dehghan, F., Rashidi, A., Parvizian, F., & Moghadassi, A. (2023). Pore size engineering of cost-effective all-nanoporous multilayer membranes for propane/propylene separation. *Scientific Reports*, 13(1), 21419.
- [46]. Sharafinia, S., Rashidi, A., & Esrafil, M. D. (2022). Optimized adsorption of volatile organic compounds on the activated carbon prepared from mesquite grain: A combined experimental and computational study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108528. doi.org/10.1016/j.jece.2022.108528.
- [47]. Sharafinia, S., Rashidi, A., Babaei, B., & Orooji, Y. (2023). Nanoporous carbons based on coordinate organic polymers as an efficient and eco-friendly nano-sorbent for adsorption of phenol from wastewater. *Scientific Reports*, 13(1), 13127.
- [48]. Kwon, H. T., & Jeong, H. K. (2013). In situ synthesis of thin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(29), 10763-10768. doi.org/10.1021/ja403849c.
- [49]. Sharafinia, S., Rashidi, A., Rostam-Abadi, M., Maleki, R., Rahighi, R., & Orooji, Y. (2023). Adsorption of phenol from both acidic and basic industrial waste via newly synthesized metal organic framework hybrid smart adsorbents. *ACS Applied Engineering Materials*, 1(6), 1554-1565. doi.org/10.1021/acsaeam.3c00110.
- [50]. Miri-Jahromi, A., Maklavany, D.M., Rouzitalab, Z., Khiavi, S.G., Ghasemy, E., Khedri, M., Rezvantaleb, S., Sharafinia, S., Rashidi, A. and Maleki, R., (2022). Engineering of two-dimensional monolayers to phenolic compounds removal from wastewater: An experimental and computational insight. *Journal of Molecular Liquids*, 362, p.119784. 10.1016/j.molliq.2022.119784.
- [51]. Liu, D., Ma, X., Xi, H., & Lin, Y. S. (2014). Gas transport properties and propylene/propane separation characteristics of ZIF-8 membranes. *Journal of membrane science*, 451, 85-93. doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.029.
- [52]. Pan, Y., Li, T., Lestari, G., & Lai, Z. (2012). Effective separation of propylene/propane binary mixtures by ZIF-8 membranes. *Journal of Membrane Science*, 390, 93-98. doi.org/10.1016/j.memsci.2011.11.024.
- [53]. Kwon, H. T., & Jeong, H. K. (2013). In situ synthesis of thin zeolitic-imidazolate framework ZIF-8 membranes exhibiting exceptionally high propylene/propane separation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(29), 10763-10768. doi.org/10.1021/ja403849c.
- [54]. Hara, N., Yoshimune, M., Negishi, H., Haraya, K., Hara, S., & Yamaguchi, T. (2014). Diffusive separation of propylene/propane with ZIF-8 membranes. *Journal of Membrane Science*, 450, 215-223. doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.012.
- [55]. Li, J. R., Sculley, J., & Zhou, H. C. (2012). Metal-organic frameworks for separations. *Chemical reviews*, 112(2), 869-932. doi.org/10.1021/cr200190s.
- [56]. Fane, A. G., Wang, R., & Jia, Y. (2010). Membrane technology: past, present and future. In *Membrane and desalination technologies* (pp. 1-45). Totowa, NJ: Humana Press.
- [57]. Kadir Khan, F., Mustapa, W. N. F. W., Halim, M. H. M., Kian, S. W., & Yean, Y. S. (2019). Towards commercialization: challenges in scaling up lab scale membrane for field performance evaluation. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 15(6), 857-61.
- [58] Bernardo, P., Drioli, E., & Golemme, G. (2009). Membrane gas separation: a review/state of the art. *Indus-*

trial & engineering chemistry research, 48(10), 4638-4663.

[59]. Liu, B., Zhang, S., Li, M., Wang, Y., & Mei, D. (2023). Metal-organic framework/polyvinyl alcohol composite films for multiple applications prepared by different methods. *Membranes*, 13(9), 755. doi.org/10.3390/membranes13090755.

[60]. Cheng, Y., Datta, S. J., Zhou, S., Jia, J., Shekhah, O., & Eddaoudi, M. (2022). Advances in metal-organic framework-based membranes. *Chemical Society Reviews*, 51(19), 8300-8350. doi: 10.1039/D2CS00031H.

[61]. Park, S., Cho, K. Y., & Jeong, H. K. (2022). Enhancing the propylene/propane separation performances of ZIF-8 membranes by post-synthetic surface polymerization. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(4), 1940-1947.

[62]. Hua, Y., Mohamed, A. M., Choi, G. M., Cho, K. Y., Economou, I. G., & Jeong, H. K. (2024). Unexpectedly high propylene/propane separation performance of asymmetric mixed-matrix membranes through additive-assisted in situ ZIF-8 filler formation: experimental and computational studies. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16(12), 15273-15285. doi.org/10.1021/acsami.3c19491.

[63]. Kwon, O., Kim, M., Choi, E., Bae, J.H., Yoo, S., Won, J.C., Kim, Y.H., Shin, J.H., Lee, J.S. and Kim, D.W., (2022). High-aspect ratio zeolitic imidazolate framework (ZIF) nanoplates for hydrocarbon separation membranes. *Science Advances*, 8(1), p.eabl6841..