

## بررسی و مقایسه زئولیت‌ها و شبه زئولیت‌ها در فرایند غشایی جهت جداسازی مولکول‌های سبک (نیترژن، متان، دی اکسید کربن)

امیر ایران نژاد<sup>۱</sup>، سید سیامک اشرف تالش<sup>۱</sup>، شهره فاطمی<sup>۱\*</sup>، پیمان عمرانی<sup>۱</sup>، امین سالم<sup>۲</sup>

۱- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، دانشکده مهندسی شیمی

۲- تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی شیمی

پیام‌نگار: shfatemi@ut.ac.ir

### چکیده

یکی از جدیدترین روشهای جداسازی مولکولهای سبک، روش فرایند جداسازی به وسیله غشاء است. مهمترین مساله در این فرایند استفاده از غریبال مولکولی مناسبی است که بتواند در فشارهای متوسط و در دمای محیط، بالاترین گزینش پذیری را داشته باشد. در این مقاله با هدف خالص سازی گاز طبیعی از دی اکسید کربن و همچنین جداسازی دی اکسید کربن از هوا، ابتدا به بررسی ساختار غریبالهای مولکولی زئولیتی و شبه زئولیتی، سپس کاربرد این غریبالهای مولکولی در فرایند جداسازی به وسیله غشاء پرداخته شده است. در این مطالعه به مقایسه غشاءهای زئولیتی و شبه زئولیتی در جداسازی گازهای سبک بر اساس پارامتر فاکتور جداسازی پرداخته می‌شود. نتایج حاصل از این بررسی مبتنی بر مرور مراجع نشان می‌دهد که برای جداسازی مخلوط دی اکسید کربن- نیترژن، غشاءهای زئولیت T و غشاءهای نوع Y، برای جداسازی مخلوط دی اکسید کربن- متان، غشاءهای زئولیت T و SAPO-۳۴ بالاترین فاکتور جداسازی را نشان داده‌اند.

کلمات کلیدی: گاز طبیعی، جداسازی، غشاء، غریبالهای مولکولی، فاکتور جداسازی

### ۱- مقدمه

در مقایسه با فرایندهای تقطیر و استخراج که انرژی زیادی مصرف می‌کنند و نیاز به تجهیزات پیچیده دارند، در صنایع شیمیایی، پالایش و پتروشیمی مورد توجه واقع شده و در سالهای اخیر توسعه یافته است. غشاءهای غیرآلی، بویژه غشاءهای زئولیتی، دارای پتانسیل خوبی در کاهش و حذف این مشکلات می‌باشند. این غشاءها پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارند و میل ترکیبی بین دیواره‌های حفره زئولیت و مولکولهای دی اکسید کربن، نقش مهمی در جداسازی دی اکسید کربن از مخلوطهای گازی بازی می‌کند. بنابراین بیشتر مطالعات

عاری سازی گاز طبیعی از دی اکسید کربن به منظور کاربرد آن در گرمایش و تولید انرژی در صنایع مختلف و نیز حذف آن به عنوان عامل خورنده در موتورهای گاز سوز از اهمیت بالایی برخوردار است. از سوی دیگر، حضور دی اکسید کربن در هوا و ضرورت جداسازی آن از هوا به لحاظ کاهش اثر گازهای گلخانه ای مورد توجه است. جداسازی مبتنی بر فرایند غشایی بعلت اینکه فرایندی ساده و از نظر زیست محیطی بی خطر است و مهمتر از همه، مصرف انرژی اندک این فرایند

اخیر بر روی جداسازی مخلوطهای گازی سبک با استفاده از ژئولیت‌ها متمرکز شده است. هدف از این مقاله بررسی انواع غربالهای مولکولی ژئولیتی و شبه ژئولیتی مورد استفاده در فرایند غشایی جهت خالص‌سازی گاز طبیعی و جریان هوا از دی اکسید کربن است. در این بررسی، مقایسه بین غشاءهای ژئولیتی و شبه ژئولیتی بر مبنای فاکتور جداسازی انجام می‌شود که بمنظور انتخاب بهترین غربال مولکولی برای خالص‌سازی گاز طبیعی از دی اکسید کربن و همچنین جداسازی دی اکسید کربن از جریان هوا به کار می‌رود.

## ۲- طبقه‌بندی غربالهای مولکولی ژئولیتی و شبه ژئولیتی

امروزه بالغ بر ۶۰ گونه ژئولیت طبیعی و بیش از ۱۵۰ نوع ژئولیت مصنوعی وجود دارند [۱-۳] می‌توان این غربالهای مولکولی را به دو گروه غربالهای مولکولی ژئولیتی و غربالهای مولکولی شبه ژئولیتی دسته بندی کرد.

ژئولیت‌ها خانواده بزرگی از کانی‌های آلومینو سیلیکاته را تشکیل می‌دهند که از قرن ۱۸ میلادی برای دانشمندان و معدن شناسان شناخته شده بودند ولی تا حدود ۷۰ سال پیش کار علمی قابل توجهی بر روی آنها انجام نشده بود. اصطلاح ژئولیت به وسیله یک معدن شناس سوئدی در سال ۱۷۵۶ میلادی پیشنهاد شد که در اصل از واژه‌های یونانی "زین" به معنی جوشان و "لیتوس" به معنی سنگ تشکیل شده و برای این دسته از کانی‌ها که در اثر افزایش دما جوشان به نظر رسیده و بخار آب تولید می‌کردند، به کار گرفته شده است. [۴] ژئولیت‌ها، آلومینو سیلیکات‌های هیدراته کریستالی کاتیونهای عناصر گروه I و II اصلی جدول تناوبی می‌باشند. شبکه ژئولیت از نقطه نظر ساختمانی یک چارچوب آلومینو سیلیکاتی است که تشکیل‌دهنده یک شبکه سه بعدی بی پایان از چهاروجهی‌های  $SiO_4$  و  $AlO_4$  می‌باشد که به وسیله اکسیژن‌هایشان به هم متصل شده اند به طوری که هیچ اکسیژن غیر مشترکی بین آنها وجود ندارد. بنابر این ساختار هر ژئولیت از شبکه‌های ساختمانی چهار وجهی،  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ )، تشکیل شده است. یک گروه تتراهدرال  $SiO_4$  به تنهایی بار (-۴) دارد، اما در جامدی با نسبت O/T معادل ۲ (همانگونه که در تمام ساختارهای ژئولیتی دیده می‌شود) این واحد خنثی است، زیرا هر اتم اکسیژن پلی است بین اتمهای T. در مقابل، بار واحدهای  $AlO_4$ ، منفی

یک است، بنابراین شبکه ژئولیت در مجموع، دارای بار منفی است. این بارهای منفی می‌توانند از طریق کاتیون‌های آلی یا معدنی،  $P^{+۴}$  به صورت آلومینوفسفات و یا پروتون جبران شوند. از لحاظ کریستالوگرافی بهترین فرمول ساختمانی برای بیان سلول واحد ژئولیت‌ها عبارت است از:  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$  که در آن، M نشان‌دهنده کاتیون موجود در شبکه با ظرفیت n و w تعداد مولکولهای آب است. مجموع (x+y) نمایانگر تعداد کل چهار وجهی‌های موجود در سلول واحد یک ژئولیت است و جزء موجود در داخل کروشه بیانگر ترکیب ساختاری ژئولیت‌هاست. در مورد ژئولیت‌های کم سیلیس بطور متوسط ۱ تا ۵ و در مورد ژئولیت‌های دارای سیلیس زیاد، بین ۱۰ تا ۱۰۰ است [۵].

در اوایل سال ۱۹۸۰، گونه‌ای از مواد ریز حفره شبیه ژئولیت که دارای ساختمان آلومینو فسفات<sup>۳</sup> بودند، مطرح شد. این مواد دارای ساختار متشکل از اتم‌های چهار وجهی آلومینیم و فسفر می‌باشند که بطور متناوب به هم متصل شده‌اند و پلهایی از اتم‌های اکسیژن نیز بین آنها وجود دارند. برخلاف ژئولیت‌های آلومینو سیلیکات، شبکه‌های شبه ژئولیت آلومینو فسفات دارای بار خنثی هستند و در نتیجه بدلیل عدم وجود یون‌های برون شبکه‌ای، آنها نمی‌توانند بطور ذاتی خواص تبادل یونی یا کاتالیزوری از خود نشان دهند. ورود اتم‌های سیلیسیم در ساختار آنها خاصیت اسید برونشتر را ایجاد می‌کند و به این ترتیب مواد سیلیکو آلومینو فسفات، معروف به SAPO را بوجود می‌آورند. سیلیکو آلومینو فسفات‌ها، غربال‌های مولکولی غیر ژئولیتی هستند که در آنها سیلیس در شبکه آلومینوفسفات جایگزین می‌شود، البته هر دو ساختار خاصیت ریز حفره و کریستالی را دارا می‌باشند. این مواد دارای شبکه کریستالی سه بعدی  $[PO_4]$ ،  $[AlO_4]$  و  $[SiO_4]$  با واحدهای چهاروجهی هستند بطوری که فلزات قلیایی و قلیایی خاکی - نظیر کلسیم - می‌توانند بطور انتخابی و دلخواه در ساختار آنها حضور داشته باشند [۶-۸].

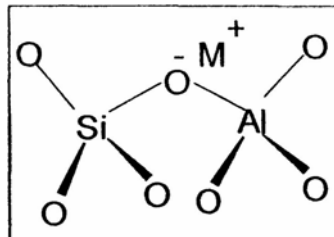
## ۲-۱ ساختار ژئولیت‌ها و شبه ژئولیت‌ها

چهار وجهی‌های  $TO_4$  واحدهای ساختمانی اولیه چارچوب ژئولیت‌ها را شامل می‌شوند که در شکل (۱) نشان داده شده اند. چهاروجهی‌های  $TO_4$  (واحدهای ساختمانی اولیه) حلقه‌هایی با اندازه‌های متنوع ایجاد

1. Zein  
2. Lithos

از این نوع هستند.

۲- با ابعاد غیر یکسان: یعنی یک یا دو کانال با ابعاد مساوی، کانال دیگر با ابعاد کوچکتر را قطع می‌کنند مثل زئولیت‌های ملینیت<sup>۱۱</sup> و آفرتیت<sup>۱۲</sup> [۱۰ و ۹ و ۵].



شکل ۱- نمایش چهار وجهی‌های TO<sub>۴</sub> در ساختار زئولیت [۵]

### ۳- غشاهای زئولیتی و شبه زئولیتی

برای جداسازی مولکولهای سبک، غشاهای متفاوتی بکار گرفته شده‌اند. این غشاهای بدلیل اندازه حفره و کانال مشخصی که دارند فقط بعضی مولکولها را می‌توانند در خود جذب و سپس عبور دهند این خصوصیت باعث می‌شود که به آنها غربال مولکولی گفته شود. زئولیت‌ها بدلیل بار کاتیونها و اکسیژنهای شبکه به شدت قطبی هستند که موجب جذب بهتر مولکولهای با گشتاور دو قطبی و چهار قطبی مانند دی اکسید کربن در مقایسه با مولکولهای غیر قطبی می‌شوند. بطور کلی هر چه نسبت سیلیس به آلومینیم در شبکه کمتر باشد، یا کاتیونها بیشتر باشند، سطح، ناهمگن تر می‌شود و فاکتور جداسازی دی اکسید کربن به واسطه حضور کاتیون‌های بیشتر در ساختار جاذب، بالاتر خواهد رفت.

