نفوذ گازها از غشاء سيليكا نانوپروس تهيه شده به روش سل- ژل با قالب و بدون قالب

مريم بيگلری [۱]، عبدالصمد زرين‌قلم‌مقدم [*۲] و محمدرضا نسرين‌اميدخواه [۲]

[۱] دانش آموخته كارشناسی ارشد مهندسي شيمي - دانشكده فني و مهندسي - دانشگاه تربيت مدرس

[۲] دانشيار گروه مهندسي شيمي - دانشكده فني و مهندسي - دانشگاه تربيت مدرس

(تاريخ دريافت ۸۵/۱۰/۲۴ ، تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ۸۶/۹/۱۲ ، تاريخ تصويب ۸۶/۱۰/۱۰)

چكيده

غشاء سيليكايي روي پايه α-آلومينا متخلخل به روش سل- ژل و با استفاده از ماده ستيل‌پيريدينيوم‌برمايد (CPB)، به عنوان قالب[۱]، تهيه شده است. مروري بر مكانيسم‌هاي انتقال گاز از درون غشاء متخلخل و تاثير پارامترهاي مهم در هر مكانيسم، شده است. خصوصيات غشاء با استفاده جذب نيتروژن و ميكروسكوپ الكتروني (SEM) مورد بررسي قرار گرفته است. انتقال گاز در پايه α- آلومينا به عنوان غشاء با منافذ ماكرو و غشاء سيليكا، در حوزه دماي ۲۵-۲۰۰°C و فشار ۱-۲ bar مورد بررسي قرار گرفته است. داده‌هاي آزمايشي نفوذ گازها در پايه با فشار رابطه خطي و با دما رابطه نزولي نشان داده و با مدل جريان ويسكوز تطابق خوبي داشته‌اند. در غشاء، نفوذ گازها با افزايش دما افزايش يافته و با تغيير در فشار، ثابت مانده است و از مدل نفوذ تركيبي پيروي مي‌كنند. با ساخت يك غشاء بدون استفاده از ماده قالب، و مقايسه نتايج دو غشاء، مشاهده گرديد خصوصيات غشاء، شامل مساحت سطح، قطر منافذ، ميزان تخلخل و ميزان نفوذ گازها، شديداً متاثر از حضور ماده قالب مي‌باشد.

واژه‌هاي كليدی: غشاء سيليكا - سل ژل - ماده قالب - نگهدارنده سراميكي - جداسازي گاز - نانو فيلتراسيون

مقدمه

طي چند دهه گذشته غشاءهاي معدني كه داراي مقاومت حرارتي، مكانيكي و شيميايي خوبي هستند، به علت قابليت جداسازي گازها و بخارها توجه زيادي را به خود جلب كرده‌اند [۱]. اين غشاءها داراي انواع مختلفي بوده و گازها را بر اساس اختلاف در شدت جذب و ميزان نفوذ در منافذ غشاء، جدا می‌كنند [۲]. از بين انواع آن، غشاءهاي سيليكايي ساخته شده به روش سل- ژل، داراي مزاياي خوبي نسبت به سايرين مي‌باشند [۳]. آنها معمولاً طي يك مرحله غوطه‌ور سازي ساده درون محلول پليمري سيليكا، در شرايط محيطي، تهيه مي‌شوند و داراي هزينه توليد و ساخت پايين مي‌باشند [۴]. ضخامت آنها جهت دستيابي به فلاكس نفوذ مناسب به راحتي قابل كنترل بوده و اندازه منافذ و ميزان تخلخل آنها با تغيير در شيمي محلول سيليكا، قابل پيش‌بيني است [۵و۶]. محلول پليمري، معمولاً با هيدروليز و كندانس تترا اتيل اورتو سيليكات به عنوان منبع سيليكون، در اتانول، در محيط اسيدي تهيه مي‌شود. در ساخت غشاء مهمترين پارامتر، كنترل توزيع اندازه منافذ مي‌باشد [۷]. روش قالب[۱] به كنترل و پيش‌بيني اندازه منافذ، كمك مي‌كند. در اين روش از مواد فعال سطحي كه به عنوان سورفكتانت شناخته شده و داراي انواع كاتيوني و غيريوني مي‌باشند، به عنوان ماده قالب استفاده مي‌شود [۸]. طي مرحله كلسيناسيون، با تخريب حرارتي مولكول‌هاي ماده قالب، ساختار متخلخل با منافذي بزرگتر و شبيه به مولكول‌هاي قالب، بوجود مي‌آيد [۹]. انواع مختلفي از سورفكتانت‌ها توسط محققين جهت ساخت غشاء سيليكا تا كنون به كار گرفته شده است.

اولين بار در سال ۱۹۹۲با استفاده از روش ماده قالب، Kresge و همكاران، گروهي از مواد با منفذهاي متوسط تهيه كرده و خصوصيات انتقال گازها را مورد بررسي قرار دادند [۱۰]. در سال ۱۹۹۸ de Vos و همكاران خصوصيات نفوذپذيري و جداسازي گازها از غشاء سيليكايي را، بررسي كردند [۱۱]. تاثير استفاده از ماده قالب در خصوصيات غشاء توسط Tsai و همكاران در سال ۲۰۰۰ صورت گرفته است [۱۲]. در سال ۲۰۰۱ انواع مكانيسم‌هاي دخيل در نفوذ گاز از داخل غشاءهاي چند لايه سيليكايي توسط Thomas و همكاران مورد بررسي قرار گرفته است [۱۳]. در سال ۲۰۰۳، Zhong و

* نويسنده مسئول : تلفن : ۸۸۰۰۵۰۴۰ ، فاكس : ۸۲۸۸۳۳۸۱ ، Email: zarin@modares.ac.ir

همكاران با استفاده از دودسيل‌تري‌متيل‌آمونيوم كلرايد به عنوان قالب، غشاء سيليكايي توليد و به كمک آزمايشات نفوذپذيري، مكانيسم نفوذ گازها را بدست آوردند [۷].

در اين تحقيق از سورفكتانت كاتيوني جديد ستيل پيريدينوم برمايد (CPB)، كه با اطلاعات در دست، تا كنون به اين منظور مورد استفاده قرار نگرفته است، به عنوان ماده قالب در ساخت غشاء سيليكايي به روش سل-ژل روي پايه از جنس α–آلومينا استفاده شده است. خصوصيات غشاء به كمك آزمايش جذب نيتروژن تعيين و مورفولوژي سطح و سطح جانبي غشاء توسط ميكروسكوپ الكتروني، SEM، و آناليز EDX تعيين و نتايج آن ارائه شده است. به منظور بررسي مكانيسم نفوذ گاز، فلاكس نفوذ گازهاي هيدروژن، دي اكسيد كربن و متان روي پايه، به عنوان غشاء با اندازه منافذ ماكرو و روي غشاء سيليكا، توسط سيستم آزمايشگاهي ساخته شده به همين منظور، مورد آزمايش قرار گرفته است. مدلهاي منطبق بر نفوذ هر يك و پارامترهاي آن مدل از داده‌هاي آزمايشي محاسبه شده است. همچنين با ساخت يک غشاء با روش مشابه و بدون ماده قالب، مقايسه‌اي بين خصوصيات دو غشاء صورت گرفت. مشخصات اين غشاء نيز تعيين شده است.

