اویل ایندستری
Oilindustry.ir
CLICK HERE

جداسازی گازها با استفاده از غشاء پلیمری

آسیه حافظی[1]

کارشناسی ارشد، دانشگاه اهر، دانشکده فنی ومهندسی؛ asi_h1990@yahoo.com

چکیده

فن آوری جداسازی با استفاده از غشاء شامل نمونه های مختلفی می باشد. برای مثال جداسازی مایع و جامد، جداسازی ناخالصی ها وتهیه آب شرب؛ در جداسازی گازها هم می توان به جداسازی نیتروژن از هوا اشاره کرد. از آنجا که غشاء بخش تعیین کننده بسیاری از فن آوری جداسازی گاز است، حداکثر توجه را از نظر تحقیق و توسعه به خود جلب کرده است. هدف نهایی از تحقیقات در زمینه فناوری غشایی، دستیابی فناوری غشایی می باشد، این هدف در حرکت در دو مسیر موازی قابل تحقق است. مسیر نخست شامل تحقیقات به منظور دستیابی به فناوری ساخت غشاهای مورد نیاز و مسیر دوم شامل انتقال فناوری کاربرد غشاها به صنعت نفت بر مبنای غشاهای موجود خارجی است که با اهداف بهره مند ساختن صنعت از مزایای این فرایندها و نیز فراهم ساختن فرصتی به منظور بومی ساختن فناوری کاربرد غشاها مورد توجه قرار دارد. این بررسی بر روی مواد برای جداسازی گاز تمرکز می کنند. به طور خاص، جداسازی گاز از طریق غشاء پلیمری بررسی می شود.

کلمات کلیدی

جداسازی گاز- غشاء و فرآیندهای غشایی-پلیمری-دی اکسید کربن- نیتروژن

GAS SEPARATION WITH POLYMER MEMBRANE

A.Hafezi

ABSTRACT

Separation technologies using separation membranes technologies include various examples, such as separation between liquid and solid, obtaining drinking water by separating impurities, and separation of gases, oxygen-enrichment by separating nitrogen from air. Since the membrane is the most decisive part of the gas separation technology, it has attracted maximum attention in terms of research and development. The ultimate goal of research in the field of membrane technology, membrane technology is achieving. The target motion can be realized in two parallel paths. The first course consisted of membranes required to achieve manufacturing technology and The second pathway involves the transfer of technologies to petroleum-based membranes used in membranes for foreign, The objectives of the advantages of these processes impart industry and also provide the opportunity to build native applications of membrane technology is of considerable. This review will focus on materials for gas separation. In particular, polymeric gas separation membranes are examined.

KEYWORDS

Gas separation- Membranes- Polymeric- Carbon dioxide- Nitrogen

[1] آسیه حافظی، تنکابن فردوسی شرقی کوچه شهید شعبانی ساختمان درنا واحد۵، ۰۹۱۱۲۹۱۰۷۴۵

۱- مقدمه

عمده ترین متقاضیان تحقیقات در زمینه جداسازی غشایی گازها در کشور، صنایع نفت، گاز و پتروشیمی هستند. این صنایع فناوری جداسازی غشایی گازها را برای بازیافت هیدروژن، هیدروکربن ها، شیرین سازی گازهای ترش، جداسازی هوا و تولید نیتروژن، نم زدایی و جداسازی هلیوم مورد استفاده قرار می دهند. چنانچه هدف نهایی از تحقیقات در زمینه فناوری غشایی، دستیابی فناوری غشایی باشد، این هدف در حرکت در دو مسیر موازی قابل تحقق خواهد بود. مسیر نخست شامل تحقیقات به منظور دستیابی به فناوری ساخت غشاهای مورد نیاز و مسیر دوم شامل انتقال فناوری کاربرد غشاها به صنعت نفت بر مبنای غشاهای موجود خارجی است که با اهداف بهره مند ساختن صنعت از مزایای این فرایندها و نیز فراهم ساختن فرصتی به منظور بومی ساختن فناوری کاربرد غشاها مورد توجه قرار دارد.

۲- غشاءهای پلیمری

انتخاب جنس غشاء اولین مسأله در طراحی هر فرآیند غشایی است. چگونگی کار غشاء توسط خواص فیزیکی و شیمیای آن مشخص می شود. خواص فیزیکی شامل اندازه و شکل حفره های موجود در غشاء و نوع آنها می باشد. خواص شیمیایی غشاء عبارتند از بار سطحی آن، توانایی جذب اجسام دیگر و امکان انجام واکنش با سایر مواد.

