

TỔNG HỢP MÀNG LỌC ZIF-8 BẰNG PHƯƠNG PHÁP HAI GIAI ĐOẠN VÀ ỨNG DỤNG PHÂN TÁCH PROPYLENE/ PROPANE

SYNTHESIS OF ZIF-8 MEMBRANE BY SECONDARY GROWTH METHOD FOR PROPYLENE/ PROPANE SEPARATION

Trần Nguyên Tiến^{1*}, Nguyễn Thị Diệu Hằng²

¹Đại học Duy Tân

²Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng

*Tác giả liên hệ: trannguyentien@duytan.edu.vn

(Nhận bài: 19/10/2020; Chấp nhận đăng: 13/01/2021)

Tóm tắt - Phân tách hỗn hợp khí propylene/ propane là một trong những nhiệm vụ quan trọng trong công nghiệp lọc hóa dầu. Trong nghiên cứu này, màng lọc vi lỗ xốp ZIF-8 sẽ được tổng hợp bên trên tấm nền α -alumina bằng phương pháp tổng hợp hai giai đoạn và sử dụng để phân tách propylene/ propane. Kết quả cho thấy, màng ZIF-8 có chất lượng cao, rắn chắc, liên tục và không bị nứt gãy, có độ dày khoảng 3 μm . Màng ZIF-8 còn thể hiện được độ phân tách propylene cao dựa vào cơ chế rây phân tử. Lượng truyền qua của propylene đạt $120 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, và hệ số phân tách propylene/ propane đạt được là 62 tại điều kiện phòng. Kết quả thực nghiệm còn cho thấy, màng lọc ZIF-8 sau khi tổng hợp có độ bền, độ lặp lại cũng như độ ổn định cao khi thực hiện phân tách propylene/ propane liên tục cũng như gián đoạn.

Từ khóa - ZIF-8; màng lọc; propylene; propane; tách khí; độ ổn định.

1. Đặt vấn đề

Propylene là một trong những sản phẩm phụ quan trọng và có giá trị cao của phân xưởng cracking xúc tác (FCC), mang lại lợi nhuận lớn cho các nhà máy lọc dầu [1]. Propylene thường được dùng để sản xuất nhựa polypropylene, propylene oxide, cumene, acrylonitrile và nhiều hóa chất khác. Khi được sản xuất từ phân xưởng FCC, dòng propylene thường kèm theo sự tạo thành của propane [2]. Propylene có độ tinh khiết thấp vì sự có mặt của propane sẽ không đảm bảo chất lượng để sử dụng trong sản xuất công nghiệp.

Hiện nay, phương pháp chủ yếu được sử dụng để tách propylene ra khỏi propane là sử dụng cột chưng cất với 150-200 đĩa tại nhiệt độ thấp khoảng 233-183 K và áp suất 16-20 bar [3, 4]. Lý do phải thực hiện ở điều kiện khắc nghiệt này là do propylene và propane có nhiệt độ sôi gần tương đương nhau (propylene là 225,3 K và propane là 230,9 K) và độ bay hơi xấp xỉ bằng nhau. Đây là một phương pháp tiêu tốn nhiều năng lượng cũng như không hiệu quả về kinh tế. Vì vậy, đã có nhiều phương pháp khác nhau được các nhà khoa học trên thế giới phát triển để đáp ứng nhu cầu propylene có độ tinh khiết cao cho công nghiệp với chi phí thấp, gồm có: Hấp thụ, hấp phụ, màng lọc [5-10]. Trong số đó, công nghệ sử dụng màng để tách propylene/ propane là một hướng đi tiềm năng mang lại nhiều hiệu quả về kinh tế cũng như năng lượng nhờ tối thiểu được chi phí nguyên vật liệu cũng như đơn giản trong vận hành [11, 12].

Abstract - Propylene/ propane separation is one of the most importance but challenging task in the petrochemical industry. In this study, a continuous well-intergrown ZIF-8 membrane on porous α -alumina substrate was successfully prepared by a novel secondary growth method displayed high propylene/ propane molecular sieve separation performance. It is displayed that, the resulted ZIF-8 membrane was defect-free and compact, with a thickness of about 3 μm . The resulted membrane presented high propylene molecular sieve separation performance. The propylene permeance reached $120 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, and the separation factors for propylene/ propane were calculated to be 62 at ambient condition. The experimental data also revealed that, the membranes had excellent reproducibility and long-term stability.

