

مروری بر عملکرد انواع غشاهای به کار رفته در خالص سازی هیدروژن

مصطفی یدالهی^۱، محمد جواد واعظی^۲، علی اکبر بابالو^{۳*}، زینب بلباسی^۱
^۱ کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران
^۲ دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران
^۳ استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، تبریز، ایران
 دریافت: ۹۱/۷/۱۰ پذیرش: ۹۱/۱۲/۲۰

چکیده

بررسی نتایج حاصل از عملکرد انواع مختلف غشاهای به کار رفته در خالص سازی هیدروژن و مقایسه‌ی آنها در منحنی Trade-Off برای سیستم H_2/N_2 نشان داده است که غشاهای پالادیومی از لحاظ عبوردهی و انتخاب پذیری در ناحیه بسیار مطلوبی قرار گرفته‌اند، به طوری که عبوردهی (مرتبه‌ی Barrer 10^4 تا 10^5) و انتخاب پذیری (10^3 تا 10^4) بسیار بالایی از هیدروژن با استفاده از این غشاها به دست آمده است. عبوردهی غشاهای سیلیکایی نیز در محدوده Barrer $10^3 - 10^4$ و انتخاب پذیری آنها بیشتر از 10^4 بوده است که موقعیت این غشاها را از لحاظ عملکرد در منحنی Trade-Off بعد از غشاهای پالادیومی قرار می‌دهد. موقعیت غشاهای زئولیتی هیدروکسی سودالیت از لحاظ عبوردهی در حد غشاهای پالادیومی و در مرتبه‌ی حتی بیشتر از Barrer 10^4 می‌باشد. اما این غشاها انتخاب پذیری بسیار پایینی (کمتر از 10) را از خود نشان داده‌اند. این در حالی است که انتخاب پذیری‌های بسیار مطلوب و حتی بی‌نهایت از این نوع غشاها برای سیستم‌های هیدروژن/هیدروکربن در منابع مختلف ارائه شده است. غشاهای پلیمری نیز علیرغم انتخاب پذیری‌های نسبتاً مطلوب دارای عبوردهی بسیار پایینی می‌باشند که باید اصلاح گردند. البته این مسئله تا حدودی با استفاده از ریزساختارهای نانوکامپوزیتی حل شده است.

کلمات کلیدی: خالص سازی هیدروژن، غشاهای پلیمری، پالادیوم، سیلیکا، هیدروکسی سودالیت

مقدمه

اکثراً به صورت ترکیب با عناصر دیگر نظیر اکسیژن در آب یا کربن در گاز طبیعی وجود دارد [۱].
 مصرف سالانه هیدروژن جهان در حدود ۵۰ میلیون تن است که حدود کمتر از ۲٪ مصرف انرژی در جهان را شامل می‌شود. هیدروژن به عنوان یک گاز مورد استفاده در صنعت، بیشترین سهم را در تولید آمونیاک (۵۰٪)، بهسازی^۱ متانول

هیدروژن یکی از ساده‌ترین و فراوان‌ترین عناصر در سطح زمین است. هیدروژن گازی بی رنگ، بی بو و بی مزه است که بیشترین محتوای انرژی در واحد وزن را نسبت به هر سوخت دیگر دارد. این عنصر از لحاظ شیمیایی بسیار فعال بوده و برخلاف هیدروکربن‌ها، به صورت تجمعی یافت نمی‌شود بلکه

* a.babaluo@sut.ac.ir

1. Refining

جدول ۱: محتوای انرژی سوخت های مختلف [۲]

| ارزش گرمایی ناخالص (GCV) Btu/lb | ارزش گرمایی ناخالص ^۱ (GCV) Kj/kg | سوخت |
|---------------------------------------|---|----------|
| ۲۰۹۰۰ | ۴۹۵۱۰ | بوتان |
| ۱۲۸۰۰ | ۲۹۶۰۰ | زغال چوب |
| ۸۰۰۰ - ۱۴۰۰۰ | ۱۵۰۰۰ - ۲۷۰۰۰ | زغال سنگ |
| ۱۹۳۰۰ | ۴۴۸۰۰ | گازوئیل |
| ۱۲۸۰۰ | ۲۹۷۰۰ | اتانول |
| ۲۰۴۰۰ | ۴۷۳۰۰ | بنزین |
| ۶۱۰۰۰ | ۱۴۱۷۹۰ | هیدروژن |

ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب، تبدیل زغال سنگ^۴ و اجرام زنده^۵ به گاز و الکترولیز آب^۶ از جمله مهم ترین روش های تولید هیدروژن هستند. در حال حاضر در حدود ۸۰٪ هیدروژن تولیدی، از فرایند ریفرمینگ با بخار آب به دست می آید [۳]. در اکثر این فرایندها، هیدروژن به همراه ناخالصی هایی نظیر مونوکسید کربن، دی اکسید کربن و هیدروکربن ها تولید می شود و با توجه به اهمیت بسیار بالای خلوص هیدروژن در صنایع پالایش و پتروشیمی که به آن اشاره شد، ضرورت انجام فرایندهای خالص سازی هیدروژن بیش از پیش مشخص می گردد.

فرایندهایی نظیر جذب تناوبی فشار^۷، جذب تناوبی دما^۸، فرایندهای تقطیر سرمایشی^۹ و فرایندهای نوین غشایی به این منظور به کار می روند که در این بین، سه روش اول از سابقه طولانی تری برخوردارند و نیاز به تجهیزات حجیم و پیچیده دارند که با مصرف بالای انرژی نیز همراه می باشد. اما فرایندهای نوین غشایی به واسطه مزایای عمده ای نظیر مصرف پایین انرژی، تجهیزات ساده، انعطاف پذیری عملیاتی، سادگی فرایند، سازگاری با محیط زیست و غیره در چند دهه ای اخیر مورد

نفت خام (۸٪) و صنایع شیمیایی و ذوب فلزات (۴٪) دارد [۱].

یکی از مهم ترین ویژگی های هیدروژن، ظرفیت بسیار بالای انرژی آن در مقایسه با سوخت های فسیلی است که توجه دانشمندان را به عنوان یک حامل انرژی پاک در جایگزینی سوخت های فسیلی به خود جلب کرده است. در جدول ۱ میزان محتوای انرژی انواع مختلف سوخت های مورد استفاده برای مقایسه آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود، محتوای انرژی برای هیدروژن تفاوت قابل ملاحظه ای با سوخت های دیگر دارد.