غشاهای زئولیتی و شبه زئولیتی با روشهای مختلفی سنتز می‌شوند. این روشها برای تهیه لایه فوقانی غشاهای زئولیتی یا شبه زئولیتی با ساختار پیوسته مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱]. در ساخت غشاهای از یک نگهدارنده یا پایه متخلخل برای فراهم کردن استحکام مکانیکی استفاده می‌شود، به همین دلیل فیلم زئولیت یا شبه زئولیت می‌تواند نازکتر باشد و مقاومت کمتری در مقابل انتقال جرم در فرایندهای غشایی داشته باشد. نگهدارنده‌های متخلخلی که عموماً بکار می‌روند،

می‌کنند که جهت تشکیل واحدهای ساختمانی ثانویه<sup>۱</sup> به هم متصل می‌شوند. تاکنون روشهای گوناگونی برای طبقه بندی ساختمانی زئولیت‌ها بر اساس خواص بافت شناسی<sup>۲</sup> ارائه شده است، برک<sup>۳</sup> دسته بندی خود را بر اساس موضع شناسی<sup>۴</sup> چهاروجهی‌های TO<sub>۴</sub> در ساختار زئولیت‌ها انجام داد [۵]. او زئولیت‌ها را در ۷ گروه تقسیم بندی کرد که از ساده ترین زیر واحدهای آن، حلقه‌های تشکیل شده از چهار عدد چهار وجهی (۴ حلقه‌ای) و حلقه‌های تشکیل شده از شش عدد چهار وجهی (۶ حلقه‌ای) را می‌توان نام برد. در ابتدا ۸ ساختار مختلف برای واحدهای ساختمانی ثانویه در نظر گرفته شد، ولی امروزه تعداد این ساختارها به ۱۶ رسیده است که می‌توان در شکل (۲) مشاهده کرد. بدین ترتیب، زئولیت‌ها با توجه به ساختار خود توسط کد مشخصی از سه حرف که توسط انجمن بین المللی زئولیت<sup>۵</sup> به کار می‌رود، طبقه بندی می‌شوند. مثلاً سه حرف MFI بیانگر خانواده ای از زئولیت‌هاست که از واحدهای ساختمانی ثانویه ۵-۱ ساخته شده اند. واحدهای ساختمانی ثانویه متصل به هم، زنجیره ای را ایجاد می‌کنند که از اتصال این زنجیره‌ها ساختار سه بعدی ساخته می‌شود. اندازه حفرات زئولیت می‌تواند کوچک، متوسط، بزرگ و یا بسیار بزرگ باشد. ساختارهایی با حفرات کوچک دارای حلقه‌های شش، هشت و نه عضوی، ساختارهایی با حفرات متوسط دارای حلقه‌های ده عضوی، زئولیت‌هایی با حفرات بزرگ دارای حلقه‌های دوازده عضوی و یا حفرات بسیار بزرگ دارای حلقه‌های چهارده، هجده و بیست عضوی هستند.

دسته بندی دیگری بر اساس نوع کانال‌های موجود در شبکه زئولیت انجام می‌شود [۵]:

- الف- حضور کانال‌های یک بعدی بدون برخورد با سایر کانال‌ها، مانند کانال‌های موجود در ساختار زئولیت آنالسیم<sup>۶</sup>.
- ب- حضور کانال‌های دو بعدی مثل زئولیت موردنیت<sup>۷</sup>.
- ج- حضور کانال‌های سه بعدی که خود به دو نوع تقسیم می‌شوند:

۱- با ابعاد یکسان: یعنی قطر آزاد همه کانال‌ها با هم برابر است، زئولیت‌هایی نظیر شابازیت<sup>۸</sup>، فوجاسیت<sup>۹</sup>، اریونیت<sup>۱۰</sup> و زئولیت A

1. Secondary building unit
2. Morphology
3. Breck
4. Topology
5. IZA
6. Analcime
7. Mordenite
8. Chabazite

9. Faujasite  
10. Erionite  
11. Melinite  
12. Offretite

زئولیت پوشیده می‌شود و سپس به کمک روش هیدروترومال، لایه دانه نشانی شده، رشد داده می‌شود تا لایه پیوسته ای از زئولیت بر روی پایه تشکیل گردد. در مقایسه با روش مستقیم، روش رشد ثانویه به محلولهای سنتز رقیق‌تر، دمای سنتز پایین‌تر و مدت سنتز کوتاهتری نیاز دارد. با حضور دانه بر روی پایه، لایه پیوسته زئولیت آسانتر می‌تواند رشد کند و سطح پایه را بپوشاند. روشهای مختلفی برای پوشش‌دهی ذرات روی سطح پایه وجود دارد از قبیل:

- پوشش‌دهی پاششی<sup>۵</sup>

- پوشش‌دهی به روش غوطه‌ور سازی<sup>۶</sup> [۱۶-۱۸]

- پوشش‌دهی مالشی<sup>۷</sup> [۲۰ و ۱۹ و ۱۷]

- پوشش‌دهی چرخشی<sup>۸</sup>

- پوشش به وسیله لیزر ضربه ای<sup>۹</sup>

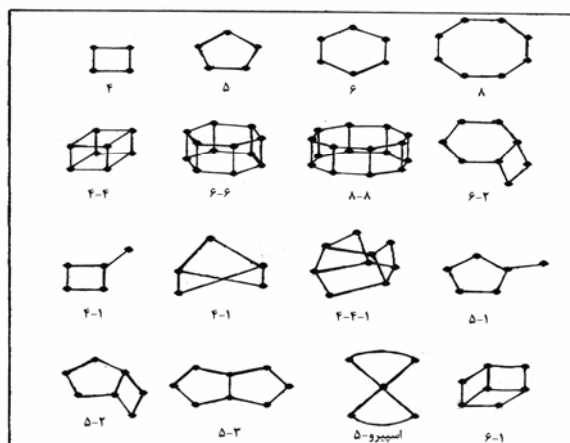
- دانه نشانی با استفاده از خلاء<sup>۱۰</sup> [۲۱]

هر کدام از این روشها معایب و مزایای خود را دارند. مالش سطح پایه آسان ترین روش دانه نشانی است، در مرحله پوشش، پودر زئولیت مستقیماً بر روی سطح مالش داده می‌شود. اما این دانه‌ها وقتی محلول سنتز به داخل اتوکلاو ریخته می‌شود به راحتی از سطح پایه جدا می‌شوند. در پوشش غوطه‌ور سازی، دوغابی از ذرات زئولیت تهیه می‌شود و پایه به مدت چند دقیقه داخل آن قرار می‌گیرد. برای پوشش بهتر پایه لازم است این کار چندین بار تکرار شود. پوشش با اسپری کردن و پوشش چرخان برای پوشش پایه‌های مسطح، مناسباند و برای پایه‌های لوله ای بکار نمی‌روند. روش لیزر ضربه ای، لایه‌هایی جهت دار با چسبندگی بالا ایجاد می‌کند اما این روش نیاز به تجهیزات پیچیده ای دارد. دانه نشانی به کمک خلاء کیفیت مطلوبی ندارد، زیرا ذرات به داخل پایه نفوذ کرده و غشاء ناپیوسته ای ایجاد می‌کنند [۲۱]. پوشش دهی به روش غوطه‌ور سازی پرکاربردترین روش‌ها است [۲۲].

#### ۴- بررسی خاصیت غربالی زئولیت‌ها و شبه زئولیت‌ها

در بررسی غربالهای مولکولی در فرایند غشایی، پارامتری بنام فاکتور جداسازی برای غشاءها تعریف می‌شود که بواسطه آن، عملکرد غشاءها

سرامیکی از جنس آلفا-آلومین، گاما-آلومین و یا فلزی مشبک از جنس فولاد باشد و لایه فوقانی غشاءها از جنس زئولیت یا شبه زئولیت است. روشهای مختلفی برای سنتز غشاء زئولیتی مورد استفاده قرار می‌گیرد از جمله روشهای مورد استفاده: میکروگراویتی، میکرومولسیون، استفاده از محیط فلورایدی و روش سل-ژل<sup>۱</sup> است.



شکل ۲- واحدهای ثانویه در ساختار زئولیت [۱۵]

در سنتز غشاءها و زئولیت‌ها عملیات حرارتی به دو روش هیدروترومال یا مایکروویو (ریز موج) انجام می‌شود. برای رشد زئولیت یا کریستالیزاسیون روی پایه عموماً دو روش مطرح می‌شود:

- روش سنتز فاز مایع که در این روش، پایه در محلول از پیش آماده شده در دمای ۳۷۳ تا ۴۷۳K تیمار می‌شود.

- روش انتقال فاز بخار (تبدیل ژل خشک)<sup>۲</sup>، که ژل از پیش آماده شده خشک را که روی پایه رسوب کرده در بخار اشباع و محدوده دمای مذکور تیمار می‌کنند [۱۳ و ۱۲].

روش اول خود به دو حالت تقسیم می‌شود:

- کریستالیزاسیون به روش مستقیم<sup>۳</sup> [۱۴ و ۱۵]

- کریستالیزاسیون به روش رشد ثانویه<sup>۴</sup> [۱۶ و ۱۷]

در کریستالیزاسیون به صورت مستقیم، هسته زایی و رشد زئولیت بر روی پایه در یک مرحله انجام می‌شود در حالیکه روش رشد ثانویه شامل دو مرحله است: ابتدا سطح پایه توسط دانه‌های کریستالی

5. Spray coating
6. Dip-coating
7. Rub coating
8. Spinning coating
9. Pulsed laser deposition
10. Vacuum seeding

1. Sol-Gel
2. Vapor phase transport (Dry gel conversion)
3. In-situ crystallization
4. Secondary Growth crystallization

در یک فشار یکسان قرار دارند و برای عبور جریان از یک گاز حامل استفاده می‌شود [۲۳]. با توجه به تعریف فاکتور جداسازی، در ادامه، بر اساس تحقیقات انجام شده، انواع زئولیت‌ها و شبه زئولیت‌ها در جداسازی گازهای سبک، مورد مقایسه قرار می‌گیرند. مهمترین و اساسی ترین ویژگی غربال مولکولی مناسب، داشتن فاکتور جداسازی بالا برای جزء مورد نظر است. برای انتخاب غربال مولکولی مناسب جهت جداسازی گازها، باید به ساختار و اندازه ابعاد و تفاوت خواص آن گازها (قطبی و غیر قطبی) توجه داشت. در این تحقیق، برای جداسازی مولکولهای دی اکسید کربن (۰/۳۳ نانومتر)، متان (۰/۳۸ نانومتر) و نیتروژن (۰/۳۶ نانومتر) که اولی چهار قطبی و بقیه غیرقطبی می‌باشند باید یک غربال مولکولی انتخاب شود که اولاً دارای سطوح ناهمگن باشد ثانیاً اندازه حفره‌های غربال مولکولی باید بگونه ای باشد که قابلیت غربالگری مولکول دی اکسید کربن از مولکولهای متان و نیتروژن را به واسطه اختلاف در اندازه قطر سینتیکی مولکولها دارا باشد. در جدول (۱)، اندازه حفره زئولیت‌های متفاوت با هم مقایسه شده‌اند. در این جدول، ملاحظه می‌شود که زئولیت‌های ۳۴- SAPO، T و DD۳R مناسبترین اندازه دهانه حفره برای جداسازی مولکول دی اکسید کربن را دارا می‌باشند. در ادامه، بررسی هریک از زئولیت‌های مؤثر در این جهت انجام می‌شود.