انتقال جرم درون غشاء معدنی متخلخل

جـذب و نفـوذ دو پديـده اصـلي در انتقـال كلـي مولكول‌هاي گاز از داخل بستر غشاء مي‌باشند. جذب بيان كننده نيروي جاذبه موجود بين مولكول گاز و سطح غشاء است، كه منجر به جذب مولكـول گـاز روي سـطح غشـاء مي‌شود. در حالي كه نفوذ انتقال مولكول از داخل غشاء را بيان مي‌كند. تركيب اين دو فرايند بيـانگر انتقـال كلـي مولكول گاز بوده و با پارامترهاي عمليـاتي ماننـد تركيـب درصد، دما و فشار تغيير مي‌كند [۱۴].

بسته به نوع نيروي جاذبه موجود بين مولكول گاز و سطح غشاء، جذب ممكن اسـت بـه صـورت فيزيكـي و يـا شيميايي صورت گيرد. زماني كه نيروي جذب بسيار قـوي بوده و ميزان قابل توجهي حرارت بـر اثـر جـذب مولكـول روي سطح آزاد شود، جذب شيميايي و زماني كه نيروهاي موجود ضعيف‌تر از حالت قبل بوده و حرارت زيـادي حـين جذب آزاد نگردد، جذب به صورت فيزيكي اتفاق مي‌افتـد. بـه عبـارت ديگـر نيروهـاي جـذب فيزيكـي ضـعيف‌تـر از شيميايي هستند. مولكول‌هاي گاز پس از جذب، تحت اثـر نيروي رانش اختلاف غلظـت موجـود در دو طـرف غشـاء، داخل بستر نفوذ مي‌كنند. انواع مكانيسم‌هاي نفوذ مولكول از داخل بستر در بخش‌هاي بعد مـورد بحـث قـرار گرفتـه است[۱۵].

مكانيسم‌هاي زيادي بر حسب قطر منفذ و ميانگين فاصله آزاد بين مولكول‌هاي گاز ارائه شده است، با اين وجود به علت وجود حوزه وسيع توزيع اندازه منافذ، معمولاً نمي‌توان از يكي از اين مدل‌ها به تنهايي استفاده كرد. اخيراً تمام مدل‌هاي بدست آمده از تركيب مدل‌هاي پايه، در تحقيقات مختلف مورد بررسي قرار گرفته است [۱۳-۱۵]. از اين ميان دو مدل گاز غباري و مدل نفوذ تركيبي در بخش‌هاي بعد مورد بررسي قرار گرفته‌اند.

مدل جريان ويسكوز[۳]

زماني كه تعداد برخوردهاي بين مولكـولي بيشـتر از برخورد بين مولكول گـاز و سـطح غشـاء اسـت، جريـان درون منفذ را مي‌توان به كمك قانون دارسي بيـان كـرد و براي جريان آرام درون منافذ، شار مولي را مي‌توان با رابطه هيگن- پوازوئی توصيف كرد.

$$J_v = \frac{-r_p^2}{8\eta}\frac{P}{RT}\frac{dp}{dz} \qquad (۱)$$

ايـن رابطـه پـس از اصـلاح توسـط دو پـارامتر ساختاري تخلخل ε و پـيچش و خمـش τ، قابـل اسـتفاده براي سيستم هاي واقعي متخلخل خواهد شد.

$$J_v = \frac{-\varepsilon}{\tau}\frac{r_p^2}{8\eta}.\frac{P}{RT}\frac{dp}{dz} \qquad (۲)$$

ميزان نفـوذ بـا انتگـرال‌گيـري از رابطـه فـوق در ضخامت بستر، L، بدست مي‌آيد.

$$Q_v = \frac{-J_v}{\Delta P} = \frac{\varepsilon}{8\eta\tau}\frac{r_p^2 P_m}{RTL} \quad where \quad P_m = (P_1 + P_2)/2 \qquad (۳)$$

بنابراين، نفوذ در ايـن مكانيسـم متناسـب بـا فشـار ميانگين و مربع شعاع منافذ غشاء است. پارامتر ايـن مـدل ε/τ مي باشد.

مدل نفوذ نادسون[۴]

زماني كه فاصله ميانگين آزاد بـين مولكـولي گـاز نفوذ كننده بسيار بزرگتر از اندازه منافذ غشاء است، تعـداد برخوردهاي بين مولكولي بسيار كمتر از تعداد برخوردهاي بين مولكولها و ديواره باشد، نفوذ از مدل نادسـون پيـروي مي‌كند. در اين حالت مولكـول‌هـاي گـاز بـا برخـوردهـاي

مختلف با ديواره، در طول منفذ پيشروي مي‌كند. ميزان نفوذ در اين حالت از سرعت سينتيكي گاز و پارامترهاي غشاء محاسبه مي‌شود:

D= پارامترهاي ساختاري ×سرعت سينتيكي گاز

بنابراين رابطه ضريب نفوذ به صورت زير در مي‌آيد.

$$D_{kn} = \left(\frac{\varepsilon . d_p}{3\tau}\right)\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} \qquad (۴)$$

كه در آن M وزن مولكولي گاز نفوذ كننده است.

با تركيب اين رابطه با رابطه انتقال جرم از ديدگاه ماكروسكوپي (قانون اول فيك $J = -D_{(C)} . \nabla C$)، رابطه نادسون به صورت زير بدست مي‌آيد.

$$J_{kn} = \frac{-2}{3} . \frac{\varepsilon r_p}{\tau}\left(\frac{8}{\pi RTM}\right)^{0.5} \frac{dp}{dz} \qquad (۵)$$

پس از انتگرال‌گيري از اين رابطه روي ضخامت بستر، L، رابطه نفوذ بدست مي‌آيد:

$$Q_{kn} = \frac{J_{kn}}{\Delta P} = \frac{2\varepsilon r_p}{3\tau L}\left(\frac{8}{\pi RTM}\right)^{1/2} \qquad (۶)$$

در اين حالت نفوذ گاز خالص متناسب با شعاع منفذ، r_p، و مستقل از فشار است. همچنين در صورتي كه نفوذ تنها از اين مدل پيروي كند، مقدار عبارت $Q(MT)^{1/2}$، مستقل از دما و نوع گاز بوده و مقدار ثابتي دارد.

مدل نفوذ سطحي[۵]

در اين مدل مولكول گاز پس از جذب روي سطح غشاء، داخل آن نفوذ كرده و در سمت ديگر از بستر خارج شده و وارد توده گازي مي‌شود. در فرايند جداسازي گاز با استفاده از بسترهاي متخلخل، معمولاً جذب به صورت تك لايه صورت مي‌گيرد. جذب به صورت تك لايه اي، به خوبي توسط مدل جذب لانگ- موير قابل بيان است [۱۶].

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{bp}{1 + bP} \qquad (۷)$$

كه در آن θ درصد اشغال مكان‌هاي موجود جذب، q تعداد مولكول‌هاي گاز جذب شده به ازاي واحد جرم جاذب و b ثابت تعادل جذب مي‌باشند. ثابت تعادل جذب رابطه زير را با دما دارد.

$$b = b_0 \exp(\frac{\Delta H_a}{RT}) \qquad (۸)$$

كه در آن ΔH_a گرماي جذب مي‌باشد. در دماي بالا و فشار پايين ($bP<<1$)، رابطه بالا به رابطه هنري ساده مي‌شود.

$$q = q_s bp = KP = K_0 \exp(\frac{\Delta H_a}{RT})P \qquad (۹)$$

K ثابت هنري ($mol^{-1}g^{-1}Pa^{-1}$) است.