Key words - ZIF-8; membrane; propylene; propane; gas separation; stability.

Trong công nghệ màng lọc phân tách khí, độ phân tách là thước đo khả năng tách khí của màng và phụ thuộc vào kích thước lỗ của màng lọc. Kích thước vi lỗ cực kỳ nhỏ là cần thiết để tách phân tử khí lớn hơn khỏi các phân tử khí nhỏ hơn. Trong những năm gần đây, vật liệu khung cơ kim (metal organic frameworks, MOFs) được biết đến như một loại vật liệu vi lỗ xốp có chứa các vi lỗ siêu nhỏ (< 2 nanomet) [13-15]. Ngoài ra, MOFs còn có độ xốp cao, cấu trúc lỗ xốp ổn định, nhiều nhóm chức hóa học khác nhau rất phù hợp để lưu trữ cũng như phân tách khí. Đặc biệt, zeolitic imidazolate framework (ZIF) là một bộ phận điển hình của MOFs, có cấu trúc hình học tương tự với zeolite (sodalite, SOD) đã được sử dụng để tổng hợp nhiều loại màng rây phân tử khác nhau và ứng dụng trong phân tách khí [16].

Để phân tách hỗn hợp propylene/ propane, màng lọc vi lỗ xốp ZIF-8 được xem là một lựa chọn lý tưởng. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, kích thước lỗ xốp thực của ZIF-8 là 0,4 nm, vừa nằm giữa đường kính phân tử của propylene là 0,4 nm và propane là 0,43 nm [17]. Chính vì vậy, ZIF-8 ngày càng giành được nhiều sự quan tâm trong lĩnh vực màng lọc dùng để phân tách propylene/ propane.

Trên cơ sở đó, nhóm tác giả tối ưu hóa các điều kiện thực nghiệm để tổng hợp màng lọc ZIF-8 có chất lượng cao bằng phương pháp hai giai đoạn: (1) Đầu tiên, nhóm tác giả sử dụng phương pháp nhúng phủ đơn giản để tạo lớp hạt mầm ZIF-8 đồng đều trên bề mặt tấm nền; (2) Lớp hạt mầm ZIF-8 sẽ được phát triển tạo thành lớp màng ZIF-8 trong

¹ Duy Tan University (Tran Nguyen Tien)

² The University of Danang - University of Science and Technology (Nguyen Thi Dieu Hang)

dung dịch tổng hợp ở điều kiện phòng. Chất lượng màng ZIF-8 được khảo sát bởi SEM, XRD và khả năng phân tách hỗn hợp khí propylene/ propane.

2. Thực nghiệm

2.1. Các quá trình tổng hợp

2.1.1. Chuẩn bị tấm nền α -alumina

Tấm nền α -alumina có dạng đĩa được chuẩn bị bởi bột alumina (Baikowski, CR-6) có độ tinh khiết cao. Hỗn hợp gồm bột alumina và polyvinyl alcohol sau khi trộn sẽ được đưa vào khuôn và tạo hình bằng máy ép tạo mẫu trong phòng thí nghiệm. Sau khi nung ở nhiệt độ 1100°C trong 2 h, tấm nền thu được có đường kính 22 mm, độ dày 2 mm với độ xốp khoảng 45%. Một mặt của tấm nền sẽ được mài nhẵn bằng thiết bị mài chuyên dụng và được dùng để tổng hợp màng ZIF-8. Cuối cùng, tấm nền được rửa sạch, sấy ở 70°C trong 6 h.

2.1.2. Tổng hợp hạt tinh thể ZIF-8

Để tổng hợp hạt tinh thể ZIF-8, 0,7344 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 0,8106g của 2-methylimidazole được hòa tan trong 2 cốc riêng biệt chứa 50 ml methanol. Sau đó, trộn vào nhau và khuấy từ trong 30 phút rồi để tự phản ứng trong 24 h tại nhiệt độ phòng. Hạt tinh thể ZIF-8 tạo thành được thu lại bằng máy ly tâm, rửa nhiều lần với methanol. Cuối cùng, hạt ZIF-8 được sấy qua đêm ở 60°C rồi phân tán trong methanol tạo dung dịch huyền phù ZIF-8 0,1% khối lượng.

