

## سنتز و شناسایی غشاء زئولیتی ZSM-5 از نانو کریستال های MFI بدون استفاده از ماده آلی قالب ساز و بررسی خواص جداسازی گازی

سیمین سیستانی<sup>۱</sup>، محمد رضا احسانی<sup>۲\*</sup>، حسین کاظمیان<sup>۳</sup>، محمد دیدری<sup>۴</sup>

۱. کارشناس ارشد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، (ehsanimr@cc.iut.ac.ir)\*

۳. دانشیار دانشکده مهندسی شیمی و بیوشیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه Western Ontario، کانادا

شرکت تحقیقاتی سامان پژوهان آریا گستر، پارک علم و فن آوری دانشگاه تهران

۴. دکترای مهندسی شیمی، شرکت توسعه صنایع نفت و گاز سرو

### چکیده

در این مقاله نانو کریستال های MFI در دو سایز کریستال متفاوت به دو روش هیدروترومال به کمک مایکروویو و رفلکس دو دمایی تحت حمام روغن سنتز شد و با استفاده از روش رشد ثانویه، غشاء زئولیتی ZSM-5 روی پایه آلفا-آلومینای جوانه نشانی شده توسط نانو کریستال های MFI سنتز شد. ارزیابی سطح غشاء توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تشکیل فیلم زئولیتی یکنواخت را به خوبی نشان داد. نتایج حاصل از تفرق اشعه X (XRD) ساختار کریستالی ZSM-5 را در این غشاء تایید کرد. چهار گاز مختلف شامل  $H_2$ ،  $CH_4$ ،  $CO$  و  $N_2$  جهت بررسی فرایند عبور از میان غشاء سنتز شده مورد استفاده قرار گرفتند. تاثیر دما و فشار بر عبور پذیری و انتخابگری ایده آل مورد ارزیابی قرار گرفت. بهترین نتیجه برای گاز هیدروژن در دمای ۲۹۸ K و فشار خوراک ۱/۲ bar برابر با  $2/58 \times 10^{-8} \text{ mol/s.m}^2 \cdot \text{Pa}$  به دست آمد.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله :

دریافت ۱۲ بهمن ۱۳۸۷

دریافت پس از اصلاحات ۲۷ اردیبهشت ۱۳۸۸

پذیرش نهایی ۲۷ مهر ۱۳۸۸

کلمات کلیدی :

غشاء زئولیتی

ZSM-5

نانو کریستال

MFI

TPAOH

جداسازی گازی

## ۱- مقدمه

در سال های اخیر غشاء های ژئولیتی به دلیل دارا بودن خواصی نظیر ساختار کریستالی مطلوب با حفرات منظم و یکنواخت و میکروسایز، توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند. غشاء های ژئولیتی کاربردهای فراوانی دارند از جمله مهمترین کاربردهای آن ها می توان به استفاده از آن ها به عنوان راکتور های غشایی کاتالیستی، به عنوان سنسورها و نیز جداکننده مایعات و گازها اشاره کرد [۳]. غشاء های ژئولیتی در مقایسه با غشاء های پلیمری پایداری و استحکام مکانیکی و مقاومت شیمیایی بالاتری دارند و انتخابگری آن ها در فرایند های جداسازی بالاتر است [۲]. تاکنون انواع مختلفی از ژئولیت ها جهت استفاده در ساخت غشاء های ژئولیتی مورد مطالعه قرار گرفته اند که از این میان ژئولیت های خانواده ZSM-5)MFI و نوع عاری از آلومینیوم آن یعنی Silicalite-1) از اهمیت بیشتری برخوردارند زیرا سایز حفرات این ژئولیت ها مشابه بسیاری از مولکول های مهم صنعتی بوده و از این رو از پتانسیل بالایی برای استفاده در فرایند های جداسازی صنعتی برخوردارند [۴]. غشاء های ژئولیتی تنها در صورتی از قابلیت صنعتی شدن برخوردارند که انتخابگری خوب و عبور بالایی داشته باشند و این امر مستلزم آن است که لایه ای نازک، پیوسته و بدون ترک و تقریباً دوبعدی از کریستال های ژئولیت روی پایه متخلخل ایجاد شود تا لایه عاری از حفرات غیر ژئولیتی باشد و عبور فقط از حفرات ژئولیتی غشاء صورت گیرد [۵، ۶]. معمولاً غشاء های ژئولیتی به وسیله عملیات هیدروترمال مستقیم و با استفاده از مواد آلی قالب ساز که عموماً یون های تترا پروپیل آمونیوم ( $TPA^+$ ) هستند سنتز می شوند اما متاسفانه این مولکول ها در حفرات ژئولیتی غشاء به دام می افتند و غشاء را غیر قابل عبور می سازند. به منظور خارج سازی این مولکول ها از حفرات ژئولیتی غشاء عموماً از عملیات کلسیناسیون استفاده می شود تا مواد آلی قالب ساز اکسید شده و به شکل گازی از ساختار غشاء خارج