جدول ۱- اندازه حفره برخی از زئولیت‌ها [۱۰]

اندازه حفره (نانومتر)	زئولیت
۰/۳۸×۰/۳۸	SAPO-۳۴
۰/۳۶×۰/۵۱	T
۰/۳۶×۰/۴۴	DD۳R
۰/۵۱×۰/۵۵	ZSM-۵
۰/۵۱×۰/۵۵	Silicalite
۰/۴۱×۰/۴۱	A
۰/۷۴×۰/۷۴	X, Y

#### ۴-۱ بررسی زئولیت (سیلیکالیت-۱)

در تحقیقی که توسط بروکی<sup>۱</sup> در سال ۱۹۹۹ انجام شده است، فاکتورهای جداسازی مخلوطهای دو جزئی از میان غشاء

1. Broeke

ارزیابی می‌گردد در ادامه، ابتدا این پارامتر تعریف می‌شود و سپس غربالهای مولکولی از نظر فاکتورهای جداسازی (گازهای متان/ دی اکسید کربن) و (نیتروژن/ دی اکسید کربن) ارزیابی می‌شوند.

#### فاکتور جداسازی (α)

در یک فرایند غشایی عموماً دو فاز وجود دارد (فاز خوراک و فاز خروجی) که بوسیله غشاء به طور فیزیکی از یکدیگر جدا شده اند. شار عبوری از غشاء توسط کمیتی به نام ضریب تراوش معرفی می‌شود. فاکتور جداسازی برای غشاء از نسبت ضرایب تراوش محاسبه می‌شود. فاکتور جداسازی را در دو حالت تعیین می‌کنند: حالت ایده آل و حالت مخلوط، در حالت ایده آل، فاکتور جداسازی از نسبت ضرایب تراوش با گاز تک جزئی به دست می‌آید، با فرض اینکه هر دو ضریب برای شرایط یکسان آزمایشگاهی باشند. در حالی که فاکتور جداسازی در حالت مخلوط در شرایط مخلوط گازها به دست می‌آید. ضریب تراوش به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Pi_i = J_i / \Delta p_i$$

$J_i$ : شار مولی با واحد  $[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$  و  $\Delta p_i$ : اختلاف فشار جزئی در عرض غشاء با واحد [Pa]. فاکتور جداسازی ایده آل به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\alpha_{id} = \Pi_1^{id} / \Pi_2^{id}$$

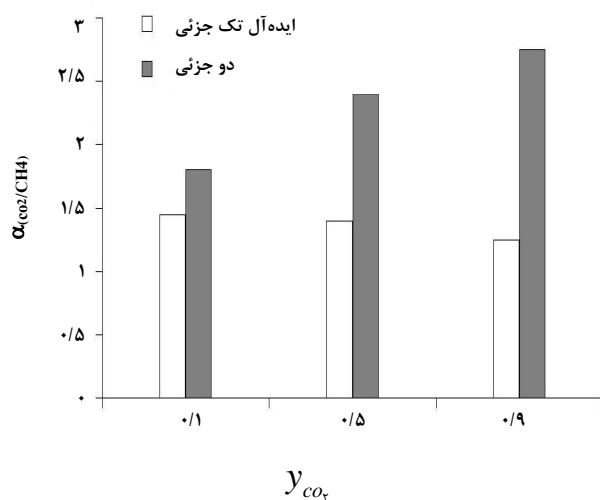
در این رابطه ضرایب تراوش ۱ و ۲ در شرایط تک جزئی و در دما و فشار یکسان تعیین شده‌اند. فاکتور جداسازی برای مخلوط دو جزئی به صورت زیر مشخص می‌شود [۲۳]:

$$\alpha_{i,j} = \Pi_i / \Pi_j$$

$$\alpha_{i,j} = [J_i / J_j] / [\Delta p_j / \Delta p_i]$$

$J_1, J_2$ : شارهای عبوری اجزاء ۱ از میان غشاء برای مخلوط دو جزئی و  $\Delta p_1, \Delta p_2$ : اختلاف فشارهای جزئی اجزاء در دو طرف غشاء می‌باشند. از دو روش برای محاسبه ضرایب تراوش استفاده می‌شود: روش افت فشار و روش گاز حامل، در روش اول، افت فشار، نیروی محرکه لازم در عرض غشاء را بوجود می‌آورد در حالیکه در روش دوم دو طرف غشاء

پوشوستا<sup>۱</sup> و همکارانش بر روی این زئولیت کار کردند. غشاء (سیلیکالیت-۱) توسط سنتز هیدروترمال مستقیم روی پایه لوله ای آلومین متخلخل تهیه شد و اندازه‌گیری‌های ضرایب تراوش به روش افت فشار انجام گردید که نتایج حاصل، مشابه نتایج مذکور به دست آمد [۱۴]. لووالو<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۸ بر روی غشاءهای (سیلیکالیت-۱) کار کردند، این غشاءها بر روی پایه‌های متخلخل آلومین به صورت هیدروترمال با رشد ثانویه سنتز شده‌اند. آزمایش‌های تراوش بر مبنای روش گاز حامل برای مخلوط دوجزئی (متان‌دی‌اکسید کربن) در دمای ۳۹۳K و فشار ۱۰۱kPa انجام گردید و نتایج مشابه نتایج مذکور به دست آمد [۱۶]. تحقیق دیگری در سال ۲۰۰۳ بر روی غشاء زئولیتی (سیلیکالیت-۱) انجام شده است. این غشاء از طریق کریستالیزاسیون مستقیم و رشد ثانویه بر روی یک پایه لوله ای (آلفا-آلومین) متخلخل سنتز شده است و ضرایب تراوش گازهای خالص دی‌اکسید کربن، نیتروژن، متان از میان غشاء به روش افت فشار، در دمای ۲۵°C و افت فشار ۴۰kPa اندازه‌گیری شده‌اند که فاکتورهای جداسازی ایده آل (نیتروژن‌دی‌اکسید کربن) و (متان‌دی‌اکسید کربن)، به ترتیب، ۰/۹۳ و ۰/۶۷ بوده‌اند [۲۴].



شکل ۳- اثر ترکیب درصد خوراک بر فاکتورهای جداسازی، دما ۳۰۳ K، فشار ۱۰۱ kPa [۲۳]

(سیلیکالیت-۱) مطالعه شده و نتایج برای مخلوطهای دوجزئی (متان‌دی‌اکسید کربن) و (نیتروژن‌دی‌اکسید کربن) به صورت توابعی از ترکیب در صد خوراک و فشار خوراک گزارش شده است. این زئولیت از نوع MFI با اندازه حفره ۰/۵۵ نانومتر در ۰/۵۱ نانومتر است. این زئولیت، نسبت سیلیس به آلومینیم بالایی دارد بنابراین برای جداسازی مولکولهای قطبی مناسب نیست. هر چه نسبت سیلیس به آلومینیم کمتر باشد بار مثبت بیشتری در ساختار جاذب حضور خواهد داشت و سطح را برای جذب بیشتر کربن دی‌اکسید، ناهمگن‌تر خواهد کرد که موجب افزایش فاکتور جداسازی می‌شود اما کاهش این نسبت، دارای یک مقدار بهینه است. روش‌های اندازه‌گیری ضرایب تراوش به روش استفاده از گاز حامل وابسته‌اند. برای دو مخلوط دوجزئی بالا، اثر ترکیب درصد خوراک بر فاکتور جداسازی برای دمای ۳۰۳K و فشار کل ۱۰۱kPa بررسی شده است. نتایج برای مخلوطهای (متان‌دی‌اکسید کربن) و (نیتروژن‌دی‌اکسید کربن)، به ترتیب، در شکل‌های (۳) و (۴) ارائه شده‌اند. اولاً از این دو شکل مشخص می‌شود که فاکتور جداسازی دی‌اکسید کربن در مخلوط دوجزئی از فاکتور جداسازی ایده آل بالاتر است، به این دلیل که در محاسبه فاکتور جداسازی ایده آل، گازها به صورت جداگانه تزریق می‌شوند در حالیکه برای محاسبه فاکتور جداسازی مخلوط، گازها به صورت دوجزئی تزریق می‌شوند و در رقابت این مولکولها، دی‌اکسید کربن، بعلاقی قطبی بودن، بیشتر جذب می‌شود و مانع جذب متان و نیتروژن می‌گردد. این روند در مورد بقیه زئولیت‌ها نیز صادق است. در مرحله دوم ملاحظه می‌شود که با افزایش نسبت دی‌اکسید کربن در خوراک، فاکتور جداسازی نیز افزایش می‌یابد. برای مخلوط (متان‌دی‌اکسید کربن)، فاکتورهای جداسازی به صورت توابعی از فشار خوراک برای پنج دمای مختلف در شکل (۵) ارائه شده است. در این شکل، مشخص است که فاکتورهای جداسازی در دماهای پایین (۲۲۵K، ۲۵۵K، ۳۰۳K) با افزایش فشار خوراک، به طرز قابل توجهی کاهش می‌یابد در حالیکه در دماهای بالا (۴۲۳K، ۵۴۳K) فاکتورهای جداسازی ثابت می‌مانند. از سوی دیگر، فاکتور جداسازی در فشار ثابت، با افزایش دما کاهش می‌یابد. این نتایج برای مخلوط (نیتروژن‌دی‌اکسید کربن) در دمای ۳۰۳K در شکل (۶) ارائه شده است. در این شکل نیز با توجه به دمای عملیات، تغییر فشار، اثر محسوسی بر فاکتور جداسازی ندارد [۲۳]. در سال ۱۹۹۹،