مهمترین پارامترهایی که خواص فیزیکی و شیمیایی غشاء را تعیین می کنند عبارتند از: ماده اولیه، طریقه ساخت و اصلاحات بعدی روی غشاء ساخته شده.

غشاءهای پلیمری وابسته به دمای عملیاتی پلیمر، به دو دسته شیشه‌ای و لاستیکی تقسیم‌بندی می شوند.

پلیمرهای شیشه در پایین دمای انتقال شیشه‌ای عملیات بر روی-شان انجام می شود، بنابراین سخت و شکننده‌اند و در غربال مولکولی کاربرد دارند. این پلیمرها توانایی تغییر حالت را در زمان کم ندارند بنابراین در تعادل ترمودینامیکی قرار ندارند.

پلیمرهای لاستیکی بالای دمای انتقال شیشه‌ای هستند. در نتیجه نرم و انعطاف پذیرند و جداسازی بر اساس اختلاف انحلال پذیری صورت میگیرد و چون در این حالت پلیمر توانایی تغییر حالت دارد، در تعادل ترمودینامیکی قرار دارد و انحلال گاز در آن از قانون هنری پیروی می کند.

غشاءهای پلیمری اکثرا غیر متخلخل اند و مکانیزم عبور در آنها انحلال و نفوذ است. غشاءهای جامد پلیمری به دلیل تغییر پذیری وسیع در ساختار و خواص حاملان، تولید و استفاده زیادی دارند. غشاءهای پلیمری که به صورت بایوپلیمر (غشاءهای سلولزی) و چه به صورت مصنوعی (این نوع غشاء برای بالا بردن انتخاب پذیری ساخته می شوند) برای اهداف گوناگون استفاده می شوند. از جمله این غشاءهایآلی تجاری عبارتند از: سلولزاستات، سلولزنیترات، پلی اکریل و نیتریل، پلی اترسولفان، پلی اتیلن ترفتالات، پلی فنیل اکساید، پلی سولفان و...

دو عمل اصلی که توسط غشاء انجام می شود عبارتند از: نفوذپذیری یا تراوش و انتخابگر یا گزینش پذیری. تمام موادی که به عنوان غشاء عمل میکنند یک خاصیت کلی دارند و آن این است که مواد مختلف را به طور انتخابی از خود عبور می دهند. فرآیندهایی که بر اساس استفاده از غشاءها پایه گذاری شده‌اند می توانند در کاربرد و نیز نیروی محرکه لازم برای انجام جداسازی کاملاً متفاوت باشند.

جداسازی توسط غشاء به سه مکانیزم صورت میگیرد:

۱- به وسیله تخلخل ها و حفراتی که به خاطر اندازه شان قادرند گونه هایی با اندازه معین را از خود عبور دهند. این مکانیزم به محرومیت اندازه ای معروف است.

۲- بوسیله تخلخل‌های که اندازه آن‌ها در حد اندازه مولکول‌هاست و نفوذ توسط مکانیزم نادسون صورت میگبرد. در این حالت سرعت نفوذ مولکول‌ها که توسط یک نیرو محرکه صورت میگیرد با عکس مجذور جرم مولکولی نسبت عکس دارد.

۳- به وسیله انحلال در غشاء و مهاجرت به صورت نفوذ مولکولی در عرض غشاء و خروج از سمت دیگر غشاء صورت میگیرد. به این مکانیزم انحلال و نفوذ می گویند[۱][۱۲].

۳- جداسازی توسط غشاءهای پلیمری

مخلو طهای گازی میتوانند از طریق غشاهای پلیمری بسیار نازک با ساختار شیمیایی و ساختارهای فیزیکی متفاوت جدا شوند. اولین کاربرد صنعتی جداسازی گازی به وسیله غشاء در سال ۱۹۸۰ توسط شرکت perma صورت گرفته که به جداسازی هیدروژن بوسیله غشا اقدام کرد.تولید غشای فیبر تو خالی پلی سوفلون اولین موفقیت این شرکت جهت جداسازی و بازیافت هیدروژن از جریان گازی در طرح‌های آمونیاک بوده است.