شوند و حفرات ژئولیتی جهت جداسازی در دسترس قرار گیرند. اما این فرایند ترک هایی را در ساختار غشاء ایجاد می کند و این ترک ها از انتخابگری غشاء برای کاربرد های مورد نظر می کاهند. یکی از راه های مقابله با این مشکل ساخت غشاء های بدون مواد آلی قالب ساز است به این صورت که از ابتدا در محلول سنتز ماده آلی نداشته باشیم [۱]. استفاده از این روش در سال های اخیر با ابداع روش رشد ثانویه ممکن شده است. روش رشد ثانویه از انعطاف پذیری بالایی جهت رشد کریستال و کنترل ساختار فیلم سنتز شده و همچنین تکرارپذیری و تغییر مقیاس برخوردار است. در این روش ابتدا پایه مورد نظر توسط کریستال های ژئولیتی هم خانواده با غشاء مورد نظر جوانه نشانی می شود تا یک لایه نازک و یکنواخت از کریستال های جوانه روی سطح پایه قرار بگیرند سپس پایه را تحت شرایط هیدروترمال در معرض محلول غشاء در غیاب مواد آلی قالب ساز قرار می دهند تا یک لایه غشاء تشکیل شود. هدف اصلی این پروژه دستیابی به روشی آسان، مورد اعتماد، اقتصادی و مهمتر از همه تکرار پذیر جهت ساخت غشایی کاملاً یکنواخت و بدون ترک از ژئولیت ZSM-5 می باشد. در این راستا جوانه های Silicalite-1 از خانواده ژئولیت های MFI با استفاده از دو روش رفلکس دو دمایی و میکروویو سنتز شد. تاثیر سایز کریستال های جوانه، غلظت محلول جوانه و زمان جوانه نشانی در دستیابی به جوانه نشانی موفق مورد آزمایش قرار گرفت و غشاء ژئولیتی ZSM-5 بدون استفاده از مواد گران قیمت آلی قالب ساز، روی مناسب ترین پایه جوانه نشانی شده ساخته شد و کیفیت غشاء با نوع همراه با مواد آلی آن مقایسه شد. خواص جداسازی گازی غشاء در آزمایشات تک گاز برای گازهای مختلفی از جمله  $H_2$ ،  $CH_4$ ،  $N_2$  و  $CO$  مورد بررسی قرار گرفت و انتخابگری ایده آل  $H_2$  نسبت به سایر گازها به دست آمد. اثر دما و فشار نیز بر میزان عبور مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲- روش آزمایش

### ۱-۲ سنتز غشاء زئولیتی و شناسایی آن

#### ۱-۱-۲ آماده سازی پایه

پایه‌های لوله ای سرامیکی از جنس آلفا-آلومینا جهت رشد غشاء زئولیتی انتخاب شد. سایز حفرات این پایه‌ها به طور متوسط ۱۵۰ نانومتر و درصد تخلخل آن ۴۳ درصد بود. پایه‌ها پس از پخت سنباده زده شد و به مدت یک ساعت جهت خارج سازی مواد آلی از منافذ آن تحت حمام اولتراسونیک قرار گرفت، سپس با آب مقطر بدون یون شسته شد و جهت جلوگیری از ایجاد شوک حرارتی ابتدا به مدت ۱۲ ساعت در محیط آزمایشگاه و سپس به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۶۵ درجه سلسیوس خشک شد.

#### ۲-۱-۲ جوانه نشانی پایه

پایه‌های آماده شده با لایه نازکی از نانوکریستال های MFI جوانه نشانی شد. روش مورد استفاده در جوانه نشانی این پایه‌ها روش غوطه وری با سرعت ثابت (Slip Casting) بود. جهت اجرای این روش سیستمی طراحی و ساخته شد که قابلیت حرکت پایه با سرعت ثابت را به درون محلول جوانه داشته باشد. جوانه های MFI با دو سایز کریستال مختلف با استفاده از محلول هایی با ترکیب درصد های متفاوت سنتز شدند، هریک از این محلول ها به مدت یک شبانه روز در محیط آزمایشگاه در حالت ساکن هیدرولیز شده و سپس به وسیله روش هیدروترمال به کمک مایکروویو و رفلکس تحت حمام روغن به نانو پودر

MFI تبدیل شدند. جزئیات سنتز این نانو کریستال ها در جدول (۱) آورده شده است.

منبع قلیایی مورد استفاده تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید (TPAOH, 40%, Merck) و منبع سیلیس تترا اتیل اورتو سیلیکات (Merck, >98%, TEOS) بود. کریستال های جوانه پس از خالص سازی توسط سانتریفیوژ با دور ۱۲۰۰۰ دور در دقیقه مجدداً در آب مقطر به مدت دو ساعت تحت حمام اولتراسونیک پراکنده شد و سپس به مدت یک روز به حالت سکون قرار گرفت تا مواد واکنش نداده از سطح پودر جدا شود. این مراحل سه بار تکرار شد تا در نهایت PH به کمتر از ۸ رسید. پایه های آماده شده در آب مقطر اشباع شد و در سیستم جوانه نشانی قرار گرفت تا در محلول جوانه با سرعت ثابت غوطه ور شود. در این مرحله اثر پارامتر های مختلف از جمله سایز کریستال های جوانه، غلظت محلول جوانه و مدت زمان جوانه نشانی در دستیابی به جوانه نشانی موفق مورد آزمایش قرار گرفت. تعداد مراحل جوانه نشانی سه مرحله انتخاب گردید. جزئیات آزمایش های انجام شده در جدول (۲) آورده شده است. آزمایش شماره S17 شرایط بهینه در جوانه نشانی پایه های آلفا - آلومینا را نشان می دهد. پایه های جوانه نشانی شده به مدت ۲۴ ساعت در محیط آزمایشگاه خشک شد تا از خشک شدن سریع و ایجاد ترک در آن ها جلوگیری شود، سپس به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد و پس از آن به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت.

جدول (۱): شرایط سنتز برای کریستالیزاسیون جوانه های MFI

Synthesis Method	TPAOH:SiO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:EtOH	Temperature (°C)	Synthesis Time	Seed Size(nm)
Reflux	9:25:960:100	60-80	72 hr	80
Microwave	8:25:1450:100	80-180	100 min	25

مواد آلی قالب ساز بوده و از حل کردن سدیم هیدروکسید (NaOH) و آلومینیوم هیدروکسید (Al(OH)<sub>3</sub>) در آب و اضافه نمودن تترا اتیل اورتو

#### ۳-۱-۲ آماده سازی غشاء

محلول سنتز غشاء یک محلول شفاف با ترکیب درصد  $4NaOH:0.005Al_2O_3:6SiO_2:686H_2O$  و عاری از

### ۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته ها

#### ۳-۱ نتایج سنتز و شناسایی نانو پودر و غشاء

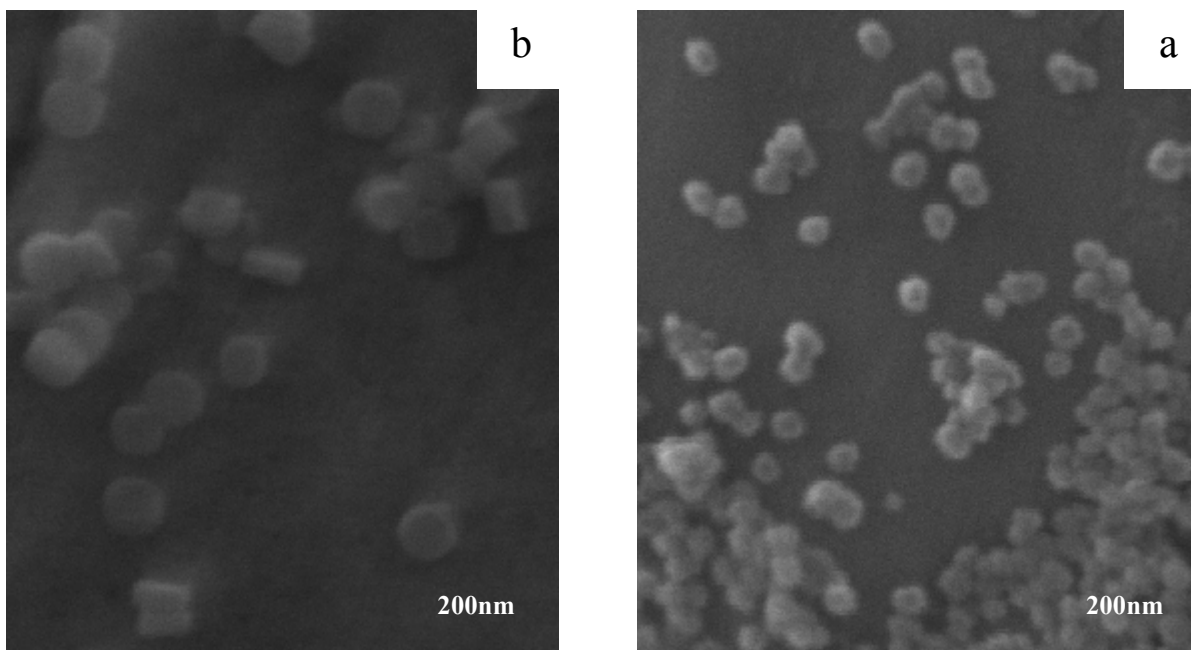
##### زئولیتی

شکل (۱) تصاویر حاصل از SEM نانو کریستال های MFI سنتز شده به دو روش رفلکس دو دمایی و مایکرووی را نشان می دهد. تصاویر SEM، مورفولوژی و سایز تقریبی ذرات سنتز شده را نشان می دهد. همانگونه که در شکل (۱) مشخص شده است سایز کریستال های پودر حاصل از روش رفلکس دو دمایی به طور متوسط ۸۰ نانومتر و متوسط سایز کریستال های پودر مایکرووی ۶۰ نانومتر است. در واقع استفاده از آنالیز SEM در بررسی نانو پودر بیشتر جهت تعیین مورفولوژی ذرات موثر واقع می شود و نتیجه ای که از سایز ذرات در اختیار می گذارد تقریبی و به عنوان راهنما در آنالیز TEM کاربرد دارد. شکل (۲) تصاویر حاصل از TEM نانو پودر سنتز شده از روش مایکرووی را نشان می دهد. همانگونه که در تصاویر ارائه شده با بزرگنمایی های ۲۵، ۶۴ و ۸۰ نانومتر دیده می شود، اندازه ذرات نانو کریستال های سنتز شده به طور متوسط ۲۵ نانومتر تخمین زده می شود. در این روش علاوه بر دستیابی به ذراتی با اندازه کوچکتر، پودر حاصله از یکنواختی مطلوبی در مورفولوژی نیز برخوردار است. در شکل (۳) نتایج XRD حاصل از این نانوکریستال های سنتز شده به دو روش رفلکس دو دمایی و مایکرووی آورده شده است. نتایج XRD از نانو کریستال های سنتز شده، تشکیل فاز Silicalite-1 از خانواده MFI را با خلوص بالا و بدون تداخل فازی به خوبی تایید می کند. این بدان معنی است که در هر دو روش سنتز، انتخاب مواد اولیه (نوع مواد، نسبت های مولی و...)، نحوه اختلاط مواد اولیه (نوع همزن، زمان همزدن و...) و شرایط مورد استفاده در هنگام سنتز (ظروف سنتز، دما، فشار، زمان و...) به درستی انتخاب شده است. هر دو نمونه از کریستالینیت بالایی برخوردارند اما نمونه حاصل از مایکرووی در مقایسه با نمونه سنتز شده توسط رفلکس دو دمایی تحت حمام روغن، کریستالینیت بالاتری دارد.

سیلیکات (TEOS, 98%) تحت هم زدن شدید و به صورت قطره قطره در آن به دست آمد. راکتور آزمایش شامل یک اتوکلاو فولادی با پوشش تفلونی بود. بیش از نیمی از حجم اتوکلاو با محلول سنتز پر شد و پایه پس از اینکه سطح خارجی آن با نوار تفلون پوشیده شد به صورت عمودی داخل آن قرار گرفت. اتوکلاو پس از اینکه به طور کامل عایق بندی شد در آونی که قبلاً تا دمای مورد نظر جهت سنتز غشاء (۱۷۵ درجه سلسیوس) پیش گرم شده بود قرار گرفت تا تحت شرایط هیدروترمال سنتز غشاء تکمیل گردد. پس از اتمام زمان سنتز (۱۸ ساعت) اتوکلاو به سرعت از آون خارج شد و داخل حمام یخ قرار گرفت تا از انجام واکنش های اضافی جلوگیری شود. پایه با آب مقطر شسته شد و در آون با دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد. مورفولوژی و ضخامت غشاء زئولیتی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت و خلوص فاز توسط دستگاه تفرق اشعه X (XRD) مورد مطالعه قرار گرفت. جهت اطمینان از تکرار پذیری با استفاده از محلول سنتز و شرایط کاملاً کنترل شده غشاء سه بار سنتز شد.

