

غشاهای زئولیتی MFI و روشهای اصلاح آنها

اکرم کاظم‌زاده، علی اکبر بابالو*، ندا کلاتری، بهروز بیاتی، مهدی ملکی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات مواد نانوساختار

پیام نگار: a.babaluo@sut.ac.ir

چکیده

زئولیت‌ها مواد میکرو متخلخل بلوری از هیدرات‌های معدنی هستند که ساختار آنها از شبکه‌های سه بعدی از SiO_4 و AlO_4 چهار وجهی با اندازه ۳ تا ۱۰ انگستروم تشکیل شده است. زئولیت MFI یکی از مهمترین زئولیت‌ها است که دارای دو نوع کانال مستقیم و سینوسی، به ترتیب، با اندازه متوسط $5/6 \times 3/5$ و $5/5 \times 1/5$ انگستروم است. وقتی کریستالهای زئولیتی به شکل لایه‌های پیوسته، رشد (درونی) می‌کنند غشاهایی به دست می‌آیند که اندازه تخلخل آنها با ابعاد مولکولی قابل مقایسه بوده و می‌توانند مخلوطهای گازی را با انتخاب پذیری بالا جدا کنند. چون غشاهای نوع MFI می‌توانند مخلوطهایی از مولکولهای با خواص فیزیکی یکسان مانند ایزومرهای شیمیایی را جداسازی کنند تلاشهای زیادی برای بهبود این غشاهای انجام شده است. در همین راستا در این تحقیق مطالعه‌ای درباره روشهای اصلاح و بهبود غشاهای MFI صورت گرفته است. برای این منظور دو روش ایجاد موانع نفوذ و تبادل یون مورد بررسی قرار گرفته است به طوری که نتایج حاصل از کارهای تحقیقاتی انجام شده در مقالات، نشان می‌دهد میزان عبوردهی نرمال بوتان و انتخاب پذیری نرمال بوتان به ایزو بوتان در غشای با مانع به ترتیب $1/6$ و 4 برابر بزرگتر از زمانی است که غشای بدون مانع تهیه شده است و تعویض یون نیز که یک روش دیگر برای اصلاح غشاهای زئولیتی است باید با انتخاب یون و نسبت Si/Al مناسب همراه باشد تا بتواند عملکرد مطلوبی را نشان دهد.

کلمات کلیدی: غشای زئولیتی MFI، جداسازی هیدروکربنها، روشهای اصلاح غشای زئولیتی

۱- مقدمه

مولکولی زئولیت‌ها، از آنها در فرایندهای جداسازی مختلف نیز استفاده می‌شود [۲۳]. MFI یکی از مهمترین زئولیتها است که (ZSM-5) و سیلیکالیت-۱ جزء این گروه، طبقه‌بندی می‌شوند. این زئولیت بعلاوه خصوصیات منحصر بفرد از قبیل اندازه مناسب حفره‌ها، انتخاب پذیری خوب، پایداری حرارتی، مقاومت شیمیایی بالا و طول عمر زیاد برای استفاده در لایه رویی غشاهای زئولیتی مناسب‌اند و توانایی بالایی در جداسازی هیدروکربنها به ویژه ساختارهای خطی و ناخطی دارند [۴-۶]. در جداسازی هیدروکربنهای خطی و ناخطی،

خواص منحصر بفرد زئولیت‌ها از قبیل نوع ساختار و اسکلتی که دارا هستند، وضعیت هندسی شبکه، نوع و اندازه کانال‌ها و حفرات موجود در زئولیت، موجب شده است که زئولیت‌ها در صنایع مختلف کاربردهای گوناگونی پیدا کنند. زئولیتها با دارا بودن ساختمان ویژه‌ای مانند وجود مکانهای فعال اسیدی، سطح ویژه بالا و ابعاد منحصر به فرد حفرات، به عنوان جاذب، کاتالیزگر و تبادلگر یونی، گزینه‌های مناسبی هستند [۱ و ۲]. همچنین به دلیل خاصیت غربال

کردن حذف کرد [۸]. وجود ترکها در غشاء به طور قابل توجهی عملکرد جداسازی غشا را پایین می‌آورد. به ویژه در دماهای بالا که اختلاف در جذب و حرکت برای جداسازی گازها کمتر اهمیت دارد. به این منظور در این تحقیق سعی شده است روشهای مختلف مورد استفاده برای اصلاح غشاءهای ژئولیتی MFI و در نتیجه بهبود عملکرد این نوع غشاءها مورد بررسی قرار گیرد.