یکی از مهم ترین کاربردهای هیدروژن در حال حاضر و در آینده به واسطه همین محتوای بالای انرژی خواهد بود. استفاده از آن در سلول های سوختی^۲، توانسته هیدروژن را جایگزین سوخت های نفتی شکل یافته از هیدروکربن ها و سیستم های احتراق (موتورها، توربین ها و ...) کند. مزایای چنین جایگزینی عبارت است از [۱]:

- کاهش آلودگی در مناطق شهری
- کاهش چشمگیر انتشار گازهای گلخانه ای^۳

1. Gross calorific value
2. Fuel cells
3. GHG
4. 2 Coal gasification
5. Biomass gasification

6. Electrolysis
7. Pressure swing adsorption (PSA)
8. Temperature swing adsorption (TSA)
9. Cryogenic distillation

اکسیدکربن و هیدروژن گزارش شده است. اولین کاربرد موفق سیستم جداسازی گاز در سال ۱۹۷۰ برای جداسازی هیدروژن با غشاهای پلیمری از جریان های گاز آمونیاک و برای تنظیم نسبت هیدروژن/مونوکسیدکربن بوده است [۴].

انواع مختلف غشاهای پلیمری با روش های مختلف نظیر سخت شدن حرارتی^۲، کشش پلیمر^۳، حک اثر^۴ و جدایش فاز^۵ (غوطه ور سازی محلولی^۶) تولید شده و کارایی آنها در خالص سازی گازها مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه هایی از غشاهای پلیمری تهیه شده و نتایج عملکرد آنها در خالص سازی هیدروژن در جدول ۲ آمده است.

چنانچه از نتایج جدول ۲ مشخص است غشاهای پلیمری علی رغم انتخاب پذیری بالا، عموماً دارای عبوردهی پایینی از گازها هستند و این امر سبب می شود که جایگاه این غشاهای در منحنی Trade-off (شکل ۱) مناسب نباشد. ناحیه مطلوب

توجه زیادی قرار گرفته اند. از انواع مختلف غشاهای تاکنون در خالص سازی هیدروژن استفاده شده است و هر کدام از آنها عملکرد متفاوتی را در این فرایند از خود نشان داده اند. در این گزارش سعی شده است تا عملکرد انواع مختلف غشاهای در خالص سازی هیدروژن مورد بررسی قرار گیرد. به این منظور عملکرد غشاهای پلیمری، فلزی، سیلیکایی، غشاهای زئولیتی و انواع غشاهای نانوکامپوزیتی مورد مطالعه قرار گرفته است که در ادامه ارائه می گردد.

غشاهای پلیمری

در بین انواع غشاهای پلیمری از سابقه طولانی تری در زمینه جداسازی هیدروژن از گازهای دیگر برخوردار هستند. جداسازی گاز هیدروژن با استفاده از غشاهای پلیمری برای اولین بار ۱۸۰ سال پیش توسط میشل^۱ در مطالعه مخلوط دی

جدول ۲: عملکرد تعدادی از غشاهای پلیمری به کار گرفته شده در خالص سازی هیدروژن

| مرجع | انتخاب پذیری ایده آل H ₂ /N ₂ | انتخاب پذیری ایده آل H ₂ /CH ₄ | انتخاب پذیری ایده آل H ₂ /CO ₂ | عبوردهی هیدروژن (Barrer) | دما T(°C) | غشا |
|------|--|---|---|-----------------------------|--------------|--------------------|
| [۵] | - | - | ۳/۲۸ | ۸۷ | ۳۰ | اتیل سلولوز |
| [۵] | - | - | ۵/۹۱ | ۷/۸ | ۳۰ | پلی اتر ایمید |
| [۵] | - | - | ۲/۵ | ۱۴ | ۳۰ | پلی سولفون |
| [۵] | - | - | ۱/۷۳ | ۱۵/۳ | ۲۵ | پلی کربنات |
| [۵] | - | - | ۱/۴۸ | ۱۲۵ | ۳۰ | پلی متیل پنتان |
| [۵] | - | - | ۲/۶۳ | ۲۸/۱ | ۳۰ | ماتریمید |
| [۵] | ۶۲/۵ | ۸۰ | ۲/۶۵ | ۸/۹۶ | ۳۵ | پلی اتر سولفون |
| [۵] | - | - | ۲/۳ | ۲۳/۸ | ۳۰ | پلی استایرن |
| [۵] | - | - | ۴ | ۲/۴ | ۳۰ | پلی متیل متاکریلات |
| [۷] | - | ۱۴ | ۲/۴ | ۱۳ | ۲۶ | PBNPI ^۷ |
| [۷] | ۴۲ | ۴/۷ | ۱/۶ | ۸ | ۲۶ | PPSU ^۸ |
| [۸] | - | - | ۸ | ۱۱/۱۶ | ۸۰-۳۰ | PEEK ^۹ |
| [۹] | - | - | ۱/۰۳ | ۶۰۰ | ۳۰ | PI ^{۱۰} |

1. Mitchell
2. Sintering
3. Stretching
4. Track etching
5. Phase separation

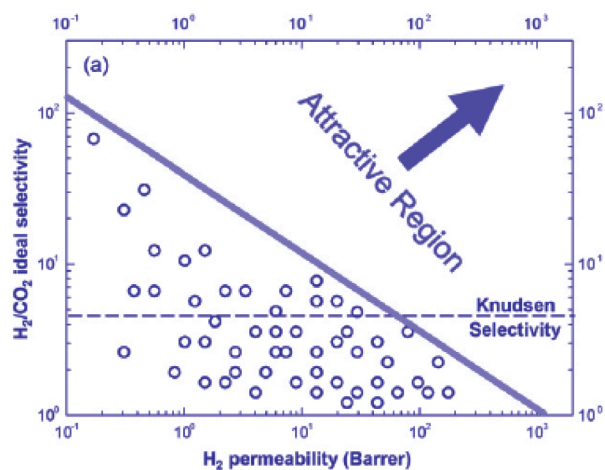
6. Solution casting
7. Poly bisphenol A-co-4 nitrophthalic anhydride-co-1,3- phenylene diamine
8. Poly phenylsulfone
9. Poly ether ether ketone
10. Poly imide

از طرفی غشاهای پلیمری علی رغم دارا بودن مزایایی نظیر ارزان بودن، کنترل کیفیت مطلوب و انتخاب پذیری بالا، دارای معایبی نظیر استحکام مکانیکی بسیار پایین، پایداری شیمیایی و حرارتی پایین، ضعف ساختاری، دوام کم و طول عمر کوتاه می‌باشند که منجر با ایجاد محدودیت‌هایی در کاربرد این غشاها در شرایط خاص (دمای بالا، محیط‌های خورنده و غیره) می‌گردد.