جدول (۲): اثر سایز کریستال های جوانه، غلظت محلول جوانه و زمان جوانه نشانی در تشکیل فیلم یکنواخت جوانه

#Series	Seed Size(nm)	Seeding Time (min)	Seed Conc. (wt%)	Seed Coverage %
S1	80	60	0.2	50
S2	80	60	1	75
S3	80	60	2	85
S4	80	15	0.2	45
S5	80	15	1	80
S6	80	15	2	80
S7	80	5	0.2	30
S8	80	5	1	60
S9	80	5	2	85
S10	25	60	0.2	60
S11	25	60	1	85
S12	25	60	2	90
S13	25	15	0.2	55
S14	25	15	1	90
S15	25	15	2	95
S16	25	5	0.2	40
S17	25	5	1	100
S18	25	5	2	100

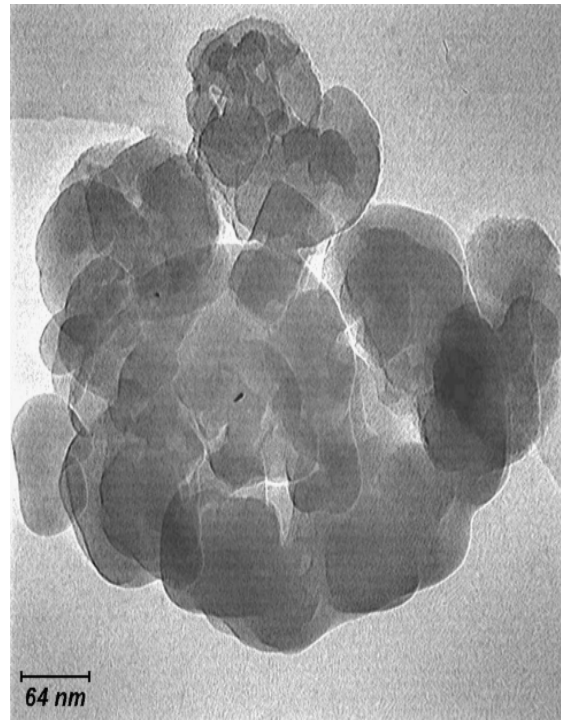
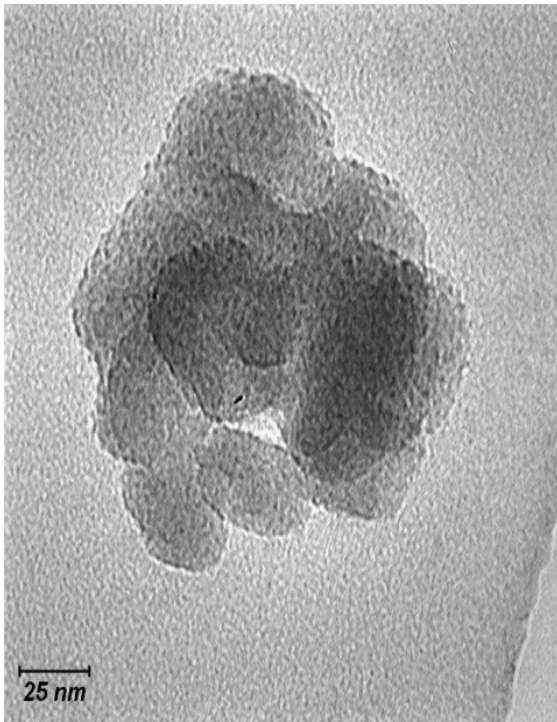
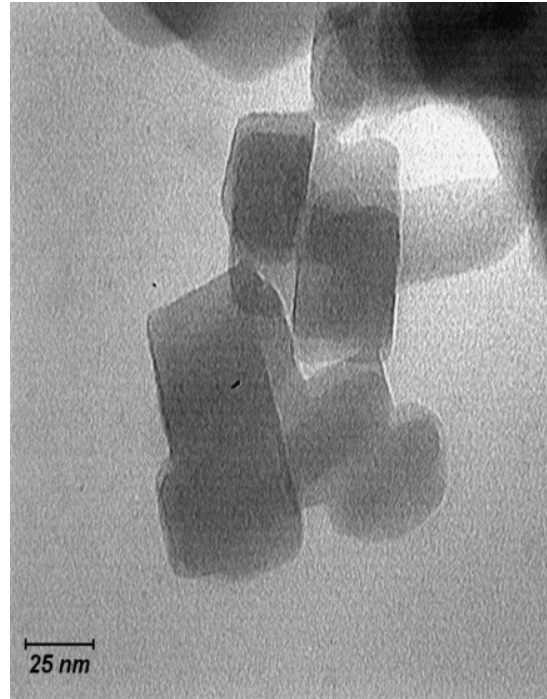
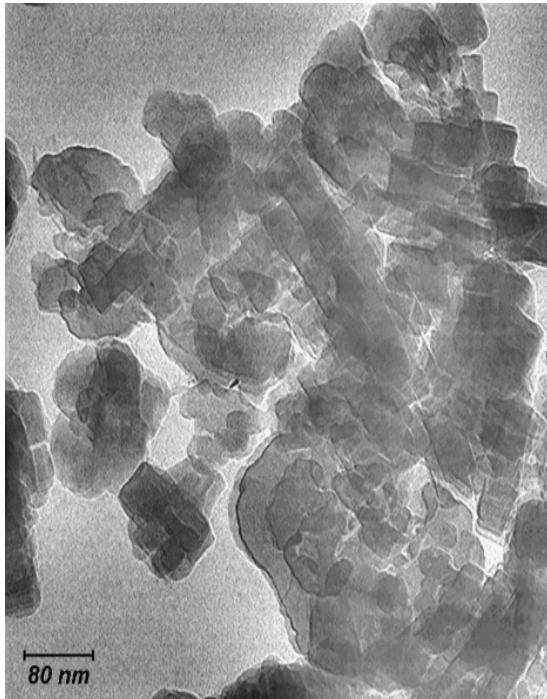