فرآیندهای جداسازی توسط غشاء دارای مزیت‌هایی می باشد که از آن جمله می توان به موارد ذیل اشاره نمود:

۱- انرژی مصرفی و سرمایه گذاری اولیه نسبت به روش های معمول جداسازی کمتر می باشد.

۲- تجهیزات فرآیندی مورد نیاز(مدول جداکننده) بسیار ساده,کم حجم و همچنین دارای انعطاف پذیری در عملکرد و کنترل ساده است.

۳- تجهیزات این سیستم ها مدولار میباشد و به راحتی در مقیاس بزرگتر و یا در ظرفیت کمتر تولید منطبق خواهد شد.

۴- انجام جداسازی بدون نیاز به مصرف مواد شیمیایی.

۵- انجام جداسازی در دمای محیط.

۶- حداقل نیاز به کنترل، بازرسی و تعمیر و نگهداری

۷- قابلیت اتصال آن به سایر فرآیندهای جداسازی[۲][۳].

کاربردهای استفاده از غشاء، آب‌زدایی از هوای فشرده و جداسازی هیدروکربن‌ها از نیتروژن یا هوا در بحث جداسازی و تصفیه پسآب، در بخش پتروشیمی جداسازی خوراک از محصول و جداسازی حلال‌ها می‌باشد. خلاصه ای از توسعه های مهم تکنولوژی جداسازی گازها به وسیله غشاء در شکل (۱) نمایش داده شده است.

به طور معمول ضخامت موثر غشاء μm۰.۵ می باشد.

غشاها را براساس نوع کاربرد، قدرت جداکنندگی گازها، جداکنندگی مایعات، جداکنندگی بخارها و مواد سازنده غشا طبقه بندی میکنند.

غشاءهایی که عمل جداسازی را انجام میدهند عموما نازک،متراکم و دارای لایه‌ای غیر متخلخل هستند،غشاءها می توانند در شکل‌های الیاف تو خالی با قطری حدودμm ۵۰۰-۵۰ باشد[۱۲].

۴- انواع فرآیندهای غشایی

۴-۱- التروديالیز: در فرآیندهای غشایی نیروی محرکه حرکت یون‌های در اثر اختلاف فشار،اختلاف غلظت یا اختلاف پتانسیل می‌باشد.این فرآیند در کنار اسمز معکوس بعنوان فرآیندهای غشایی تصفیه آب،نمک زدایی از آب شور و پیش غلیظ کردن آب دریا برای تولید نمک استفاده می‌شود.

۴-۲- دیالیز: فرآیند غشایی است که در آن اجزای کوچک به‌واسطه اختلاف غلظت از غشاء نیمه تراوا عبور می کنند.

۴-۳- میکروفیلتراسیون: از فرآیندهای مهم غشایی است که نیروی محرکه آن اختلاف فشار است.

۴-۴- نانوفیلتراسیون: این روش برای جداسازی آنیون‌ها و کاتیون‌های دو ظرفیتی و بیشتر استفاده می‌شود.

۴-۵- اولترافیلتراسیون: یکی از فرآیندهای مهم غشایی است که نیروی محرکه آن اختلاف فشار طرفین غشاء می‌باشد.

ساختمان غشاء یا مورفولوژی آن نقش اساسی در چگونگی کار غشاء دارد.به عبارت دیگر نحوه جداسازی اجزاء که توسط غشاء انجام میشود تابعی از ساختمان آن است. غشاءها بر سه گونه‌اند که عبارتند از غشاهای متخلخل با تخلخل در ابعاد میکرو و نانو و غشاءهای نا متخلخل و غشاءهای حمل‌کننده.

افزودن ذرات غیرمتخلخل سیلیکا در مقیاس نانومتری به یک پلیمر شیشه‌ای با حجم آزاد موجب افزایش همزمان عبوردهی و انتخاب‌پذیری مخلوط بخار هیدروکربنی با گاز دائمی می‌شود.کاربرد اصی این غشاءها در جداسازی هیدروکربن‌ها از گاز طبیعی به منظور کنترل نقطه شبنم و BTU و همچنین بازیافت NGL از گازهای همراه در سر چاه یا گازهای حاصل از EOR است. علاوه بر آن از این غشاءها می‌توان برای جداسازی و بازیافت مخلوط هیدروکربن‌ها، حلال‌ها، بنزین، VOC، بخارآبMTBE و غیره در فرآیندهای پالایشگاهی و پتروشیمی نیز استفاده کرد[۶].