غشاهای فلزی

غشاهای فلزی نوع دیگری از غشاهای به کار رفته در خالص سازی هیدروژن می‌باشند که به مانند غشاهای پلیمری از تاریخچه‌ی نسبتاً طولانی در این زمینه برخوردارند. پالادیوم، نیکل، پلاتین و عناصر فلزی در گروه VIII واسطه در جدول تناوبی عناصری هستند که قادر به انتقال هیدروژن در فرم تجزیه شده آن هستند. از آنجایی که تنها هیدروژن ممکن است به این شکل انتقال یابد غشای ساخته شده از یک فیلم عاری از نقص و چگال از هر یک از این فلزات قادر به انتخاب پذیری نامحدود از لحاظ تئوری برای هیدروژن می‌باشد. البته تمایل به جذب هیدروژن در پالادیوم بسیار بیشتر از سایر فلزات می‌باشد و عمده غشاهای فلزی به کار رفته در خالص سازی هیدروژن نیز بر پایه فلز پالادیوم و آلیاژهای آن ساخته می‌شوند و فلزات دیگر هم عموماً به صورت آلیاژ با پالادیوم مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰].

در استفاده از غشاهای پالادیومی باید به این نکته توجه داشت که اگر پالادیوم خالص در اتمسفر غنی از هیدروژن قرار



شکل ۱: منحنی trade-off برای سیستم H_2/CO_2 [۵].

این منحنی گوشه بالایی در سمت راست خواهد بود که از نظر عبوردهی و انتخاب پذیری بالا می‌باشد.

تلاش‌های بسیاری در جهت اصلاح غشاهای پلیمری و بهبود عملکرد آنها در جداسازی گازها صورت گرفته است. اصولاً دو روش عمده برای اصلاح غشاهای پلیمری به کار می‌رود که این دو روش عبارتند از:

- آمیزه سازی^۱ پلیمرهای امتزاج پذیر^۲

- ایجاد اتصالات عرضی^۳ مناسب بین پلیمرها

نتایج عملکرد انواع غشاهای پلیمری اصلاح شده در خالص سازی هیدروژن در جدول ۳ آمده است. چنانچه از نتایج این جدول بر می‌آید عبوردهی غشاها افزایش محسوسی داشته ولی به تبع آن انتخاب‌پذیری غشاها نه تنها بهبود نیافته بلکه در مواردی بدتر هم شده است.

جدول ۳: نتایج عملکرد انواع غشاهای پلیمری اصلاح شده در خالص سازی هیدروژن

| مرجع | انتخاب پذیری ایده آل H_2/N_2 | انتخاب پذیری ایده آل H_2/CH_4 | انتخاب پذیری ایده آل H_2/CO_2 | عبوردهی هیدروژن (Barrer) | دما $T(^{\circ}C)$ | غشا |
|------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------------------|
| [۶] | - | - | ۱/۱۳ | > ۲۵ | ۲۵ | پلی سولفون + پلی کربنات (۵۰٪) |
| [۷] | - | ۵/۹ | ۱/۲۴ | ۴۶ | ۲۶ | PBNPI + PPSU |
| [۸] | ۳۰ | ۲۹ | ۴/۷۶ | ۲۷ | ۸۰-۳۰ | PEEK - WC ^۴ |

1. Blending
2. Miscible

3. Cross linking
4. Poly ether ether ketone with cardo groups

جدول ۴: نتایج عملکرد غشاهای پالادیومی در خالص سازی هیدروژن [۱۳].

| انتخاب پذیری ایده آل H ₂ /N ₂ | عبوردهی هیدروژن (Barrer) | دما T(K) | روش ساخت | پایه | غشا |
|--|-----------------------------|-------------|------------|-----------------------------------|---------------|
| ۵۰۰۰ | ۲۸۷۰۰ | ۵۷۳ | CVD | α - آلومینا | پالادیوم |
| ۳۰۰۰ | ۱۴۰۰۰ | ۷۷۳ | ELP | α - آلومینا + فولاد ضد زنگ | پالادیوم |
| ۱۶۰ | ۸۸۰۰ | ۷۷۳ | ELP | دی اکسید زیرکونیوم + فولاد ضد زنگ | پالادیوم |
| ۵۶۵ | ۱۴۶۰۰ | ۷۷۳ | CVD/ELP | دی اکسید سریوم + فولاد ضد زنگ | پالادیوم |
| ۴۵۰۰ | ۷۳۰۰ | ۶۲۰ | ELP | α - آلومینا | پالادیوم/نقره |
| ۲۰۰۰ | ۲۲۰ | ۸۲۳ | ELP | α و γ - آلومینا | پالادیوم/نقره |
| ۱۱۰۰۰ | ۲۰۰۰ | ۶۸۴ | Sputtering | α و γ - آلومینا | پالادیوم/نقره |
| ۱۲۷ | ۷۵۰۰ | ۶۲۳ | ELP | α - آلومینا/ دی اکسید زیرکونیوم | پالادیوم/مس |
| ۱۰۰۰۰ | *۰/۱-۱ | ۷۷۳ | ELP | PSS | پالادیوم |

 * [۱۴] mol/(m².sec)

نیز بسیار بالا می باشد به طوری که نتایج ارزیابی عملکرد این غشاهای حتی تا دمای ۶۰۰ °C نیز در مقالات آمده است. نتایج آزمون‌های عبوردهی هیدروژن از این غشاهای بسیار بالا بوده است اما غشاهای پالادیومی بسیار گران قیمت هستند و سخت و شکننده می‌باشند. طول عمر این غشاهای کم است و امکان مسمومیت شیمیایی خصوصاً در برابر مونوکسیدکربن در این غشاهای بسیار بالاست.

غشاهای سرامیکی (بر پایه سیلیکا)

جداسازی گازها در دماهای بالا می‌تواند از طریق غشاهای غیر آلی (سرامیکی و آلیاژهای فلزی) انجام شود. همان طور که گفته شد، غشاهای فلزی چگال بر مبنای آلیاژهای پالادیوم گران هستند. هر چند که این غشاهای منجر به تهیه هیدروژن با درجه خلوص بالا از جریان‌های گازی مخلوط می‌گردند ولی پتانسیل مسمومیت به وسیله مونوکسیدکربن و آلاینده‌های دیگر را دارند. در مقابل غشاهای سرامیکی، ارزان تر و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه تر هستند و کنترل ساختاری آنها ساده تر است [۱۵].

اخیراً رشد قابل توجهی در زمینه غشاهای غیر آلی

گیرد، شکنندگی در آن اتفاق می‌افتد از این رو پالادیوم نباید در دماهای پائین تر از دمای بحرانی (۳۰۰ °C) و فشار بحرانی (۲۰ bar) در معرض هیدروژن قرار گیرد مگر اینکه به صورت آلیاژ با فلزات دیگر به کار رود که در این صورت در دماهای پایین نیز قابل استفاده خواهد بود. آلیاژهای پالادیوم عمدتاً با فلزاتی مانند نقره، مس، نیکل، پلاتین و روسنیوم می باشد که در این بین تعداد مقالات منتشر شده از آلیاژ پالادیوم - نقره بسیار بیشتر بوده است [۱۱].

