

# ساخت و تعیین مشخصات غشاء زئولیتی نانو ساختار ZSM-5

پژوهش‌نفت

سال بیستم

شماره ۶۴

صفحه ۶۵-۷۸، ۱۳۸۹

سیده فاطمه بنی‌هاشمی، مجید پاکیزه\*، علی احمدپور و مهدی پورافشاری چنار  
دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی  
Pakizeh@um.ac.ir

## چکیده

در تحقیق حاضر، غشاهای زئولیتی ZSM-5 بر روی پایه  $\alpha$ -آلومینا با استفاده از روش رشد ثانویه سنتز شدند. آزمایش‌های تعیین مشخصات ساختاری، شامل TGA، TEM، SEM، XRD و DSC و تراوایی گاز خالص بر روی غشاهای ساخته شده صورت گرفت. برای ساخت غشاها، ابتدا نانو کریستال‌های سیلیکالیت-۱ در اندازه متوسط ۴۰ nm سنتز شدند و جهت جداسازی و خالص‌سازی آنها از محلول از چندین بار سانتریفوژ و التراسونیک متوالی استفاده شد. در ادامه، تأثیر شرایط مختلف سنتز نظیر میزان آلومینیوم و زمان سنتز بر روی مشخصات ساختاری نمونه‌های ساخته شده مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی اثر غلظت آلومینیوم نشان داد که افزایش میزان آلومینیوم تا میزان مشخص موجب بهبود پوشش ایجاد شده بر سطح پایه و خواص جداسازی غشاء می‌گردد. توجه به تغییر زمان سنتز بر چگونگی پوشش غشاهای سیلیکالیت ساخته شده با روش رشد ثانویه نشان داد که بهترین پوشش در زمان سنتز هیدروترمال پس از ۳۶ ساعت حاصل می‌شود. تراوایی گازهای خالص  $H_2$ ،  $CO_2$ ،  $CH_4$  و  $N_2$  بر روی پایه و غشاهای سنتز شده در محدوده فشار ۱-۴ bar مورد مطالعه قرار گرفت. میزان انتخاب‌پذیری ایده‌آل  $H_2/CO_2$ ،  $H_2/CH_4$  و  $H_2/N_2$  در بهترین شرایط به ترتیب برابر با ۳/۸، ۳/۵ و ۴/۴ در دمای ۳۰۰ K به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: ZSM-5، غشاء زئولیتی، رشد ثانویه، نانو سیلیکالیت-۱، تعیین مشخصات، تراوایی گاز

## مقدمه

در طی چندین سال گذشته تحقیقات زیادی بر روی غشاهای معدنی کربنی، شیشه‌ای متخلخل، سیلیکا و زئولیتی صورت گرفته است. در این میان غشاهای زئولیتی، شاخه‌ای جدید از غشاهای معدنی محسوب می‌شوند. غشاهای زئولیتی علاوه بر داشتن پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالا و طول عمر زیاد، به خاطر داشتن اندازه حفرات یکنواخت در حد آنگستروم کارایی بالایی در فرآیندهای جداسازی دارند [۱-۳]. زئولیت‌ها، آلومینو سیلیکات‌های متخلخل با کانال‌ها و شبکه‌های منظم و متناوب در مقیاس نانومتر هستند. توزیع اندازه حفرات آنها محدود و بسته به نوع ساختار بین ۱-۳ nm می‌باشد [۴-۶]. در بسیاری از کاربردها، اندازه حفرات یک عامل کلیدی جهت انتخاب نوع زئولیت است. تا کنون زئولیت‌هایی با اندازه حفرات کوچک (۰/۴-۰/۳ nm)، متوسط (۰/۶-۰/۵ nm) و بزرگ (۰/۸-۰/۷ nm) به‌طور موفقیت‌آمیزی سنتز شده‌اند. در ۲۵ سال گذشته پیشرفت قابل ملاحظه‌ای در زمینه سنتز غشاهای زئولیتی صورت گرفته است. اگرچه تا کنون بیش

و به کمک فشار بخار اشباع ایجاد شده در دمای سنتز، کریستال شدن ژل خشک صورت می‌گیرد. به این تکنیک انتقال فاز بخار گفته می‌شود. روش تبدیل ژل خشک به دلیل کاهش تولید ضایعات و هزینه مواد شیمیایی مصرفی، جهت تولید در مقیاس وسیع از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است اما به خاطر اینکه هسته‌زایی روی پایه همگن نیست، غشاء تولیدی کیفیت مناسبی ندارد [۳ و ۱۵ - ۱۳]. در روش سوم، پایه توسط کریستال‌های نانومتری ژئولیت جوانه‌نشانی می‌شود. سپس این کریستال‌ها در تماس با محلول سنتز تحت شرایط هیدروترمال رشد داده می‌شوند تا لایه پیوسته‌ای از ژئولیت بر روی پایه تشکیل گردد. جوانه‌نشانی روشی مناسب جهت بهبود هسته‌زایی کریستال‌ها بر روی پایه است. تساپاتسیز<sup>۴</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۴ برای اولین بار روش رشد ثانویه را با سنتز غشاء ژئولیتی MFI به کار بردند. این روش شامل مزایای مهمی از جمله کنترل شرایط تشکیل غشاء مثل جهت‌گیری کریستال‌ها، مجزا بودن مراحل هسته‌زایی و رشد کریستال‌ها و بهبود شرایط هسته‌زایی است. به همین جهت امروزه این روش متداول‌ترین روش جهت ساخت غشاهای ژئولیتی محسوب می‌شود [۳ و ۱۴]. در تحقیق حاضر، روش رشد ثانویه جهت ساخت غشاهای ژئولیتی MFI استفاده گردید. برای ساخت غشاها، ابتدا نانو کریستال‌های ژئولیت با توزیع اندازه یکنواخت از یک محلول شفاف به روش هیدروترمال سنتز شدند. به منظور جداسازی و خالص‌سازی نانو ذرات از چندین بار سانتریفوژ و التراسونیک مجدد در آب مقطر استفاده شد. پایه جوانه‌نشانی شده در محلول رقیق قرار گرفت و کریستال‌های موجود بر روی سطح پایه رشد نمود تا یک فیلم یکنواخت حاصل گردید. تأثیر شرایط سنتز از جمله زمان سنتز و میزان منبع آلومینیوم بررسی شد. عملکرد غشاها توسط آزمایشات تراوش‌پذیری و با خوراک‌های گازی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

از ۱۷۰ ساختار ژئولیتی توسط انجمن بین‌المللی ژئولیت (IZA) به ثبت رسیده است، اما تنها در حدود ۲۰ نوع ساختار از آنها برای ساخت غشاء مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳، ۷ و ۸]. در بین غشاهای ژئولیتی بیشترین تحقیقات در مورد سنتز و تعیین مشخصات غشاهای ژئولیتی با ساختار MFI که شامل ژئولیت‌های ZSM-5 و سیلیکالیت-۱ می‌باشد، متمرکز شده است. زیرا این ژئولیت دارای اندازه حفراتی در محدوده بسیاری از مولکول‌های مهم صنعتی می‌باشد [۹-۱۱]. ژئولیت با ساختار MFI اولین بار در سال ۱۹۷۲ توسط لاندولت<sup>۱</sup> و آرگنور<sup>۲</sup> کشف شد. ساختار ژئولیت MFI یک شبکه سه بعدی با کانال‌های عمودی و زیگ‌زاگ است که این کانال‌ها با اتصالات داخلی به هم متصل شده‌اند. کانال‌های عمودی بیضی شکل با ابعاد  $0.55 \text{ nm} \times 0.51 \text{ nm}$  و کانال‌های زیگ‌زاگ استوانه‌ای شکل با ابعاد  $0.56 \text{ nm} \times 0.53 \text{ nm}$  می‌باشند [۴ و ۱۲]. جهت سنتز غشاهای ژئولیتی تاکنون سه روش سنتز مستقیم، تبدیل ژل خشک و جوانه‌نشانی و رشد ثانویه مورد استفاده قرار گرفته است. در سال ۱۹۸۷ سوزوکی<sup>۳</sup> روش سنتز مستقیم جهت ساخت غشاء ژئولیتی را به ثبت رساند. در این روش پایه در داخل اتوکلاو در تماس با محلول سنتز قرار گرفته و تحت شرایط هیدروترمال لایه ژئولیت بر روی پایه تشکیل می‌شود. مزیت مهم این روش سهولت آن است. اما در این روش تعداد هسته بر روی پایه محدود است و بنابراین در اغلب موارد برای به‌دست آوردن غشاء ژئولیتی بدون نقص و با کیفیت، چندین مرتبه سنتز هیدروترمال متوالی نیاز است. همچنین مدت زمان زیاد سنتز و عدم اطمینان از تکرارپذیری از مشکلات دیگر این روش می‌باشند [۳ و ۱۳]. در دومین روش که تبدیل ژل خشک نامیده می‌شود، ابتدا یک ژل خشک بر روی پایه تشکیل شده و سپس این ژل در داخل اتوکلاو در تماس با بخار کریستالی می‌گردد. این روش نخستین بار توسط زو<sup>۴</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۰ با سنتز غشاء ژئولیتی MFI پیشنهاد داده شد. اگر ژل خشک به همراه ماده هدایت‌کننده ساختار تهیه شود و تنها آب در پایین اتوکلاو قرار گیرد، این تکنیک کریستالیزاسیون توسط بخار آب نامیده می‌شود. در صورتی که ژل بدون ماده هدایت‌کننده ساختار باشد، آب و ماده هدایت‌کننده ساختار در پایین اتوکلاو قرار گرفته