شکل (۱): تصاویر SEM حاصل از نانو کریستال های Silicalite-1 سنتز شده به روش (a) رفلکس دودمایی تحت حمام روغن و (b) هیدروترمال به کمک مایکروبو

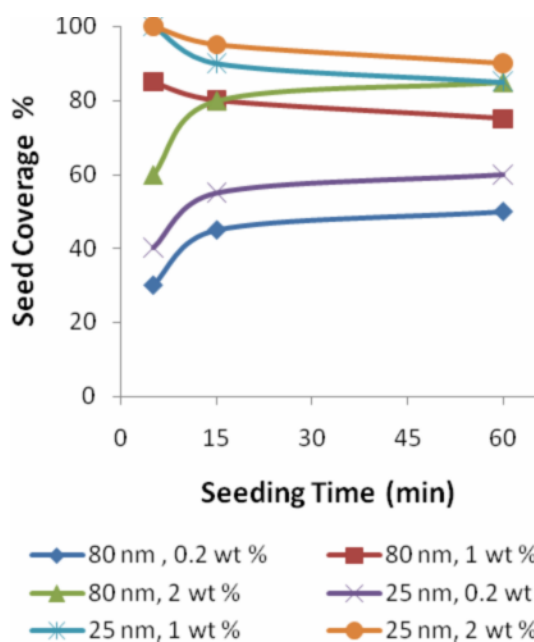
های جذب شده از سطح پایه نیز می گردد. افزایش غلظت محلول جوانه در سایز کریستال کمتر از ۱۰۰ نانومتر، تاثیر بسزایی در بهبود پوشش دهی پایه دارد و با افزایش سایز کریستال این اثر در غلظت های پایین شدید و در غلظت های بالاتر کمتر است. شکل (a) نمایان از سطح غشاء سنتز شده را نشان می دهد. فیلم تشکیل شده، کاملاً پیوسته بوده و هیچ گونه ترکی در آن مشاهده نمی شود. نتایج حاصل از SEM حاکی از ساختار مناسب (سایز کریستال، مورفولوژی و رشد مولکولی مطلوب) غشاء است. SEM سطح غشاء حاصل با نتایج SEM موجود در مقاله ای که در آن با ترکیب درصد مشابه با استفاده از مواد آلی قالب ساز غشاء ZSM-5 سنتز شده بود (b) مقایسه شد، همان گونه که مشاهده می شود سایز کریستال های غشاء بدون مواد آلی کوچک تر از غشاء با مواد آلی است. شکل (۸) داده های حاصل از XRD غشاء را نشان می دهد. داده های XRD نشان می دهند که غشاء از کریستال های با جهت گیری رندوم آلفا-آلومینا با شدت بالا (پیک های علامت گذاری شده) و کریستال های با جهت گیری مناسب و ارجح ZSM-5 با شدت پایین تشکیل شده است.

در شکل (۴) برخی از مهمترین نتایج حاصل از جوانه نشانی پایه های آلفا - آلومینا آورده شده است. همان گونه که در بخش جوانه نشانی پایه اشاره شد پارامتر های مختلفی از قبیل زمان جوانه نشانی، سایز کریستال های جوانه، تعداد مراحل خشک کردن، دمای خشک کردن و غلظت محلول جوانه در جوانه نشانی پایه موثرند. در این مقاله با انتخاب شرایط بهینه برای پارامتر هایی از قبیل تعداد مراحل جوانه نشانی و دمای خشک کردن با توجه به مقالات معتبر قبلی، سایر پارامتر های موثر مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت غلظت محلول جوانه و سایز کریستال های جوانه به عنوان مهمترین عوامل در دستیابی به جوانه نشانی کامل و یکنواخت مشخص گردیدند. شکل های (۵ و ۶) به ترتیب رابطه بین زمان جوانه نشانی و غلظت محلول جوانه را با درصد پوشش سطح پایه توسط جوانه برای هر یک از دو سایز کریستال نشان می دهند. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش زمان جوانه نشانی در غلظت های پایین، میزان پوشش دهی سطح پایه بهبود می یابد اما در غلظت های بیشتر از ۱ درصد وزنی زمان تاثیر چندانی ندارد و در بعضی موارد حتی سبب شدن جوانه

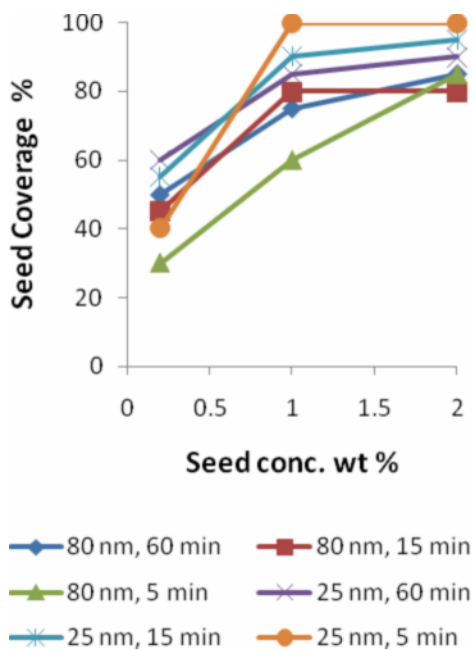




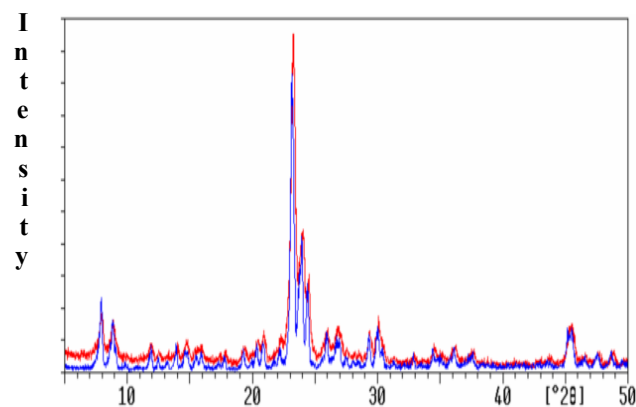
شکل (۲): تصاویر TEM حاصل از پودر سنتز شده به روش میکروویو