2.1.3. Tổng hợp màng ZIF-8

Màng lọc ZIF-8 được tổng hợp trên tấm nền alumina theo phương pháp 2 giai đoạn. Đầu tiên, lớp tinh thể ZIF-8 sẽ được phủ trên bề mặt tấm nền bằng phương pháp nhúng phủ (dip-coating). Một nửa tấm nền sẽ được nhúng trong dung dịch huyền phù ZIF-8 trong khoảng 20 s rồi cẩn thận lướt khỏi bề mặt dung dịch huyền phù và giữ thẳng đứng đến khi bề mặt hoàn toàn khô để tạo lớp hạt trên bề mặt tấm nền. Tiếp theo, trong giai đoạn phát triển thứ hai tấm nền được đặt thẳng đứng trong dung dịch tổng hợp gồm 0,11g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 2,27g 2-methylimidazole hòa tan trong 40 ml nước cất. Phản ứng được thực hiện ở điều kiện phòng trong 6 h. Sau khi tổng hợp, màng lọc ZIF-8 được lấy ra một cách cẩn thận rồi rửa với nước cất và methanol để loại bỏ các hạt ZIF-8 gắn kết lỏng lẻo trên bề mặt màng. Sau đó, màng lọc ZIF-8 sẽ được ngâm trong methanol 2 ngày để trao đổi dung môi. Cuối cùng, màng lọc sẽ được phơi khô cẩn thận ở nhiệt độ phòng.

2.2. Các phương pháp đánh giá đặc trưng và phân tách khí

2.2.1. Các phương pháp đánh giá đặc trưng

Thành phần tinh thể của lớp màng được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy Rigaku MAC-18XHF (Nhật Bản) với đầu dò (Detector) D/teX Ultra 250, dùng bức xạ của Cu-K, tại điện thế gia tốc 40kV, cường độ dòng 30 mA, khoảng quét 2 θ từ 3° đến 60° với tốc độ quét 3°/phút. Đặc trưng hình thái học của các hạt tinh thể, màng ZIF-8 được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Leo-Supra 55 tại thế gia tốc 15kV.

2.2.2. Thực nghiệm phân tách khí

Lượng truyền qua của hỗn hợp khí propylene/ propane được đo tại điều kiện phòng bởi kỹ thuật Wicke-Kallenbach [18]. Hỗn hợp khí propylene/ propane (tỷ lệ 1:1) được cấp vào

modun tách khí chứa màng lọc ZIF-8 với tốc độ 112 ml/phút sử dụng bộ điều khiển dòng. Đồng thời, Argon được sử dụng làm khí mang đưa lượng khí truyền qua màng lọc vào máy GC (YL-6500, Young-Lin) để phân tích thành phần.

Độ phân tách là thông số được dùng để đánh giá khả năng vận chuyển và tách khí của màng lọc ZIF-8. Độ phân tách có thể xác định bằng tỉ lệ của lượng truyền qua của các khí trong hỗn hợp. Lượng truyền qua của khí i (propylene), K_i^{mix} , được tính bởi công thức [6]:

$$K_i^{mix} = \frac{J_i^{mix}}{\Delta p_{ln,i}}$$

Trong đó, J_i^{mix} là thể tích dòng của khí i (propylene) trong hỗn hợp khí truyền qua màng lọc ZIF-8. J_j^{mix} là thể tích dòng của khí j (propane). Δp là sự khác biệt áp suất của dòng vào và dòng ra khỏi màng lọc.

Hệ số phân tách $\alpha_{i/j}^{sep}$, được tính bằng cách lập tỉ số của lượng khí truyền qua của khí i (propylene) K_i^{mix} , với khí j (propane) K_j^{mix} , [6]:

$$\alpha_{i/j}^{sep} = \frac{K_i^{mix}}{K_j^{mix}}$$

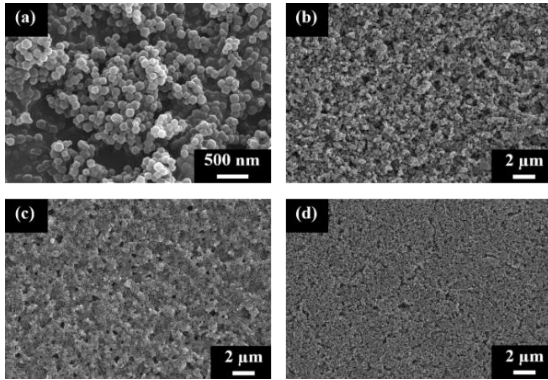
Thực nghiệm phân tách khí propylene/ propane được thực hiện 3 lần cho mỗi mẫu và thực hiện trên 3 mẫu khác nhau được tổng hợp trong cùng điều kiện để đảm bảo độ lặp lại và chất lượng của màng.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích cấu trúc màng ZIF-8