1. Landolt

2. Argenauer

3. Suzuki

4. Xu

5. Tsapatsis

## مرحله آزمایشگاهی

### مواد مصرفی

دیسک‌هایی از جنس  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  خالص به قطر ۲ cm و ضخامت ۲ mm با درصد تخلخل ۳۰ درصد و اندازه حفرات زیر  $1\ \mu\text{m}$  به عنوان پایه غشاء استفاده گردیدند. پایه‌های استفاده شده توسط بخش سرامیک شرکت نفت و گاز سرو تهیه شد. پودر سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ , Nano Lin) و تترااتیل ارتوسیلیکات (TEOS) ۹۸ درصد به عنوان منبع سیلیسیم، تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید (TPAOH) ۴۰ درصد به عنوان ماده هدایت‌کننده ساختار، هیدروکسید سدیم (NaOH) و هیدروکسید پتاسیم (KOH) به عنوان منبع قلیایی، سولفات آلومینیوم پتاسیم ( $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ ) به عنوان منبع آلومینیوم و آب مقطر به منظور تهیه محلول به کار برده شدند. مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت Merck تهیه گردیدند. متان ۹۹/۹۹ درصد، هیدروژن ۹۹/۹۹۹۹ درصد، دی اکسید کربن ۹۹/۹۵ درصد و نیتروژن ۹۹/۹۹ درصد از شرکت Technical Gas Services در آزمایشات تراوایی گاز مورد استفاده قرار گرفتند.

### تهیه نانو ذرات سیلیکالیت-۱

نانو ذرات سیلیکالیت در این تحقیق با اندازه متوسط  $40\ \text{nm}$  از یک محلول شفاف با نسبت مولی  $100\ \text{SiO}_2:36(\text{TPA})_2\text{O}:5.4\ \text{Na}_2\text{O}:1648\ \text{H}_2\text{O}$  سنتز شدند. برای تهیه محلول ابتدا هیدروکسید سدیم در آب مقطر حل شد سپس تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید به آن اضافه گردید. پس از مخلوط شدن، پودر سیلیکا به محلول حاصل اضافه شد. برای حل شدن پودر سیلیکا محلول در حال جوشش بر روی صفحه داغ به شدت هم زده شد تا رنگ محلول شفاف گردید. سپس محلول به مدت ۱/۵ ساعت در دمای اتاق ماند تا کاملاً سرد شد. به منظور جبران آب از دست رفته ناشی از تبخیر شدن در مرحله حرارت‌دهی، به همان میزان آب به محلول اضافه گردید. محلول قبل از ریخته شدن در اتوکلاو از کاغذ صافی عبور داده شد. سپس محلول به یک اتوکلاو از جنس فولاد ضد زنگ ۳۱۶ با پوشش داخلی تفلون مقاوم به حرارت منتقل گردید. درب اتوکلاو کاملاً بسته شد تا هیچ گونه نشی نداشته باشد. اتوکلاو به مدت ۲۴ ساعت در آن دمای

$150^\circ\text{C}$  قرار گرفت. سنتز نانو ذرات زئولیت تحت فشار خودبخودی در شرایط هیدروترمال صورت گرفت. پس از اتمام زمان سنتز، اتوکلاو به سرعت سرد شد تا واکنش متوقف شود. کریستال‌های سنتز شده توسط چندین بار سانتریفوژ و التراسونیک مجدد در آب مقطر از محلول جدا شدند. این عمل چندین بار تکرار شد تا مواد واکنش نداده از سطح ذرات کاملاً جدا شده و pH سیستم به حالت خنثی برسد. پودر جمع آوری شده در دمای  $70^\circ\text{C}$  در آن خشک گردید.

### آماده‌سازی پایه‌ها

پایه‌های دیسکی شکل خریداری شده جهت تمیز شدن و باز شدن منافذشان، ابتدا به مدت ۴۰ دقیقه تحت حمام التراسونیک استون قرار گرفتند. سپس به مدت ۳ دقیقه در استون جوشانده شدند. در مرحله بعد، پایه‌ها به مدت ۲ روز در هوای آزاد قرار گرفتند و به طور کامل خشک گردیدند.

### جوانه‌نشانی پایه‌ها

جوانه‌نشانی پایه‌ها توسط روش پوشش‌دهی عمقی صورت گرفت. بدین منظور سوسپانسیونی از پودر زئولیت در آب مقطر با غلظت ۱ درصد تهیه شد و در دستگاه التراسونیک قرار گرفت تا ذرات به هم چسبیده کاملاً پراکنده گردند. برای جوانه‌نشانی، پایه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه به طور عمود در سوسپانسیون آماده شده قرار گرفتند. سپس به مدت ۳۰ دقیقه در محیط آزمایشگاه خشک شدند. جوانه‌نشانی سه مرتبه تکرار شد و پس از هر بار جوانه‌نشانی، پایه‌ها به مدت ۱ ساعت در آن دمای  $75^\circ\text{C}$  قرار گرفتند تا کاملاً خشک شدند.

### تهیه محلول سنتز

محلول سنتز جهت تهیه غشاء به روش زیر آماده گردید. ابتدا هیدروکسید پتاسیم در نیمی از آب مقطر مورد نیاز حل شد. سپس TPAOH به محلول اضافه گردید. پس از مخلوط شدن کامل TPAOH، مقدار لازم TEOS قطره قطره در محلول ریخته شد. محلول حاصل به مدت ۱/۵ ساعت در دمای محیط به شدت هم زده شد تا شفاف گردید. سپس سولفات آلومینیوم پتاسیم در نصف دیگر آب مقطر حل و به تدریج به محلول قبلی اضافه شد. محلول به دست

کم گرمایش و سرمایش سبب می‌شود غشاء بدون ترک باقی بماند و جداسازی تنها از حفرات ژئولیتی انجام شود. جهت بررسی کیفیت سطح نمونه‌ها، مشاهده ضخامت فیلم ژئولیتی تشکیل شده و بررسی وجود عیوب ساختاری در فیلم مانند ترک‌ها و حفرات بین کریستالی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL30 and LEO1450VP) استفاده شد. مورفولوژی و اندازه نانو ذرات سیلیکالیت سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, LEO912AB, German Zei Co.) مورد بررسی قرار گرفت. جهت حصول اطمینان از تشکیل فاز ژئولیتی و شناسایی و ارزیابی نمونه‌ها، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD, Philips analytical X-pert,  $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ) انجام شد. همچنین به منظور بررسی شرایط کلسینه شدن، آنالیزهای حرارتی گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC, DSC-60, Japan Shimadzu Co.) و وزن سنجی حرارتی (TGA, TGA-50/50h, Japan Shi) صورت گرفت.

#### ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

##### تعیین مشخصات استاتیکی

##### نتایج آنالیز پایه‌های $\alpha$ -آلومینا

جهت اطمینان از مناسب بودن پایه‌های سرامیکی مورد

آمده به مدت ۲ ساعت تحت هم زدن شدید قرار گرفت و ۱/۵ ساعت در دمای محیط ماند تا به طور کامل شفاف شد. جهت بررسی تأثیر میزان آلومینیوم بر سطح غشاء محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از منبع آلومینیوم تهیه شدند که شرایط تهیه آنها در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین تأثیر زمان سنتز بر روی پوشش ایجاد شده بر سطح پایه مورد بررسی قرار گرفت که شرایط غشاهای تهیه شده در این قسمت در جدول ۲ ذکر گردیده است.