1. J. C. Poshusta  
2. Lovallo

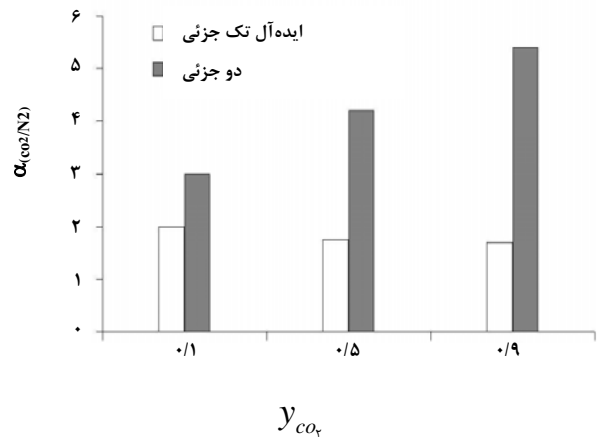
#### ۲-۴ بررسی زئولیت A

در سال ۱۹۹۸ زئولیت نوع ۴A برای جداسازی، مورد مطالعه قرار گرفت. زئولیت‌های A از نوع LTA<sup>۱</sup>، با اندازه حفره ۰/۴۱ نانومتر در ۰/۴۱ نانومتر می‌باشند. این زئولیت‌ها بدلیل نسبت بالای سیلیس به آلومینیم، قطبی نیستند. آنها دو غشاء تهیه کردند، اولی سه ساعت سنتز هیدروترمال مستقیم بر روی پایه لوله ای آلفا-آلومین متخلخل و دومی چهار ساعت سنتز هیدروترمال با رشد ثانویه که برای دانه نشانی<sup>۲</sup> از ذرات زئولیت NaA به روش مالشی بر روی همان پایه، استفاده شده است. روشهای اندازه‌گیری‌های ضرایب تراوش طبق روش گاز حامل است. برای غشاء اولی، فاکتورهای جداسازی ایده‌آل در فشار اتمسفری و دمای ۳۵°C در مورد مخلوطهای (متان‌دی اکسید کربن) و (نیترژن‌دی اکسید کربن) به ترتیب ۰/۵ و ۱ و برای غشاء دومی در همان شرایط عملیاتی، به ترتیب، اعداد ۰/۷ و ۱/۱ به دست آمد [۲۵]. در سال ۲۰۰۷، سن<sup>۳</sup> و همکارانش در زمینه غشاءهای ترکیبی، بمنظور اصلاح غشاءهای پلیمری کار کردند. آنها غشاءهایی با ترکیبات پلی کربنات<sup>۴</sup>، زئولیت ۴A، پلی نیترو آنیلین<sup>۵</sup> بعنوان ماده افزودنی و دی کلرو متان<sup>۶</sup> بعنوان حلال تهیه کردند. روش تهیه غشاء، روش انتقال فاز بخار با تبخیر حلال بوده است. اندازه گیری‌های ضرایب تراوش، در دمای ۲۵°C و فشارخوارک ثابت ۳/۷bar، به روش افت فشار انجام شده است. در جدول (۲) فاکتورهای جداسازی برای غشاء ترکیبی (پلی کربنات/پلی نیترو آنیلین/۴A) (دمای ۲۵°C و فشار ۳/۷bar) برای مخلوط متان‌دی اکسید کربن ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود ترتیب بزرگی فاکتورهای جداسازی برای غشاءها به صورت زیر به دست آمده است:

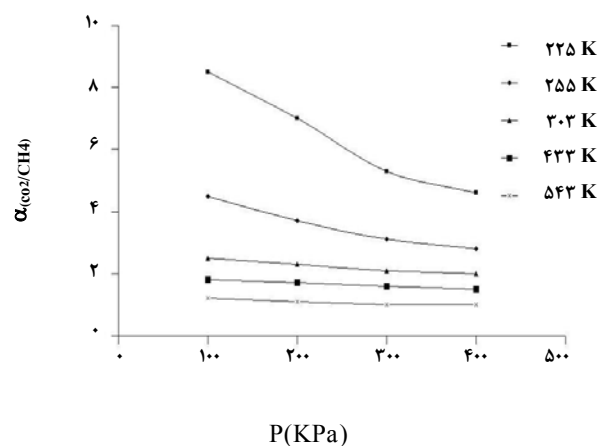
$$(پلی کربنات/پلی نیترو آنیلین/۴) > (پلی کربنات/۴) > (پلی کربنات)$$

و بیشترین فاکتور جداسازی برای غشاء (پلی کربنات/پلی نیترو آنیلین/۴A) با یک درصد وزنی از پلی نیترو آنیلین و ۲۰ درصد وزنی از ۴A مشاهده شده است که مساوی ۵۱/۸ است [۲۶]. ژو<sup>۷</sup> و

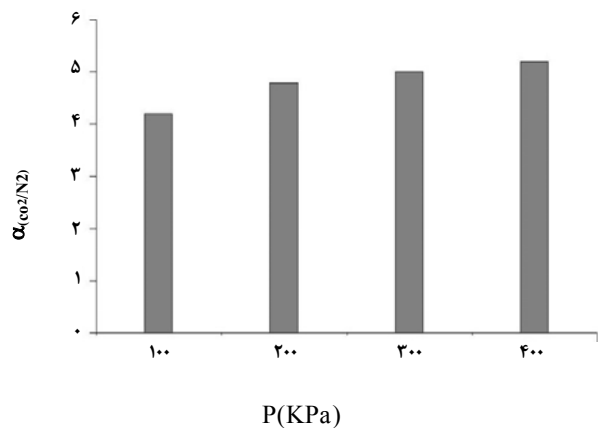
1. Linde type A
2. Seeding
3. D. Sen
4. PC
5. PNA
6. DCM
7. Z. H. Zhou



شکل ۴- اثر ترکیب درصد خوراک بر فاکتورهای جداسازی، دما ۳۰۳ K، فشار ۱۰۱ kPa [۲۳]



شکل ۵- اثر فشار خوراک بر فاکتورهای جداسازی مخلوط (۵۰/۵۰) (متان‌دی اکسید کربن) در پنج دمای متفاوت [۲۳]



شکل ۶- اثر فشار خوراک بر فاکتورهای جداسازی مخلوط (۵۰/۵۰) (نیترژن‌دی اکسید کربن) در دمای ۳۰۳ K [۲۳]

همکارانش در سال ۲۰۰۷ روی غشاهای ترکیبی (کربن/NaA) برای جداسازی مخلوطهای (متان/دی اکسید کربن) مطالعه کردند، بطوری که فیلم (کربن/NaA) روی پایه (آلفا-آلومین) متخلخل تهیه شد. این غشاء، فاکتور جداسازی ایده آل ۲۸/۴ را برای مخلوط (متان/دی اکسید کربن) در دمای اتاق و فشار ۱۰۰ kPa نشان داده است. در این مطالعه مشخص شد که با افزایش درصد وزنی زئولیت NaA، فاکتور جداسازی ایده آل کاهش یافته است [۲۷]. در تحقیق دیگری همین افراد در مورد جداسازی مخلوط (نیتروژن/دی اکسید کربن) برای همین غشاء مطالعه کردند و بالاترین فاکتور جداسازی ایده آل، ۶/۰۴ را در دمای اتاق و فشار ۱۰۰ kPa به دست آوردند [۲۸].

**جدول ۲- فاکتورهای جداسازی مخلوط (۵۰/۵۰) (متان/دی اکسید کربن) برای غشاهای ترکیبی (پلی کربنات/پلی نیترو آنیلین/۴A) در دمای ۲۵°C و فشار ۳/۷bar [۲۶]**

(PC / (x%) PNA / (y%) 4A)		
%X	%Y	$\alpha_{(CO_2/CH_4)}$
۰	۰	۲۳/۶
	۵	۳۱/۶
	۱۰	۳۲/۸
	۲۰	۳۲/۵
	۳۰	۳۷/۶
۱	۵	۴۱/۹
	۱۰	۴۴/۱
	۲۰	۵۱/۸
	۳۰	۴۴/۹
۲	۵	۴۰/۱
	۱۰	۳۴/۲
	۲۰	۵۱/۳
	۳۰	۴۲/۲

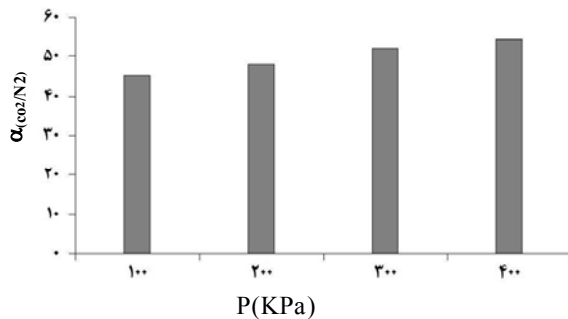
#### ۳-۴ بررسی زئولیت ZSM-۵

پوشوستا و همکارانش در سال ۱۹۹۹، فاکتورهای جداسازی مخلوطهای دوجزئی و فاکتور جداسازی ایده آل گازهای دی اکسید کربن و متان را از میان غشاهای H-ZSM-۵ به صورت توابعی از دما و

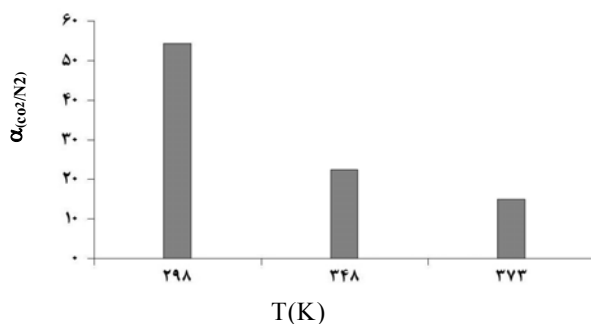
فشار خوراک بررسی کردند. زئولیت ZSM-۵ از نوع MFI با اندازه حفره ۰/۵۵ نانومتر در ۰/۵۱ نانومتر می باشد. این زئولیت نسبت سیلیس به آلومینیم بالایی دارد بنابراین برای جداسازی مولکولهای قطبی مناسب نیست. غشاء H-ZSM-۵ با روش سنتز هیدروترمال مستقیم بر روی پایه لوله ای آلفا-آلومین متخلخل تهیه شده است. روش اندازه گیری ضریب تراوش به روش افت فشار انجام شده است. در شکل (۷) فاکتور جداسازی به صورت تابعی از دما در فشار خوراک ۲۷۰ kPa، همراه افت فشار ۱۳۸ kPa ارائه شده است، همانطور که از شکل مشخص است فاکتور جداسازی ایده آل (متان/دی اکسید کربن) کمتر از یک و تقریباً ثابت است در حالیکه فاکتور جداسازی مخلوط دوجزئی با کاهش دما افزایش یافته است. وقتی دما کاهش داده می شود جذب دی اکسید کربن افزایش می یابد و جذب بیشتر دی اکسید کربن مانع از جذب متان می شود و فاکتور جداسازی افزایش می یابد. شکل (۸) تغییرات فاکتور جداسازی مخلوط دوجزئی (متان/دی اکسید کربن) را در دمای ۳۰۰ K به صورت تابعی از فشار خوراک نشان می دهد که با افزایش فشار، فاکتور جداسازی به همان دلیل مذکور افزایش یافته است. در این تحقیق، بالاترین فاکتور جداسازی برای مخلوط دوجزئی (۵۰/۵۰) (متان/دی اکسید کربن) در دمای ۳۰۰ K و فشار خوراک ۲۷۰ kPa مساوی ۵/۵ به دست آمده است [۱۴]. بونهم<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۳ مطالعات خود را بر روی غشاهای زئولیتی ZSM-۵ انجام دادند. در این تحقیق پنج غشاء ZSM-۵ با درصد سیلیس بالا روی پایه های لوله ای آلفا-آلومین متخلخل با روش هیدروترمال رشد ثانویه سنتز شد. قبل از سنتز هیدروترمال، پایه ها با ذرات سیلیکالیت به روش مالشی پوشش داده می شوند. آنها مطالعات خود را بر اساس پارامترهای سنتز از قبیل دما، زمان و ترکیب ژل و مراحل متفاوت تکلیس از جمله دما و زمان انجام دادند. آزمایشهای تراوش گازهای تک جزئی دی اکسید کربن، نیتروژن و متان بر روی پنج غشاء در فشار ۱۰۹ kPa و دمای اتاق به روش افت فشار انجام شد و بالاترین فاکتور جداسازی ایده آل برای (نیتروژن/دی اکسید کربن) و (متان/دی اکسید کربن) مربوط به یک غشاء، به ترتیب، ۴/۲ و ۱/۸۴ به دست آمد [۱۷]. شین<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۵، فاکتورهای جداسازی مخلوط (نیتروژن/دی اکسید کربن) را از میان غشاهای ZSM-۵ مورد بررسی قرار دادند. آنها غشاهای ZSM-۵ را بر روی پایه لوله ای