در اين مدل تعداد مولكول‌هاي جذب شده رابطه خطي با فشار دارند. غلظت مولكول‌هاي گاز روي سطح بستر با معلوم بودن چگالي بستر و تعداد مولكول‌هاي جذب شده محاسبه مي‌شود.

$$c = \rho q = \rho K_0 \exp(\frac{\Delta H_a}{RT})P \qquad (۱۰)$$

با تركيب اين رابطه و قانون فيك، خواهيم داشت:

$$J_s = -\rho \varepsilon D_0(q)\, K_0 \exp(\frac{\Delta H_a}{RT}) \exp(\frac{-\Delta E}{RT}) \frac{dp}{dz} \qquad (۱۱)$$

پس از انتگرال‌گيري از اين رابطه در طول غشاء، ميزان نفوذ بر حسب مدل نفوذ سطحي محاسبه مي‌شود.

$$Q_s = Q_0 \, exp\left(\frac{\Delta H_a - \Delta E}{RT}\right) \qquad (۱۲)$$

كه در آن

$$Q_0 = \frac{\rho \varepsilon D_0(q) K_0}{L} \qquad (۱۳)$$

پارامترهاي اين مدل Q_o و $\Delta H_a - \Delta E$ مي‌باشند.

مدل گاز غباري[۶]

اين مدل انتقال جرم چند جزئي داخل غشاء متخلخل معدني را به خوبي بيان مي‌كند. شار مولي جزء i در اين مدل از رابطه زير محاسبه مي‌شود.

$$-\frac{P}{RT}\nabla x_i - \frac{x_i}{RT}(1 + \frac{B_0^e}{D_{k,i}^e \eta}P)\nabla P = \sum_{j=1, j\neq i}^{n} \frac{x_j J_i - x_i J_j}{D_{ij}^e} + \frac{J_i}{D_{K,i}^e}, i = 1, n \qquad (۱۴)$$

كه در آن دو پارامتر $D_{K,i}^e$ و D_{ij}^e از رابطه‌هاي زير محاسبه مي‌شوند.

$$D_{ij}^e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij} \quad , \quad D_{K,i}^e = \frac{4}{3} K_0^e \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \qquad (۱۵)$$

اين مدل تركيبي از مدل‌هاي نفوذ مولكولي، نفوذ نادسون و جريان ويسكوز مي‌باشد. سمت چپ رابطه اختلاف فشار كلي موجود در غشاء و فشار جزئي را در نظر مي‌گيرد. در سمت راست رابطه نيز جاذبه بين مولكول‌هاي گاز و مقاومت موجود بين مولكول گاز و سطح غشاء در نظر گرفته شده است. ضريب نفوذ دو تايي را مي‌توان با استفاده از رابطه چاپمن-انكوگ محاسبه كرد. ثابت نفوذ پذيري B_o^e، ثابت نادسون K_o^e و نسبت ε/τ، پارامترهاي اين مدل مي‌باشند. در حالت نفوذ گاز خالص، رابطه مدل گاز غباري به صورت زير ساده مي‌شود.

$$J_i = -\frac{1}{RT}\left(\frac{4}{3} K_0^e \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} + \frac{B_0^e}{\eta_i} P\right)\nabla P \qquad (۱۶)$$

با انتگرال‌گيري از رابطه فوق در طول غشاء، نفوذ به دست مي‌آيد.

$$Q_i = -\frac{-J_i}{\Delta P} = \frac{1}{RTL}\left(\frac{4}{3}K_0^e\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} + \frac{B_0^e}{\eta_i}P_m\right) \quad (۱۷)$$

ثابت نفوذ و ثابت نادسون را مي‌توان از رابطه خطي موجود بين Q_i و فشار ميانگين P_m بدست آورد. با دانستن دو پارامتر ثابت نفوذ و نادسون، مي‌توان ميانگين نسبت تخلخل به پيچش و خمش، ε/τ_{mean}، و ميانگين قطر منفذ را تخمين زد.

$$\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right)_{DGM} = \frac{(K_0^e)^2}{2B_0^e} \quad (۱۸)$$

$$d_p = \frac{8B_0^e}{K_0^e} \quad (۱۹)$$

مدل نفوذ تركيبي[۷]

اين مدل تنها براي مواد متخلخل با منفذهاي كوچك بكار مي‌رود. در اين مدل مولكول‌ها نمي‌توانند از پتانسيل محيط جامد بطور كامل فرار كنند. بعضي محققين اين مدل را نفوذ انتقالي گاز[۸] نام برده‌اند. دو مدل نفوذ مختلف در اين مدل وجود دارد. مدل اول نفوذ مولكول‌هاي گاز منطبق بر مدل نادسون است و ديگري حركت مولكول‌هاي گاز جذب شده در بين مكان‌هاي جذب، در يك حالت پرشي، با غلبه بر مقاومت موجود در راه‌هاي ارتباطي مي‌باشد. ضريب نفوذ در اين مدل از رابطه زير بدست مي‌آيد.

$$D_c = \rho_g d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}\exp\left(\frac{-\Delta E_c}{RT}\right) \quad (۲۰)$$

رابطه نفوذ از قرار دادن ضريب نفوذ در رابطه زير و انتگرال‌گيري از آن بر روي ضخامت بستر، بدست مي‌آيد.

$$J_c = -\frac{1}{RT}\frac{\varepsilon}{\tau}D_C\nabla P \quad (۲۱)$$

$$Q_c = -\frac{J_C}{\Delta P} = \frac{\rho_g d_p}{L}.\frac{\varepsilon}{\tau}\sqrt{\frac{8}{\pi MRT}}\exp\left(\frac{-\Delta E_c}{RT}\right) \quad (۲۲)$$

$$Q_c = \frac{A}{L}\sqrt{\frac{8}{\pi MRT}}.\exp\left(\frac{-\Delta E_c}{RT}\right) \quad (۲۳)$$

كه در آن

$$A = \frac{\rho_g d_p \varepsilon}{\tau} \quad (۲۴)$$

وابستگي اين مدل با دما، كاملاً با مدل نادسون متفاوت است. پارامتر ρ_g بيان كننده احتمال بدست آوردن انرژي اكتيواسيون نفوذ توسط مولكول گاز است.

پارامترهاي اين مدل A و ΔE_c مي‌باشند. مدل‌هاي ديگري نيز توسط محققان مورد بررسي قرار گرفته‌اند[۱۴].

آزمايش ها

وسايل و مواد

مواد شيميايي بكار رفته شامل تترااتيل‌اورتو-سيليكات ۹۸ % (Acros)، اتانول ۹۹/۸ % (Merck)، آب ديونيزه، اسيد نيتريك ۶۵ % (Merck)، ستيل‌پيريدينيوم-برمايد (Merck) و گازهاي آزمايشگاهي شامل متان ۹۹/۹۵ %، دي‌اكسيدكربن ۹۹/۵ %، هيدروژن ۹۹/۹۹۳ % و آرگون ۹۹/۹۹۹ % مي‌باشند. همچنين پايه هاي α- آلوميناي لوله‌اي با سطح صيقلي، اندازه متوسط منافذ ۸۰ نانومتر و تخلخل ۳۰%، از شركت سوگيد (تهران-ايران) تهيه شده‌اند.

تهيه محلول

جهت تهيه محلول‌ها ابتدا TEOS، اتانول، آب ديونيزه و اسيد نيتريك با يكديگر مخلوط شده (pH = ۴/۶) و به مدت ۹۰ دقيقه در دماي ۷۵°C رفلاكس شده‌اند. پس از سرد شدن محلول، مجدداً مقداري آب ديونيزه و اسيد به آن اضافه شده است (pH = ۱/۸). نسبت مولي نهايي محلول به ترتيب مواد ذكر شده در بالا، ۱ : ۳/۸ : ۶ : ۰/۰۸۶ مي‌باشد.