#### ساخت غشاء

پایه جوانه نشانی شده به صورت عمودی در نگهدارنده تفلونی ساخته شده قرار گرفت. نگهدارنده در داخل ظرف تفلونی اتوکلاو گذاشته شد. سپس محلول آماده شده بر روی پایه جوانه نشانی شده ریخته شد به طوری که محلول کاملاً روی پایه جوانه نشانی شده را پوشانید. جهت سنتز هیدروترمال غشاء، اتوکلاو در آن با دمای  $180^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. پس از اتمام زمان سنتز و خارج نمودن نمونه‌ها از داخل اتوکلاو، نمونه‌ها چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند تا مواد واکنش نداده از سطح آنها پاک گردید. به منظور ایجاد ساختار نهایی فیلم ژئولیت، نمونه‌ها پس از خشک شدن، در دمای  $480^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمایش  $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و سرمایش  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به مدت ۶ ساعت تحت عملیات حرارتی کلسیناسیون قرار گرفتند. سرعت

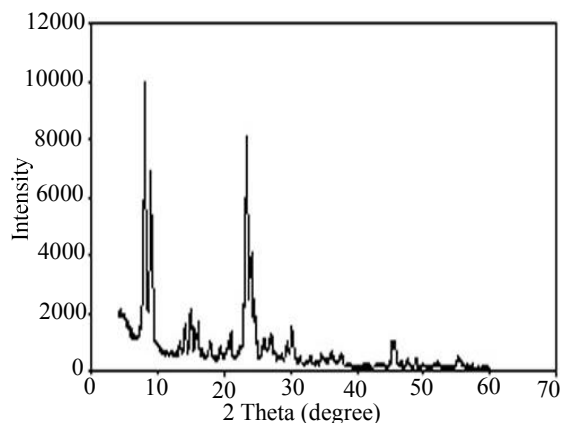
جدول ۱- شرایط تهیه غشاها با غلظت‌های مختلف از منبع آلومینیوم

غشاء	نسبت‌های مولی	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	زمان سنتز (hr)
M36-0	$40\text{ SiO}_2 : 8\text{ KOH} : 1\text{ TPAOH} : 20000\text{ H}_2\text{O}$	۱۸۰	۳۶
M36-0.35	$40\text{ SiO}_2 : 0.35\text{ Al}_2\text{O}_3 : 8\text{ KOH} : 1\text{ TPAOH} : 20000\text{ H}_2\text{O}$	۱۸۰	۳۶
M36-0.85	$40\text{ SiO}_2 : 0.85\text{ Al}_2\text{O}_3 : 8\text{ KOH} : 1\text{ TPAOH} : 20000\text{ H}_2\text{O}$	۱۸۰	۳۶
M36-1.4	$40\text{ SiO}_2 : 1.4\text{ Al}_2\text{O}_3 : 8\text{ KOH} : 1\text{ TPAOH} : 20000\text{ H}_2\text{O}$	۱۸۰	۳۶

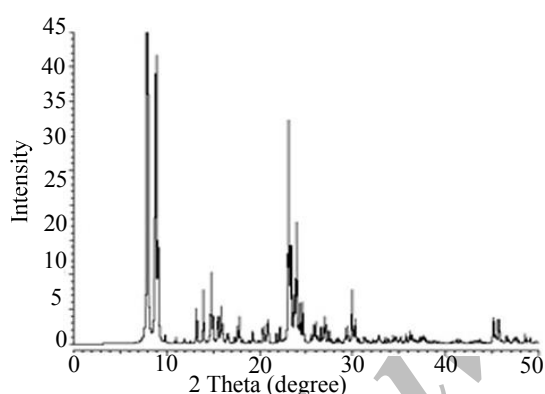
جدول ۲- شرایط تهیه غشاها در زمان‌های سنتز مختلف

غشاء	نسبت‌های مولی	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	زمان سنتز (hr)
M17-0.85	$40\text{ SiO}_2 : 0.85\text{ Al}_2\text{O}_3 : 8\text{ KOH} : 1\text{ TPAOH} : 20000\text{ H}_2\text{O}$	۱۸۰	۱۷
M24-0.85	$40\text{ SiO}_2 : 0.85\text{ Al}_2\text{O}_3 : 8\text{ KOH} : 1\text{ TPAOH} : 20000\text{ H}_2\text{O}$	۱۸۰	۲۴
M36-0.85	$40\text{ SiO}_2 : 0.85\text{ Al}_2\text{O}_3 : 8\text{ KOH} : 1\text{ TPAOH} : 20000\text{ H}_2\text{O}$	۱۸۰	۳۶
M48-0.85	$40\text{ SiO}_2 : 0.85\text{ Al}_2\text{O}_3 : 8\text{ KOH} : 1\text{ TPAOH} : 20000\text{ H}_2\text{O}$	۱۸۰	۴۸

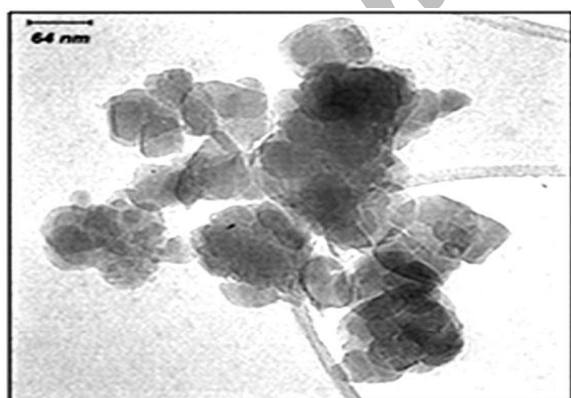
شده تصویر آن توسط TEM گرفته شد. در شکل ۵ تصویر TEM مربوط به پودر سیلیکالیت سنتز شده در مقیاس ۶۴ nm نشان داده شده است.



شکل ۳- الگوی XRD پودر سیلیکالیت سنتز شده



شکل ۴- الگوی XRD استاندارد ژئولیت سیلیکالیت [۱۶]

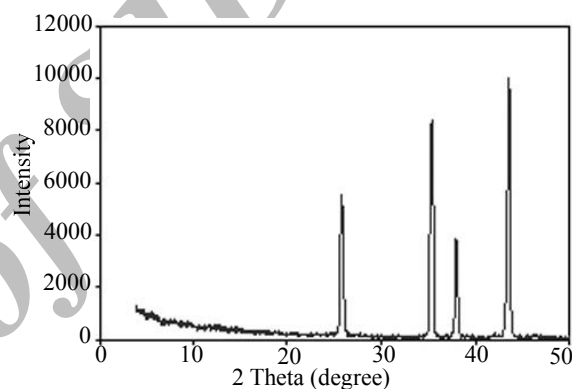


شکل ۵- تصویر TEM نمونه پودری ژئولیت سیلیکالیت

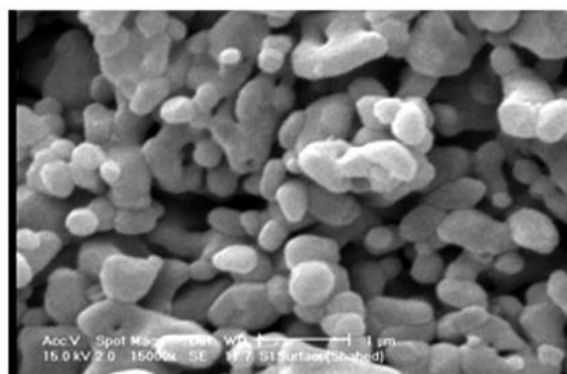
با استفاده از رابطه شرر<sup>۱</sup> (رابطه ۱) متوسط اندازه نانو ذرات به میزان ۴۰ nm به دست آمد که با ابعاد نانو ذرات در تصویر TEM مطابقت دارد.

1. Scherrer

استفاده، این پایه‌ها قبل از ساخت غشاء بر روی آنها مورد ارزیابی قرار گرفتند. به منظور بررسی خواص ساختاری پایه استفاده شده الگوی XRD مربوط به آن در شکل ۱ نشان داده شده است. در این شکل چهار پیک شدید در محدوده زوایای ۲۵/۵، ۳۵، ۳۷/۷ و ۴۳/۳ دیده می‌شود. موقعیت و شدت پیک‌ها به ترتیب بر صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰) و (۱۱۳) منطبق هستند. که این نتایج نشان دهنده  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بودن پایه مورد استفاده در ساخت غشاء است. شکل ۲ تصویر SEM گرفته شده از سطح پایه با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ است که مورفولوژی سطح پایه را نشان می‌دهد.



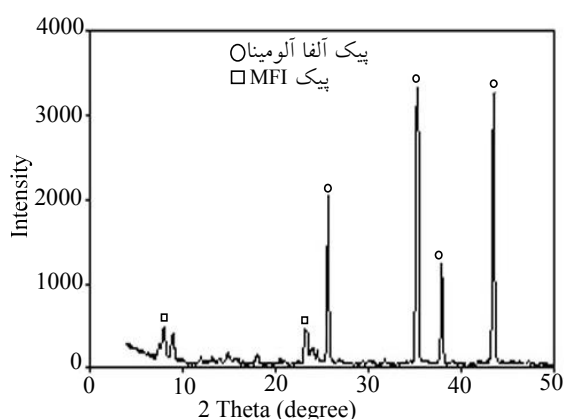
شکل ۱- الگوی XRD پایه مورد استفاده در ساخت غشاء



شکل ۲- مورفولوژی سطح پایه آلومینا

#### نتایج حاصل از سنتز نانو ذرات

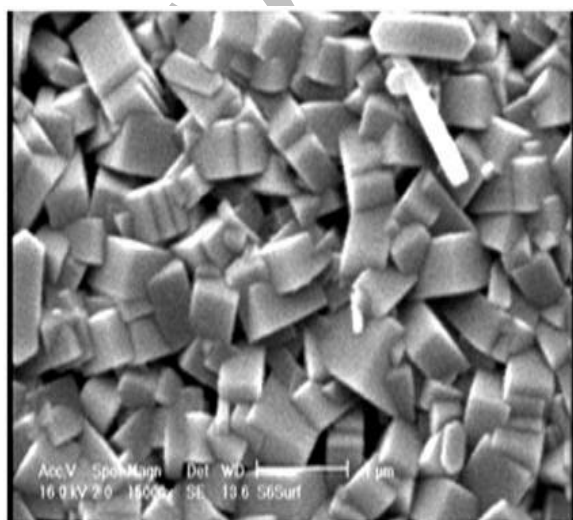
نتایج بررسی آنالیز ساختاری توسط XRD از نانو پودرهای سنتز شده (شکل ۳) و مقایسه آن با الگوی نمونه استاندارد (شکل ۴) بیانگر آن است که فاز ژئولیتی سیلیکالیت-۱ با خلوص بالا و بدون تداخل فازی سنتز شده است. پیک‌های ویژه ژئولیت سنتز شده در  $2\theta = 23/26$  و  $8/10$  قرار دارند که با پیک‌های نمونه استاندارد مطابقت دارد. برای بررسی ابعاد و مورفولوژی نمونه پودری سیلیکالیت سنتز