روش‌های سنتز غشاهای فلزی شامل روش های نشانند بخار شیمیایی^۱، نشانند بخار فیزیکی^۲، روش رسوب گذاری الکتریکی^۳، اکسیداسیون حرارتی، روش رشد بلورها و حکاکی با اتم‌های با انرژی بالا هستند. روش CVD نیاز به تجهیزات پیچیده و گران قیمت دارد ولی روش لایه گذاری الکتریکی ساده تر بوده و به عنوان پرکاربردترین و متداول ترین روش در ساخت غشاهای فلزی مطرح است [۱۲]. نتایج عملکرد نمونه‌هایی از غشاهای پالادیومی به صورت خالص و آلیاژ به همراه روش سنتز آنها در جدول ۴ آورده شده است.

غشاهای پالادیومی انتخاب پذیری بسیار بالایی را در مقابل هیدروژن از خود نشان می‌دهند. مقاومت حرارتی این غشاهای

1. CVD
2. PVD

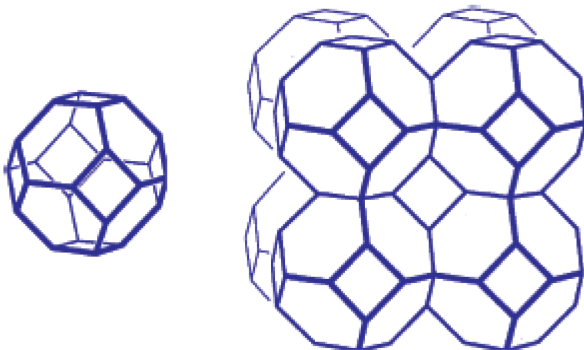
3. ED

و نیز تهیه غشاهای کامپوزیتی از ترکیب سیلیکا با اکسیدهای سرامیکی دیگر نظیر آلومینا، تیتانیوم و زیرکونیا استفاده کرد [۱۷]. در جدول ۵ نتایج عملکرد غشاهای سیلیکایی در خالص سازی هیدروژن آمده است.

غشاهای زئولیتی

در طول دو دهه‌ی گذشته تلاش‌های بسیاری در زمینه توسعه زئولیت‌ها به شکل غشایی برای اهداف جداسازی و کاتالیستی بر مبنای استفاده از خواص غربال مولکولی زئولیت‌ها، مقاومت حرارتی بالا، خلوص شیمیایی و استحکام مکانیکی بالا و اندازه حفرات یکنواخت در آنها، صورت گرفته است [۲۶ و ۲۷]. زو و همکارانش [۲۶] مقایسه‌ای از عملکرد انواع زئولیت‌ها در خالص سازی هیدروژن انجام داده‌اند که در جدول ۶ آمده است. همان‌طور که از نتایج جدول ۶ بر می‌آید، غشای زئولیتی هیدروکسی سودالیت در مقایسه با سایر غشاهای زئولیتی عملکرد مطلوب‌تری را نشان می‌دهد.

در واقع سودالیت^۱ دارای یک ساختار متخلخل نوید بخش در جداسازی هیدروژن از مولکول‌های گازی بزرگتر به واسطه وجود حلقه‌های شش وجهی کوچک ($2/8^{\circ}A$) در قفسه‌های آن می‌باشد (شکل ۲). به طوری که با عبور دادن مولکول‌های کوچکی نظیر هلیوم ($2/6^{\circ}A$)، آب ($2/65^{\circ}A$) و هیدروژن ($2/89^{\circ}A$) از خود و ممانعت از عبور مولکول‌های بزرگتر نظیر مونوکسید کربن، دی‌اکسید کربن و هیدروکربن‌ها، موجب



شکل ۲: ساختار سودالیت با حلقه‌های شش وجهی در قفسه‌های آن [۲۸].

سرامیکی به واسطه مزایای عمده‌ای از قبیل مقاومت در برابر فشردگی در فشارهای بالا، پایداری شیمیایی در دمای بالا (شامل فرایند استیریلیزاسیون بخار)، عدم حساسیت به فعالیت باکتریایی و طول عمر عملیاتی طولانی در مقایسه با غشاهای آلی در فرایندهای جداسازی به منظور کاربردهای صنعتی و آزمایشگاهی صورت گرفته است [۱۶].

غشاهای سرامیکی به کار رفته در خالص سازی هیدروژن عمدتاً شامل غشاهای سیلیکایی و اکسیدهای آلومینیوم، تیتانیوم و زیرکونیوم هستند که در این بین توجه به سمت غشاهای سیلیکایی بیشتر بوده است و از اکسیدهای ذکر شده عموماً به صورت ترکیبی با سیلیکا تحت عنوان غشاهای کامپوزیتی در جداسازی هیدروژن استفاده می‌گردد. کاربرد بیشتر این اکسیدها به واسطه استحکام بالای مکانیکی و نیز عبوردهی بالا به عنوان نگهدارنده در ساخت غشاهای دیگر می‌باشد.

روش های CVD و سل-ژل به عنوان متداول‌ترین روش های ساخت غشاهای سرامیکی مطرح هستند که البته استفاده از روش CVD به دلیل پیچیده و پر هزینه بودن تجهیزات آن کمتر متداول بوده و عمدتاً از روش سل-ژل در ساخت این نوع غشاهای استفاده می‌گردد.

انتخاب روش سنتز، تاثیر بسزایی بر عملکرد غشاهای سرامیکی دارد. به طوری که غشاهای تهیه شده به روش سل-ژل دارای عبوردهی بالاتری از هیدروژن تا حداکثر $10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ ولی انتخاب پذیری H_2/N_2 پائین (<50) می‌باشند در حالی که غشاهای تهیه شده به روش CVD دارای انتخاب پذیری بالایی از H_2/CO_2 (بیش از ۱۰۰۰) ولی عبوردهی پائین‌تر در محدوده کمتر از $10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ هستند [۱۵].

