

کارایی غشاهای زئولیتی MFI در جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی

زینب بلباسی، علی اکبر بابالو*، مصطفی یدالهی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار

پیام نگار: a.babaluo@sut.ac.ir

چکیده

با توجه به اینکه فناوری نوین غشایی در مقایسه با دیگر فرایندهای جداسازی اهمیت بیشتری دارد، در این مقاله کارایی فناوری غشایی و مشخصات غشاهای به کار برده شده در کارهای پژوهشی پیشین - اعم از انتخاب‌گری و عبوردهی آن‌ها در جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی - بررسی شده است. بیشتر غشاهای استفاده شده برای این منظور، از نوع غشاهای زئولیتی MFI بودند و غشاهای بسیاری به دلیل کارایی پایین، کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. چون غشاهای نوع MFI انتخاب‌گری‌های بالایی را در جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی نشان داده‌اند، مکانیزم جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی توسط این نوع غشاهای مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین اثر حضور فلزات مختلف در ساختار شبکه بلوری زئولیت MFI به عنوان روشی مؤثر در بهبود کارایی جداسازی این نوع غشاهای بررسی شد که بر پایه دستاوردهای بدست آمده از کارهای پژوهشی و مقالات ارایه شده، از میان غشاهای جانشین شده، غشای (B-ZSM-5) دارای بالاترین انتخاب‌گری است.

کلمات کلیدی: جداسازی، هیدروکربن‌های خطی و ناخطی، غشای زئولیتی MFI، جانشینی فلزات

۱- مقدمه

افزودن ترکیبات سرب‌دار و اکسیژن‌دار داشتند باعث شد تا روش‌های جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی برای افزایش عدد اکتان بنزین مورد توجه بسیار قرار گیرد. هیدروکربن‌های ناخطی نسبت به هیدروکربن‌های خطی، به این علت که با بازدهی بالاتری می‌سوزند و عدد اکتان بالاتری دارند، در تولید بنزین ترجیح داده می‌شوند [۲].

از تقطیر می‌توان به عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های جداسازی نام برد که پایه آن بر توزیع اجزای دو فاز بنیان گذاشته شده است. جداسازی مواد از یکدیگر به علت تفاوت نقطه جوش است [۳]. همپار خطی و ناخطی آلکان‌ها دارای نقطه جوش نزدیک به هم

عدد اکتان مهم‌ترین خاصیت بنزین است و میزان مقاومت بنزین در برابر انفجار زود هنگام در کاربوراتور موتورهای بنزین‌سوز را نشان می‌دهد که باعث ضربه زدن به موتور می‌شود. از این رو افزایش عدد اکتان بنزینی که در پالایشگاه‌ها تولید می‌گردد، یکی از مسایل مهم در صنایع پالایشگاهی و نفت به شمار می‌رود. از سال ۱۹۲۰ تلاش‌ها برای افزایش عدد اکتان با افزودن ترکیبات سرب‌دار آغاز گشت و از آن پس روش‌های گوناگونی برای این کار پیشنهاد شده است [۱]. آلودگی‌های زیست‌محیطی و مضراتی که روش‌های گوناگون از جمله

زئولیت‌ها، آلومینو سیلیکات‌های بلوری با ساختاری میکرومتخلخل هستند که توزیع اندازه حفره بی‌نهایت باریک دارند. اندازه حفره زئولیت‌ها می‌تواند با گزینش زئولیت مناسب و تبادل کاتیون‌هایی با قطرهای مختلف، تنظیم شود [۱۷ و ۱۴ و ۲]. زئولیت‌ها دارای حفره‌هایی در اندازه مولکولی هستند و برای جداسازی مولکول‌ها بر مبنای اندازه آن‌ها، به کار گرفته می‌شوند [۱۵ و ۱۲]. غشاهای زئولیتی متورم نمی‌شوند [۱۵]، دارای حفره‌هایی با اندازه مناسب و یکنواخت هستند [۱۳ و ۱۲] و به‌طور گسترده از آن‌ها به عنوان کاتالیست‌ها، تبادلگرهای یونی، جاذب‌ها و غربالگرهای مولکولی استفاده می‌شود [۲۰-۱۸ و ۱۲].