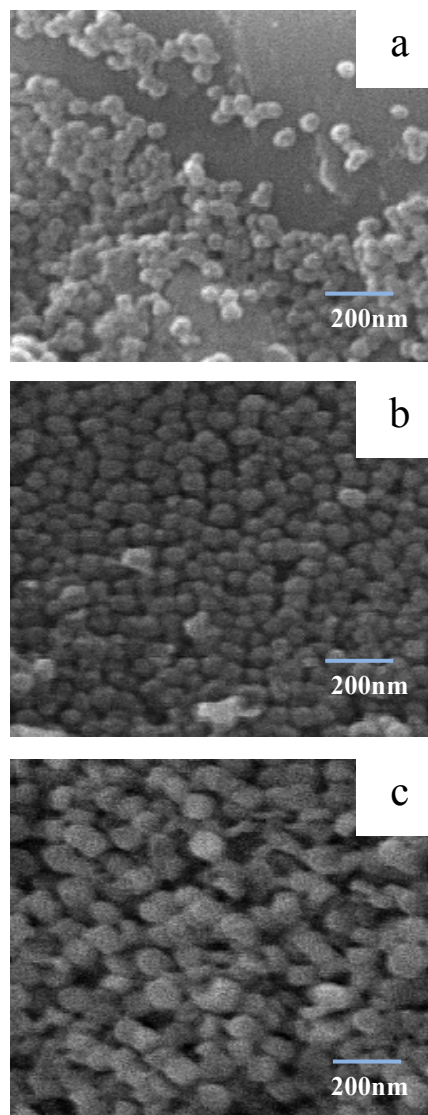
شکل (۵): اثر زمان جوانه نشانی در پوشش سطح پایه در غلظت های ۰/۲، ۱ و ۲ درصد وزنی از محلول جوانه و سایز کریستال های ۲۵ و ۸۰ نانومتر



شکل (۶): اثر غلظت محلول جوانه در پوشش سطح پایه در زمان های ۵، ۱۵ و ۶۰ دقیقه و سایز کریستال های ۲۵ و ۸۰ نانومتر



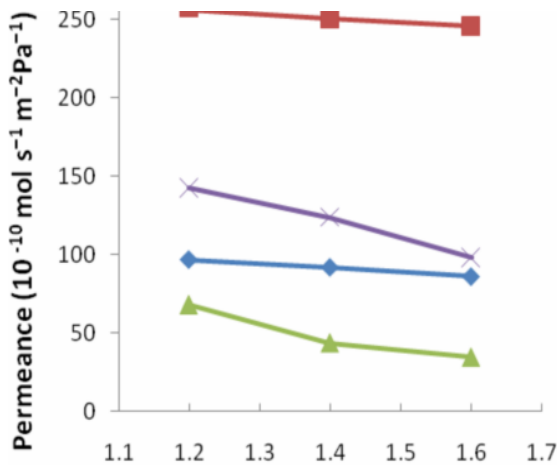
شکل (۳): نتایج حاصل از XRD نانوکریستال های Silicalite-1



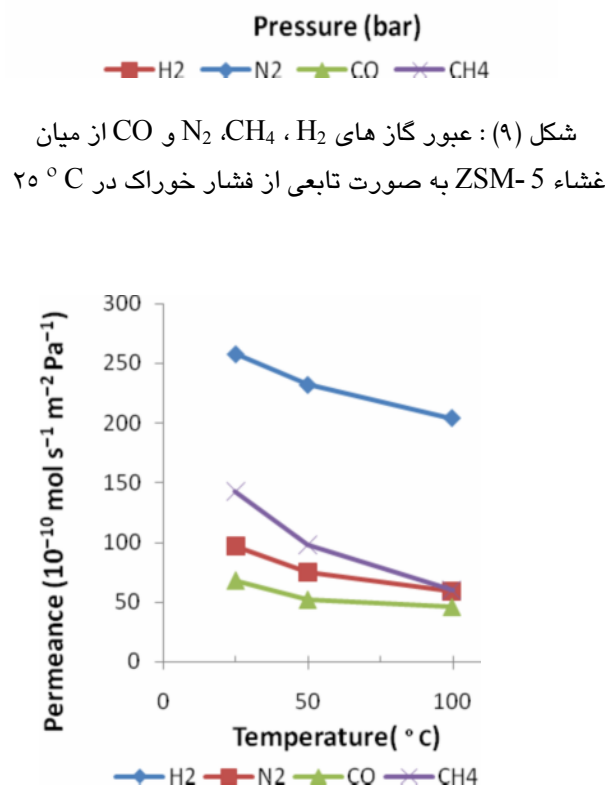
شکل (۴): تصاویر SEM حاصل از جوانه نشانی پایه های آلفا-آلومینا توسط نانو کریستال های Silicalite-1 (a) نمونه S1، (b) نمونه S14، (c) نمونه S17



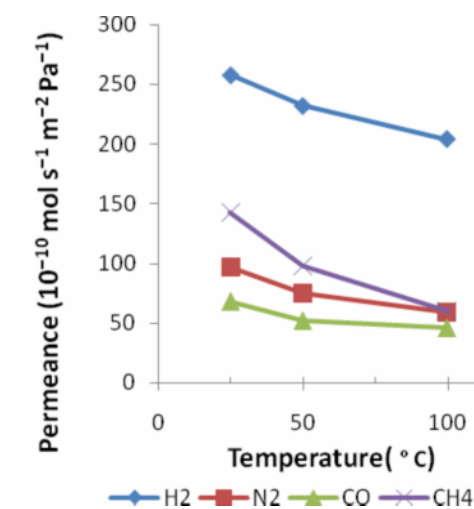
وابستگی ناچیز به فشار از طرف دیگر حاکی از غشائی بدون ترک نیز می باشد چرا که در این حالت ترم غالب در فرایند عبور مکانیسم نودسن می باشد. البته ما از قبل نیز انتظار بدون ترک بودن غشاء را به دلیل حذف عملیات کلسیناسیون داشتیم. در نمودار ۴ نمودار عبور بر حسب دما در فشار خوراک ۱/۲ bar و فشار محصول ۱ bar نشان داده است.