مشکل عمده‌ی غشاهای سیلیکایی کاهش میزان عبوردهی آنها در حضور رطوبت و در دماهای بالا می‌باشد که حتی در بعضی موارد تا ۹۰٪ نیز گزارش شده است. برای رفع این مشکل می‌توان از روش‌هایی همچون شرکت دادن گروه های متیل در ریز ساختار سیلیکا، نگه داشتن غشای پوشش داده شده در هوای مرطوب به مدت چند روز و کلسینه نمودن آن در بخار آب

جدول ۵: نتایج عملکرد غشاهای سیلیکایی در خالص سازی هیدروژن

| مرجع | انتخاب پذیری ایده آل H_2/CH_4 | انتخاب پذیری ایده آل H_2/N_2 | عبوردهی هیدروژن ($mol.m^{-2}.Pa^{-1}.s^{-1}$) | دما $T(^{\circ}C)$ | روش ساخت | پایه | غشا |
|------|------------------------------------|-----------------------------------|--|-----------------------|---------------|-----------------------------|------------------------------|
| [۱۵] | - | ۵۷ | 7×10^{-7} | ۴۰۰ | سل ژل + CVD | α و γ آلومینا | سیلیکا |
| [۱۸] | ۳۰۰۰ | - | 0.5×10^{-7} | ۶۰۰ | CVD | α و γ آلومینا | سیلیکا |
| [۱۹] | - | ۵۰۲۷ | $3/2 \times 10^{-7}$ | ۶۰۰ | سل ژل + CVD | α و γ آلومینا | سیلیکا |
| [۲۰] | > 1500 | - | 5×10^{-7} | ۶۰۰ | سل ژل + CVD | α و γ آلومینا | سیلیکا |
| [۲۱] | ۹۴۰ | - | $2/4 \times 10^{-7}$ | ۶۰۰ | سل ژل + CVD | α و γ آلومینا | سیلیکا + α آلومینا |
| [۱۷] | - | ۱۰۰۰ | $1/5 \times 10^{-7}$ | ۵۰۰ | CVD | α آلومینا | سیلیکا |
| [۱۷] | - | ۴۰۰ | 2×10^{-7} | ۵۰۰ | سل ژل | α آلومینا | سیلیکا |
| [۲۲] | ۴۴/۱۸ | - | $2/0.4 \times 10^{-9}$ | ۲۰۰ | غوطه وری درجا | α آلومینا | سیلیکا + α آلومینا |
| [۲۳] | > 10000 | - | $1/3 \times 10^{-7}$ | ۶۰۰ | CVD | شیشه V ycor | سیلیکا |
| [۲۴] | - | ۱۳/۳ | 4×10^{-6} | ۳۰۰ | غوطه وری درجا | α و γ آلومینا | سیلیکا |
| [۲۴] | - | ۲۳۰۰ | $1/3 \times 10^{-7}$ | ۵۰۰ | CVD | - | سیلیکا |
| [۲۴] | ۴۲۰۰ | - | $1/8 \times 10^{-7}$ | ۵۰۰ | CVD | - | سیلیکا |
| [۲۴] | ۱۵۰ | - | $1/3 \times 10^{-6}$ | ۳۰۰ | سل ژل | - | سیلیکا |
| [۲۴] | ۳۵ | - | $2/2 \times 10^{-6}$ | ۳۵۰ | سل ژل | - | سیلیکا |
| [۲۴] | - | ۱۶۰ | 6×10^{-9} | ۴۳۰ | CVD | - | سیلیکا |
| [۲۴] | - | ۸۷ | $2/6 \times 10^{-7}$ | ۵۰۰ | سل ژل | - | سیلیکا |
| [۲۵] | ۱۴۹ | - | $4/2 \times 10^{-6}$ | ۴۰۰ | سل ژل | α و γ آلومینا | سیلیکا |

جدول ۶: خواص عبوردهی گازی غشای زئولیتی هیدروکسی سودالیت و انواع دیگر غشاهای زئولیتی [۲۶].

| انتخاب پذیری ایده آل هیدروژن به نرمال بوتان | عبوردهی $n-C_4H_{10}$ ($10^{-7} mol.m^{-2}.Pa^{-1}.s^{-1}$) | عبوردهی هیدروژن ($10^{-7} mol.m^{-2}.Pa^{-1}.s^{-1}$) | اندازه حفرات (nm) | غشا |
|--|--|--|----------------------|-------------------------|
| ۱/۱۲ | ۱۱۲ | ۱۳۴ | ۳۰۰ - ۶۰۰ | پایه α - آلومینا |
| > 1000 | < 0.001 | ۱/۱۴ | ۰/۲۸ | هیدروکسی سودالیت |
| ۱۰۶ | ۰/۰۲۷ | ۲۸۶ | ۰/۴۰ | NaA |
| > 450 | < 0.0007 | ۰/۳۲ | ۰/۴۳ - ۰/۵۰ | SAPO-34 |
| ۱۵ | ۰/۰۹ | ۱/۳۵ | ۰/۳۸ | SSZ-13 |
| ۳۳ | ۰/۰۴۸ | ۱/۶ | ۰/۵۵ | MFI |
| ۳/۹۳ | ۸/۹ | ۳۵ | ۰/۷۰ | زئولیت نوع X |

جداسازی آنها می‌گردد [۲۷-۲۹].

روش‌های مختلفی جهت تهیه این نوع غشاها ارائه شده است. از جمله روش سنتز هیدروترمال درجا، روش انتقال فاز بخار، روش دانه نشانی و رشد ثانویه و روش تعبیه میکرو بلورهای زئولیت در داخل شبکه^۱. به طور ایده‌آل، برای عملکرد بهتر در جداسازی، در حد امکان باید از بلورهای زئولیتی خالص با اندازه ذرات کوچک و یکنواخت برای تهیه غشای زئولیتی استفاده نمود. از آنجایی که رشد درونی بین انواع مختلف بلورهای زئولیتی (ناخالص) به خوبی آنچه که در بین انواع مشابه (در زئولیت خالص) وجود دارد، نیست، حضور بلورهای زئولیتی ناخالص منجر به حفرات درون بلوری زیادی می‌گردد که می‌توانند تأثیرات منفی بر روی عملکرد جداسازی غشای زئولیتی داشته باشند. تشکیل غشای زئولیتی با کیفیت بالا با استفاده از بلورهای زئولیتی با توزیع اندازه ذرات گسترده نسبت به نمونه با توزیع اندازه ذرات باریک آن مشکل‌تر است. علاوه بر این، غشاهای زئولیتی ساخته شده با ذرات بزرگتر، ضخیم‌تر از نوع ساخته شده با ذرات کوچکتر هستند، بنابراین عبوردهی پایین‌تری خواهند داشت. روش‌های سنتز متداول نظیر روش هیدروترمال درجا و روش انتقال فاز بخار نیاز به زمان‌های بلورینگی طولانی از چند ساعت تا چند روز دارند. زمان بلورینگی طولانی معمولاً منجر به تشکیل زئولیت بر روی تمام نقاط صفحه نگهدارنده به طور همزمان نمی‌شود و در نتیجه بلورهای زئولیت از لحاظ اندازه یکنواخت نخواهند بود.

به تازگی یک روش سنتز جدید که ترکیبی از بلورینگی هیدروترمال با روش حرارت‌دهی میکروویو است، برای سنتز زئولیت‌ها، غربال‌های مولکولی و غشاهای زئولیتی توسعه یافته است. در مقایسه با روش‌های متداول سنتز، روش MAHS^۲ دارای مزایای عمده‌ای از قبیل زمان سنتز کوتاه، ترکیب سنتز گسترده، ذرات زئولیتی کوچک، توزیع اندازه ذرات باریک و خلوص بالاست [۲۶]. در جدول ۷ نتایج عملکرد غشاهای زئولیتی هیدروکسی

سودالیت در خالص سازی هیدروژن آمده است.