1. F. Bonhomme  
2. D. W. Shin





شکل ۹- اثر فشار خوراک بر فاکتور جداسازی مخلوط (۵۰/۵۰) (نیترژن/دی اکسید کربن) در دمای ۲۵°C [۱۸]

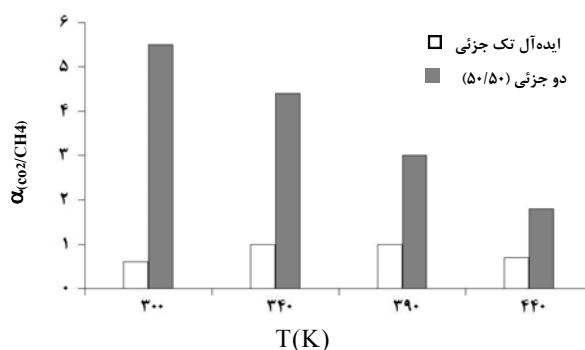


شکل ۱۰- اثر دما بر فاکتور جداسازی مخلوط (۵۰/۵۰) (نیترژن/دی اکسید کربن) در فشار ورودی ۴۰۰ kPa [۱۸]

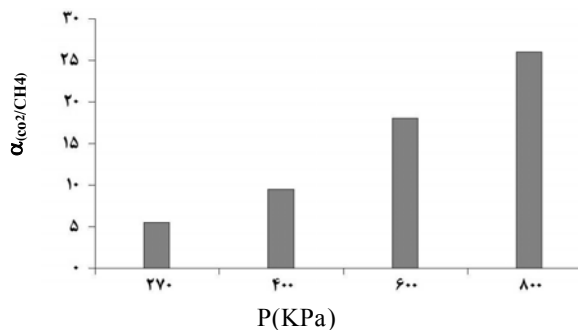
#### ۴-۴ بررسی زئولیت‌های X و Y

زئولیت‌های X و Y از نوع فوجاسیت با اندازه حفره ۰/۷۴ نانومتر در ۰/۷۴ نانومتر می‌باشند [۱۰]. این زئولیت، به علت نسبت پایین سیلیس به آلومینیم، مولکولهای قطبی را خوب جذب می‌کند در نتیجه برای جداسازی مولکول دی اکسید کربن مناسب است. هر چه نسبت سیلیس به آلومینیم کمتر باشد کاتیونهای بیشتری در ساختار جاذب حضور خواهند داشت و سطح را برای جذب بیشتر کربن دی اکسید ناهمگن تر خواهد کرد که موجب افزایش فاکتور جداسازی می‌شود اما این کاهش، یک مقدار بهینه دارد. کوساکاب<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۷ بر روی غشاء زئولیتی نوع (Y-Na) کار کردند. آنها این غشاء را بر روی پایه لوله ای (آلفا-آلومین) متخلخل به صورت رشد ثانویه سنتز کردند. برای پوشش اولیه پایه از پودرهای زئولیت نوع X استفاده کردند. آزمایش‌های تراوش بر مبنای روش گاز حامل در فشار

آلفا- آلومین متخلخل به صورت هیدروترمال سنتز کردند. سپس برای اصلاح سطح غشاء، از روش غوطه وری با محلول سیلیس پلیمری استفاده کردند. آزمایشات تراوش را به روش گاز حامل در فشار خوراک ۴۰۰ kPa و دمای ۲۵°C انجام دادند. در شکل (۹) فاکتورهای جداسازی مخلوط (نیترژن/دی اکسید کربن) بر حسب فشار خوراک در دمای ۲۵°C ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود با افزایش فشار خوراک، جذب دی اکسید کربن افزایش می‌یابد و مانع جذب نیترژن می‌شود بنابر این فاکتور جداسازی مخلوط دوجزئی افزایش می‌یابد. در شکل (۱۰) فاکتورهای جداسازی مخلوط (نیترژن/دی اکسید کربن) بر حسب دما در فشار خوراک ۴۰۰ kPa ارائه شده است، ملاحظه می‌شود که با کاهش دما به دلیل مذکور فاکتور جداسازی افزایش می‌یابد. بالاترین مقدار فاکتور جداسازی مخلوط (نیترژن/دی اکسید کربن) در این تحقیق در دمای ۲۵°C و فشار خوراک ۴۰۰ kPa مساوی ۵۴/۳ به دست آمد [۱۸].



شکل ۷- اثر دما بر فاکتور جداسازی در فشار ۲۷۰ kPa و افت فشار ۱۳۸ kPa [۱۴]



شکل ۸- اثر فشار خوراک بر فاکتور جداسازی مخلوط (۵۰/۵۰) (نیترژن/دی اکسید کربن) در دمای ۳۰۰ K [۱۴]

1. K. Kusakabe

برای پوشش اولیه پایه استفاده کردند و در دمای  $300^{\circ}\text{C}$ ، فاکتورهای جداسازی مخلوط (نیتروژن/دی اکسید کربن) بین 20 تا 100 به دست آمد [31]. هاسیگاوا<sup>3</sup> و همکارانش در سال 2001 غشاهای زئولیتی (NaY) را بر روی پایه لوله ای آلفا-آلومین متخلخل با فرایند هیدروترمال رشد ثانویه سنتز کردند. برای پوشش اولیه از همین زئولیت‌های NaY بروش مالشی استفاده کردند. آنها مطالعات خود را بر روی تبادل کاتیون این غشاهای یونهای  $\text{K}^+$ ،  $\text{Rb}^+$  و  $\text{Cs}^+$  متمرکز کردند. آزمایش‌های تراوش در این تحقیق بر اساس روش گاز حامل در فشار  $101/3\text{kPa}$  انجام شد. در شکل (12) فاکتورهای جداسازی ایده آل و مخلوط (نیتروژن/دی اکسید کربن) در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  و فشار  $101/3\text{kPa}$  برای این غشاهای ارائه شده است. فاکتورهای جداسازی مخلوط (50/50) نیتروژن/دی اکسید کربن بر طبق رویه زیر بوده است [20].

سدیم > سربیم > پتاسیم = روبیدیم

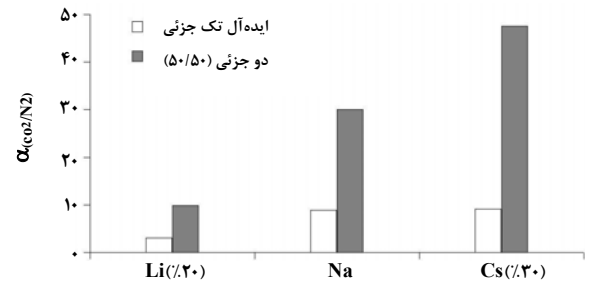
این محققین در سال 2002 بر روی غشاهای زئولیتی NaY برای جداسازی مخلوط (نیتروژن/دی اکسید کربن) کار کردند و مطالعات خود را بر روی تبادل کاتیون این غشاهای متمرکز نموده و نتیجه گرفتند که با افزایش درجه تبادل کاتیون این غشاهای فاکتورهای جداسازی مخلوط (نیتروژن/دی اکسید کربن) افزایش یافته، درحالی که ضرایب تراوش هر یک کاهش یافته است. فاکتورهای جداسازی این غشاهای در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  و فشار  $101/3\text{kPa}$  در شکل (13) ارائه شده است. در غشاهای روبیدیم، با سستن غشاهای درجه تبادل کاتیون پایین می‌آید و در نتیجه فاکتور جداسازی کاهش می‌یابد اما در غشاهای سربیم، که سستن، تأثیری بر درجه تبادل کاتیون ندارد و فاکتور جداسازی ثابت می‌ماند، بالاترین فاکتور جداسازی 149 به دست آمده است. آزمایش‌های تراوش بر اساس روش گاز حامل انجام شد [32]. این افراد در سال 2002 در تحقیق دیگری، تأثیر نسبت‌های سیلیس به آلومینیم و رفتار تبادل کاتیون را روی خواص جداسازی این غشاهای بررسی و ملاحظه کردند که دو پارامتر مذکور بر خواص جداسازی اثر می‌گذارند. بالاترین فاکتورهای جداسازی برای غشاهای زئولیتی NaX در دمای  $308\text{K}$  و فشار  $101/3\text{kPa}$ ، برای مخلوط (متان/دی اکسید کربن)، 28 و برای مخلوط (نیتروژن/دی اکسید کربن)، 78 به دست آمده است. در این تحقیق عملکرد کاتیون  $\text{K}^+$  از بقیه کاتیون‌ها بهتر بوده است [33].

101kPa انجام شد. بالاترین فاکتورهای جداسازی در دمای  $300\text{K}$  و فشار  $101\text{kPa}$  برای مخلوط‌های (متان/دی اکسید کربن) و (نیتروژن/دی اکسید کربن) به ترتیب 20 و 100 به دست آمد [29]. وی<sup>1</sup> و همکارانش در سال 2002 بر روی غشاهای زئولیتی (Na-X) کار کردند. آنها این غشاهای پایه صفحه ای (آلفا-آلومین) متخلخل با روش رشد ثانویه به صورت هیدروترمال سنتز کردند. در پوشش اولیه پایه از زئولیت (Na-Y) استفاده کردند. آزمایش‌های تراوش بر طبق روش گاز حامل در فشار یک بار انجام شده است [30]. کوساکاب و همکارانش در سال 1999 تأثیر تبادل کاتیون غشاهای (Na-Y) را با یونهای  $\text{K}^+$  و  $\text{Li}^+$  مورد بررسی قرار دادند. غشاهای زئولیتی (Na-Y) با رشد ثانویه بر روی پایه لوله ای (آلفا-آلومین) به صورت هیدروترمال سنتز شده است. برای پوشش اولیه پایه از دو نوع ذره (Na-X) و (Na-Y) استفاده شده است هنگامی که از (Na-Y) برای پوشش اولیه استفاده شد، فاکتورهای جداسازی بالاتری به دست آمد. زئولیت‌های X حاوی مقدار بیشتری آلومینیم در مقایسه با زئولیت Y در شبکه هستند. از این رو، زئولیت‌های X دارای کاتیونهای بیشتری در مقایسه با زئولیت Y خواهند بود که باعث ریزتر شدن زئولیت Y می‌شود. بنابراین این حفرات درشت پایه با ذرات ریزتر NaY پر می‌شود و غشاهای با نقص کمتری به دست می‌آید. آزمایش‌های تراوش بر طبق روش گاز حامل در فشار  $101/3\text{kPa}$  انجام شد. شکل (11) فاکتورهای جداسازی غشاهای زئولیتی (Na-Y) را که با یونهای  $\text{K}^+$  و  $\text{Li}^+$  تبادل کاتیون داشته‌اند نشان می‌دهد. از شکل ملاحظه می‌شود که فاکتور جداسازی (نیتروژن/دی اکسید کربن) برای سیستم‌های مخلوط و خالص مطابق ترتیب  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$  است [19]. بزرگی شعاع بونی فلزات قلیایی به ترتیب زیر است:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ ؛ با افزایش اندازه کاتیون، خاصیت بازی کاتیون‌ها افزایش می‌یابد زیرا الکترون‌گاتیوبته کاتیون‌ها بر روی مقدار بار منفی اتم‌های اکسیژن شبکه اثر خواهد گذاشت بنابراین باید انتظار داشت زئولیت‌هایی که کاتیون‌های بزرگتر دارند، از ظرفیتهای جذب بالاتری برای جذب شونده‌های اسیدی برخوردار باشند. موروکا<sup>2</sup> و همکارانش نیز روی غشاهای زئولیتی Y کار کردند. آنها این غشاهای پایه لوله ای (آلفا-آلومین) از طریق رشد ثانویه به صورت هیدروترمال سنتز کردند و از ذرات زئولیت X