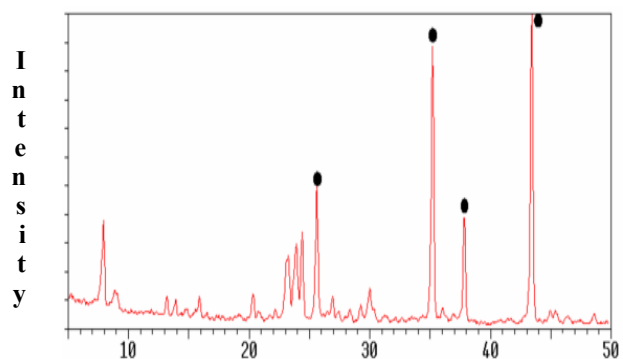
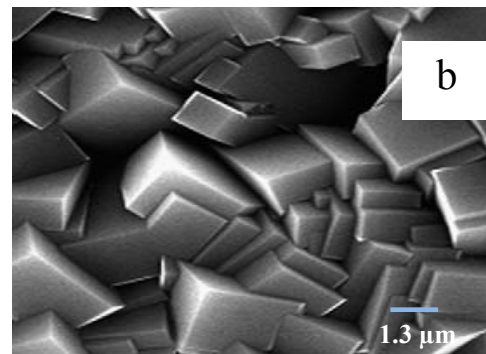
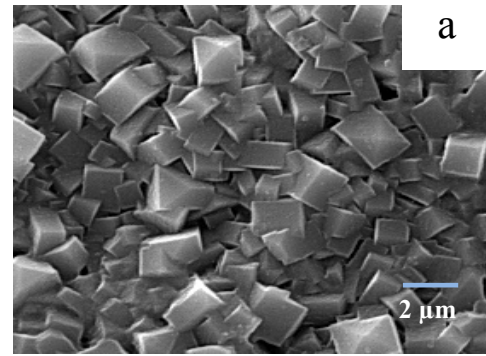
شکل (۷): تصویر SEM حاصل از سطح غشاء زئولیتی ZSM-5 سنتز شده بدون استفاده از مواد آلی قالب ساز (a) و مقایسه آن با غشاء زئولیتی همراه با مواد آلی قالب ساز (b)



شکل (۹): عبور گاز های H<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub>، N<sub>2</sub> و CO از میان غشاء ZSM-5 به صورت تابعی از فشار خوراک در ۲۵ °C



شکل (۱۰): عبور گاز های H<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub>، N<sub>2</sub> و CO از غشاء ZSM-5 به صورت تابعی از دما در فشار خوراک ۱/۲ bar



شکل (۸): نتایج آنالیز XRD حاصل از غشاء زئولیتی ZSM-5

### ۳-۲- نتایج جداسازی گازی

نمودار عبور تک گاز از غشاء سنتز شده به صورت تابعی از فشار خوراک در دمای ۲۵ °C در نمودار (۳) نشان داده شده است. در این نمودار مشاهده می شود که عبور پذیری غشاء سنتز شده برای مولکول های کوچک نظیر H<sub>2</sub> تقریباً مستقل از فشار خوراک است یعنی با افزایش فشار خوراک کاهش ناچیزی در عبور مشاهده می شود در حالیکه برای مولکول های بزرگتر تا حدودی وابستگی به فشار خوراک بیشتر می شود. این

جلوگیری نموده و سبب افزایش انتخابگری غشاء در عملیات جداسازی خواهد شد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از شرکت ملی گاز ایران برای حمایت مالی از پروژه حاضر تشکر و قدردانی می نمایند. همچنین از سرکار خانم مهر انگیز فضایی فر و جناب آقای فرشید فرهادی به دلیل راهنمایی های ارزشمندشان در طول اجرای پروژه نهایت تشکر را دارند.

### مراجع

- [1] S. Gopalakrishnan, T. Yamaguchi, S. Nakao; "Permeation properties of templated and template-free ZSM-5 membranes", Journal of Membrane Science, 274 (2006) 102.
- [2] J. Hedlund, M. Noack, P. KoÈlsch, D. Creaser, J. Caro, J. Sterte; "ZSM-5 membranes synthesized without organic templates using a seeding technique", Journal of Membrane Science, 159 (1999) 263.
- [3] S. Henga, P. Pui Sze Lau, K. L. Yeung, M. Djafer, J. C. Schrotter ; "Low-temperature ozone treatment for organic template removal from zeolite membrane", Journal of Membrane Science, 243 (2004) 69.
- [4] H. Richter, I. Voigt, G. Fischer, P. Puhlfürß; "Preparation of zeolite membranes on the inner surface of ceramic tubes and capillaries", Separation and Purification Technology, 32 (2003) 133.
- [5] B. Oonkhanond, M.E. Mullins; "Journal of Membrane Science", 194 (2001) 3.
- [6] W.C. Wong, L.T.Y. Au, C.T. Ariso, K.L.Yeung, Journal of Membrane Science. 191(2001)143.
- [7] V. P. Valtchev, A. Faust, J. Lezervant, Microporous and Mesoporous Materials 68 (2004) 91.