غشاهای هیبریدی آلی/غیرآلی

غشاهای هیبریدی دسته‌ی دیگری از غشاها هستند که در دو دهه‌ی گذشته مورد توجه قرار گرفته‌اند. این نوع غشاها شامل دو دسته‌ی غشاهای چند لایه و غشاهای زمینه مختلط هستند. کاربرد نوع دوم در فرایندهای خالص سازی هیدروژن بیشتر مورد توجه بوده است. مواد نانو کامپوزیتی پلیمر/غیرآلی به صورت نانو پرکننده‌های غیرآلی پراکنده شده در ابعاد نانومتری در یک شبکه پلیمری تعریف می‌شوند. این مواد پتانسیل آن را دارند تا مشکل Trade-Off غشاهای پلیمری را حل نمایند. این مواد نانو کامپوزیتی، به طور همزمان مزایای هر دو ماده را دارند. به عنوان نمونه، انعطاف پذیری و قابلیت شکل دهی پلیمرها و انتخاب پذیری و پایداری حرارتی پرکننده‌های غیر آلی در این مواد یکجا دیده می‌شود. سه روش عمده ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی زمینه مختلط شامل ترکیب نمودن محلولی، پلیمریزاسیون درجا و روش سل-ژل می‌باشد. روش سل-ژل به عنوان ساده‌ترین و پرکاربردترین روش در تهیه‌ی غشاهای نانوکامپوزیتی زمینه مختلط مطرح است.

مسئله اصلی در تهیه این نوع غشاها، ایجاد اتصالات عرضی مناسب بین دو فاز آلی و غیرآلی است. وجود فضاهای خالی در فصل مشترک فازهای آلی و غیرآلی موجب ایجاد نقص در غشا گشته و شدیداً بر عملکرد غشا از لحاظ عبوردهی و انتخاب‌پذیری تأثیرات منفی خواهد گذاشت [۳۶]. نتایج عملکرد غشاهای نانو کامپوزیتی زمینه مختلط در خالص سازی هیدروژن در جدول ۸ آمده است.

نتیجه‌گیری

به عنوان جمع بندی این مبحث و جهت مقایسه‌ی ساده‌تر نتایج حاصل از عملکرد انواع مختلف غشاهای به کار رفته در خالص سازی هیدروژن، منحنی Trade-Off در سیستم

1. Embedding microcrystals of zeolite into a matrix
2. Microwave assisted hydrothermal synthesis

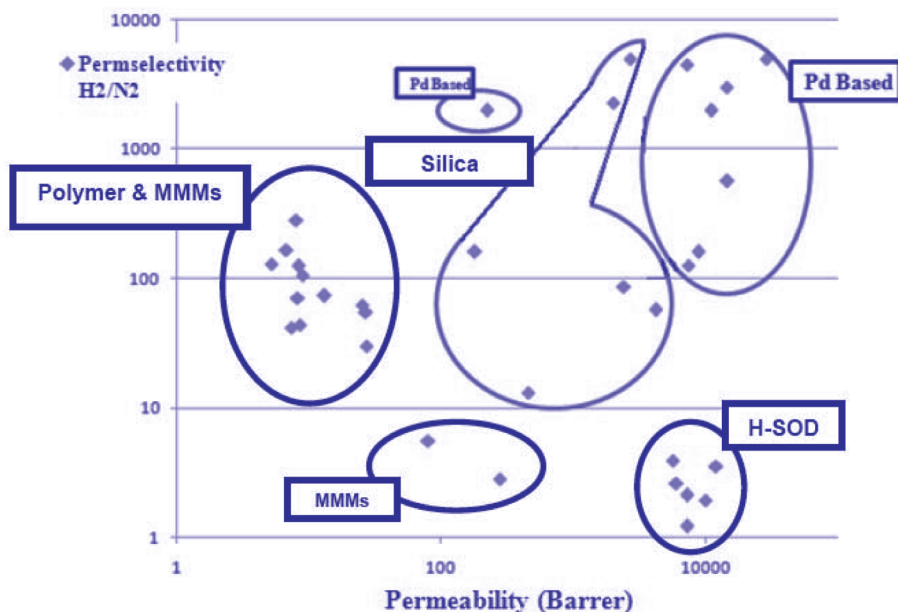
جدول ۷: نتایج عملکرد غشاهای زئولیتی هیدروکسی سودالیت در خالص سازی هیدروژن گزارش شده در منابع مختلف

| مرجع | انتخاب پذیری ایده آل H_2/N_2 | عبوردهی نیتروژن ($mol.m^{-2}.Pa^{-1}.s^{-1}$) | عبوردهی هیدروژن ($mol.m^{-2}.Pa^{-1}.s^{-1}$) | روش ساخت | پایه |
|------|-----------------------------------|--|--|---|--------------------|
| [۲۶] | > 1000 ($H_2/n-C_4H_{10}$) | - | $3/2 \times 10^{-7}$ | هیدروترمال با میگروویو | α - آلومینا |
| [۳۰] | ۱/۹۴ | - | $5/17 \times 10^{-7}$ | رشد درجا | α - آلومینا |
| [۳۰] | ۱/۲۱ | - | $3/0.3 \times 10^{-7}$ | رشد درجا | α - آلومینا |
| [۳۱] | ۲/۵ - ۲/۷ | 8×10^{-8} | - | رشد درجا | α - آلومینا |
| [۳۲] | ۱/۸۳ - ۲/۲۵ | $6/8 \times 10^{-8}$ | - | رشد ثانویه | α - آلومینا |
| [۳۳] | ۱/۵ - ۶/۲ | $2/4 \times 10^{-8}$ | - | هیدروترمال با میگروویو | α - آلومینا |
| [۳۴] | ۳/۵ | - | 2×10^{-7} | رشد درجا | α - آلومینا |
| [۳۴] | ∞ ($H_2/n-C_3H_{12}$) | - | 2×10^{-7} | رشد درجا | α - آلومینا |
| [۲۷] | ۲/۹۳ | $7/71 \times 10^{-9}$ | $2/26 \times 10^{-8}$ | رشد درجا به صورت ترکیبی با غشای Na-X | α - آلومینا |
| [۳۵] | ۲/۵ | - | - | رشد ثانویه | α - آلومینا |