معمول‌ترين روش افزودن ماده قالب، اضافه كردن مقدار مورد نظر از آن به محلول پليمري ساخته شده، مي‌باشد [۳]. بنابراين در اين مرحله ميزان كافي از ماده قالب جهت رسيدن به غلظت جرمي ۰/۱۴، به محلول اضافه شده و به مدت ۵ دقيقه، مخلوط شده است. اين غلظت براي ماده قالب، بالاي نقطه غلظت بحراني مايسلار[۹] مي‌باشد [۱۷]. در مورد غشاء ساخته شده بدون استفاده از ماده قالب، مراحل تهيه محلول مشابه با مراحل فوق بوده، با اين تفاوت كه مرحله افزودن ماده قالب حذف شده است. محلول آماده شده به مدت سه روز درون ظرف در بسته در دماي محيط نگهداري شده است تا به زنجيرهاي پليمري سيليكا فرصت كافي جهت رشد در اطراف مايسل‌هاي قالب داده شود.

تهيه غشاء

پايه نگه دارنده غشاء، لوله از جنس α- آلومينا با قطر داخلي و خارجي، به ترتيب ۸ و ۱۲ ميلي متر و طول

۱۰ سانتي‌متر مي‌باشد. پايه‌هاي رسيده، جهت آماده سازي، به مدت ۲۰ دقيقه در استون داخل دستگاه التراسونيك، قرار گرفته و سپس در جريان آرام هوا خشك شده‌اند. سطح خارجي پايه‌هاي تميز شده به روش فوق، پوشانيده شده و سپس به مدت ۲ دقيقه داخل محلول‌هاي آماده شده غوطه‌ور گرديده‌اند. به اين ترتيب لايه‌گزاري روي سطح داخلي پايه صورت مي‌پذيرد تا از آسيب فيزيكي آن جلوگيري گردد.

غشاءها به مدت ۲ ساعت، داخل كابينت در جريان آرام هوا، خشك شده و سپس به مدت ۴ ساعت در حرارت $600\,^\circ C$ كلسينه شده‌اند. سرعت گرمايش كوره $0/7\ ^\circ C.min^{-1}$ تنظيم شده است. به منظور خارج كردن آب جذب شده از داخل منفذهاي كوچك غشاء، قبل از آزمايشات نفوذپذيري، غشاء به مدت ۴ ساعت در دماي $100\ ^\circ C$، قرار داده شده است.

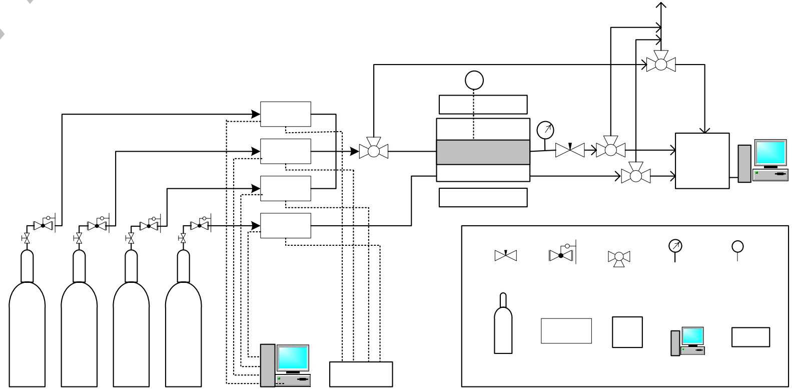
محلول باقيمانده داخل شيشه، پس از چند هفته تبديل به ژل روان و سپس تبديل به يك فيلم شفاف شكننده گرديد. اين فيلم تحت شرايط يكسان با ساخت غشاء، جهت آزمايش جذب نيتروژن، كلسينه گرديد (غشاء بدون پايه).

تعيين مشخصات غشاء[10]

مورفولوژي سطح و سطح جانبي غشاء به كمك SEM مدل Philips XL30 تعيين شده است. مساحت سطح غشاء سيليكاي بدون پايه، به كمك روش (BET)[11] ، از منحني‌هاي هم دماي نيتروژن، با استفاده از Micro meritics ASAP2000 محاسبه شده است. اندازه ميانگين منافذ[12]، حجم منافذ و توزيع اندازه منافذ غشاء بدون پايه، با استفاده از روش Barrett- Joyner- Halenda، (BJH)، به دست آمده است.

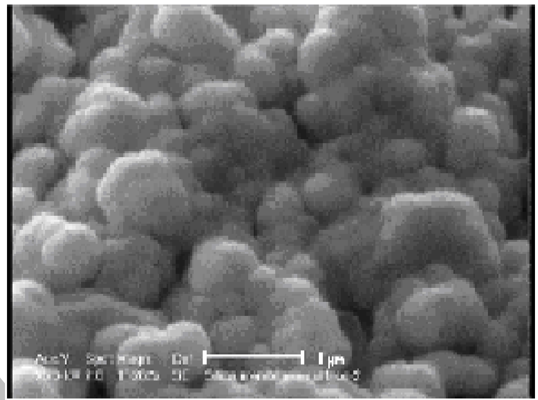
مدول غشايي و سيستم آزمايشگاهي

شكل (۱) نماي شماتيک سيستم آزمايشگاهي، جهت اندازه‌گيري ميزان نفوذپذيري و جداسازي گازها از داخل غشاء، را نشان مي‌دهد. اين سيستم جهت آزمايش هاى جامعي روي چندين غشاء توسط اين گروه مورد استفاده قرار گرفته است [۱۸-۱۹]. دو انتهاي غشاء، داخل لوله آلومينيومي در داخل محفظه از جنس فولاد ضد زنگ قرار گرفته و به كمك چسب اپوكسي با محدوده دمايي بالا، عايق شده است. كل مجموعه مدول غشايي از اطراف به كمك گرم‌كن الكتريكي گرم مي‌شود. با توجه به اينكه لايه سيليكا در سمت داخل پايه تشكيل گرديده است، طي عمليات بستن آن داخل مدول آزمايشگاهي، آسيبي به غشاء نمي‌رسد. گاز خوراك در سمت لايه سيليكا (داخل لوله) وارد مي‌شود و گاز نفوذ كرده در آزمايش‌هاي جداسازي به كمك گاز آرگون و در آزمايش-هاي نفوذپذيري به كمك اختلاف فشار موجود در دو سمت غشاء، از داخل پوسته به بيرون تخليه مي‌شود. فشار داخل غشاء توسط شير سوزني به عنوان كنترل كننده فشار پشتي، تنظيم مي‌شود. شدت جريان گاز آرگون $25\ cm^3/min$ است كه در آزمايشات جداسازي مورد استفاده قرار گرفته است. شدت جريان خوراك در داخل غشاء به كمك فلومتر كنترلي جرمي، مدل D5111(M+W)، با دقت ۵ cc/min و حداكثر ميزان دبي عبوري ۰/۵ ليتر در دقيقه استاندارد، اندازه گيري و كنترل مي شود. گاز باقيمانده نيز به كمك هواكش از محيط خارج مي شود.

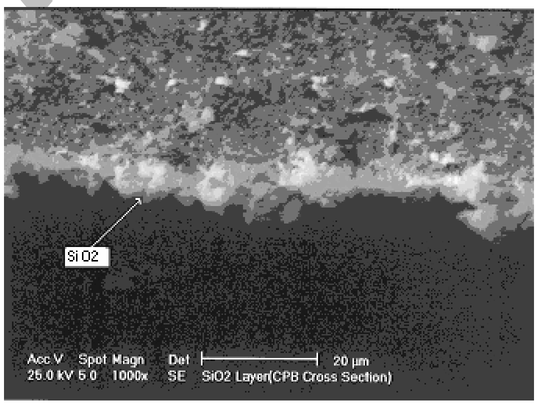


شكل ۱ : نمودار شماتيك سيستم آزمايشگاهي مورد استفاده در آزمايش هاى نفوذ پذيري و جداسازي.