بنابراین، با توجه به عملکرد و کارایی بالای غشاهای زئولیتی MFI در جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی که در بخش بعدی بررسی می‌گردد و در ادامه آن، مکانیزم جداسازی این ترکیبات در غشاهای MFI و اثر جانمایی فلزات در ساختار زئولیت MFI روی کارایی این نوع غشاها ارایه می‌شود.

۲- عملکرد غشاهای مختلف در جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی

بیشتر غشاهایی که تا کنون در جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی مورد بهره‌برداری قرار گرفتند از جنس زئولیت MFI ساخته شده‌اند. ویژگی‌های برخی از غشاهایی که در جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، همانند انتخاب‌گری، عبوردهی و دمای عملیاتی در جدول (۱) گزارش شده است. با توجه به جدول (۱) مشاهده می‌شود که غشاهای MFI بیش‌ترین و غشای بسیاری کمترین عبوردهی و انتخاب‌گری را دارند. به‌منظور بهتر نشان دادن عملکرد این نوع غشاها، مقادیر عبوردهی و انتخاب‌گری آن‌ها به‌صورت نمودار انتخاب‌گری واقعی و ایده‌آل $(n/iso) C_4H_{10}$ بر حسب عبوردهی $(n-C_4H_{10})$ در شکل (۱) ارائه شده است.

هستند و جداسازی آن‌ها به روش تقطیر مشکل و نیازمند مصرف انرژی و هزینه‌ی زیاد است.

جذب در فشار نوسانی (PSA) روش دیگر جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی برای افزایش عدد اکتان به شمار می‌رود. مواد جاذب در برج‌های جذب چند مرحله‌ای به‌صورت بستر آکنه قرار می‌گیرد. پس از جذب مولکول‌های خاص توسط مواد جاذب، این مولکول‌ها طی فرایند دفع از جاذب‌ها خارج می‌شوند [۴]. اساس فرایند جداسازی PSA با جاذب زئولیت نوع A که در مقیاس صنعتی جهت جداسازی ایزومرهای خطی و ناخطی استفاده می‌شود بر شاخه‌دار بودن و داشتن قطر مولکولی متفاوت استوار است [۶ و ۵].

روش دیگر جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی بهره‌برداری از فناوری نوین غشایی است. با توجه به مزایای فناوری غشایی از جمله هزینه‌ی پایین، انعطاف‌پذیری در طراحی، سازگاری با محیط زیست، مصرف پایین انرژی، مقیاس کوچک و سایر مزایا استفاده از این روش مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و مراکز پژوهشی معتبر دنیا قرار گرفته است [۷].