همان گونه که مشاهده می شود با افزایش دما عبور مولکول های گازی کاهش می یابد. در کل مکانیسم عبور از حفرات غشاء مکانیسم نودسن است در این مکانیسم عبور به صورت تابعی از عکس ریشه دوم دما تغییر می کند. در مورد مولکول های بزرگ تری چون  $CH_4$  با افزایش دما کاهش خطی در عبور دیده می شود، از دلایل این امر می توان به اثر نفوذ سطحی اشاره کرد زیرا با افزایش دما غلظت سطح غشاء کاهش می یابد و منجر به کاهش عبور می شود. همان گونه که از نمودار ها مشخص است بیشترین مقدار عبور برای گاز هیدروژن در دمای  $298\text{ K}$  و فشار خوراک  $1/2\text{ bar}$  برابر با  $2/58 \times 10^{-8}\text{ mol/s.m}^2.\text{Pa}$  به دست آمده است. در این شرایط انتخابگری ایده آل که به صورت نسبت عبور دو گاز تعریف می شود به ترتیب  $2/7$  برای  $H_2/N_2$ ،  $2/8$  برای  $H_2/CO$  و  $1/8$  برای  $H_2/CH_4$  به دست آمد. مقایسه نتایج جداسازی گازی این غشاء با نتایج غشاء همراه با مواد آلی موجود در مقالات نشان می دهد که حذف عملیات کلسیناسیون سبب کاهش میزان عبور گاز می شود. یکی از دلایلی که منجر به کاهش عبور می گردد باقی ماندن بخشی از مولکول های  $H_2O$  و مواد قلیایی همچون  $NaOH$  در حفره های ژئولیتی غشاء در اثر حذف مرحله کلسیناسیون می باشد. انتخابگری غشاء حاضر از نوع همراه با مواد آلی قالب ساز بیشتر است.

### ۴- جمع بندی

تاکنون توسط نویسندگان این مقاله غشاء ژئولیتی ZSM-5 سنتز شده و رابطه بین پارامتر های مختلف سنتز و سرعت رشد و کریستالینیتی آن به دست آمده است. در کار حاضر با استفاده از تجربیات به دست آمده، غشاء ژئولیتی ZSM-5 در غیاب ماده آلی قالب ساز روی پایه آلفا- آلومینا با استفاده از روش رشد ثانویه سنتز شد. این غشاء از نظر اقتصادی بسیار مقرون به صرفه بوده و نیازی به عملیات کلسیناسیون جهت خارج سازی مواد آلی قالب ساز ندارد. حذف مرحله کلسیناسیون از ایجاد ترک در سطح غشاء

- [14] C.S. Cundy, J.O. Forrest, R.J. Plaisted, Microporous and Mesoporous Materials 66(2003)143.
- [15] C.S. Cundy, J.O. Forrest, Microporous and Mesoporous Materials 72 (2004) 67.
- [16] G. Xomeritakis, S. Nair, M. Tsapatsis, Micropor. Mesopor. Mater. 38 (2000) 61.
- [17] D.W. Shin, S.H. Hyun, C.H. Cho, M.H. Han, Micropor. Mesopor. Mater. 85 (2005) 313.
- [18] S.-R. Lee, Y.-H. Son, A. Julbe, J.-H. Choy, Thin Solid Films 495 (2006) 92.
- [19] W. Shan, Y. Zhang, W. Yang, C. Ke, Z. Gao, Y. Ye, Y. Tang, Micropor. Mesopor. Mater. 69 (2004) 35.
- [20] J. Hedlund, F. Jareman, A.J. Bons, M. Anthonis, J. Membr. Sci. 222 (2003) 163.
- [8] B. J. Schoeman, J. Sterte, J. E. Otterstedt, Zeolites 14 (1994) 110.
- [9] J. P. Dong, J. Zou, Y. C. Long, Microporous and Mesoporous Materials. 57(2003) 9.
- [10] Q. Li, D. Creaser, J. Sterte, Porous Materials in Environmentally Friendly Processes, Studies in Surface Science and Catalysis, 125(1999) 133.
- [11] Q. Li, D. Creaser, J. Sterte, Microporous and Mesoporous Materials 31(1999)14.
- [12] J. Motuzas, A. Julbe, R.D. Noble, C. Guizard, Z.J. Beresnevicius, D. Cot, Microporous and Mesoporous Materials 80 (2005) 73.
- [13] O. G. Somani, A. L. Choudhari, B.S. Raob, S.P. Mirajkar, Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 538.

## Template free synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite membrane from MFI nanocrystals and investigation of its gas permeation properties

Simin Sistani<sup>1</sup>, Mohammad Reza Ehsani<sup>2</sup>, Hossein Kazemian<sup>3,4</sup>, Mohammad didari<sup>5</sup>

1. Master of Science of Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology

2. Associate Professor of Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology

3. Associate Professor of Department of Chemical and Biochemical Engineering, Faculty of Engineering, The University of Western Ontario, London, Ontario, Canada N6A 5B9

4. SPAG Zeolite R&D Group, Science and Technology Park of Tehran University

5. PhD of Chemical Engineering, Sarv Oil & Gas Industries Development Co.

### ARTICLE INFO

#### Article history :

Received 13 January 2008

Received in revised form 17 October 2009

Accepted 22 October 2009

#### Keywords:

Zeolite membrane

ZSM-5

Nanocrystale

MFI

TPAOH

Gas Separation

### ABSTRACT

In this article, MFI nanocrystals have been synthesized in two crystal sizes by two stage varying temperature synthesis procedure using reflux and microwave-assisted hydrothermal method.  $\alpha$ -Alumina tubular support was seeded with MFI nanocrystals and ZSM-5 zeolite membrane synthesized on it by secondary growth synthesis technique. Characterization of the membrane by using scanning electron microscopy (SEM) confirmed formation of monotonous zeolite film. The results of X-ray diffraction (XRD) asserted ZSM-5 crystalline structure in this membrane. Four different gases including H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> were used for investigation of permeation process through the synthesized membrane. The effect of pressure and temperature on permeability and selectivity was investigated. The best permeance result was obtained wa  $2.58 \times 10^{-8}$  mol/ (m<sup>2</sup>.s.Pa) for H<sub>2</sub> at 298 K and 1.2 bar feed pressure.

All rights reserved.