Lớp màng ZIF-8 được tổng hợp trên bề mặt tấm nền α -alumina theo phương pháp hai giai đoạn. Phương pháp gồm hai bước, đầu tiên hạt ZIF-8 với kích thước nano được phủ kín lên trên bề mặt tấm nền để tạo lớp hạt bằng phương pháp phủ nhúng (dip-coating). Sau đó, lớp hạt sau khi phơi khô sẽ được đặt thẳng đứng trong dung dịch tổng hợp đã chuẩn bị sẵn để tiến hành giai đoạn phát triển tiếp theo tạo thành lớp màng ZIF-8 trên bề mặt tấm nền α -alumina. Hình 1a cho thấy, hình thái của các hạt tinh thể nano ZIF-8 được sử dụng làm hạt “mầm”. Tinh thể ZIF-8 sau khi tổng hợp có hình đa diện với các mặt được xác định rõ ràng, các cạnh và góc sắc nét, kích thước đồng đều khoảng 120 nm. Đáng chú ý là các hạt ZIF-8 này có thể được phân tán tốt trong methanol để tạo thành huyền phù ổn định trong vài tuần mà không bị kết tụ. Bề mặt của tấm nền trước khi phủ lớp hạt ZIF-8 bao gồm các lỗ hổng kích thước macro được nhìn thấy bởi SEM trong Hình 1b. Hình 1c, 1d là bề mặt lớp hạt sau một và hai lần nhúng phủ. Kết quả cho thấy, sự bao phủ khá tốt của lớp hạt trên bề mặt tấm nền alumina. Tuy nhiên, lớp hạt một lần phủ có sự xuất hiện một số lỗ hổng và khoảng trống. Những “khuyết tật” này có thể được loại bỏ bằng cách tiến hành thêm một lần nhúng phủ trong huyền phù ZIF-8. Sau lần nhúng phủ thứ 2, các lỗ hổng hoàn toàn biến mất, thay vào đó là lớp hạt ZIF-8 liên tục và có độ đồng đều cao. Sự bao phủ tốt của các hạt ZIF-8 sẽ thúc đẩy quá trình tạo mầm và phát triển đan xen của các hạt tinh thể ZIF trên các vị trí khuyết tật, từ đó “chữa lành” các khiếm khuyết của màng lọc. Lớp hạt đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển liên tục cũng như làm tăng mật độ và độ bền của màng [11]. Nếu không có lớp hạt, màng ZIF khó có thể hình thành ngay cả khi thời gian phát triển thứ cấp (giai

đoạn 2) được kéo dài hơn 24 h.

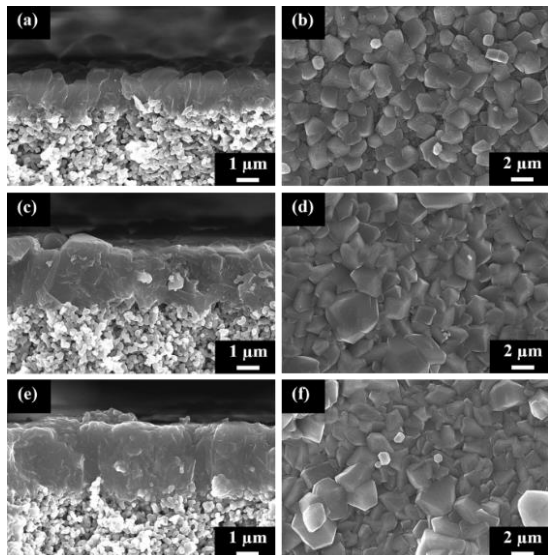


Hình 1. Hình ảnh SEM của

(a) hạt tinh thể ZIF-8, (b) tấm nền α -alumina, (c) lớp hạt sau một lần phủ, (d) lớp hạt sau hai lần phủ