کارایی غشاء توسط عواملی مانند عوامل تعیین می شود:

۱- تراوش پذیری بالا

۲- گزینش پذیری بالا

۳- احتیاج کم به نگهداری

۴- تولید محصول بی عیب و نقص

۵- قابلیت شکل پذیری در مدول های گوناگون

۶- پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی تحت شرایط عملیاتی

۵- جداسازی گاز طبیعی

از نظر کاربردی جداسازی گاز طبیعی از مایعات، مهم ترین نیاز صنایع نفت، و گاز و پتروشیمی است که اولویت اصلی برای پژوهشگاه صنعت نفت محسوب میشود.اساساً گاز طبیعی دارای ترکیبات مختلفی با توجه به منابع نفتی مختلف میباشد. معمولاً متان اصلیترین ترکیب گاز طبیعی میباشد، بطوریکه۹۰-۷۵٪ کل

گاز را تشکیل میدهد و همچنین شامل مقادیری از اتان، پروپان، بوتان و۳-۱٪ از هیدروکربونهای سنگینتر میباشد. به علاوه دارای ناخالصیهای نامطلوبی مانند آب، کربن دی اکسید، نیتروژن و سولفید هیدروژن نیز است. برای نمونه خصوصیات گاز طبیعی آمریکا در جدول(۱) نشان داده شده است. بنابراین گاز طبیعی قبل از فرستادن به خط لوله، نیازمند برخی بهینه سازیها می باشد.

component	specificatlon
Carbon dioxide	<2%
water	<120ppm
Hydrogen solfide	<4ppm
C_3+content	950-1050Btu/scf Dew point-20ºC
Total inert gases(N_2,CO_2,He,etc.)	<4%

جدول(۱): ترکیبات گاز طبیعی آمریکا[۱۴]

برای جداسازی گاز، معمولاً غشاهای چگال با ضخامت میکرونی به کار می رود که اختلاف در انحلال و نفوذ گازهای مختلف از آن، منجر به جداسازی ترکیبات میشود. این جداسازی به جنس و ساختار غشا بستگی دارد. در حالی که مقدار نفوذ و گزینش پذیری، مستقل از فشار است، شار عبوری از غشا می تواند با افزایش فشار یا کاهش ضخامت غشا افزایش یابد. بنابراین برای یک غشای مشخص، با کاهش ضخامت و بدون نیاز به افزایش فشار می توان شار عبوری را افزایش داد و به این ترتیب در مصرف انرژی صرفه جویی کرد[۱۳].

مواد پلیمری که در غشاهای جداسازی گازها مورد استفاده قرار میگیرند عبارتند از:

۱- پلی سولفون و پلی اتر سولفون

۲- استات سلولز

۳- پلی آمید و پلی اتر آمید

۴- پلی کربنات

۵- پلی فنیلن اکسید

۶- پلی متیل پنتین

۷- پلی دی متیل سیلوکسان

۸- پلی وینیل تری متیل سیلان

فناوری نانو بیشترین کاربرد را در غشاها دارد. بطور کلی این کاربردها را می توان به سه بخش تقسیم بندی کرد:

۵-۱- رشد ذرات نانو روی سطح غشا

، نانو ذرات را روی سطح غشای متخلخل رشد می دهند و لایه ای نازک روی سطح آن ایجاد میکنند. این روش در بحث جداسازی گاز به روش غشائی، کاربرد ندارد.

۵-۲- توزیع ذرات نانو در شبکه پلیمری غشا

اغلب به این دلیل که ذرات نانو به شدت به هم می چسبند و بسیار مشکل است که بتوان آنها را از یکدیگر جدا ساخت، قبل از توزیع شدن، تجمع پیدا می کنند.