جدول ۸: نتایج عملکرد غشاهای نانوکامپوزیتی در خالص سازی هیدروژن گزارش شده در منابع مختلف

| مرجع | انتخاب پذیری ایده آل H_2/CH_4 | انتخاب پذیری ایده آل H_2/N_2 | عبوردهی هیدروژن (Barrer) | دما (T °C) | غشا |
|------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---------------|---|
| [۳۷] | - | ۲۸۱ | ۸ | ۲۵ | سودالیت / BTDA ^۱ -MDA ^۲ |
| [۳۸] | - | ۴۳/۹ | ۸/۴۸ | ۳۰ | زئولیت NaA / کربن |
| [۳۸] | - | ۲/۸ | ۲۷۸ | ۳۰ | زئولیت NaA / کربن |
| [۳۹] | ۷۰/۴۳ | ۷۳/۲ | ۱۳/۱ | ۲۵ | زئولیت 4A / پلی کربنات |
| [۴۰] | ۱۱۲ | ۹۱/۵ | ۸/۳ | ۳۵ | زئولیت 4A / پلی اتر سولفون |
| [۴۱] | ۲/۳ | ۵/۵۲ | ۷۹/۶۲ | ۲۵ | PDMS ^۳ / نانولوله های کربنی |
| [۴۲] | ۴۵/۳۸ | ۵۴/۷۸ | ۲۶/۷۴ | ۳۵ | Cu-BPY-HFS ^۴ پلیمر ماتریمید / |
| [۴۳] | - | ۱۶۷/۵ | ۶/۷ | - | DBC ^۵ / زئولیت 5A / پلی ایمید |

1. Benzophenone-3,3,4,4-carboxylic dianhydride 96%, sigma-aldrich
2. 4,4-diaminodiphenylmethane 07%, sigma-aldrich
3. Poly(dimethylsiloxane)
4. Cu-4,4-bipyridine-bexafluorosilicate
5. Diblock copolymer



شکل ۳: منحنی Trade-Off در سیستم H_2/N_2 برای انواع مختلف غشاهای به کار رفته در خالص سازی هیدروژن

گردد. البته غشاهای هیدروکسی سودالیت انتخاب پذیری‌های نامحدودی را در مقابل هیدروکربن‌ها از خود نشان داده‌اند که در منابع مختلف به آنها اشاره شده است. عملکرد غشاهای پلیمری هم از لحاظ عبوردهی و هم انتخاب پذیری بسیار پایین بوده است. ضمن اینکه غشاهای پلیمری معایب عمده ای نظیر استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی و شیمیایی پایینی نیز دارند. البته عملکرد این غشاهای در جداسازی هیدروژن از گازهای دیگری مانند دی اکسید کربن مطلوب تر می‌باشد. غشاهای نانوکامپوزیتی زمینه مختلط هم که از دو فاز آلی و غیر آلی تشکیل شده‌اند از لحاظ عملکردی نیز در محدوده‌ی حد فاصل این فازها قرار گرفته‌اند که در شکل قابل مشاهده می‌باشد.

H_2/N_2 برای انواع غشاهای در شکل ۳ آمده است. همان طور که از شکل ۳ مشاهده می‌شود، انتخاب پذیری نامحدود و عبوردهی بالای غشاهای پالادیومی موجب شده است تا این غشاهای در سطح بالاتری از عملکرد نسبت به سایر غشاهای قرار بگیرند. اما هزینه‌ی بسیار بالای این غشاهای و شکنندگی و طول عمر کوتاه غشاهای پالادیومی مانع از گسترش آن می‌گردد. غشاهای سیلیکایی نیز عملکرد مطلوبی را در فرایند جداسازی هیدروژن از خود نشان داده‌اند. اما هزینه‌ی نسبتاً بالای این غشاهای در کنار شکنندگی و مشکلاتی که در سنتز این غشاهای از لحاظ کنترل اندازه‌ی حفرات وجود دارد، همچنان پابرجاست. عبورپذیری هیدروژن از غشاهای زئولیتی هیدروکسی سودالیت بسیار بالا بوده، اما انتخاب پذیری پایین آن نسبت به نیتروژن باید اصلاح

منابع

1. www.ifp.com
2. http://www.engineeringtoolbox.com
3. www.energyindependencenow.org
4. G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Dukec, S. Giessler, R. Socolowe, R.H. Williams e, T. Kreutze. Inorganic membranes

- for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 2007, pp.589–603.
5. Lu Shaoa, Bee Ting Lowa, Tai-Shung Chunga, Alan R. Greenbergc. Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future. *Journal of Membrane Science* 327, 2009, pp.18–31.
 6. N.K. Acharya, Vaibhav Kulshresth, Kamendra Awasthia, A.K. Jaina, M. Singha, Y.K. Vijaya. Hydrogen separation in doped and blend polymer membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 2008, pp.327 – 331.
 7. Tzu-Hsiang Weng, Hui-Hsin Tsengb, Ming-Yen Weya. Preparation and characterization of PPSU/PBNPI blend membrane for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 2008, pp.4178-4182.
 8. A. Brunettia, S. Simoneb, F. Scuraa, G. Barbieria, A. Figoli, E. Drioli. Hydrogen mixture separation with PEEK-WC asymmetric membranes. *Separation and Purification Technology* 69, 2009, pp.195–204.
 9. Lu Shao, Cher-Hon Lau, Tai-Shung Chung. A novel strategy for surface modification of polyimide membranes by vapor-phase ethylenediamine (EDA) for hydrogen purification. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, 2009, pp.8716-8722.
 10. Shin-Kun Rya,b, Jong-Soo Parkb, Sung-Hyun Kima, Sung-Chang Hongc, Dong-Won Kim. Development of porous nickel membrane made by uniaxial pressing for hydrogen separation. Elsevier Science Publisher. *Desalination* 200, 2006, pp.213–215.
 11. V. Geper, M. Kilgus, T. Schiestel, H. Brunner, G. Eigenberger, and C. Merten. Ceramic Supported Capillary Pd Membranes for Hydrogen Separation: Potential and Present Limitations, *Fuel Cells*. Received May 10, 2006; accepted October 2.
 12. MEMS (Micro – Electro – Mechanical Systems) and Nanotechnology Cleaning House, MEMS thin film deposition processes. <http://www.memsnet.org/>
 13. Shin-Kun Rya, Jong-Soo Parka, Sung-Hyun Kimb, Dong-Won Kimc, Kyu-Il Choc. Formation of a defect-free Pd–Cu–Ni ternary alloy membrane on a polished porous nickel support (PNS). *Journal of Membrane Science* 318, 2008, pp.346–354.
 14. Mostafa Zahedi, Boshra Afra, Mostafa Dehghani-Mobarake, Majid Bahmani, Preparation of a Pd membrane on a WO₃ modified Porous Stainless Steel for hydrogen separation, *Journal of Membrane Science* 333, 2009, pp.45–49.
 15. Suraj Gopala krishnan, João C. Diniz da Costa. Hydrogen gas mixture separation by CVD silica membrane. *Journal of Membrane Science* 323, 2008, pp.144–147.
 16. N. Agoudjila, S. Kermadia, A. Larbotb. Synthesis of inorganic membrane by sol–gel process. *Desalination* 223, 2008, pp.417–424.
 17. M. Nomura, H. Aida, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara, S. Nakao, S. Yamazaki, T. Inada, Y. Iwamoto, Steam stability of a silica membrane prepared by counter-diffusion chemical vapor deposition, *Desalination* 193, 2006, pp.1–7.
 18. D. Lee, L. Zhang, S.T. Oyama, S. Niuc, R.F. Saraf. Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a hydrogen permeable silica membrane supported on porous alumina. *Journal of Membrane Science* 231, 2004, pp.117–126.
 19. Suraj Gopala krishnan, Yasushi Yoshino, Mikihiro Nomuraa, Balagopal N. Nair, Shin-Ichi Nakaoa. A hybrid processing method for high performance hydrogen-selective silica membranes. *Journal of Membrane Science* 297, 2007, pp.5–9.
 20. Yudai Ohtaa, Kazuki Akamatsua, Takashi Sugawaraa, Aiko Nakaob, Akira Miyoshia, Shin-Ichi Nakaoa. Development of pore size-controlled silica membranes for gas separation by chemical vapor deposition. *Journal of Membrane Science* 315, 2008, pp.93–99.
 21. Yunfeng Gu1, Pelin Hacarlioglu, S. Ted Oyama. Hydrothermally stable silica–alumina composite membranes for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science* 310, 2008, pp.28–37.
 22. Jong-Ho Moona, Ji-Han Baea, Youn-Sang Baea, Jong-Tae Chunga,b, Chang-Ha Lee. Hydrogen separation from reforming gas using organic templating silica/alumina composite membrane. *Journal of Membrane Science* 318, 2008, pp.45–55.
 23. Doohwan Lee, S. Ted Oyama. Gas permeation characteristics of a hydrogen supported silica membrane. *Journal of Membrane Science* 210, 2002, pp.291–306.