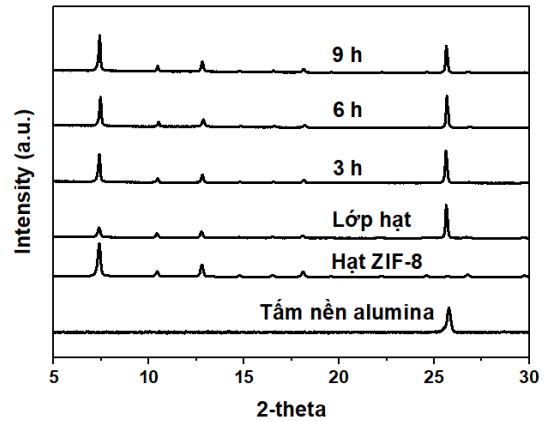
Hình 2 là hình ảnh chụp dưới kính hiển vi điện tử quét của bề mặt và bề dày lớp màng lọc ZIF-8 được tổng hợp ở điều kiện phòng 3, 6 và 9 h. Hình 2a, 2c, 2d cho thấy, các hạt tinh thể ZIF đã phát triển liên tục để tạo thành một lớp tinh thể và có thể phân biệt được với tấm nền alumina đồng thời hợp thành một khối đặc, chắc với tấm nền. Độ dày của lớp màng tăng lên theo thời gian tổng hợp từ khoảng 1,8 μm tại 3 h, 2,8 μm tại 6 h đến 3,3 μm tại 9 h tổng hợp. Các tinh thể phát triển đan xen với tốc độ nhanh trong 6 giờ đầu tiên và bắt đầu chậm lại sau đó để hạn chế sự hình thành quá dày của lớp màng. Tốc độ giảm dần của sự hình thành và phát triển này của lớp màng là cần thiết vì lớp màng quá dày sẽ có xu hướng tạo ra lực cản cho khí truyền qua, do đó hạn chế hiệu quả phân tách của màng [19].

Hình 2b, 2d, 2f là bề mặt của lớp màng ở các thời gian phát triển khác nhau. Khi thời gian tổng hợp tăng, các hạt ZIF phát triển thành các hạt lớn hơn và hình thành một khối liên kết chặt chẽ, đồng nhất của cấu trúc màng. Các “khuyết tật” như vết nứt, lỗ hổng mà chúng ta quan sát được trước đó không còn xuất hiện trên bề mặt màng. Sự phát triển đan xen và liên tục của các tinh thể ZIF dường như đã cung cấp khả năng tái kết tinh nhanh chóng giúp ngăn chặn sự hình thành các khuyết điểm trên màng.



Hình 2. Hình ảnh SEM của mặt cắt ngang (a, c, e) và bề mặt (b, d, f) màng ZIF-8 sau (a, b) 3 h, (b, d) 6 h, (e, f) 9 h tổng hợp

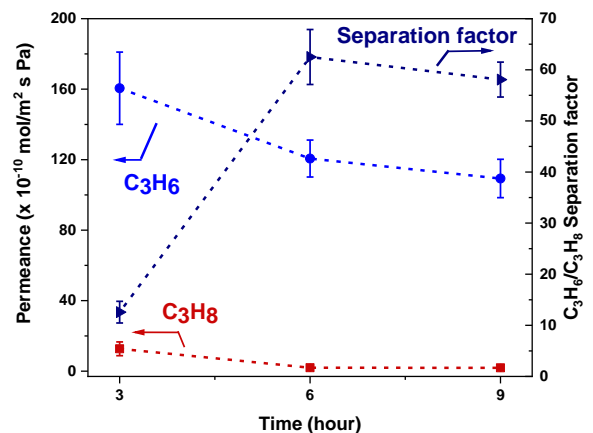
Giản đồ XRD của tấm nền alumina, hạt ZIF-8, lớp hạt và lớp màng ZIF-8 được trình bày trong Hình 3. Kết quả cho thấy, các phổ XRD đều có các đỉnh sắc nét, rõ ràng đã xác nhận lại các kết quả SEM trước đó rằng các mẫu đều có độ tinh khiết và độ kết tinh cao. Các peak chính đặc trưng cho tinh thể ZIF-8 nằm tại $2\theta = 7,5; 10,3; 12,4; 14,7; 16,3$ và $18,0^\circ$. Kết quả này phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây về pha tinh thể của ZIF-8 [20]. Peak tại $2\theta = 26^\circ$ là pha α của tấm nền alumina.



Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

3.2. Phân tách hỗn hợp khí propylene/ propane

Chất lượng của lớp màng được khảo sát kỹ càng hơn bằng thực nghiệm phân tách hỗn hợp khí propylene/propane. Hình 4 so sánh độ truyền qua cũng như hệ số phân tách propylene/propane của các màng có thời gian tổng hợp khác nhau. Hệ số phân tách cao nhất đạt được với lớp màng sau 6 h tổng hợp (62) với lượng truyền qua của propylene là $120 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Đối với lớp màng sau 3 h tổng hợp, thời gian không đủ để cung cấp cho cơ chế tái kết tinh các hạt ZIF-8 đủ nhanh để đóng các khe hở cũng như lỗ hổng trên màng, làm cho lượng truyền qua của các khí propylene và propane cao hơn và hệ số phân tách thấp hơn. Khi thời gian phản ứng kéo dài đến 9 h, các tinh thể ZIF-8 lớn hơn và trở nên dày đặc hơn, lượng truyền qua của các khí và hệ số phân tách giảm nhẹ. Sự giảm này là do lớp màng đã trở nên dày hơn và tạo ra lực cản lớn hơn đối với các khí khi truyền qua.

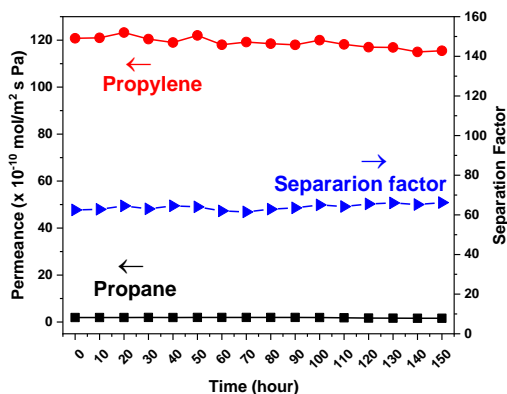


Hình 4. Lượng truyền qua và hệ số phân tách của màng ZIF-8 ở các thời gian tổng hợp khác nhau

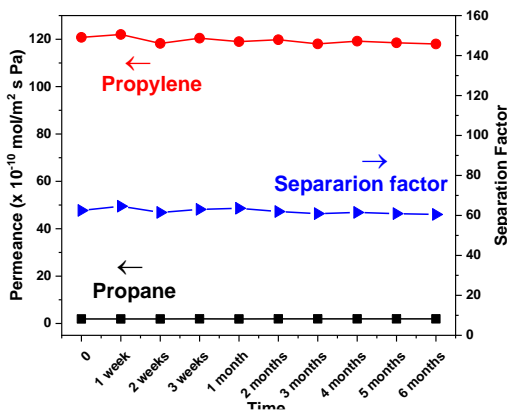
3.3. Độ ổn định phân tách khí của màng ZIF-8

Để đánh giá một cách toàn diện chất lượng và độ ổn định

của lớp màng sau khi tổng hợp, nhóm tác giả tiến hành thực nghiệm phân tách hỗn hợp propylene/ propane (tỉ lệ 1:1) liên tục trong 150 h và gián đoạn trong thời gian 6 tháng. Kết quả được trình bày trong Hình 5 và 6. Lượng truyền qua của propylene và propane giảm nhẹ trong quá trình tiến hành phân tách liên tục (Hình 5). Độ giảm lượng truyền qua của propane nhanh hơn so với propylene, làm cho độ phân tách của hỗn hợp tăng nhẹ trong quá trình thực nghiệm. Đối với quá trình phân tách gián đoạn trong 6 tháng (Hình 6) gần như không có sự thay đổi lượng truyền qua của các khí propylene và propane cũng như hệ số phân tách. Kết quả này đã cho thấy, độ ổn định cũng như chất lượng rất cao của màng lọc ZIF-8 được tổng hợp được trong nghiên cứu này. Đây là điều rất đáng chờ đợi và hoàn toàn có thể phát triển hơn nữa để ứng dụng trực tiếp vào thực tế công nghiệp.