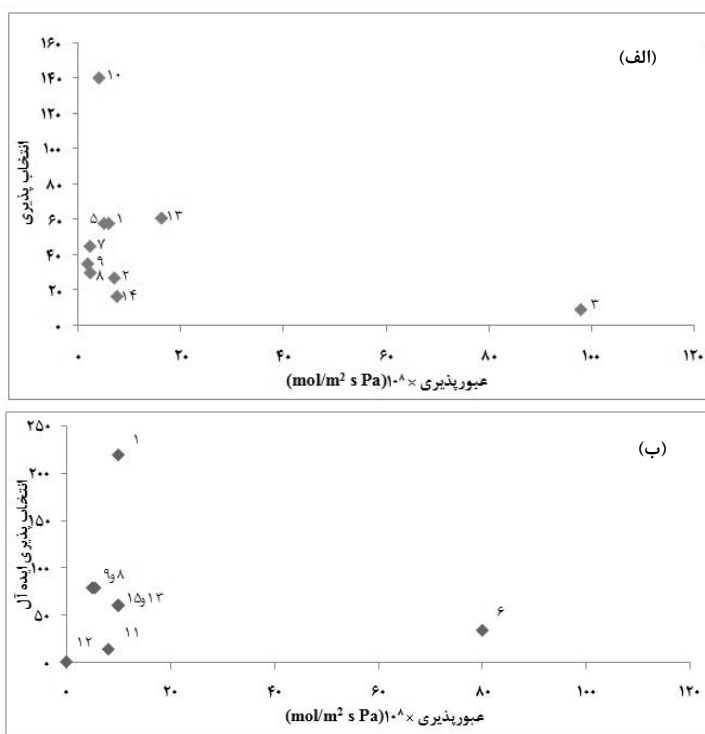
در مقایسه جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی توسط فرایند تقطیر و فناوری غشایی، هینچلیف^۱ و پورتر^۲ [۸] معتقدند که هزینه‌ی عملیاتی و مقدار مصرف انرژی در فرایند تقطیر، بسیار بیشتر از فرایندهای غشایی است.

فرایند جذب در فشار نوسانی دارای معایبی از جمله هزینه‌ی عملیاتی بالا، مصرف زیاد انرژی، مقیاس بزرگ و احیای جاذب [۹] است که باعث برتری جداسازی غشایی (فاقد معایب PSA) می‌شود. در جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی، کارهای بسیار کمی با استفاده از غشاهای بسیاری انجام شده است و غشاهای غیرآلی به دلیل اینکه نیروی بالقوه‌ای برای جداسازی گازها دارند، مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. زیرا غشاهای غیرآلی، هم در دمای بالا و تحت شرایط شیمیایی خاص دارای پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی بالایی هستند و هم استحکام مکانیکی بیشتری در مقایسه با غشاهای بسیاری دارند [۱۵-۱۰]. در میان غشاهای غیرآلی، غشاهای زئولیتی دارای پتانسیل بیش‌تری در جداسازی گازها و هیدروکربن‌های خطی و ناخطی هستند و انتخاب‌پذیری و عبورپذیری بالایی را از خود نشان داده‌اند [۱۶ و ۱۵ و ۱۳].

1. Hinchliffe
2. Porter

جدول ۱- ویژگی‌های غشاهای استفاده شده در جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی

مرجع	انتخاب‌گری جداسازی ((n-i)-C ₄ H ₁₀)	انتخاب‌گری ایده‌آل ((n-i)-C ₄ H ₁₀)	عبوردهی (n-C ₄ H ₁₀) در مخلوط گازی ایزومرهای بوتان (mol/m ² sPa) ^{-A}	عبوردهی گاز خالص (n-C ₄ H ₁₀) (mol/m ² sPa)	دمای عملیاتی	نوع غشاء	ردیف
[۱۰]	۵۸<	۲۲۰<	۵×۱۰ ^{-۸}	۱۰ ^{-۷}	۳۷۳K	(سیلیکالیت-۱)	۱
[۱۶]	۲۷		۷×۱۰ ^{-۸}		۲۹۵K	(سیلیکالیت-۱)	۲
[۱۳]	۹		۹/۸×۱۰ ^{-۷}		۲۹۸K	(ZSM-5)	۳
[۲۱]	۱۰۰				۳۷۳K	(سیلیکالیت-۱)	۴
[۱۵]	۵۸		۵/۹×۱۰ ^{-۸}		۲۹۸K	(سیلیکالیت-۱)	۵
[۲۲]	۳۵	۳۴		۸×۱۰ ^{-۸}	۴۷۳K	(B-ZSM-5)	۶
[۱۱]	۴۵		۲/۲۵×۱۰ ^{-۸}		۴۰۰K	(B-ZSM-5)	۷
[۲۳]	۳۰	۷۹	۲/۳×۱۰ ^{-۸}	۵/۵×۱۰ ^{-۸}	۳۷۳K	(B-ZSM-5)	۸
[۱۴]	۳۵	۷۹	۱/۸×۱۰ ^{-۸}	۵×۱۰ ^{-۸}	۳۷۳K	(B-ZSM-5)	۹
[۲۰]	۱۴۰<		۴×۱۰ ^{-۸}		۳۷۵K	(ZSM-5)	۱۰
[۲۴]	۲۸	۱۴		۸/۱×۱۰ ^{-۸}	۳۰۳K	(سیلیکالیت-۱)	۱۱
[۲۵]		۰/۶		۱/۵×۱۰ ^{-۱۰}		پلی بوتادین	۱۲
[۱۷]	۶۱	۶۰	۱۰ ^{-۷}	۱۶/۲×۱۰ ^{-۸}	۴۷۳K	(B-ZSM-5)	۱۳
[۱۸]	۱۶/۵		۷/۵×۱۰ ^{-۸}		۳۶۳K	(سیلیکالیت-۱)	۱۴
[۲۹]		۶۱		۱۰ ^{-۷}	۳۷۳K	(سیلیکالیت-۱)	*۱۵