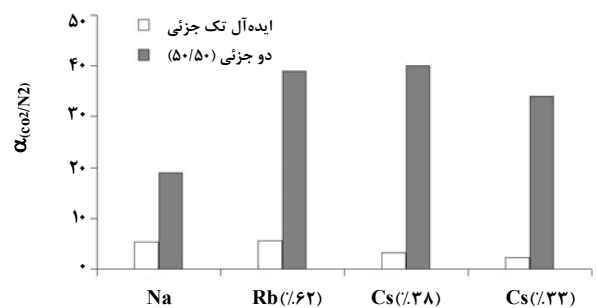
1. K. Weh  
2. Morooka

3. Hasegawa

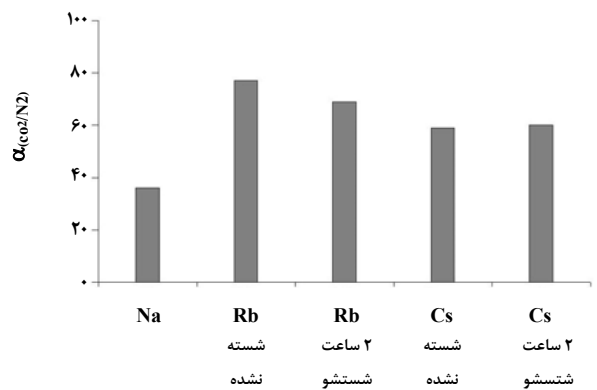
۰/۳۸ نانومتر است. این زئولیت، علاوه بر اندازه حفره مناسبی که برای جداسازی دی اکسید کربن دارد، بعلاوه نسبت پایین سیلیس به آلومینیم، قطبی است که برای جذب دی اکسید کربن مناسب است. پوشوستا در سال ۱۹۹۸ بر روی جداسازی مخلوط (متان/دی اکسید کربن) از این غشاء تحقیقاتی انجام دادند. آنها این غشاء را بر روی پایه لوله‌ای آلومین متخلخل به صورت هیدروترمال سنتز کردند. آزمایش‌های تراوش، طبق روش افت فشار انجام شد. بالاترین فاکتور جداسازی مخلوط (متان/دی اکسید کربن) در دمای ۳۰۰K و فشار خوراک ۲۷۰kPa، ۳۰ به دست آمد [۳۴]. همین افراد در سال ۲۰۰۰ این غشاء را بر روی پایه لوله‌ای آلومین سنتز کردند. آزمایش‌های تراوش مطابق سال ۱۹۹۸ بر اساس افت فشار انجام شد و بالاترین فاکتورهای جداسازی مخلوطهای (نیتروژن/دی اکسید کربن) و (متان/دی اکسید کربن) در دمای ۳۰۰K و افت فشار ۱۳۸kPa و فشار خوراک ۲۷۰kPa، به ترتیب ۱۶ و ۳۶ به دست آمد. این فاکتورهای جداسازی با افزایش دما کاهش یافته‌اند [۳۵]. لی<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۴ غشاءهای SAPO-۳۴ را بر روی پایه‌های (آلفا-آلومین) و فولاد متخلخل به صورت کریستالیزاسیون مستقیم سنتز کردند. آنها آزمایش‌های تراوش را طبق روش افت فشار انجام دادند و مشاهده کردند که فاکتورهای جداسازی مخلوط (متان/دی اکسید کربن) به دما، فشار خوراک و افت فشار وابسته است. فاکتورهای جداسازی مخلوط (متان/دی اکسید کربن) با افزایش دما، کاهش می‌یابد. بالاترین فاکتور جداسازی مخلوط (متان/دی اکسید کربن) در دمای ۲۹۷K و فشار خوراک ۲۲۲kPa و افت فشار ۱۳۸kPa، مساوی ۶۷ به دست آمد [۱۵]. همین افراد در سال ۲۰۰۷ این غشاء را بر روی پایه لوله‌ای فولاد متخلخل به صورت کریستالیزاسیون مستقیم سنتز کردند. این افراد اثر دما، فشار و نسبت سیلیس به آلومین را بر ضرایب تراوش و فاکتورهای جداسازی مخلوطهای دو جزئی (متان/دی اکسید کربن) و (نیتروژن/دی اکسید کربن) مورد بررسی قرار دادند. آزمایش‌های تراوش بر اساس روش افت فشار انجام شد. شکل (۱۴) اثر نسبت سیلیس به آلومینیم را بر فاکتورهای جداسازی مخلوطهای (متان/دی اکسید کربن) در دمای ۲۹۵K و فشار خوراک ۲۲۲kPa و افت فشار ۱۳۸kPa نشان می‌دهد. هر چه نسبت سیلیس به آلومینیم کمتر باشد کاتیونهای بیشتری در ساختار جاذب حضور خواهند داشت



شکل ۱۱- اثر تبادل کاتیون غشاء (Na-Y) بر فاکتور جداسازی در دمای ۳۵°C و فشار ۱۰۱/۳kPa [۱۹]



شکل ۱۲- اثر تبادل کاتیون در غشاء NaY بر فاکتور جداسازی در دمای ۳۵°C و فشار ۱۰۱/۳kPa [۲۰]

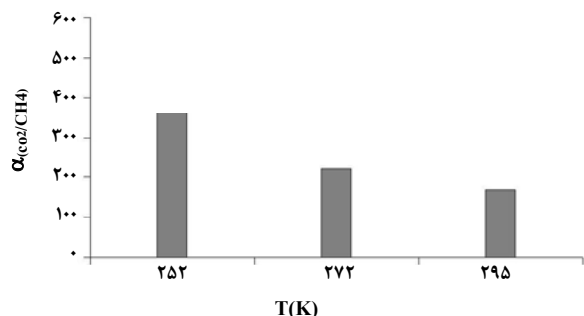


شکل ۱۳- اثر تبادل کاتیون در غشاء NaY بر فاکتور جداسازی مخلوط (نیتروژن/دی اکسید کربن) در دمای ۳۵°C و فشار ۱۰۱/۳kPa [۳۲]

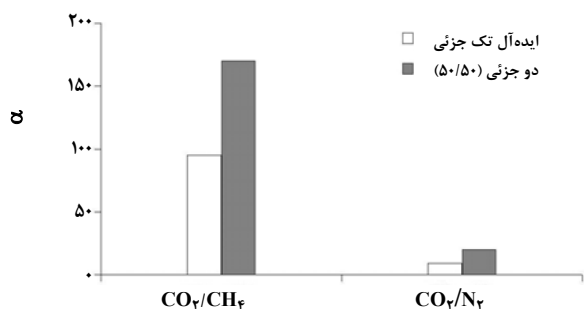
۴-۵ بررسی شبه زئولیت SAPO-۳۴  
 زئولیت SAPO-۳۴ از نوع شابزیت<sup>۱</sup> با اندازه حفره ۰/۳۸ نانومتر در

2. Shiguang Li

1. CHA



شکل ۱۵- اثر دما بر فاکتور جداسازی مخلوط (۵۰/۵۰) (متان/دی اکسید کربن) در افت فشار ۱۳۸kPa [۳۶]

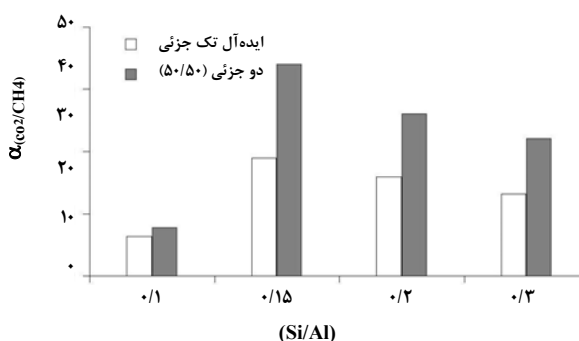


شکل ۱۶- فاکتورهای جداسازی برای غشائی با نسبت سیلیس به آلومینیم ۰/۱۵، در دمای ۲۹۵K و افت فشار ۱۳۸kPa [۳۶]

#### ۴-۶ بررسی زئولیت DDR

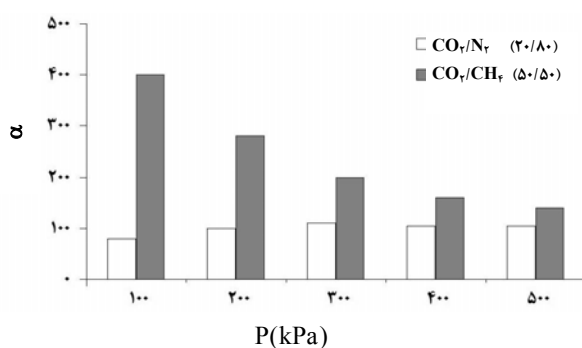
زئولیت‌های DDR دارای اندازه حفره ۰/۴۴ نانومتر در ۰/۳۶ نانومتر می‌باشند. در این زئولیت، نسبت سیلیس به آلومینیم بالاست، بنابراین، این زئولیت، قطبی نیست ولی به دلیل اندازه حفره مناسب، مولکول دی اکسید کربن را، در مقایسه با مولکول‌های متان و نیتروژن، بهتر جذب می‌کند. یک نمونه از این نوع زئولیت‌ها، زئولیت ۳R-Deca-dodecasi است. تومیتا<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۴ این غشاء را بر روی پایه آلومین متخلخل به صورت هیدروترمال سنتز کردند. آزمایش‌های تراوش که بر اساس روش گاز حامل انجام شده نشان داده است که فشارهای خوراک، متغیر ولی فشار طرف عبور کرده در فشار اتمسفری ثابت بوده است. شکل (۱۷) فاکتورهای جداسازی مخلوط (متان/دی اکسید کربن) را نسبت به فشار خوراک در دو دمای ۳۰۱ و ۳۷۳ کلوین نشان می‌دهد. بالاترین فاکتور جداسازی (متان/دی اکسید کربن) در دمای ۳۰۱K و فشار ۲۵۰kPa، ۷۵ به دست آمده است [۴۰].