رو شهای متداول مورد استفاده برای توزیع نانوذرات در داخل شبکه پلیمری عبارتند از:

۵-۲-۱-روش مخلوط کردن مستقیم (Direct blending)

این روش را می توان در حالت مذاب یا در محلول انجام داد. در این روش غشای موجود را در یک حلال حل و یا ذوب می کنند، سپس محلول حاوی نانوذرات را به این محلول اضافه می کنند و پس از مخلوط کردن، قال بریزی و خشک کردن، غشا نانوکامپوزینی به دست می آید. در این حالت، توزیع ذرات به میزان زیادی به نیروی برشی بین ذره و ماده مذاب یا محلول پلیمری بستگی دارد. اگرچه این روش نسبتاً آسان است اما در اغلب موارد توزیع مناسبی از نانوذرات به دست نمی آید. اصلاح شیمیایی(chemical treatment) بر روی نانوذرات برای افزایش سازگاری آنها با پلیمر آب گریز، تا حدی می تواند باعث بهبود توزیع آنها شود.

۵-۲-۲- روش بسپارش درجا (In situ polymerization)

در روش بسپارش، محلول حاوی تکپار و محلول حاوی نانوذرات با یکدیگر مخلوط شده و ضمن فرایند بسپارش، نانوذرات در داخل شبکه پلیمری توزیع می شوند. در این روش توزیع مناسب‌تری از نانوذرات در داخل شبکه پلیمری بدست می آید. با این وجود، این روش برای فرایندهای بسپارش خاصی مورد استفاده قرار می گیرد.

۵-۲-۳- روش تزریقی (Infusion)

این روش به تازگی به کار گرفته می شود. در این حالت از حجم آزاد طبیعی موجود در پلیمر جامد برای به دست آوردن توزیعی از نانوذرات از اضافه کردن نانوذرات به پلیمر، می توان برای بهینه سازی یا افزایش خواص الکتریکی، نوری، کاتالیستی و مکانیکی پلیمرها استفاده کرد. با اضافه کردن نانوذرات به پلیمرها می توان غشاهای فعالی ساخت که خاصیت کاتالیستی و جداسازی را بطور همزمان داشته باشند.

۵-۳- نشاندن لایه پلیمری، چگال و بسیار نازک با ضخامت نانومتری روی سطح یک زیرلایه

سال های زیادی است که نشاندن لایه های نازک (thin layers) روی سطح یک زیرلایه، مورد توجه محققان است. یکی از متداولترین این کارها، نشاندن یک لایه نازک پلیمری چگال روی سطح یک غشا متخلخل است . مزیت این غشای ترکیبی این است که لایه نازک چگال ، دارای گزینش پذیری بالاست و زیرلایه متخلخل ، نفوذپذیری زیادی دارد. ضخامت این لایه نازک در حدود میکرومتر(μm) است.

در سال های اخیر تولید غشاهای بسیار نازک (membranes ultrathin) با ضخامت نانومتری و نشاندن آنها روی سطوح مختلف بسیار مورد توجه بوده است. از فیلم های پلیمری بسیار نازک برای کاربردهای مختلف استفاده می شود. اغلب این فیلم ها در ابزارهای نوری-الکتریکی (electro-optical) سنسورها و یا به عنوان غشا ، مورد استفاده قرار می گیرند.در این موارد، به دو صورت فیلم نازک روی سطح زیرلایه قرار می گیرد . در اغلب آنها فیلم نازک بطور مستقیم و از طریق فاز بخار، محلول یا بسپارش یک تکپار تولید و روی زیرلایه قرار می گیرد، اما در برخی موارد نیز، ابتدا فیلم نازک تولید و سپس روی زیرلایه مستقرد می شود[۵].

برای ساخت غشاهای پلیمری روشهای گوناگونی مورد استفاده قرار میگیرد که از جمله آنها می توان به کشش و جدایش فازی اشاره نمود.روش جدایش فازی مهمترین روش تولید غشاهای پلیمری است و امروزه درصد بسیار بالایی از غشاهای مورد استفاده در میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس و جدایش گازی با استفاده از این روش تهیه می شوند.

ساخت غشا به روش جدایش فازی شامل سه مرحله اساسی است:

در مرحله اول محلول همگنی از پلیمر و یک حلال مناسب تهیه می‌شود. در مرحله دوم جدایش فازی القا می‌شود که منجر به تشکیل دو فاز امتزاج‌ناپذیر می‌شود. فاز غنی از پلیمر که ماتریس اصلی غشا را تشکیل می‌دهد و فاز رقیق از پلیمر که حفره‌های آن را به وجود می‌آورد. در نهایت، در مرحله سوم حلال باقیمانده در غشای جامد پلیمری استخراج و خشک میشود .