شکل ۱- نمودار انتخاب‌گری (الف) واقعی و (ب) ایده‌آل n-i-C₄H₁₀ بر حسب عبوردهی n-C₄H₁₀

برای غشاهای مختلف ارائه شده در جدول (۱)

* این داده‌ها مربوط به ایزومرهای پنتان است.

۳- مکانیزم جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی

در غشاهای زئولیتی MFI

سه مکانیزم جداسازی متفاوت برای مولکول‌های گازی وجود دارد که طبق این مکانیزم‌ها قادر به نفوذ در زئولیت‌ها هستند. نخستین مکانیزم اختلاف در نفوذپذیری است و زمانی رخ می‌دهد که مولکول‌های با اندازه متفاوت ولی قدرت جذب سطحی تقریباً یکسان، قصد نفوذ از میان حفره‌های زئولیت را داشته باشند. این مکانیزم به دو صورت اتفاق می‌افتد، در حالت نخست قطر سینتیکی یکی از مولکول‌های نفوذکننده کوچکتر و دیگری بزرگتر از اندازه حفره‌های زئولیت است. در این صورت به مولکول کوچکتر اجازه نفوذ داده می‌شود ولی از ورود و نفوذ مولکول بزرگتر ممانعت به عمل می‌آید. این پدیده اثر فضایی نامیده می‌شود و در جداسازی همپارهای هیدروکربنی توسط زئولیت نوع A بسیار مهم است. حالت دوم هنگامی روی می‌دهد که اختلاف در سرعت نفوذ، نه نفوذ یا عدم نفوذ، مطرح باشد و این مکانیزم زمانی که قطر مولکولی هر دو نفوذکننده از قطر منافذ زئولیت کوچکتر باشد اما قطر مولکولی یکی بزرگتر و به اندازه منافذ زئولیت، نزدیکتر ولی دیگری کوچکتر باشد، پیش می‌آید. در این صورت اثر (فضایی - سینتیکی) رخ می‌دهد و آنکه قطر مولکولی کوچکتری دارد، سریع‌تر از جزیی که قطر مولکولی آن به اندازه منافذ زئولیت نزدیکتر است، نفوذ خواهد کرد. اثر سینتیکی مخصوصاً در زئولیت‌های (سیلیکالیت-۱) و (ZSM-5) در جداسازی هیدروکربن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