شکل ۸- الگوی XRD مربوط به پایه جوانه‌نشانی شده، پیک آلفا آلومینا، پیک MFI

#### نتایج حاصل از تعیین مشخصات غشاها

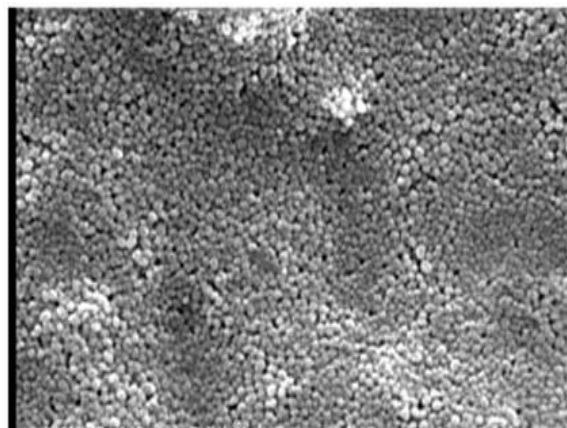
همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد غشاهایی با میزان آلومینیوم مختلف که شرایط تهیه آنها در جدول ۱ ذکر شد، آماده گردیدند. شکل‌های ۹ تا ۱۲ تصاویر SEM مربوط به سطح این غشاها را نشان می‌دهند. با توجه به تصاویر، در غشاء M 36-0.85 کریستال‌های زئولیت همپوشانی بهتری نسبت به غشاهای M36-0 و M36-0.35 دارند و غشاء از پوششی مناسب بر سطح پایه برخوردار است. این پوشش دارای پیوستگی بسیار خوب است. در شکل ۱۲ پوشش ایجاد شده مورفولوژی خاصی ندارد. بنابراین افزایش میزان آلومینیوم تا حدی موجب بهبود پوشش ایجاد شده بر سطح پایه می‌شود. نتیجه بدست آمده در خصوص تأثیر میزان آلومینیوم بر مورفولوژی سطح غشاء مشابه با نتیجه حاصل در مرجع ۱۵ می‌باشد.



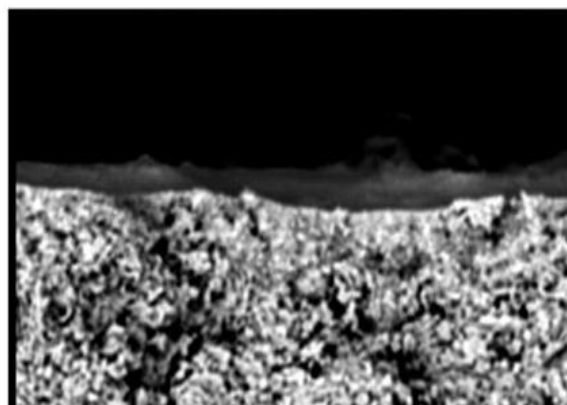
شکل ۹- SEM سطح فیلم در غشاء M36-0

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

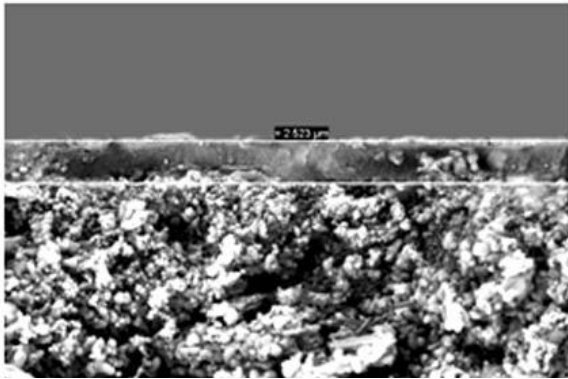
در رابطه فوق  $\beta$  پهنای پیک در نصف ماکزیمم،  $\lambda$  طول موج اشعه  $\theta$ ، زاویه پیک و  $D$  اندازه ذره است. از آنجا که ساخت غشاء روی پایه جوانه‌نشانی شده مناسب، کیفیت غشاء را بالا می‌برد، تعداد مراحل جوانه‌نشانی طی آزمایشاتی مورد بررسی قرار گرفت و پایه‌هایی با یک مرحله جوانه‌نشانی، دو مرحله جوانه‌نشانی و سه مرحله جوانه‌نشانی تهیه و از آنها تصویر SEM گرفته شد. نتایج حاصل از تعیین مشخصات پایه‌های جوانه‌نشانی شده در شکل ۶ تصویر SEM از سطح و در شکل ۷ تصویر سطح مقطع پایه جوانه‌نشانی شده ارائه شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود لایه پوشش داده شده کاملاً یکدست و یکنواخت بوده و ضخامت آن  $1/8 \mu\text{m}$  است. برای اطمینان یافتن از تشکیل لایه نانو کریستال‌های زئولیت مربوط به جوانه‌نشانی بر سطح پایه از آنالیز XRD استفاده شد. شکل ۸ الگوی پراش اشعه ایکس پایه جوانه‌نشانی شده را نشان می‌دهد.