24. Yasushi Yoshino, Takehiro Suzuki, Balagopal N. Nair, Hisatomi Taguchi, Naotsugu Itoh. Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature. *Journal of Membrane Science* 267, 2005, pp.8–17.
25. M. Pakizeh, M.R. Omidkhan, A. Zarringhalam, Synthesis and characterization of new silica membranes using template-sol-gel technology, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 2007, pp.1825-1836.
26. Xiaochun Xu, Yun Bao, Chunshan Song, Weishen Yang, Jie Liu, Liwu Lin. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hydroxy-sodalite zeolite membrane. *Microporous and Mesoporous Materials* 75, 2004, pp.173–181.
۲۷. محمد جواد واعظی، علی اکبر بابالو، سیروس شفیعی، "ساخت و ارزیابی عملکرد غشای ترکیبی Na-X/SOD برای جداسازی هیدروژن" چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی، مهرماه ۱۳۹۱، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.
28. [28] Zhenkun Zheng & Vadim V. Gulians & Scott Misture. Sodalites as ultramicroporous frameworks for hydrogen separation at elevated temperatures: thermal stability, template removal, and hydrogen accessibility. *J Porous Mater* 16, 2009, pp.343–347.
۲۹. محمد جواد واعظی، علی اکبر بابالو، سیروس شفیعی، "کاهش حفرات بین بلوری در ساختار غشای زئولیتی سودالیتی با استفاده از کنترل اندازه بلورهای آن در مقیاس نانومتری" اولین همایش و کارگاه های تخصصی علوم و فناوری نانو، اردیبهشت ماه ۱۳۹۲، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
30. Sheida Khajavi, Freek Kapteijn, Jacobus C. Jansen. Synthesis of thin defect-free hydroxy sodalite membranes: New candidate for activated water permeation. *Journal of Membrane Science* 299, 2007, pp.63–72.
31. Anelia van Niekerk, Jaco Zaha, Jaco C. Breytenbach, Henning M. Krieg. Direct crystallisation of a hydroxy sodalite membrane without seeding using a conventional oven. *Journal of Membrane Science* 300, 2007, pp.156–164.
32. Sung-Reol Lee, You-Hwan Son, Anne Julbe, Jin-Ho Choy. Vacuum seeding and secondary growth route to sodalite membrane. *Thin Solid Films* 495, 2006, pp.92 – 96.
33. A. Julbe, J. Motuzas, F. Cazevielle, G. Volle, C. Guizard. Synthesis of sodalite/ α -Al₂O₃ composite membranes by microwave heating. *Separation and Purification Technology* 32, 2003, pp.139-149.
۳۴. ندا کلاتری، "سنتز غشاهای زئولیتی نانو ساختار سودالیتی و بررسی عملکرد آنها در جداسازی هیدروژن از مخلوط هیدروکربنها"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، ۱۳۸۸.
35. B. Bayati, A. A. Babaluo, P. A. Namini, Synthesis and Seeding Time Effect on the Inter Crystalline Structure of Hydroxy-Sodalite Zeolite Membranes by Single Gas (H₂ and N₂) Permeation, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 28, 2009, pp.1-12.
36. Hailin Cong, Maciej Radosz, Brian Francis Towler, Youqing Shen. Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation. *Separation and Purification Technology* 55, 2007, pp.281–291.
37. Dan Li, Huai Yong Zhu, Kyle R. Ratinac, Simon P. Ringer, Huanting Wang. Synthesis and characterization of sodalite-polyimide nanocomposite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials* 126, 2009, pp.14–19.
38. Changfeng Zeng, Lixiong Zhang, Xinhua Cheng, Huanting Wang, Nanping Xub. Preparation and gas permeation of nano-sized zeolite NaA-filled carbon membranes. *Separation and Purification Technology* 63, 2008, pp.628–633.
39. Deger Sen, Halil Kalipcilar, Levent Yilmaz. Development of zeolite filled polycarbonate mixed matrix gas separation membranes. *Desalination* 200, 2006, pp.222–224.
40. Zhen Huang, Yi Li, Rui Wen, May May Teoh, Santi Kulprathipanja. Enhanced Gas Separation Properties by Using Nanostructured PES-Zeolite 4A Mixed Matrix Membranes. Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).
41. Sangil Kim, Todd W. Pechar, Eva Marand. Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation. *Desalination* 192, 2006, pp.330–339.
42. Yanfeng Zhang, Inga H. Musselman, John P. Ferraris, Kenneth J. Balkus Jr. Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu BPY-HFS. *Journal of Membrane Science* 313, 2008, pp.170–181.
43. Rajkumar Patel, Jung Tae Park, Hyun Pyo Hong, Jong Hak Kim and Byoung Ryul Min. Use of block copolymer as compatibilizer in polyimide/zeolite composite membranes. Published online in Wiley InterScience: 2009.