دومین مکانیزم جداسازی در زئولیت، جذب سطحی رقابتی است که در آن دو مولکول نفوذکننده اندازه‌های مولکولی تقریباً همانند و نزدیک به هم دارند اما با قدرت جذب سطحی متفاوت درصدد نفوذ در جاذب هستند. در این مکانیزم، مولکول‌ها برای جذب در سایت‌ها با جذب یکسانی که در داخل حفره‌های زئولیت وجود دارد، با هم رقابت می‌کنند. هر چه قطبیت مولکول بیش‌تر باشد، می‌تواند سایت‌های جذب بیش‌تری را در زئولیت از آن خود کند [۲۶]. البته این قدرت جذب سطحی بیش‌تر در مورد زئولیت‌های شدیداً قطبی X و Y مطرح می‌شود ولی زئولیت‌های نوع A نیز تا حدودی چنین خاصیتی دارند [۲۷]. با این مکانیزم جداسازی، می‌توان مولکول‌های قطبی را از مولکول‌های ناقطبی جداسازی کرد. دماهای بالا تأثیر

نامطلوبی بر جذب سطحی می‌گذارند و ظرفیت جذب را کاهش می‌دهند [۲۸].

سومین مکانیزم جداسازی، ترکیبی از اختلاف در نفوذپذیری و جذب سطحی رقابتی است و زمانی رخ می‌دهد که اجزای نفوذکننده، اندازه مولکولی و قدرت جذب‌شوندگی (قطبیت) متفاوتی داشته باشند [۲۶].

۴- اثر جانیشینی فلزات در غشاهای زئولیتی MFI

به دلیل این‌که غشاهای نوع MFI انتخاب‌گری‌های واقعی بالایی را نشان می‌دهند، تلاش‌های بسیاری برای اصلاح و بهبود این نوع غشاها به منظور افزایش کارایی آن‌ها، انجام شده است [۱۷ و ۱۱].

جانیشینی هم‌ریخت^۱ فلزات مختلف به جای Si در ساختار شبکه بلوری زئولیت MFI می‌تواند روشی مؤثر در بهبود خاصیت‌های جداسازی این نوع غشاها باشد [۱۷ و ۱۴ و ۱۱]. جانیشینی عناصر سه ظرفیتی مانند Ga، Fe و B و عنصر چهار ظرفیتی Ge به جای Al، خواص سطحی و ساختار حفره زئولیت MFI را به علت تغییر در زاویه (T-O-T) و طول (T-O) (T-O) (T-O) (T-O) تغییر می‌دهد. سطح زئولیت از آب‌گریزی (سیلیکالیت-۱) به آب‌دوستی (Al-ZSM-5) و از غیر اسیدی (سیلیکالیت-۱) به اسیدیته زیاد (Al-ZSM-5) تغییر می‌کند [۱۷ و ۱۱].

اختلاف در اسیدیته بر عبوردهی تأثیر می‌گذارد [۱۱] و انتخاب‌گری‌ها بستگی به کاتیون جانشین شده دارد، اما هیچ روندی برای تغییرات با اسیدیته یا آب‌گریزی دیده نمی‌شود [۱۷ و ۱۱]. اختلاف‌ها در مشخصات و عملکرد غشاها می‌تواند به علت تغییرات ناچیز در اندازه حفره‌ها، تغییرات در خاصیت جذب و شاید دگرگونی در رشد لایه‌ی زئولیت باشد که به علت حضور یون‌های گوناگون در ژل‌های سنتز شده، رخ می‌دهد [۱۱].

در اغلب جداسازی‌هایی که مورد مطالعه قرار گرفت، انتخاب‌گری غشاهای جانشین شده بالاتر از غشای (سیلیکالیت-۱) بود و غشای (B-ZSM-5) بالاترین انتخاب‌گری را برای جداسازی مخلوط هیدروکربن‌های خطی و ناخطی دارد [۱۷ و ۱۴ و ۱۱]. از آنجایی که کاتیون B^{3+} کوچک‌تر از کاتیون‌های دیگر است، بر پایه قانون پائولینگ پایداری کم‌تری در موقعیت‌های چهاروجهی دارد. به محض تکلیس برای حذف گونه‌های آلی، بور به‌طور جزیی از ساختار زئولیت