دو روش عمده ساخت غشاهای پلیمری با استفاده از جدایش فازی عبارتند از :

۱- جدایش فازی با القاء غیرحلال (NIPS)

۲- جدایش فازی با القاء حرارتی (TIPS)

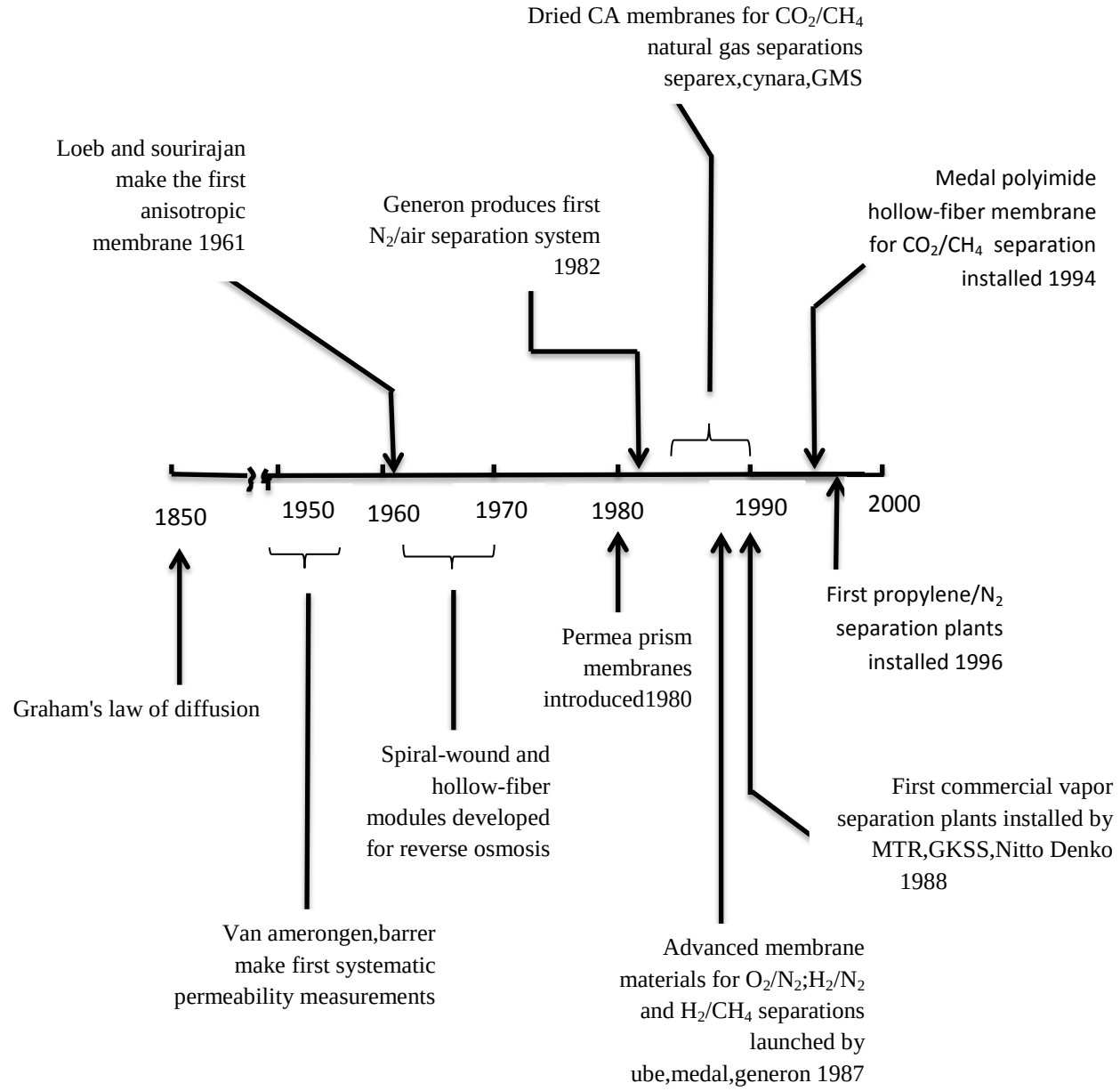
۶- جداسازی بخار-گاز

در جداسازی مخلوطی از بخار و گاز، از پلیمرهای کشسان مانند سیلیکون را بر جهت تراوش بخارات قابل میعان استفاده میشود. همچنین از پلیمرهای شیشهای نیز جهت تراوش گازها استفاده میشود، که از این نوع غشاءها در موارد محدودی استفاده میگردد. در اکثر طرحهایی از این قبیل، از غشاءهای تراوا نسبت به بخار استفاده میگردد که اغلب در اتصال با یک فرآیند ثانویه مانند تراکم یا جذب میباشد. برای اولین بار از این نوع طرح در اوایل دهه ۱۹۹۰ ، جهت بازیافت بخارات بنزین از جریانات خروجی از طرحهای (CFC) از گازهای خروجی از پایانه بنزین و بخارات فلوئوروکربنها احیاء صنعتی استفاده شد. اخیراً از غشاءها در بازیافت هیدروکربنها و حلالها در پتروشیمی نیز استفاده میگردد. یکی از موفقترین کاربردهای پتروشیمی مربوط به احیاء رزین در جریانهای خروجی طرح‌های پلی الفین است.

۷- نتیجه گیری

دی اکسیدکربن موجود در نفت سبب میگردد نفت های باقی مانده در دیواره و اطراف به سمت چاه جاری شوند، برای این کار مقدار زیادی دی اکسیدکربن نیاز است. گاز تولیدی همراه نفت به این دی اکسیدکربن آلوده میشود که قبل از استفاده از نفت، باید ابتدا، پالایش نفت از گاز دی اکسیدکربن صورت گیرد هدف فرآیند

غشایی در ازدیاد برداشت نفت، بازیابی دی اکسیدکربن و گاز طبیعی است.حجم گاز تولیدشده و میزان دی اکسیدکربن آن به تدریج افزایش می یابد که در نتیجه آن استفاده از فرآیندهای سنتی آمین دشوار مینماید.ماهیت مدولار غشاها اجازه افزایش ظرفیت را خواهد داد و این انعطاف‌پذیری فرآیند غشایی را متمایز از دیگر فرآیند ها میکند.