ميزان نفوذپذيري غشاء، با خوراك گاز خالص، در حالت جريان متقاطع، در حوزه دماي C° ۲۰۰-۲۵ و اختلاف فشار bar ۱-۰، با استفاده از فلومتر كف صابون كاليبره، اندازه گيري شده است. آزمايش‌هاي جداسازي گاز نيز در حالت جريان غير همسو، با استفاده از جريان گاز زداينده، انجام گرفته و تركيب درصد جريان گاز نفوذ كرده با استفاده از دستگاه كروماتوگرافي گازي (GC) مدل Philips PU4410 series، به كمك شناساگر TCD و ستون Hayesep N اندازه‌گيري شده است.



(الف)



(ب)

شكل۲ : تصوير SEM غشاء سيليكاي داراي ماده قالب (الف) نماي سطح بالايي، (ب) نماي سطح جانبي.

نتايج و بحث

مشخصات غشاءها

مورفولوژي سطح و سطح جانبي غشاء توسط SEM مورد بررسي قرار گرفته است. با اولين غوطه‌ور سازي پايه داخل محلول‌ها، هيچ لايه‌اي بر روي پايه تشكيل نشده و نتايج آناليز EDX بيان‌گر وارد شدن محلول سيليكا به داخل منافذ پايه مي‌باشد. با چهار بار تكرار عمل غوطه‌ور سازي پايه درون محلول، لايه سيليكايي با بزرگ نمايي x۱۰۰۰، قابل مشاهده است.

شكل (۲) مورفولوژي سطح و سطح جانبي غشاء در حالي كه فيلم سيليكا روي پايه قرار گرفته است را نشان مي‌دهد. در اولين غوطه‌ور سازي پايه داخل محلول، ذرات سيليكا داخل منفذهاي پايه نفوذ كرده و با مسدود كردن نسبي منفذ ها، باعث تغيير قطر منفذ ها از بزرگ به متوسط شده اند. با تكرار اين عمل ذرات سيليكا امكان نفوذ بيشتر به داخل توده پايه را پيدا نكرده و بنابراين روي سطح قرار گرفته‌اند [۶ و۲۰].

آزمايش جذب نيتروژن روي نمونه محلول در فشار نسبي (P/P_0) ۰/۰۱ تا ۰/۹۹۵ و دماي ۷۷ كلوين، انجام گرديد. منحني هم دماي غشاء از نوع I بوده كه معمولاً مربوط به مواد با اندازه منافذ مايكرو مي‌باشد. با استفاده از روش‌هاي BJH و BET پارامترهاي ساختاري شامل ميانگين اندازه منافذ، حجم منافذ و مساحت سطح غشاء بدون پايه محاسبه شده و نتايج در جدول (۱) ارائه شده‌اند.

جدول ۱ : خصوصيات ساختاري غشاء سيليكا بدون پايه.

ميانگين اندازه منافذ (nm)	حجم منافذ (cm^3g^{-1})	مساحت سطحي (m^2g^{-1})
۱/۵۱	۰/٤۲٦	۱۱٦۰

نفوذ پذيري

ميزان نفوذپذيري[۱۳]، $Q \ (molm^{-2}s^{-1}pa^{-1})$، برابر با نسبت فلاكس مولي عبوري از غشاء بر اختلاف فشار بستر، $(Q = -J/\Delta P)$ و ميزان نفوذ انتخابي[۱۴]، به سادگي برابر نسبت نفوذ گازهاي خالص در سيستم دو تايي مي‌باشد $(P_{ij}=Q_i/Q_j)$. ضريب جداسازي گاز در سيستم دو تايي، α_{ij}، از رابطه زير محاسبه مي‌شود.

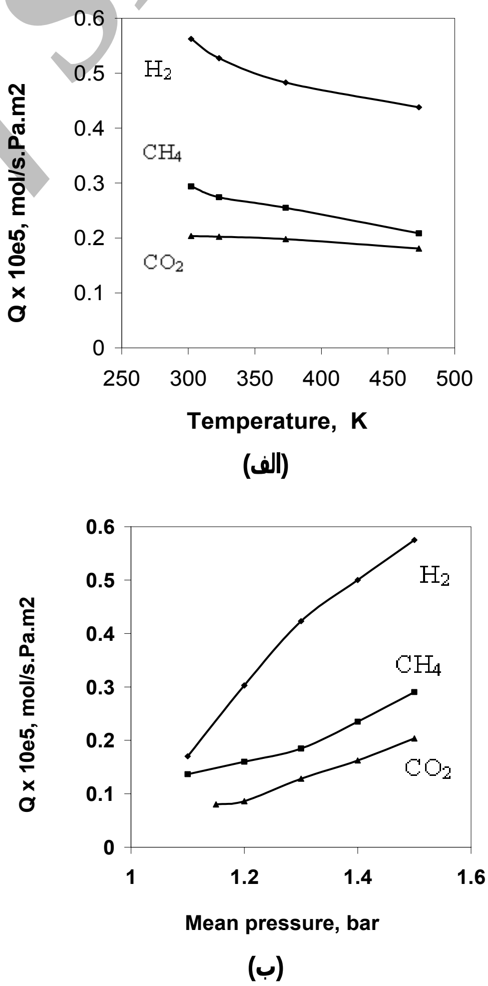
$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i^{permeate}}{y_j^{permeate}} . \frac{y_j^{retentate}}{y_i^{retentate}} \quad (۲۵)$$

كه در آن y_B^A تركيب درصد جزء B در جريان A مي‌باشد و به كمك آناليز جريان هاي خروجي با كروماتو-گراف گازي (GC) بدست آمده است.

پايه α- آلومينا

با توجه به اينكه اندازه منافذ پايه بسيار بزرگتر از فاصله آزاد ميانگين مولكول‌هاي گاز است، انتظار مي‌رود نفوذ در پايه بر اساس مدل جريان ويسكوز صورت گيرد. شكل (۳) نتيجه آزمايش هاي نفوذپذيري پايه، بر حسب

دما و فشار میانگین را نشان میدهد. همان طور که در شکل مشاهده میشود، میزان نفوذ با افزایش دما، کاهش مییابد. این کاهش برای گاز دیاکسیدکربن بسیار کمتر از دو گاز دیگر است. هم چنین مقادیر نفوذ به صورت خطی با فشار میانگین غشاء رابطه دارد. این رفتار در تایید مدل جریان ویسکوز بوده و بنابراین پارامتر این مدل برای پایه محاسبه شد. مقادیر محاسبه شده پارامترها در جدول (۲) آورده شدهاند. همان طور که مشاهده میشود، بر خلاف کوچکتر بودن قطر سینتیکی دی اکسید کربن (۳/۳ Å) از متان (۳/۸ Å)، میزان نفوذ متان از داخل پایه بیشتر از دیاکسیدکربن میباشد. این رخداد بیانگر کنترل نفوذ بیشتر بر اساس ویسکوزیته ($\mu_{CH4} < \mu_{CO2}$) است تا نسبت به اندازه مولکولی، و این مطلب باز در تایید مدل جریان ویسکوز میباشد.



شکل ۳ : نفوذ پذیری در پایه آلفا- آلومینا، (الف) بر حسب دما در فشار میانگین ثابت ۱/۵ bar و (ب) بر حسب فشار میانگین در دمای ثابت ۲۹°C.