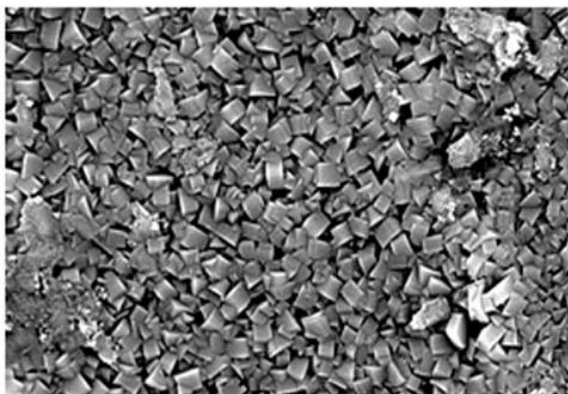
شکل ۶- سطح پایه جوانه‌نشانی شده



شکل ۷- سطح مقطع پایه جوانه‌نشانی شده



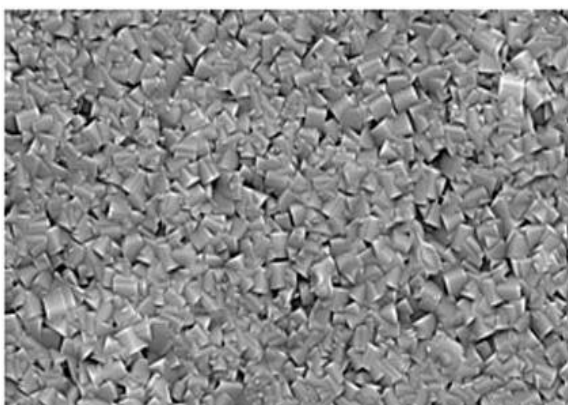
شکل ۱۴- SEM سطح مقطع غشاء M17-0.85



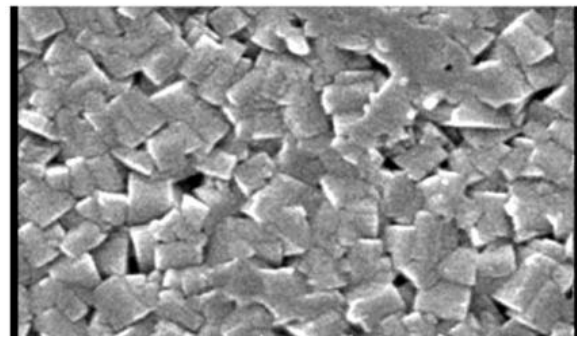
شکل ۱۵- SEM سطح فیلم در غشاء M24-0.85



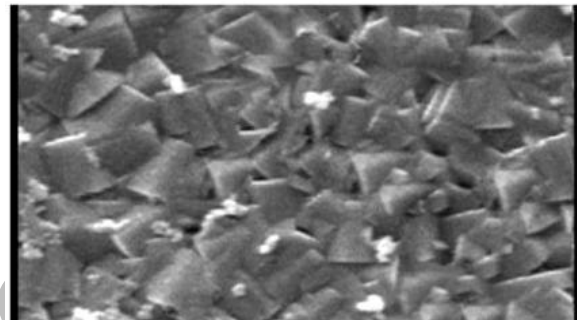
شکل ۱۶- SEM سطح مقطع غشاء M24-0.85



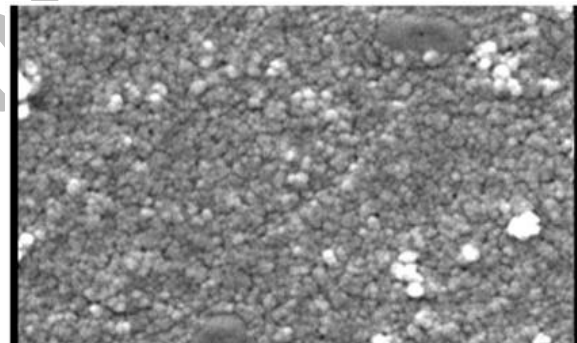
شکل ۱۷- SEM سطح فیلم در غشاء M36-0.85



شکل ۱۰- SEM سطح فیلم در غشاء M36-0.35



شکل ۱۱- SEM سطح فیلم در غشاء M36-0.85



شکل ۱۲- SEM سطح فیلم در غشاء M36-1.4

همان گونه که قبلاً اشاره شد تأثیر زمان سنتز بر مورفولوژی سطح غشاهای ZSM-5 مورد بررسی قرار گرفت. در این قسمت ۴ غشاء با زمان‌های سنتز مختلف که در جدول ۲، شرایط سنتز آنها مشخص شده است، ساخته شدند. شکل‌های ۱۳ تا ۲۰ تصاویر SEM گرفته شده از سطح و سطح مقطع این غشاها را نشان می‌دهند.



شکل ۱۳- SEM سطح فیلم در غشاء M17-0.85

زیرا محلول سنتز این نمونه بسیار رقیق بوده و ممکن است تکمیل واکنش نیاز به زمان بیشتری داشته باشد. SEM سطح غشاء M36-0.85 در شکل ۱۷ نشان می‌دهد که فیلم زئولیتی پیوسته‌ای تشکیل شده به طوری که تمامی سطح پایه را پوشش داده است. تصویر سطح مقطع این غشاء در شکل ۱۸ نشان داده شده است. شکل‌های ۱۹ و ۲۰ مربوط به غشاء M48-0.85 می‌باشند که بیشترین زمان سنتز برای آن در نظر گرفته شده بود. در شکل ۱۹ که مربوط به سطح فیلم تشکیل شده است، رشد غیر یکنواخت بلورها در برخی نواحی سطح مشاهده می‌شود. غیر یکنواختی ایجاد شده در سطح غشاء در این حالت می‌تواند به دلیل طولانی بودن زمان سنتز باشد.

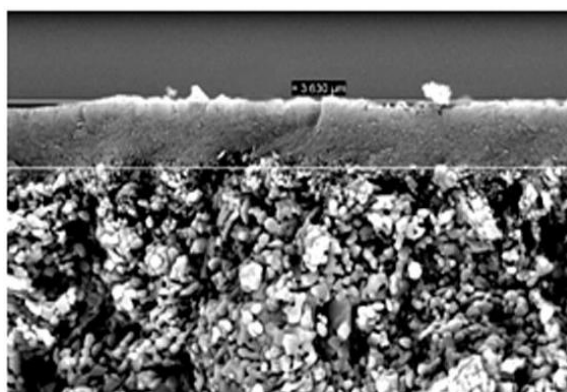
با توجه به شکل‌های ۱۴، ۱۶، ۱۸ و ۲۰ با افزایش زمان سنتز، ضخامت فیلم زئولیتی تشکیل شده بر سطح پایه به دلیل رشد بیشتر بلورها افزایش یافته است. در جدول ۳ ضخامت مربوط به این غشاها با توجه به شکل‌های مذکور، ارائه شده است.

جدول ۳- نتایج مربوط به ضخامت غشاهای ZSM-5 با توجه به آنالیز SEM

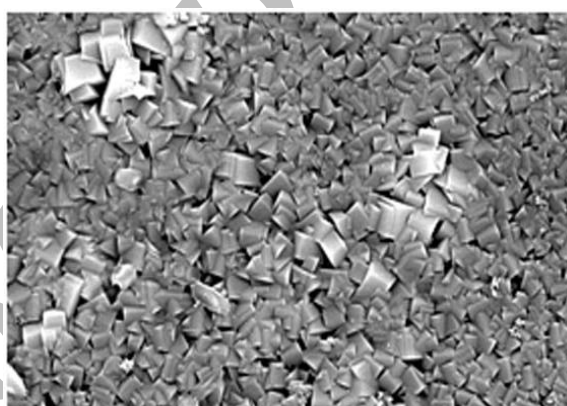
غشاء	ضخامت غشاء ( $\mu\text{m}$ )
M17-0.85	۲/۵۲
M24-0.85	۳/۰۰
M36-0.85	۳/۶۳
M48-0.85	۴/۴۵

به منظور اطمینان یافتن از تشکیل کریستال‌های ZSM-5 در غشاهای زئولیتی، آنالیز اشعه پراکنده انرژی (EDX) استفاده شد. شکل ۲۱ آنالیز EDX مربوط به غشاء M36-0.85 را نشان می‌دهد. آنالیز EDX این نمونه عناصر آلومینیوم، پتاسیم، اکسیژن و سیلیسیم را نشان می‌دهد. در شکل ۲۲ طیف XRD حاصل از غشاء M36-0.85 نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به زئولیت با ساختار MFI و پایه آلومینا در شکل کاملاً مشخص است.

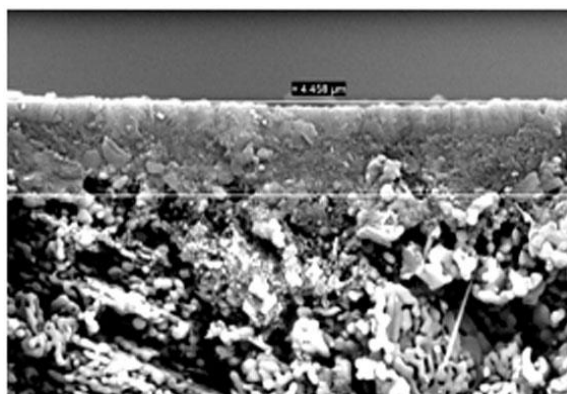
جهت بررسی شرایط کلسیناسیون غشاها، آنالیز وزن سنجی حرارتی و گرماسنجی روبشی تفاضلی انجام شد. با افزایش دما کاهش وزن در نمونه دیده شد که به دلیل خارج شدن ماده هدایت کننده ساختار از نانو کریستال‌ها