شکل(۱): روند توسعه جداسازی گاز بوسیله غشاء[۱۴]

مراجع

[۱] خواجوند، مهدیه، **مدل سازی شبکه حفره‌ای برای جداسازی گازهای چند جزیی با غشاءهای نانو حفره ای**، صنعتی شریف، ۱۳۹۱.

[۲] داور دوست، فرزاد، **جداسازی کربن دی اکسید از مخلوط گازی کربن دی اکسید و هوا به کمک غشاء حاوی دی گلایکول آمین**، صنعتی شریف، ۱۳۹۲.

[۳] صادقی، مرتضی، **جداسازی گاز توسط غشاء پلیمری**(شرکت پارسیان پویامهر)، ماهنامه تهویه مطبوع، ۱۳۹۰.

[۴] دهقانی، کیادهی، **اصلاح نانو ساختار سطحی غشاء پلی اتر سولفون برای جداسازی گاز**، صنعتی شریف، ۱۳۹۰.

[۵] بهزادی نسب، مهدی، **فناوری غشایی و کاربرد آن در جدا سازی گاز**، ۱۳۹۱.

[۶]بهداد، پرویز، **انواع فرآیندهای جداسازی**، ۱۳۹۰.

[۷] محمدی، مریم، **تهیه و ارزیابی غشاءهای شبکه آمیخته پلی ونیل به منظور جداسازی CO_2/N_2، CO_2/CH_4 و N_2/CH_4**، پژوهش نفت، شماره۷۵، ۱۳۹۲.

[۸] Asano, Shoshi, "*gas separation composite membrabe*", 2014.

[۹] pall corporation, "*membrane technologies for gas separation applications*", 2014.

[۱۰] Nikolskiy,Yu.V., and Friedlander, O,G.,"*Experimental research of gas flow through isothermal & non isothermal membranes*" 2012.

[۱۱] Ismail, A.F., "*Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas*", 2011.

[۱۲] Yampolskii,Y., A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, "*Polymeric gas separation membranes*", 2012.

[۱۳] *modification & preparation of membrane in supe critical carbon dioxide*, Nova science publishers, New York

[۱۴] edu.nit.ac.ir/include/getdoc.php?file_name=diss/