و سطح را برای جذب بیشتر کربن دی اکسید ناهمگن تر خواهد کرد که موجب افزایش فاکتور جداسازی می‌شود اما این کاهش یک مقدار بهینه دارد. همانطور که مشاهده می‌شود به ازای نسبت سیلیس به آلومینیم ۰/۱۵، بالاترین فاکتورهای جداسازی به دست آمده است. برای همه غشاءها، فاکتورهای جداسازی مخلوط (متان/دی اکسید کربن) از فاکتورهای جداسازی ایده آل بزرگترند که دلیل آن، جذب قوی دی اکسید کربن روی حفره‌های SAPO-۳۴ است که از عبور متان جلوگیری می‌کند. شکل (۱۵) تاثیر دما را بر فاکتورهای جداسازی مخلوط (متان/دی اکسید کربن) در فشار ۲۲۲kPa و افت فشار ۱۳۸kPa نشان می‌دهد که با کاهش دما تا زیر دمای اتاق، فاکتورهای جداسازی افزایش می‌یابند. در دمای پایین، افزایش پوشش دی اکسید کربن بدلیل جذب بیشتر از جذب متان جلوگیری می‌کند. شکل (۱۶) بالاترین فاکتورهای جداسازی را برای غشایی با نسبت سیلیس به آلومینیم، ۰/۱۵ در دمای ۲۹۵K و فشار خوراک ۲۲۲kPa برای مخلوط‌های (متان/دی اکسید کربن) و (نیتروژن/دی اکسید کربن) گزارش کرده است [۳۶-۳۸]. در سال ۲۰۰۷، هونگ<sup>۱</sup> و همکارانش بر روی تبادله کاتیون غشاءهای SAPO-۳۴ برای جداسازی گازهای سبک کار کردند. تبادل کاتیون غشاءهای زئولیتی H-۳۴-SAPO- با کاتیون‌های  $Li^+$ ،  $Na^+$ ،  $K^+$ ،  $NH_4^+$  و  $Cu^{2+}$  در محلولهای غیر آبی، فاکتورهای جداسازی مخلوط و فاکتور جداسازی ایده آل را تا ۶۰ درصد افزایش داده است و در مورد کاتیون‌هایی با اندازه بزرگتر، این نسبت افزایش بیشتری نشان می‌دهد [۳۹].

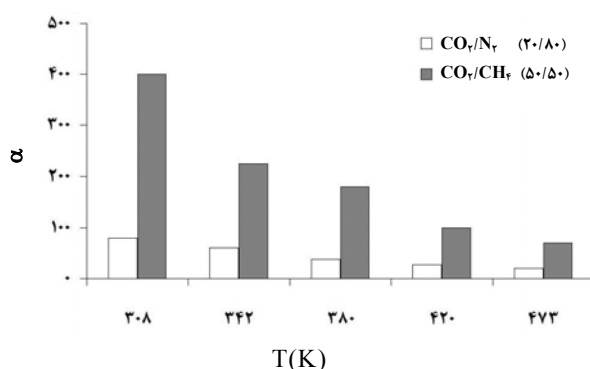


شکل ۱۴- اثر نسبت سیلیس به آلومینیم بر فاکتور جداسازی در دمای ۲۹۵K و افت فشار ۱۳۸kPa [۳۶]

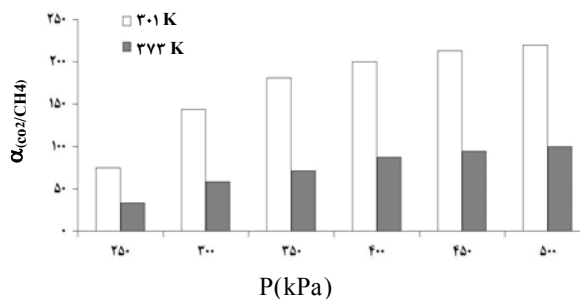
کردند. آزمایش‌های تراوش طبق روش افت فشار انجام شد. فاکتورهای جداسازی مخلوطهای (۲۰/۸۰) (نیتروژن/دی اکسید کربن) و (۵۰/۵۰) (متان/دی اکسید کربن) در دمای ۳۰۸K بر حسب فشار خوراک در شکل (۱۸) ارائه شده است. در مورد مخلوط (متان/دی اکسید کربن) فاکتورهای جداسازی با افزایش فشار کاهش می‌یابند اما در مورد مخلوط (نیتروژن/دی اکسید کربن) فاکتورهای جداسازی تقریباً ثابت‌اند. شکل (۱۹) فاکتورهای جداسازی مخلوطهای (۲۰/۸۰) (نیتروژن/دی اکسید کربن) و (۵۰/۵۰) (متان/دی اکسید کربن) را در فشار خوراک ۱۰۰ kPa بر حسب دما نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود فاکتورهای جداسازی مخلوط با افزایش دما کاهش می‌یابند. بالاترین فاکتورهای جداسازی مخلوطهای (۲۰/۸۰) (نیتروژن/دی اکسید کربن) و (۵۰/۵۰) (متان/دی اکسید کربن) در دمای ۳۰۸K و فشار ۱۰۰ kPa، به ترتیب، ۱۰۷ و ۴۰۰ گزارش شده‌اند [۴۲].



شکل ۱۸- اثر فشار خوراک بر فاکتورهای جداسازی در دمای ۳۰۸K [۴۲]



شکل ۱۹- اثر دما بر فاکتورهای جداسازی در فشار خوراک ۱۰۰ kPa [۴۲]



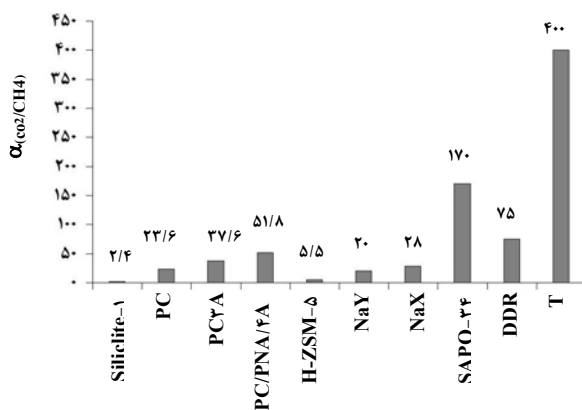
شکل ۱۷- اثر فشار خوراک بر فاکتورهای جداسازی مخلوط (متان/دی اکسید کربن) [۴۰]

#### ۴-۷ بررسی زئولیت T

زئولیت T یک ساختار بینابینی بین دو زئولیت اریونیت<sup>۱</sup> و آفرتیت<sup>۲</sup> دارد. زئولیت اریونیت دارای حفره ای به اندازه ۰/۵۱ نانومتر در ۰/۳۶ نانومتر است در حالی که اندازه حفره زئولیت آفرتیت ۰/۶۸ نانومتر در ۰/۶۷ نانومتر است. این ساختار بینابینی سبب انباشته شدن گسل‌هایی در ساختار می‌شود که ناشی از زئولیت اریونیت است که حفره‌های باز آفرتیت را با این گسل‌های اریونیت مسدود می‌کند و اندازه حفره‌های زئولیت T در اندازه‌های زئولیت اریونیت به دست می‌آید که برای جداسازی این مخلوطهای گازی مناسب است. این زئولیت، به علت نسبت پایین سیلیس به آلومینیم، مولکولهای قطبی را خوب جذب می‌کند در نتیجه برای جداسازی مولکول دی اکسید کربن مناسب است. میرفندرسکی<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۸، تاثیر پارامترهای سنتز مثل دما و زمان سنتز و همچنین فشار خوراک را بر فاکتورهای جداسازی ایده آل گازهای دی اکسید کربن و متان مورد بررسی قرار دادند. آزمایش‌های تراوش در سه دمای سنتز (۱۴۰°C، ۱۲۰، ۱۰۰) و سه زمان (۵۰ hr، ۳۰، ۱۵) و دو فشار خوراک (۵ bar و ۱) بر اساس روش گاز حامل انجام شد. بهترین فاکتور جداسازی ایده آل (متان/دی اکسید کربن) در دما و زمان سنتز (۳۰ hr و ۱۲۰°C) و فشار خوراک ۱ bar، مساوی ۷۰/۸ به دست آمد [۴۱]. کوی<sup>۴</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۴، غشاهای زئولیت T را به روش کریستالیزاسیون رشد ثانویه بر روی لوله‌های مولایت متخلخل تهیه کردند. آنها برای پوشش اولیه پایه از ذرات زئولیت T استفاده

1. ERI  
2. OFF  
3. S. M. Mirfendereski  
4. Y. Cui

محسوب می‌شود. غشاهای زئولیتی X و Y با اندازه حفره درشت‌تر، ۰/۷۴ نانومتر، فقط از نظر بار سطحی و ناهمگنی سطح، جداسازی مخلوطهای (نیتروژن/دی اکسید کربن) را با فاکتور جداسازی بالایی انجام می‌دهند درحالیکه فاکتور جداسازی آنها به نسبت مخلوط (متان/دی اکسید کربن) پایین است که دلیل آن اینست که متان از قابلیت قطبی شدن لحظه‌ای برخوردار است، بنابراین هر دو تقریباً به یک اندازه جذب می‌شوند. غشاء SAPO-۳۴ با اندازه حفره ۰/۳۸ نانومتر در جداسازی مخلوطهای (متان/دی اکسید کربن) فاکتور جداسازی بالایی دارد زیرا مولکول دی اکسید کربن براحتی از حفره عبور می‌کند درحالی که متان نمی‌تواند عبور کند. برای مخلوط (نیتروژن/دی اکسید کربن)، فاکتور جداسازی پایینی به دست می‌آید زیرا اندازه هر دو مولکول از اندازه حفره زئولیت کوچکتر است. زئولیت T یک ساختار بینابینی بین دو زئولیت اریونیت و آفریت دارد این ساختار بینابینی، سبب انباشته شدن گسل‌هایی در ساختار می‌شود که ناشی از زئولیت اریونیت است که حفره‌های باز آفریت با گسل‌های اریونیت مسدود می‌شود و اندازه حفره‌های زئولیت T در اندازه‌های زئولیت اریونیت به دست می‌آید که برای جداسازی این مخلوطهای گازی مناسب است.



شکل ۲۰- مقایسه غشاهای زئولیتی و غیر زئولیتی متفاوت برای جداسازی مخلوط دوجزئی (متان/دی اکسید کربن) طبق پارامتر فاکتور جداسازی در دمای محیط

**۵- مقایسه انواع غشاهای بر اساس شبیه‌سازی مولکولی**  
 کریشنا<sup>۱</sup> و همکارانش، همچنین، بر اساس شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی و مونت کارلو بین زئولیت‌ها و شبه زئولیت‌های متفاوت، مقایسه‌هایی انجام دادند. آنها در سال ۲۰۰۶ سه نوع زئولیت DDR، CHA و MFI برای جداسازی مخلوط (متان/دی اکسید کربن) را مقایسه کردند. در این تحقیق، عملکرد CHA بهتر از MFI و DDR به دست آمده است [۴۳]. همچنین در سال ۲۰۰۷ عملکرد زئولیت‌های CHA، FAU، LTA، DDR، MFI، AFI را مورد بررسی قرار دادند که در بین آنها زئولیت CHA بهترین فاکتور جداسازی متان/دی اکسید کربن را داشت [۴۴]. در تحقیق دیگری در سال ۲۰۰۸ بین چهار زئولیت ERI، CHA، DDR، LTA در جداسازی مخلوطهای (متان/نیتروژن)، (نیتروژن/دی اکسید کربن) و (متان/دی اکسید کربن) مقایسه ای انجام دادند که زئولیت‌های اریونیت و شابازیت عملکردهای خوبی داشتند [۴۵].