جدول ۲ : پارامترهای محاسبه شده مدل جریان ویسکوز برای پایه آلومینا.

گاز	ε/τ	ضریب رگرسیون
هیدروژن	۰/۱۳٤	۰/۹۹۰٤
متان	۰/۱۰	۰/۹٦۰۳
دیاکسیدکربن	۰/۱۲۷	۰/۹٤٤۱

غشا سیلیکا

پس از انجام آزمایشهای نفوذپذیری در پایه، آزمایشهای مشابه روی غشاء، شامل پایه و لایه نازك سیلیكا بر روی آن، انجام شده است. جهت محاسبه میزان نفوذ از درون لایه نازك سیلیكا، كه نمیتوان به طور مستقل آزمایش كرد، میتوان از رابطه زیر كه مقاومت سر راه نفوذ را بیان میكند، استفاده كرد [۱۴].

$$\frac{1}{Q_{\text{membrane}}} = \frac{1}{Q_{\text{support}}} + \frac{1}{Q_{\text{silica}}} \qquad (۲۶)$$

مقاومت نفوذ از لایه سیلیکا، با کم کردن مقاومت نفوذ در پایه، از کل مقاومت غشا محاسبه میشود.

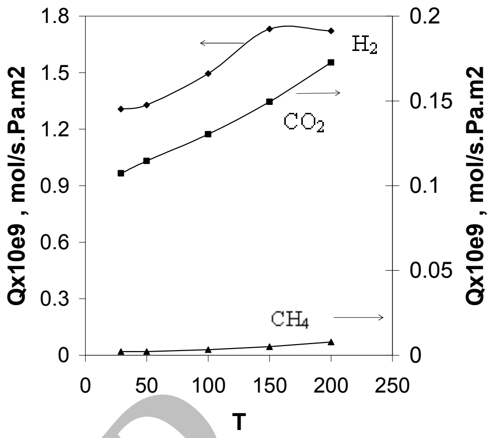
دادههای آزمایشی بدست آمده نشان میدهند نفوذ داخل غشاء و لایه نازك سیلیكا، با افزایش دما افزایش مییابد و با تغییر فشار میانگین، تغییر محسوسی ندارد. این نتایج نشان میدهند كه مكانیسم نفوذ داخل غشاء از یك مدل نفوذی فعال شده پیروی میكند. تغییرات میزان نفوذ در لایه سیلیكا، كه از رابطه (۲۶) بدست آمده است، در شكل (۴) نشان داده شده است.

با ایجاد تغییر در رابطه (۲۲)، مربوط به نفوذ در مدل ترکیبی، به رابطه زیر میرسیم. این رابطه تابعیت خطی $Ln\left(\sqrt{T}\,Q_c\right)$ نسبت به معکوس دما را در این مدل نشان میدهد.

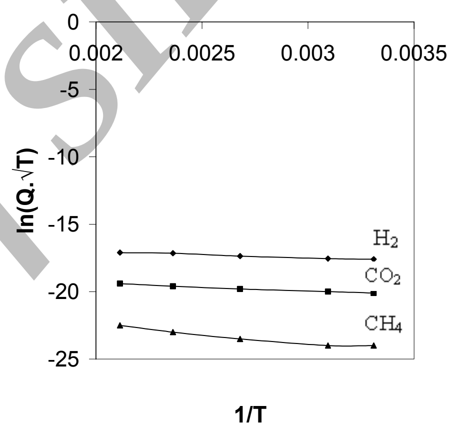
$$Ln\left(\sqrt{T}\,Q_c\right) = Ln\left(\frac{A}{L}\sqrt{\frac{8}{\pi MR}}\right) - \frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \qquad (۲۷)$$

جهت بررسی این تابعیت، مقدار $Ln\left(\sqrt{T}\,Q_c\right)$ از دادههای آزمایشی محاسبه شده و بر حسب 1/T ترسیم شده است، شکل (۵) . وجود رابطه خطی در شکل قابل مشاهده است و بنابراین نفوذ در غشاء از مدل نفوذ ترکیبی پیروی میکند. بهترین مقادیر بدست آمده برای پارامترهای مدل در جدول (۳) آورده شده است. البته باید توجه داشت که مقادیر بدست آمده برای پارامترها، از مقـادیر نـفوذ محاسبه شده از رابطه (۲۶) به دسـت

آمده‌اند و بنابراين تنها مربوط به لايه سيليكا مي‌شوند.



شکل ۴ : داده‌هاي نفوذ درون لايه نازك سيليكا بر حسب دما.



شکل ۵ : داده‌هاي نفوذ بر مبناي $Ln\left(\sqrt{T}\,Q_c\right)$ بر حسب معكوس دما، در لايه سيليكاي غشاء.

جدول ۳ : پارامترهاي مدل نفوذ تركيبي در لايه نازك غشاء سيليكايي.

گاز	پارامتر A (m)	انرژي اكتيواسيون ΔE_C ($^{Kj}/_{mol}$)	ضريب رگرسيون
هيدروژن	$^{-8}$۱۰ * ۱/۶۵	۳/۷۵۸	۰/۹۸۰۸
دي اكسيد كربن	$^{-9}$۱۰ * ۹/۴۹	۴/۷۷۲	۰/۹۸۸۶
متان	$^{-9}$۱۰ * ۱/۰۵	۱۰/۶۶۸	۰/۹۵۳۳

همان طور كه مشاهده مي‌شود، انرژي اكتيواسيون هيدروژن از متان و دي‌اكسيدكربن كمتر بوده و بيانگر جذب و نفوذ راحت‌تر هيدروژن نسبت به دو گاز ديگر مي‌باشد. مقادير بالاي نفوذ هيدروژن در آزمايش‌ها نيز اين مطلب را تاييد مي‌كنند. مقدار محاسبه شده انرژي اكتيواسيون هيدروژن در اين تحقيق به مقدار گزارش شده توسط Thomas و همكاران (۲/۹۷۶۸ KJ/mol) نزديك و كمي بالاتر مي‌باشد [۱۳]. انرژي اكتيواسيون متان نيز بسيار نزديك به مقادير گزارش شده از طرف de Vos و Verweij (۱۰ KJ/xmol) [۱۱]، و همچنين Tsai و همكاران (۹/۶۴ KJ/mol) مي‌باشد [۱۲]. ميزان انرژي اكتيواسيون محاسبه شده براي دي اكسيد كربن بالاتر از ميزان گزارش شده توسط Tsai و همكاران (۲/۴۸ KJ/mol) است؛ البته اين نتيجه مورد انتظار بوده است، زيرا آنها غشاء انتخابگر خاص جهت جذب دي‌اكسيدكربن ساخته و بالاترين مقادير نفوذ دي‌اكسيد كربن در بين غشاءهاي سيليكايي ساخته شده تا كنون را گزارش كرده‌اند [۱۲].

جداسازي گاز

مقادير نفوذ انتخابي بدست آمده از داده‌هاي نفوذ گازهاي خالص، با افزايش دما كاهش مي‌يابند. همچنين نفوذ انتخابي، تقريباً مستقل از فشار مي‌باشد. مقادير نفوذ انتخابي و همچنين ضريب جداسازي كه با آزمايش روي مخلوط گازي دو تايي با تركيب درصد ۵۰/۵۰ بدست آمده‌اند، در جدول (٤) براي دماي °C ۲۰۰ ارائه شده‌اند.

جدول ۴ : مقادير نفوذ انتخابي و ضريب جداسازي غشاء در دماي °C ۲۰۰ .