شکل ۱۸- SEM سطح مقطع غشاء M36-0.85



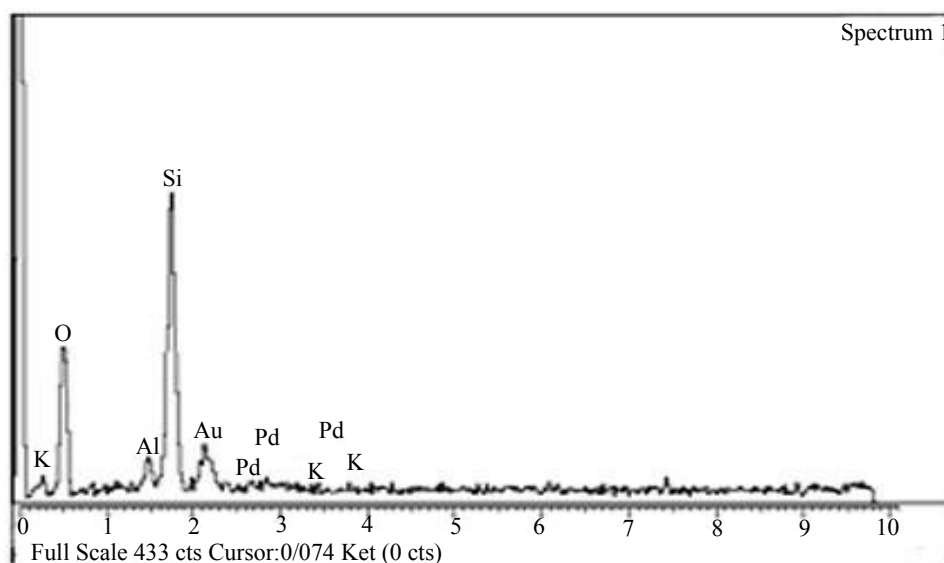
شکل ۱۹- SEM سطح فیلم در غشاء M48-0.85



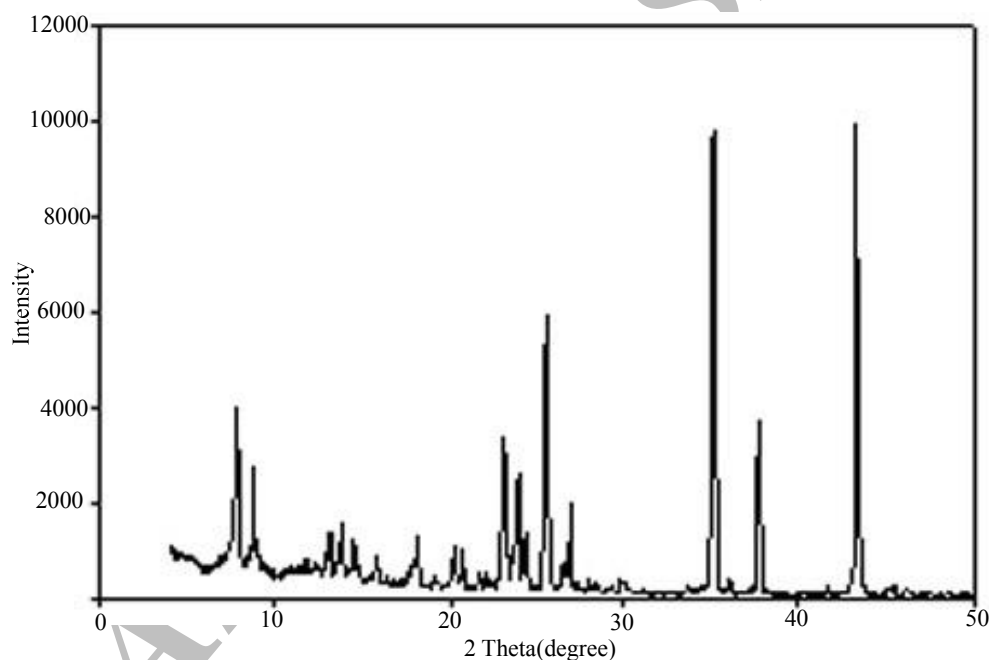
شکل ۲۰- SEM سطح مقطع غشاء M48-0.85

نتیجه سنتز غشاء M17-0.85 با ۱۷ ساعت زمان سنتز هیدروترمال تا حدودی موفقیت آمیز نبوده و با توجه به شکل‌های ۱۳ و ۱۴ به نظر می‌رسد، رشد بلورها تکمیل نشده است و عدم پیوستگی در نواحی مختلف آن قابل مشاهده است. حفرات غیر زئولیتی در غشاء M24-0.85 کمتر شده است اما باز هم پوشش ایجاد شده مناسب نیست تصاویر مربوط به سطح و سطح مقطع این غشاء در شکل‌های ۱۵ و ۱۶ مشاهده می‌شود. نواقص فیزیکی موجود در این غشاها می‌تواند به دلیل کوتاه بودن زمان سنتز باشد





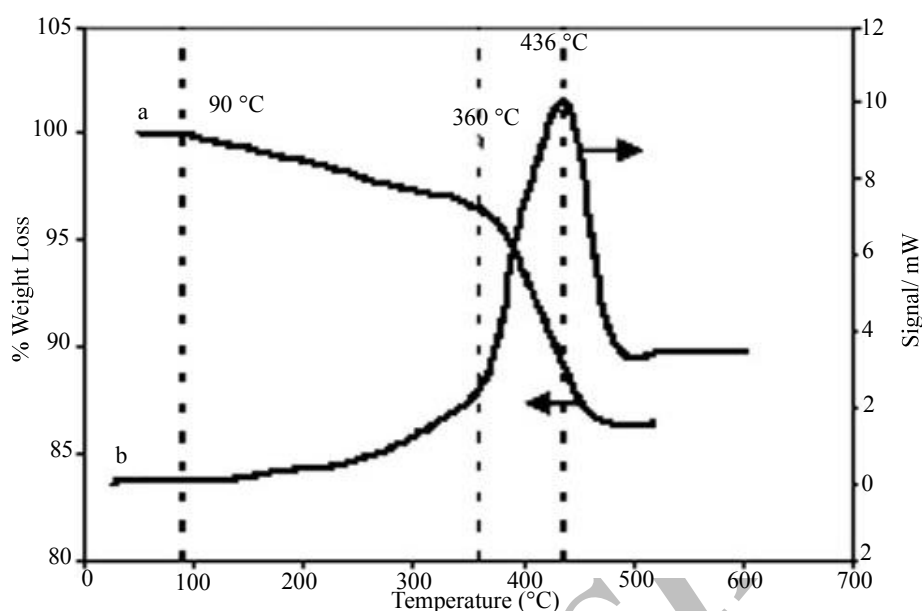
شکل ۲۱- آنالیز EDX حاصل از غشاء M36-0.85



شکل ۲۲- الگوی XRD غشاء M36-0.85.

ساختار در این بازه دمایی از ساختار نمونه خارج شده است. بنابراین در هنگام کلسیناسیون غشاها باید توجه داشت در این بازه دمایی گرمایش و سرمایش بسیار به آرامی صورت گیرد تا از ایجاد ترک‌های احتمالی بر سطح غشاء جلوگیری به عمل آید. در آنالیز حرارتی DSC، گرماگیر یا گرمازا بودن پدیده‌های درگیر در کلسیناسیون مورد نظر است. این آنالیز از دمای محیط تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  با شیب  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر هوا روی نمونه‌ها انجام گردید. نتیجه این آنالیز در شکل b- ۲۳ آورده شده است.

تحت تأثیر افزایش دما می‌باشد. با توجه به شکل a- ۲۳، در آنالیز وزن سنجی حرارتی عملیات حرارت دهی نمونه تا دمای  $800\text{ K}$  با شیب  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در مجاورت اتمسفر هوا انجام گردید. منحنی آنالیز وزن سنجی حرارتی نشان می‌دهد که کاهش وزن از دمای  $90^{\circ}\text{C}$  شروع شده و با توجه به نمودار، ماده هدایت کننده ساختار تا دمای  $480^{\circ}\text{C}$  به طور کامل از ساختار کریستال‌ها خارج شده است. بیشترین کاهش وزن نمونه در فاصله دمایی  $360^{\circ}\text{C}$  تا  $480^{\circ}\text{C}$  می‌باشد که نشان می‌دهد، عمده ماده هدایت کننده



شکل ۲۳- آنالیزهای حرارتی TGA و DSC

و جریان عبوری با واحد Pa و A سطح مؤثر غشاء در واحد  $m^2$  است. در مطالعه حاضر سطح مؤثر کلیه غشاها در هنگام انجام تست تراوایی گاز برابر با  $10^{-4} \times 1/27$   $m^2$  بود. برای ارزیابی کیفیت و کارایی غشاهای تهیه شده، آزمایش‌های تراوایی گاز خالص انجام شد. خواص تراوایی گاز پایه استفاده شده و غشاها در محدوده فشار ۱-۴ بار و در دمای محیط با استفاده از سیستم آزمایشگاهی که بدین منظور آماده و ساخته شده بود، اندازه‌گیری گردید. شکل ۲۴ نتیجه آزمایشات تراوایی پایه بر حسب فشار میانگین را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، میزان تراوایی با افزایش فشار میانگین به طور خطی افزایش یافته است. با توجه به این که اندازه قطر مولکول  $CH_4$  بیشتر از  $CO_2$  است، میزان تراوایی  $CH_4$  در پایه بیشتر از  $CO_2$  است. این موضوع نشان می‌دهد تراوایی در پایه مشابه با مرجع [۱۷] وابسته به اندازه مولکول نمی‌باشد.

شکل ۲۵ میزان تراوایی گازهای  $H_2$ ،  $CH_4$ ،  $CO_2$  و  $N_2$  را در غشاهای M36-0، M36-0.35 و M36-0.85 بر حسب قطر سینتیکی مولکول‌های گاز نشان می‌دهد. با توجه به شکل، تراوایی گازها در غشاها روند مشابهی دارد. میزان تراوایی گازها در غشاء M36-0 بیشتر است اما انتخاب پذیری  $H_2/CO_2$  در غشاء M36-0.85 بالاتر است. این موضوع به دلیل وجود حفرات غیر زئولیتی بیشتر در ساختار پوشش ایجاد شده بر سطح غشاء M36-0 می‌باشد. به طور کلی با توجه به

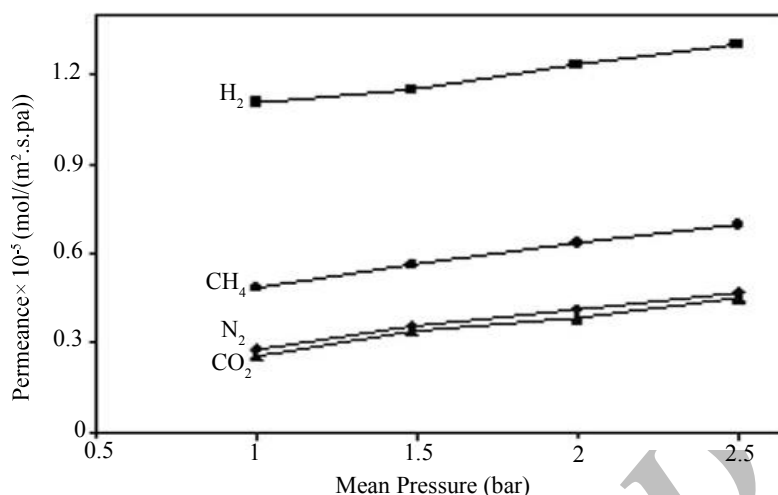
بررسی این شکل یک پیک گرماده را نشان می‌دهد که ناشی از حذف ماده هدایت کننده ساختار، از کریستال‌های سیلیکالیت بین دو دمای  $360^\circ C$  و  $500^\circ C$  است. حداکثر شدت پیک در دمای  $436^\circ C$  مشاهده می‌گردد. این موضوع با نتیجه گرفته شده از آنالیز وزن سنجی حرارتی در مورد کاهش وزن شدید نمونه پس از  $360^\circ C$  کاملاً مطابقت دارد