## ۶- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

بر اساس نتایج حاصل از مرور مراجع و مقالات، شکل‌های (۲۰) و (۲۱)، مقایسه غشاهای زئولیتی و غیر زئولیتی متفاوت را برای جداسازی مخلوطهای دوجزئی (متان/دی اکسید کربن) و (نیتروژن/دی اکسید کربن) بر طبق پارامتر فاکتور جداسازی نشان می‌دهد. این غشاهای با روشهای متفاوتی در دمای محیط و فشار اتمسفری ارزیابی شده‌اند. حتی اگر اختلاف در خطا و محاسبات روشهای آزمایشگاهی قابل ملاحظه باشد می‌توان به صورت تقریبی عملکرد غشاهای را ارزیابی و مقایسه کرد. غشاهای T، SAPO-۳۴، X، Y به دلیل نسبت پایینی سیلیس به آلومینیم که در مقایسه با سایر غشاهای زئولیتی دارند، از نظر بارهای سطحی دارای قطبیت بیشتری، به دلیل حضور بار سطحی مثبت در ساختار جاذب، می‌باشند و سطح را برای جذب بیشتر کربن دی اکسید، ناهمگن‌تر خواهند کرد. در نتیجه، این غشاهای فاکتورهای جداسازی بالاتری در مقایسه با سایر غشاهای زئولیتی ارائه داده‌اند. از سوی دیگر، شبه زئولیت SAPO-۳۴ به دلیل اندازه حفره ۰/۳۸ نانومتر و ساختار سه بعدی، غربال مولکولی خوبی برای دی اکسید کربن

and Pressure Effects on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Permeation through MFI Zeolite Membranes", *Membrane Science* 160 (1999) 115-125.

[15] S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, "SAPO-34 Membranes For CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation", *Membrane Science* 241 (2004) 121-135.

[16] M. C. Lovallo, A. Gouzinis, M. Tsapatsis, "Synthesis and Characterization of Oriented MFI Membranes Prepared by Secondary Growth", *Dept. of Chem. Eng., University of Massachusetts, Amherst, Vol. 44, No. 8, (1998) 1903-1913.*

[17] F. Bonhomme, M. E. Welk, T. M. Nenoff, "CO<sub>2</sub> Selectivity and Lifetimes of High Silica ZSM-5 Membranes", *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 181-188.

[18] D. W. Shin, S. H. Hyun, "Synthesis and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Permeation Characteristics of ZSM-5 Zeolite Membranes", *Microporous and Mesoporous Materials* 85 (2005) 313-323.

[19] K. Kusakabe, T. Kuroda, K. Uchino, "Gas Permeation Properties of Ion-Exchanged Faujasite-Type Zeolite Membranes", *Dept. of Materials Physics and Chemistry, Vol. 45, No. 6, (1999) 1220-1226.*

[20] Y. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, "The Separation of CO<sub>2</sub> Using Y-Type Zeolite Membranes Ion-Exchanged With Alkali Metal Cations", *Separation and Purification Technology* 22-23 (2001) 319-325.

[21] Aisheng Huang, Y. S. Lin, Weishen Yang, "Synthesis and Properties of A-Type Zeolite Membranes by Secondary Growth Method with Vacuum Seeding", *Journal of Membrane Science*, 245 (2004).

[22] A. Huang, Y.S. Lin, "Synthesis and Properties of A-type Zeolite Membranes by Secondary Growth Method with Vacuum Seeding", *Journal of Membrane Science* 245 (2004) 41-51.

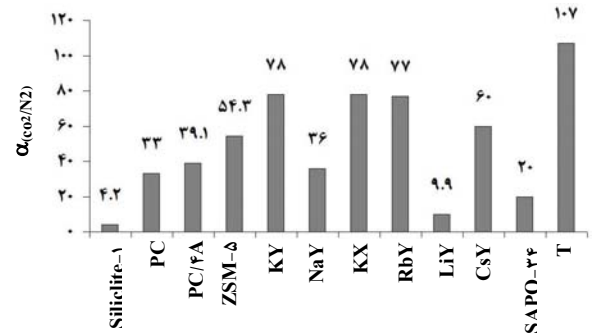
[23] L. J. P. Van den Broeke, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, "Transport and Separation Properties of a Silicalite-1 Membrane-II. Variable Separation factor", *Chem. Eng. Scie.* 54 (1999) 259-269.

[24] C. Algieri, P. Bernardo, G. Golemme, G. Barbieri, E. Drioli, "Permeation Properties of a thin Silicalite-1 (MFI) Membrane", *Membrane Science* 222 (2003) 181-190.

[25] K. Aoki, K. Kusakabe, S. Morooka, "Gas Permeation Properties of A-type Zeolite Membrane Formed on Porous Substrate by Hydrothermal Synthesis", *Membrane Science* 141 (1998) 197-205.

[26] D. Sen, H. Kalipcilar, L. Yilmaz, "Development of Polycarbonate Based Zeolite 4A Filled Mixed Matrix Gas Separation Membranes", *Membrane Science* 303 (2007) 194-203.

[27] Z. H. Zhou, J. H. Yang, L. F. Chang, "Novel Preparation of NaA/Carbon Nanocomposite thin Films with High Permeance for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation", *Chinese Chemical Letters* 18 (2007) 455-457.



شکل ۲۱- مقایسه غشاهای زئولیتی و غیر زئولیتی متفاوت برای جداسازی مخلوط دوجزئی (نیتروژن/دی اکسید کربن) طبق پارامتر فاکتور جداسازی در دمای محیط

### مراجع

[1] R. M. Barrer, "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", FRS, (1982).

[2] M. Barrie, *Lowe. Educ. Chem.*, January, 15 (1992).

[3] C. Doetler, *Neues, Johrb. Min.*, 1, 118 (1890).

[4] G. Gottardi, E. Galli, "Natural Zeolites", Springer, Berlin, (1985).

[5] V. Donald, W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Krieger Publishing Compnne, Florida, (1984).

[6] I. Deroche, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Castro, P. A. Wright, *Microporous and Mesoporous Materials* (2007).

[7] Stephen J. Miller, San Francisco, CA (US); Alexandra Kuperman, Oranda, CA (US); De Q. Vu, San Pablo, CA (US); US7 138, 006B2.

[8] Brent M. Lok, New City; Celeste A. Messina, Ossining; Robert L. Patton, Katonah, all of N. Y.; Richard T. Gajek, New Fairfield, Conn.; Thomas R. Cannan, Vallay Cottage; Edith M. Flanigen, White Plains, both of N. Y., USpat 4,440,871.

[9] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, "The Isomorphous Substitution of Gallium into Zeolite Frameworks", *Chem. Rev.*, 100, (2000).

[10] Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, "Atlas of Zeolite Framework Types", Published on Behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association (2001).

[11] A. Huang, W. Yang, J. Liu, "Synthesis and Pervaporation Properties of NaA Zeolite Membranes Prepared with Vacuum-Assisted Method", *Sep. and Pur. Tech.* 56 (2007) 158-167.

[12] A. S. T. Chiang, Keui-Jung Chao, *Jornnal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2001) 1899-1910.

[13] Y. S. Lin, I. Kumakiri, B. N. Nair, "Microporous Inorganic Membrane", *Separation and Purification Methods*, 31, No. 2 (2002).

[14] J. C. Poshusta, R. D. Noble, J. L. Falconer, "Temperature

- [28] Z. Zhou, J. Yang, "NaA Zeolite/Carbon Nanocomposite thin Films with high Permeance for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation", Separation and Purification Technology 55 (2007) 392-395.
- [29] K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata, S. Morooka, "Formation of a Y-type Zeolite Membrane on a Porous  $\alpha$ -Alumina Tube for Gas Separation, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 649-655.
- [30] K. Weh, M. Noack, I. Sieber, "Permeation of Single Gases and Gas Mixtures Through Faujasite-type Molecular Sieve Membranes", Microporous and Mesoporous Materials 54 (2002) 27-36.
- [31] S. Morooka, T. Kuroda, K. Kusakabe, "Carbon Dioxide Separation From Nitrogen Using Y-Type Zeolite Membranes", Dept. of Materials Physics and Chemistry,.
- [32] Y. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, "Influence of Alkali Cations on Permeation Properties of Y-Type Zeolite Membranes", Membrane Science 208 (2002) 415-418.
- [33] Y. Hasegawa, T. Tanaka, K. Watanabe, "Separation of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Systems Using Ion-Exchanged FAU-Type Zeolite Membranes With Different Si/Al Ratios", Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 19, No. 2 (2002).
- [34] J. C. Poshusta, V. A. Tuan, J. L. Falconer, R. D. Noble, "Synthesis and Permeation Properties of SAPO-34 Tubular Membrane, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3924-3929.
- [35] J. C. Poshusta, Vu A. Tuan, "Separation of Light Gas Mixtures Using SAPO-34 Membranes", Dept. of Chemical Engineering, Vol. 46, No. 4 (2000) 779-789.
- [36] S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, "SAPO-34 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separations: Effect of Si/Al Ratio", Microporous and Mesoporous Materials, (2007).
- [37] S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, "Improved SAPO-34 Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separations", Advanced Materials, 18 (2006) 2601-2603.
- [38] S. Li, G. Alvarado, "Effects of Impurities on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separations Through SAPO-34 Membranes", Membrane Science 251 (2005) 59-66.
- [39] M. Hong, S. Li, "Ion-Exchanged SAPO-34 Membranes for Light Gas Separations", Microporous and Mesoporous Materials, (2007).
- [40] T. Tomita, K. Nakayama, H. Sakai, "Gas Separation Characteristics of DDR Type Zeolite Membrane", Microporous and Mesoporous Materials 68 (2004) 71-75.
- [41] S. M. Mirfendereski, T. Mazaheri, "CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Permeation Through T-Type Zeolite Membranes: Effect of Synthesis Parameters and Feed Pressure", Separation and Purification Technology 61 (2008) 317-323.
- [42] Y. Cui, H. Kita, "Preparation and Gas Separation Performance of Zeolite T Membrane", Mater. Chem., (2004) 14, 924-932.
- [43] R. Krishna, J. M. van Baten, "Diffusion of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in MFI, CHA, and DDR Zeolites", Chemical Physics Letters 429 (2006) 219-224.
- [44] R. Krishna, J. M. van Baten, "Using Molecular Simulations for Screening of Zeolites for Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Mixtures", Chemical Engineering 133 (2007) 121-131.
- [45] R. Krishna, J. M. van Baten, "Segregation Effects in Adsorption of CO<sub>2</sub>-Containing Mixtures and Their Consequences for Separation Selectivities in Cage-Type Zeolites", Separation and Purification Technology 61 (2008) 414-423.