1. Isomorphous

- [9] Jobic, H.; Paoli, H.; Methirier, A.; Ehlers, G.; Karause, J.; Krause, C.; "Diffusion of n-hexane in 5A zeolite studied by the neutron spin-echo and pulsed-field gradient NMR techniques", *J. Mic. Mes. Mat*, 59, 113, (2003).
- [10] Hasegawa, Y.; Ikeda, T.; Nagase, T.; Kiyozumi, Y.; Hanaoka, T.; Mizukami, F.; "Preparation and characterization of silicalite-1 membranes prepared by Secondary growth of seeds with different crystal sizes", *Journal of Membrane Science*, 280, 397-405, (2006).
- [11] Tuan, Vu A.; Falconer, J.L.; Noble, R.D.; "Isomorphous substitution of Al, Fe, B, and Ge into MFI-zeolite membranes", *Micr Meso Mat.*, 41, 269-280, (2000).
- [12] Bowen, T. C.; Noble, R.D.; Falconer, J. L.; "Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*, 245, 1-33, (2004).
- [13] Hedlund, J.; Jareman, F.; Bons, A. J.; Anthonis, M.; "A masking technique for high quality MFI membranes", *Journal of Membrane Science*, 222, 163-179, (2003).
- [14] Kalipcilar, H.; Gade, S.K.; Noble, R. D.; Falconer, J. L.; "Synthesis and separation properties of B-ZSM-5 zeolite Membranes on monolith supports", *Journal of Membrane Science*, 210, 113-127, (2002).
- [15] Bai, Ch.; Jia, M. D.; Falconer, J. L.; Noble, R. D.; "Preparation and separation properties of silicalite composite membranes", *Journal of Membrane Science*, 105, 79-87, (1995).
- [16] Bakker, W. J. W.; Kapteijn, F.; Poppe, J.; Moulijn, J. A.; "Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane", *Journal of Membrane Science*, 117, 57-78, (1996).
- [17] Tuan, V. A.; Noble, R. D.; Falconer, J. L.; "Boron Substituted ZSM-5 Membranes: Preparation and Separation Performance", *AIChE Journal*, 46, 6, (2000).
- [18] Hrabánek, P.; Zikánová, A.; Bernauer, B.; Fíla, V.; Kočičík, M.; "A route to MFI zeolite- α -alumina composite membranes for separation of light paraffins", *Desalination*, 224 و 76-80, (2008).
- [19] Hrabánek, P.; Zikánová, A.; Bernauer, B.; Fíla, V.; Kočičík, M.; "Butane isomer separation with composite zeolite MFI membrane", *Desalination*, 245, 437-443, (2009).
- [20] Gump, Ch. J.; Lin, X.; Falconer, J. L.; Noble, R. D.; "Experimental configuration and adsorption effects on the permeation of C4 isomers through ZSM-5 zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*, 173, 52-35 (2000).
- [21] Noack, M.; Mabande, G.T.P.; Caro, J.; Georgi, G.; Schwieger, W.; Košlisch, P.; Avhale, A.; "Influence of Si/Al ratio, pre-treatment and measurement conditions on permeation properties of MFI membranes on metallic and ceramic support", *Micro Meso Mat.*, 82, 147-157 (2005).
- حذف می‌شود. این بور اضافی، بین کانال‌ها و بر سطح خارجی بلورهای زئولیت قرار می‌گیرد و می‌تواند خاصیت‌های غشا را تحت تأثیر قرار دهد [۱۷].
- ### ۵- نتیجه‌گیری
- با توجه به نتایج عبوردهی و انتخاب‌گری غشاهای استفاده شده در جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی، غشای بسپاری کارایی بسیار پایینی را دارا بوده در حالی‌که غشاهای زئولیتی MFI دارای کارایی قابل توجهی برای این منظور هستند. به دلیل این‌که غشاهای نوع MFI انتخاب‌گری‌های بالایی را نشان می‌دهند، مکانیزم جداسازی هیدروکربن‌های خطی و ناخطی توسط این نوع غشاها ارائه شد. همچنین اثر حضور فلزات مختلف در ساختار شبکه بلوری زئولیت MFI نیز، به‌عنوان روشی مؤثر در بهبود کارایی جداسازی این نوع غشاها معرفی گردید که از بین غشاهای جانشین شده، غشای (B-ZSM-5) دارای بالاترین انتخاب‌گری بود.
- ### مراجع
- [1] Kemp, Kenneth W.; Brown, Th.; Nelson, J. D., *Chemistry: the central science*. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall, 992, (2003) (http://en.wikipedia.org/wiki/Octane_number).
- [2] Sommer, S.; Falconer, T.M.; Noble, R. D.; "Transport of C6 isomers through ZSM-5 zeolite membrane", *Journal of Membrane Science*, 224, 51-67, (2003).
- [3] Treybal, R.E., "Mass transfer operations", Third Edition, McGraw Hill, Chapter 9, (1980).
- [4] Mgnoux, P.; Boucheffa, Y.; Guisent, M.; Jullian, G., "Evidence for isopentan adsorption in pores of 5A zeolite", *Oil & Gas Tech-Rev.*, 5, 307, (2000).
- [5] Li, Y.Y.; Perera, S. P., Crittenden, B.D.; Bridgwater, J.; "The effect of the binder on the manufacture of a 5A zeolit monolit", *power Technology*, 116, 58, (2001).
- [6] Krshna, R., "Exploting configurational entropy effect for separation of hexane isomers using silicalite-1", *Trans. I Chem. E*, 79, 182, (2009).
- [۷] صادقی، م.؛ وفایی منش، ع.، "مقدمه‌ای بر غشا و فرایندهای غشایی"، ویرایش اول، انتشارات سپاهان، ایران، (۱۳۸۸).
- [8] Hinchliffe, A.B.; Porter, K.E.; "A comparsion of membrane separation and distillation", *Trans I Chem. E*, 78, (2000).