#### تعیین مشخصات دینامیکی- تراوایی گاز

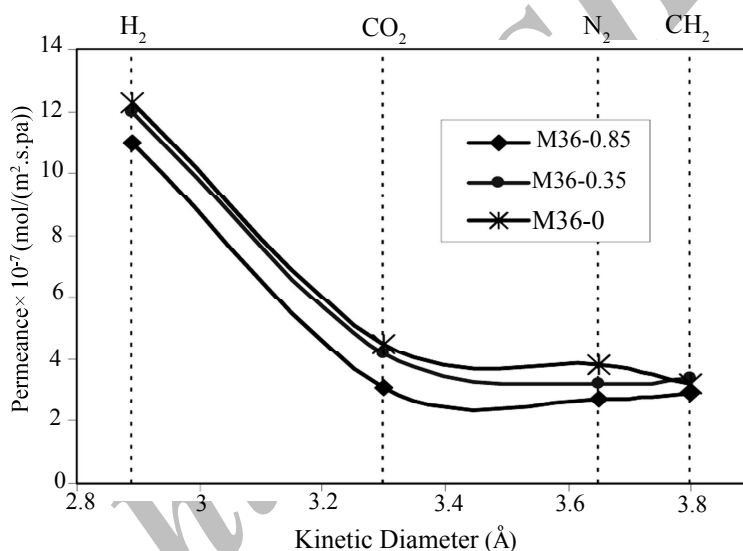
آزمایش تراوایی گاز یکی از روش‌های مهم ارزیابی عملکرد غشاء است. اساس آزمایش‌های انجام شده عبور مولکول‌های گازی مختلف با اندازه‌ها و ضرایب عبورپذیری مختلف در غشاء می‌باشد. با اندازه‌گیری و مقایسه تراوایی گاز، می‌توان انتخاب‌پذیری هر یک از گازها را محاسبه نمود. تراوش‌پذیری، بیانگر توانایی غشاء در عبور دادن دبی معین از گاز مورد نظر به ازاء اختلاف فشار ۱ Pa بین دو طرف غشاء در واحد سطح غشاء است. محاسبه تراوایی گاز از غشاها، با استفاده از رابطه ۲ صورت گرفت.

$$\bar{P} = \frac{P_p V}{RTt} \frac{1}{A} \left( \frac{1}{P_f - P_p} \right) \quad (2)$$

که در رابطه فوق  $\bar{P}$  میزان تراوش‌پذیری از غشاء با واحد  $V, mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$  حجم گاز عبوری از غشاء با واحد  $R, m^3$  ثابت جهانی گازها برابر با،  $8.314 J mol^{-1} K^{-1}$ ،  $T, K$  دمای مطلق گاز (K) و  $P_p$  و  $P_f$  فشار در سمت جریان خوراک



شکل ۲۴- تغییرات تراوایی در پایه با افزایش فشار میانگین در دمای ۳۰۰ K



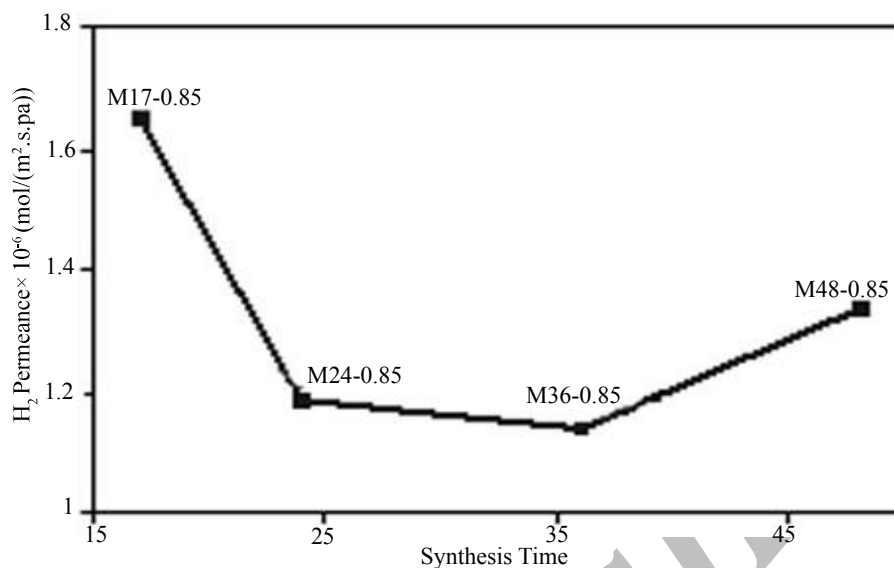
شکل ۲۵- تغییرات تراوایی گاز خالص بر حسب قطر سیستیک مولکول‌های گاز در غشاهای M36-0.85 و M36-0.35 و M36-0

و یا زیاد بودن اندازه این حفرات به دلیل کافی نبودن زمان سنتز باشد. افزایش تراوایی هیدروژن در غشاء M48-0.85 نیز می‌تواند به خاطر حفرات غیر زئولیتی ایجاد شده در سطح غشاء، به خاطر بالا بودن زمان سنتز و رشد بیش از حد کریستال‌ها باشد که در شکل ۱۹ مشاهده گردید.

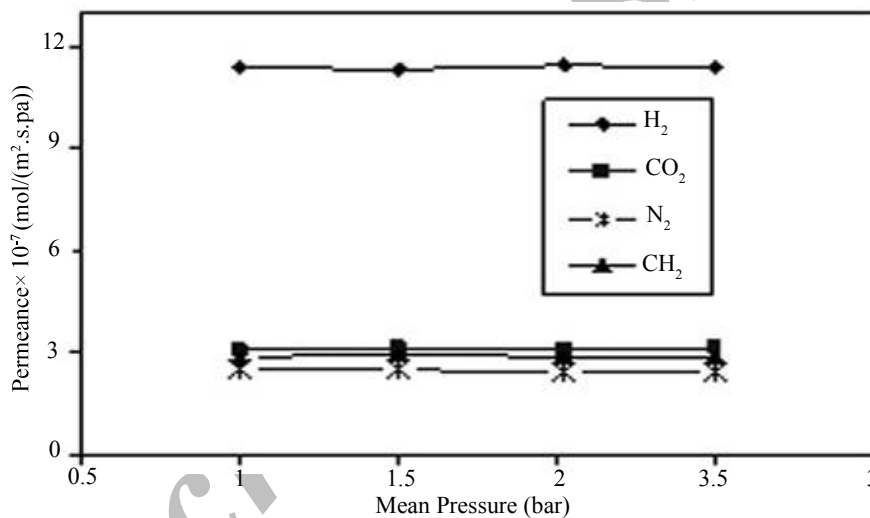
در شکل ۲۷ میزان تراوایی گازهای H<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub>، CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> در غشاء M36-0.85 بر حسب فشار میانگین در دمای ثابت مشخص شده است. با توجه به شکل، برخلاف پایه که با افزایش فشار میانگین مقدار تراوایی افزایش یافته است، در این حالت با افزایش فشار میانگین میزان تراوایی در غشاها تقریباً ثابت و بدون تغییر باقی مانده است که نشان می‌دهد هیچ عیب و ترکی در غشاء وجود ندارد. جدول ۴ خلاصه‌ای از نتایج به دست آمده از تحقیقات صورت

شکل ۲۵، تراوایی گاز با افزایش نسبت Si/Al افزایش یافته است. در مقادیر انتخاب‌پذیری ایده‌آل با افزایش آلومینیوم اندکی تغییر ایجاد شد و مقادیر H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> و H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> از ۳/۶ به ۳/۸، ۲/۶ به ۳/۵ و ۳/۱ به ۴/۴ افزایش پیدا کرد. نتایج مشابه با این مورد در مرجع [۱۸] موجود می‌باشد.