Hình 5. Kết quả phân tách hỗn hợp propylene/ propane liên tục trong 150 h của màng ZIF-8



Hình 6. Kết quả phân tách hỗn hợp propylene/ propane gián đoạn trong 6 tháng của màng ZIF-8

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công màng lọc ZIF-8 có chất lượng cao từ phương pháp hai giai đoạn. Các đặc trưng của vật liệu đã được khảo sát trước khi sử dụng để phân tách hỗn hợp khí propylene/ propane. Kết quả cho thấy, lượng truyền qua của propylene đạt được là $120 \times 10^{-10} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ và hệ số phân tách là 62. Màng ZIF-8 cũng cho thấy, tính ổn định, khả năng lặp lại và chất lượng cao. Hơn nữa, cần lưu ý rằng quy trình chuẩn bị màng có tính kinh tế cao khi màng được tổng hợp ở điều kiện phòng. Các điều kiện tổng hợp dễ dàng sẽ cho phép

mở rộng quy mô sản xuất cũng như ứng dụng trong công nghiệp. Như vậy, màng lọc ZIF-8 là một phương pháp triển vọng và kinh tế để thay thế phương pháp truyền thống trong phân tách hỗn hợp propylene/ propane.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Pavol, H., FCC Catalyst-Key Element in Refinery Technology. *Proceedings of the 45th International Petroleum Conference*, Bratislava, 2011.
- [2] Cheng, L.S. and S.T. Wilson, *Process for separating propylene from propane*. 2001, Google Patents.
- [3] Eldridge, R.B., Olefin/ paraffin separation technology: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993. 32(10): p. 2208-2212.
- [4] Baker, R.W., Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. 41(6): p. 1393-1411.
- [5] Giannakopoulos, I.G. and V. Nikolakis, Separation of Propylene/ propane Mixtures Using Faujasite-Type Zeolite Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005. 44(1): p. 226-230.
- [6] N.T. Tran, T. Yu, J. Kim, M.R. Othman, ZIF-8 tubular membrane for propylene purification: Effect of surface curvature and zinc salts on separation performance. *Separation and Purification Technology*, 2020. 251, 117354.
- [7] Reza, A. and N. Amir, Application of membrane in gas separation processes: *Its suitability and mechanisms*. Vol. 52. 2010.
- [8] Stern, S.A., Polymers for Gas Separations - The Next Decade. *Journal of Membrane Science*, 1994. 94: p. 1-65.
- [9] Kwon, H.T. and H.-K. Jeong, In Situ Synthesis of Thin Zeolitic-Imidazolate Framework ZIF-8 Membranes Exhibiting Exceptionally High Propylene/ propane Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. 135(29): p. 10763-10768.
- [10] Pan, Y. and Z. Lai, Sharp separation of C2/C3 hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions. *Chemical Communications*, 2011. 47(37): p. 10275-10277.
- [11] Pan, Y., et al., Effective separation of propylene/ propane binary mixtures by ZIF-8 membranes. *Journal of Membrane Science*, 2012. 390: p. 93-98.
- [12] Kim, J., Othman, M.R. 2019. Research trend on ZIF-8 membranes for propylene separation. *Membr. J.*, 29:2, 67-79.
- [13] A.R. Millward, O.M. Yaghi, Metal-Organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (51) (2005) 17998-17999.
- [14] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Côté, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am.* 103 (27) (2006) 10186-10191.
- [15] N.L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D.T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science* 300 (2003) 1127-1129 5622.
- [16] Bux, H., et al., Ethene/ethane separation by the MOF membrane ZIF-8: Molecular correlation of permeation, adsorption, diffusion. *Journal of Membrane Science*, 2011. 369(1): p. 284-289.
- [17] Kida, K., et al., Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. *CrystEngComm*, 2013. 15(9): p. 1794-1801.
- [18] Wang, C., Yang, F., Sheng, L., Yu, J., Yao, K., Zhang, L., Pan, Y. 2016. Zinc-substituted ZIF-67 nanocrystals and polycrystalline membranes for propylene/ propane separation. *Chem. Com.* 52:85, 12578-12581.
- [19] A.D. Wiheeb, M.A. Ahmad, M.N. Murat, J. Kim, M.R. Othman, Identification of molecular transport mechanisms in microporous hydroxalcite-silica membrane. *Transport Porous Media* 104 (1) (2014) 133-144.
- [20] Zhang, C., et al., Unexpected Molecular Sieving Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012. 3(16): p. 2130-2134.