	H_2/CH_4	H_2/CO_2	CO_2/CH_4
مقادير نفوذ انتخابي	۲۲۱	۱۰	۲۲
ضريب جداسازي	۲۰۱	۸/۱	۱۹/٦

مقادير انتخاب‌گري نادسون، $\left(\sqrt{M_j}/\sqrt{M_i}\right)$، براي مخلوط‌هاي دو تايي H_2/CH_4، H_2/CO_2 و CO_2/CH_4 به ترتيب ۲/۸۲ ، ۴/۶۷ و ۰/۶۰ مي‌باشد. تفاوت قابل ملاحظه‌اي بين مقادير نفوذ انتخابي بدست آمده از غشاء با مقادير نفوذ نادسون وجود دارد كه بيانگر كارآمد بودن غشاء ساخته شده در جداسازي گازهاي مورد آزمايش، مي‌باشد.

پايين‌تر بودن مقادير ضريب جداسازي نسبت به نفوذ انتخابي، به اثر متقابل بين مولكول‌ها در فاز گازي بر مي‌گردد. البته با توجه به غلظت پايين داخل غشاء و بنابراين تاثير متقابل جزئي جريان گازها بر يكديگر، ضرايب جداسازي و نفوذ انتخابي نزديك به هم مي‌باشند [۱۱].

مقايسه دو غشاء حاوي ماده قالب و بدون ماده قالب

غشاء بدون ماده قالب به همان روش غشـاء داراي

قالب، ساخته و فقط مرحله افزودن ماده قالب در ساخت آن حذف شده است.

مشخصات اين غشاء نيز مانند نمونه قبلي تعيين گرديد. نتايج آزمايش جذب نيتروژن روي غشاء بدون پايه در جدول (۵) آورده شده است. از مقايسه داده‌هاي جدول (۱) و (۵) مي‌توان گفت، غشاء داراي ماده قالب، مساحت سطح بسيار بزرگتري از غشاء بدون ماده قالب دارد. همچنين غشاء داراي ماده قالب، اندازه متوسط منافذ و حجم تخلخل بزرگتري دارد. اين تفاوت به دليل حضور ماده قالب مي‌باشد؛ زيرا مولكول‌هاي آلي درشت قالب، در بين ساير ذرات قرار گرفته و با تخريب حرارتي در مرحله كلسيناسيون، ايجاد منافذ بيشتر و بزرگتر مي‌كند. در نتيجه، افزودن ماده قالب در ساخت غشاء سيليكايي موجب مساحت سطح بيشتر، اندازه متوسط منافذ و حجم تخلخل، بزرگتر مي‌گردد.

جدول ۵ : خصوصيات ساختاري غشاء سيليكا بدون ماده قالب.

ميانگين اندازه منافذ (nm)	حجم منافذ (cm^3g^{-1})	مساحت سطحي (m^2g^{-1})
۰/۹۸۷	۰/۰۲۳۸	۱۲۱

نفوذپذيري از غشاء بدون ماده قالب جهت مقايسه با غشاء داراي قالب بررسي شد. در اين غشاء نيز نفوذ با افزايش دما، افزايش يافته و با تغيير در اختلاف فشار تقريباً ثابت مي‌ماند، و با مدل نفوذ تركيبي تطابق خوبي داشت. ميزان نفوذ هيدروژن و متان در اين غشاء كمتر از غشاء حاوي ماده قالب مي‌باشد در حالي كه اين رفتار در مورد دي‌اكسيدكربن بر عكس است. براي توجيه اين پديده در مورد هيدروژن مي‌توان به بزرگتر بودن اندازه منافذ غشاء و در نتيجه كاهش مقاومت در نفوذ اشاره كرد. در مورد متان، علاوه بر اين علت، مي‌توان خصوصيت غشاء داراي ماده قالب را نيز در نظر داشت. همان طور كه گفته شد در مرحله كلسيناسيون مايسل‌هاي ماده قالب خارج مي‌شوند و متان يكي از مواد آلي است كه در اين مرحله از غشاء خارج مي‌شود و بنابراين غشاء تمايل بيشتري به جذب متان به عنوان يك ماده آلي، نسبت به دي‌اكسيد كربن، از خود نشان داده و بنابراين جذب و در نتيجه نفوذ متان در غشاء داراي ماده قالب بيشتر از غشاء بدون قالب خواهد بود[۱۹]. در حالي كه به دليل كوچكتر بودن اندازه منافذ در غشاء بدون ماده قالب، نفوذ بيشتر بر اساس اندازه مولكولي بوده و به اين ترتيب نفوذ دي‌اكسيدكربن كمي بيشتر از غشاء ديگر است. اتفاق مشابهي در مورد نفوذ دي اكسيدكربن توسط Kusakab و همكاران [۲۱] و همين طور Li و همكاران [۲۲] گزارش شده است. مقادير نفوذ انتخابي در تمام سيستم هاي دو تايي از گازها در غشاء بدون ماده قالب، (۲۲۴= H_2/CH_4، ۱۱= H_2/CO_2 و ۵۴= CO_2/CH_4) بيشتر از غشاء داراي ماده قالب بدست آمد. با توجه به كوچك‌تر بودن قطر منافذ اين غشاء و كنترل بيشتر نفوذ بر مبناي اختلاف اندازه مولكولي، اين نتيجه قابل انتظار بوده است

بحث و نتيجه گيري

غشاء متخلخل با اندازه منافذ مايكرو، به روش سل-ژل، روی پايه α-آلومينا توليد گرديد. از ماده ستيل پيريدينيوم برمايد بعنوان ماده قالب در ساخت غشاء استفاده گرديد و نمونه‌هاي توليد شده فاقد هرگونه ترک خوردگی و یا عیوب سطحی بودند. غشاء ديگري به روش سل-ژل بدون استفاده از ماده قالب جهت مقايسه خصوصيات دو غشاء نيز با پايه يكسان ساخته شد. مشخصات استاتيكي غشاء ها تعيين و ميزان نفوذ پذيري گازهاي هيدروژن، دي اكسيد كربن و متان از داخل پايه و هر دو غشاء مورد بررسي قرار گرفته اند. به كمك مقاومت ايجاد شده در نفوذ گازها توسط پايه، ميزان نفوذ از داخل لايه سيليكا براي غشاء محاسبه و پارامترهاي مدل نفوذي براي پايه و غشاء محاسبه گرديده اند.

- داده هاي آزمايشي نشان دادند كنترل نفوذ در پايه توسط مدل جريان ويسكوز و در هر دو غشاء توسط مدل نفوذ فعال از نوع تركيبي، است.
- به دليل استفاده از جريان گاز زداينده در آزمايش هاي جداسازي و در نتيجه غلظت كم گازها در خروجي، مقادير ضريب جداسازي مخلوط هاي دو تايي به مقادير نفوذ انتخابي بدست آمده از نفوذ گازهاي خالص، نزديك مي باشند.
- با مقايسه مشخصات دو غشاء داراي ماده قالب و ديگري بدون ماده قالب مشاهده شد كه افزودن ماده قالب در ساخت غشاء به روش سل - ژل موجب تغيير در تمام مشخصات غشاء مي گردد. ميزان مساحت سطح، تخلخل و اندازه ميانگين منافذ در

غشاء داراي ماده قالب به ميزان چشمگيري بالاتر از غشاء ديگر مي باشند.