در شکل ۲۶ تراوایی گاز هیدروژن برای غشاهای ساخته شده در زمان‌های سنتز مختلف نشان داده شده است. با توجه به شکل، هیدروژن در غشاء M36-0.85 کمترین میزان تراوایی و در غشاء M17-0.85 بیشترین مقدار تراوایی را داشت. میزان تراوایی در غشاء M24-0.85 کمی بیشتر از غشاء M36-0.85 و در غشاء M48-0.85 نیز بیشتر از غشاء M24-0.85 بود. بالا بودن تراوایی در غشاء M17-0.85 می‌تواند به خاطر زیاد بودن حفرات غیر زئولیتی



شکل ۲۶- تغییرات تراوایی هیدروژن با زمان سنتز غشاها



شکل ۲۷- تغییرات تراوایی گاز خالص بر حسب فشار میانگین برای غشاء M36-0.85 در دمای ۳۰۰ K

جدول ۴- مقایسه مقادیر انتخاب پذیری ایده آل در مقالات منتشر شده و مطالعه حاضر

مرجع	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	انتخاب پذیری H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	دما (K)	ضخامت (μm)	پایه/غشاء
[۱۸]	۱/۴	-	۶/۷	۲۹۸	۵	ZSM-5/Micromembrane
[۱۹]	۳/۴۷	۳/۰۳	۳/۱۳	۲۹۸	۱۲	Ce-ZSM-5/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tube
[۱۹]	-	-	۳/۳	۲۹۳	۱۰	Fe-ZSM-5/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tube
[۲۰]	۰/۶۲	۰/۳۴	۱/۴	۲۹۸	۱۰	ZSM-5/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> disk
[۲۱]	۱/۲۳	۱/۸۴	۱/۷۲	۲۹۸	۲	Silicalite-1/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tube
[۲۱]	-	-	۱/۷	۲۹۸	۰/۵	Silicalite-1/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> disk
[۷]	۱/۷۳	-	۲/۸	۳۲۳	۳	MFI/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tube
[۷]	۲/۹	-	۳/۵	۳۲۳	۲	MFI/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tube
مطالعه حاضر	۳/۸	۳/۵	۴/۴	۳۰۰	۳/۶۳	ZSM-5/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> disk (M36-0.85)

DSC بین دو دمای  $360^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  یک پیک گرماده که ناشی از حذف ماده هدایت کننده ساختار از کریستال‌های زئولیت می‌باشد، مشاهده شده است. تراوایی گاز خالص در پایه به صورت  $\text{CO}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4 > \text{H}_2$  به دست آمد در حالی که در غشاها روندی متفاوت داشت. میزان تراوایی گازهای  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$ ،  $\text{H}_2$  و  $\text{N}_2$  در غشاء M36-0.85 در دمای  $300\text{ K}$  به ترتیب برابر با  $1.0^{-6} \times 10^{-6}$ ،  $1.0^{-7} \times 10^{-7}$ ،  $2.9 \times 10^{-7}$  و  $3.1 \times 10^{-7}$  حاصل گردید.

### تشکر و قدردانی

از آزمایشگاه تحقیقاتی مهندسی شیمی، ستاد نانو و معاونت پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس، شرکت مشهد واشر و شرکت توکلانتوس به خاطر کمک‌هایشان صمیمانه سپاسگزاریم.

### علائم و نشانه‌ها

$\beta$ : پهنای پیک در نصف

$X$ : طول موج اشعه  $\lambda$

$\theta$ : زاویه پیک

$D$ : اندازه ذره

$\bar{P}$ : تراوش پذیری از غشاء ( $\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ )

$V$ : حجم گاز عبوری از غشاء ( $\text{m}^3$ )

$T$ : دمای مطلق گاز (K)

$R$ : ثابت جهانی گازها ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$P_p$ : فشار در سمت جریان عبوری (Pa)

$P_f$ : فشار در سمت جریان خوراک (Pa)

$A$ : سطح مؤثر غشاء ( $\text{m}^2$ )

گرفته در مورد تراوایی  $\text{H}_2$ ،  $\text{CH}_4$ ،  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  از غشاهای زئولیتی با ساختار MFI که پیشتر به چاپ رسیده‌اند را نشان می‌دهد. هر چند که یافتن آزمایشات در شرایطی کاملاً یکسان غیر ممکن است ولی به هر حال این جدول امکان مقایسه میان نتایج این پژوهش و نتایج به دست آمده توسط سایر محققین را تا حدودی فراهم می‌آورد.

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق غشاهای زئولیتی ZSM-5 با موفقیت بر روی پایه‌های آلومینا ساخته شدند. ابتدا نانو ذرات زئولیت سیلیکالیت برای ساخت غشاها به روش رشد ثانویه سنتز شدند. برای بررسی ابعاد نمونه پودری سیلیکالیت-۱ سنتز شده، تصویر آن توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شد. با استفاده از رابطه شرر متوسط اندازه نانوذرات سنتز شده به میزان  $40\text{ nm}$  بدست آمد که با ابعاد نانو ذرات در تصاویر TEM گرفته شده مطابقت دارد. با بررسی تصاویر SEM سطح غشاهای ZSM-5 تهیه شده، مشاهده گردید که افزایش میزان آلومینیوم تا حدی موجب بهبود پوشش ایجاد شده بر سطح پایه می‌گردد. بررسی اثر زمان بر چگونگی پوشش غشاء نشان داد بهترین پوشش در زمان سنتز هیدروترمال  $36$  ساعت حاصل شده است. همچنین افزایش زمان سنتز موجب افزایش ضخامت غشاء می‌گردد. آنالیزهای TGA و DSC بر روی غشاء ساخته شده نشان داد بیشترین مقدار کاهش وزن نمونه در فاصله دمایی  $360^\circ\text{C}$  تا  $480^\circ\text{C}$  بوده است. این نتیجه بیانگر آن است که عمده ماده هدایت کننده ساختار در این بازه دمایی از ساختار نانو ذرات خارج شده است. در بررسی منحنی حاصل از آنالیز

### منابع

- [1] Burggraaf A.J., Vroon Z.A.E.P., Keizer K. & Verweij H., "Permeation of single gases in thin zeolite MFI membranes", J. Membr. Sci., Vol. 144, pp. 77-86, 1998.
- [2] Li S., Falconer J.L. & Noble R.D., "SAPO-34 membrane for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separations: effect of Si/Al ratio", J. Microporous Mesoporous Mater., Vol. 110, pp. 310-317, 2008.
- [3] Čejka J., Bekkum H.V. & Schüth F., *Introduction to zeolite science and practice*, 3<sup>th</sup> Ed., Elsevier, 2007.
- [4] Sommer S., Melin T., Falconer J.L. & Noble R.D., "Transport of C6 isomers through ZSM-5 zeolite membranes", J. Membr. Sci., Vol. 224, pp. 51-68, 2003.

- [5] Aoki K., Tuan V.A., Falconer J.L. & Noble R.D., "Gas permeation properties of ion-exchanged ZSM-5 zeolite membrane", *J. Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 39, pp. 485-492, 2000.
- [6] Schubert U. & Hüsing N., *Synthesis of Inorganic Materials*, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley-VCH., 2005.
- [7] Au L.T.Y. & Yeung K.L., "An investigation of the relationship between microstructure and permeation properties of ZSM-5 membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 194, pp. 33-55, 2001.
- [8] Poshusta J.C., Noble R.D. & Falconer J.L., "Temperature and pressure effects on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeation through MFI zeolite membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 160, pp. 115-125, 1999.
- [9] Gopalakrishnan S., Yamaguchi T. & Nakao S., "Permeation properties of templated and template-free ZSM-5 membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 274, pp. 102-107, 2006.
- [10] Li G., Kikuchi E. & Matsukata M., "ZSM-5 zeolite membranes prepared from a clear template-free solution", *J. Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 60, pp. 225-235, 2003.
- [11] Xu X., Bao Y., Song C., Yang W., Liu J. & Lin L., "Synthesis, characterization and single gas permeation properties of NaA zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, Vol. 249, pp. 51-64, 2005.
- [12] Vroon Z.A.E.P., Keizer K., Burggraaf A.J. & Verweij H., "Preparation and characterization of thin zeolite MFI membranes on porous supports", *J. Membr. Sci.*, Vol. 144, pp. 65-76, 1998.
- [13] Xiao W., Yang J., Lu J. & Wang J., "A novel method to synthesize high performance Silicalite-1 membrane", *J. Sep. Purifi. Technol.*, Vol. 67, pp. 58-63, 2009.
- [14] Mallada R. & Menéndez M., *Inorganic membranes: synthesis, Characterization and Applications*, Elsevier., 2008.
- [15] Tang Z., Kim S.-J., Gu X. & Dong J., "Microwave synthesis of MFI-type zeolite membranes by seeded secondary growth without the use of organic structure directing agents", *J. Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 118, pp. 224-231, 2009.
- [16] Treacy M.M.J. & Higgins J.B., "Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites", Elsevier, 2001.
- [17] Pakizeh M., Omidkhah M.R. & Zarringhalam A., "Synthesis and characterization of new silica membranes using template-sol-gel technology", *J. Hydrog Energy*, Vol. 32, pp. 1825-1836, 2007.
- [18] Leung Y.L.A., Yeung K.L., "Microfabricated ZSM-5 zeolite micromembranes", *J. Chem. Eng. Sci.*, Vol. 59, pp. 4809-4817, 2004.
- [19] Cheng Y., Li J.S., Wang L.J., Sun X.Y., Liu X.D., "Synthesis and characterization of Ce-ZSM-5 zeolite membranes", *J. Sep. Purifi. Technol.*, Vol. 51, pp. 210-218, 2006.
- [20] Bonhomme F., Welk M., Nenoff T., "CO<sub>2</sub> selectivity and lifetimes of high silica ZSM-5 membranes", *J. Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 66, pp. 181-188, 2003.
- [21] Algieri C., Bernardo P., Golemme G., Barbieri G., Drioli E., "Permeation properties of a thin Silicalite-1 (MFI) membrane", *J. Membr. Sci.*, Vol. 222, pp. 181-190, 2003.