- [22] Bowen, T. C.; Kalipcilar, H.; Falconer, J. L.; Noble, R. D.; "Pervaporation of organic/water mixtures through B-ZSM-5 zeolite membranes on monolith support", *Journal of Membrane Science*, 215, 235–247 (2003).
- [23] Kalipcilar, H.; Falconer, J. L.; Noble, R. D.; "Preparation of B-ZSM-5 membranes on a monolith support", *Journal of Membrane Science*, 194, 141–144 (2001).
- [24] Nishiyama, N.; Gora, L.; Teplyakov, V.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; "Evaluation of reproducible high flux silicalite-1 membranes: gas permeation and separation characterization", *Separation and Purification Technology*, 22-23, 295–307 (2001).
- [25] Semenova, S.I.; "Polymer membranes for hydrocarbon separation and removal", *Journal of Membrane Science*, 231, 189–270 (2004).
- [26] Shekhawat, D.; Luebke, D. R.; Pennline, H. W.; "A review of carbon Dioxide selective membranes", *National Energy Technology Laboratory, U. S. Department of Energy*, December 1, (2003).
- [27] Cheng, Y.; Li, J. Sh.; Wang, L. J.; Sun, X. Y.; Liu, X. D.; "Synthesis and characterization of Ce-ZSM-5 zeolite membranes", *Separation and Purification Technology*, 51, 210-218 (2006).
- [28] Silvia, J. A. C.; Da Silva, F. A.; Rodrigues, A. E.; "Separation of n/iso by PSA", *Sep. Pur. Tech.*, 20, 97 (2000).
- [۲۹] کاظم‌زاده، اکرم؛ "سنتز غشاهای زئولیتی نانوساختار MFI برای جداسازی هیدروکربن‌ها" پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرداد (۱۳۸۸).