- مقايسه ميزان نفوذ پذيري گاز در دو غشاء داراي ماده قالب و بدون ماده قالب، نشان مي دهد، ميزان نفوذ گازهاي هيدروژن و متان از درون غشاء داراي ماده قالب بيشتر از غشاء بدون ماده قالب بوده در حالي كه در مورد دي اكسيد كربن رفتار معكوس ديده شد.
- به دليل كوچكتر بودن اندازه منافذ غشاء بدون ماده قالب، نفوذ بيشتر بر اساس اندازه مولكولي كنترل شده و بنابراين مقادير نفوذ انتخابي در مخلوط هاي دوتايي H_2/CH_4 ، H_2/CO_2 و CO_2/CH_4 بيشتر از غشاء داراي ماده قالب مي باشد.
- مقادير اندازه‌گيري شده نفوذ در غشاءهاي مورد آزمايش، هيچگونه حضوري از جريان ويسكوز (تغييرات خطي نفوذ با ΔP)، از خود نشان نداده و بنابراين شار نفوذ گازها از داخل غشاءها نمي‌تواند مربوط به انتقال از داخل شكستگي و يا عيوب سطحي باشد و مي‌توان گفت لايه سيليكا بدون ترك خوردگي و عيوب سطحي توليد شده است.

تقدير و تشكر

از ستاد ويژه توسعه فناوري نانو بابت حمايت اين طرح كمال تشكر و قدرداني را دارد.

فهرست علائم

B^e_0	ثابت نفوذ پذيري (m^2)
b	ثابت جذب تعادلي (Pa^{-1})
P	فشار (Pa)
D_{ij}	ضريب نفوذ دو جزئي ($m^2\ s^{-1}$)
D	نفوذ ($m^2\ s^{-1}$)
$D^e_{K,i}$	ضريب نفوذ نادسون ($m^2 s^{-1}$)
d_p	قطر منفذ (m)
ΔE_c	انرژي اكتيواسيون نفوذ تركيبي ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
ΔH_a	گرماي جذب ($J.mol^{-1}$)
J	فلاكس مولي ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
K^e_o	ضريب نادسون (m)
M	وزن مولكولي ($g.mol^{-1}$)
P_{ij}	ميزان نفوذ انتخابي
q	تعداد مولكول هاي جذب شده
q_s	تعداد مولكول هاي جذب شده در حالت اشباع
Q	ميزان نفوذ ($mol.m^{-2}.s^{-1}.pa^{-1}$)
r_p	شعاع منفذ (m)
R	ثابت گازها ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
T	دما (K)
x	جزء مولي
ε	تخلخل
η	ويسكوزيته ديناميكي ($Pa.s$)
ρ	دانسيته غشاء ($Kg.m^{-3}$)
ρ_g	فاكتور احتمال
τ	پيچش و خمش
α	ضريب جداسازي

مراجع

1 - Lin, Y. S. (2001). “Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective.” *Separation and Purification Technology*, Vol. 25, PP. 39-55.

2 - Caro, J., Noack, M., Koelsch, P. and Schaefer, R. (2000). “Zeolite membranes- state of their development and perspective.” *Microporous and Mesoporous Material*, Vol. 38, PP. 3-24.

3 - Xomeritakis, G., Naik, S., Braunbarth, C. M., Cornelius, C. J., Pardey, R. and Brinker, C. J. (2003). “Organic-templated silica membranes I. Gas and vapor transport properties.” *J. of Membrane Science*, Vol. 215, PP. 225-233.

4 - Uhlhorn, R. J. R., Huis, M. B., Keizer, K. and Burggraaf, A. J. (1992). “Synthesis of ceramic membranes, Part I: synthesis of non-supported and supported γ- Alumina membranes without defect.” *J. of Material Science*, Vol. 27, PP. 527.

5 - Brinker, C. J., Ward, T. L., Sehgal, R., Raman, N. K., Hietala, S. L., Smith, D. M., Hua, D. W. and Headley, T. J. (1993). “Ultramicroporous silica based supported inorganic membrane.” *J. of Membrane Science*, Vol. 77, PP. 165-179.

6 - Brinker, C. J., Sehgal, R., Hietala, S. L., Deshpande, R., Smith, D. M., Loy, D. and Ashley, C. S. (1994). "Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials." *J. of Membrane Science*, Vol. 94, PP. 85-102.

7 - Zhong, S. H., Li, C. F. and Li, Q. (2003). "Supported mesoporous SiO2 membranes by sol–gel–template technology." *Separation and Purification Technology*, Vol. 32, PP. 17-22.

8 - McCool, B. A., Hill, N., Dicarlo, J. and DeSisto, W. J. (2003). "Synthesis and characterization of mesoporous silica membranes via dip-coating and hydrothermal deposition techniques." *J. of Membrane Science* ,Vol. 218, PP. 55-67.

9 - Schubert, U. and Husing, N. (2005). *Synthesis of inorganic materials.* 2nd Ed., Wiley-VCH, Weineheim.

10 - Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. (1992). "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism." *Nature,* Vol. 359, PP. 710-712.

11 - De Vos, R. M. and Verweij H. (1998). "Improving performance of silica membrane for gas separation." *J. of Membrane Science*, Vol. 143, PP. 37-51.

12 - Tsai, C. Y., Tam, S. Y., Lu, Y. and Brinker, C. J. (2000). "Dual-layer asymmetric microporous silica membrane." *J. of Membrane Science*, Vol. 169, PP. 255-268.

13 - Thomas, S., Schafer, R., Caro, J. and Morgenstern, A. S. (2001). "Investigation of mass transfer through inorganic membrane with several layers." *Catalysis Today*, Vol. 67, PP. 205-216.

14 - Lee, D. and Oyama, S. T. (2002). "Gas permeation characteristics of a hydrogen selective supported silica membrane." J. *of Membrane Science,* Vol. 210, PP. 291-306.

15 - Burggraaf, A. J. and Cot, L. (1996). *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*. Elsevier science.

16 - Langmuir, I. (1915). "Chemical reaction at low pressures." *J. of American Chemical Society*, Vol. 37, PP. 1139.

17 - Atkin, R., Craig, V. S. J., Wanless, E. J. and Biggs, S. (2003). "Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface." *Advanced Colloid Interface Science*, Vol. 103, No. 3, PP. 219-304.

18 - Pakizeh, M. Omidkhah, M. R. and Zaringhalam, A. (2007). "Synthesis and characterization of new silica membranes using template –sol –gel technology." *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, No. 12, PP. 1825-1836.

19 - Pakizeh, M. Omidkhah, M. R. and Zaringhalam, A. (2007). "Study of mass transfer through new templated silica membranes prepared by sol–gel method." *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, No. 12, PP. 2032-2042.

20 - So, J. H. and Yang, S. M. (1998), "Preparation of silica-alumina composite membranes for hydrogen separation by multi-step pore modification." *J. of Membrane Science,* Vol. 147, PP. 147-158.

21 - Kusakabe, K., Li, Z. Y., Maeda, H. and Morooka, S. (1995). "Preparation of supported composite membrane by pyrolysis of polycarbosilan for gas separation at high temperature." *J. Membrane Science,* Vol 103, PP. 175-180.

22 - Li, Z. Y., Kusakabe, K. and Morooka, S. (1996). "Preparation of thermo stable amorphous Si---C---O membrane and its application to gas separation at elevated temperature." *J. Membrane Science,* Vol. 118, PP. 159-168.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

1 - Template
2 - Template thechniqe
3 - Viscous flow model
4 - Knudsen diffusion model
5 - Surface diffusion model
6 - Dusty gas model
7 - Configurational diffusion model
8 - Gas translational diffusion model
9 - Critical micellar concentration
10 - Membrane Characterization
11 - Brunaver-Emmett-Teller
12 - Pore
13 - Permeation
14 - Permselectivity