۲- روشهای اصلاح غشاءهای MFI

۲-۱ ایجاد موانع نفوذ^۳

مشابه انواع دیگر غشاءها، غشاءهای ژئولیتی باید دارای عملکرد بالا (شار عبوری، انتخاب‌پذیری و پایداری مناسب) باشند. تغییرات زیاد در انتخاب‌پذیری در میان غشاءها به اختلاف در روشهای تولید مربوط می‌شود که احتمالاً به علت اختلاف در تعداد و اندازه ترکها در غشاءها است. ترک اشاره به مسیرهای تراغشایی^۴ دارد که نسبت به تخلخلهای درون بلوری^۵ بزرگترند. بنابراین اندازه‌گیری عبوردهی در غشاءهای باساختار تک بلوری^۶ انتظار می‌رود که انتخاب‌پذیری بالاتری نسبت به لایه‌های پلی کریستال (چند بلوری) بدهد. این نوع از عملیات برای بهبود جذب انتخابی بلورهای ژئولیتی است. یکی از روشهای بهبود و اصلاح، ایجاد موانع نفوذ و عملیات کک‌سازی است [۱۱ و ۱۲].

موانع نفوذ، نفوذ بیش از اندازه‌گونه‌های سیلیکاتی به تخلخلهای پایه را محدود می‌کند که باید شامل موادی باشند که در برابر محلولهای قلیایی در دمای بالا پایدار بوده و بعد از سنتز ژئولیت به آسانی قابل حذف کردن باشند. کربن، این خواص را دارد که با کربونیزه کردن پلیمرهای مناسب، قابل انجام است.

در گزارشی که توسط یان و همکارانش^۷ آمده است، استفاده از موانع نفوذ در غشاءهای ZSM-5 پیشنهاد شده است [۱۱]. غشاءهای ZSM-5 ژئولیتی با بلورینه کردن در جا بر روی دیسکهای متخلخل (α -آلومین) تهیه شده‌اند که موانع نفوذ در داخل تخلخلهای آلومین به شرح زیر ایجاد شده است: دیسک، صیقل داده شده و خشک می‌شود سپس در یک مخلوط به نسبت مولی یک به یک فورفیل الکل

ساختار متخلخل غشاءهای ژئولیتی MFI به مولکول‌های خطی اجازه ورود راحت‌تر و سریعتر و قرار گرفتن در کانالهای زیگزاگ یا مستقیم را می‌دهد اما به هیدروکربنهای شاخه‌دار به علت ساختار فضایی‌شان، اجازه ورود نمی‌دهد.

ژئولیت MFI در گروه ژئولیت‌های دارای سیلیس بالا طبقه‌بندی می‌شود. این ماده توسط فعل و انفعال بین دو آغازگر به‌عنوان منابع سیلیس و آلومین و یک ماده واسطه به‌عنوان قالب^۱ تهیه می‌شود که قالب به‌عنوان مولکول مهمان در سنتز ژئولیت نقش خود را در هدایت ساختار ایفا می‌کند. موارد بسیار زیاد و متنوعی به‌عنوان قالب در سنتز ژئولیت MFI استفاده شده است. نقش دقیق این ماده در تشکیل ژئولیت به‌درستی مشخص نشده است اما بعلا توانایی بالایی که در هدایت رشد بلورها دارد از آن به‌عنوان عامل هدایت‌کننده ساختار^۲ یاد می‌شود.

ظاهراً کاتیون تتراپروپیل آمونیوم هیدروکسید، موثرترین گونه در هدایت‌کنندگی ساختمان به شمار می‌آید و ژئولیت MFI به آسانی در حضور این گونه و در دامنه‌ای گسترده از شرایط آزمایشگاهی سنتز می‌شود. یونهای TPA⁺ که در ساختار غربال مولکولی وارد شده و نقش هدایت‌کنندگی ساختار را دارند از طریق تکلیس به منظور باز کردن ساختار متخلخل، حذف می‌شوند.

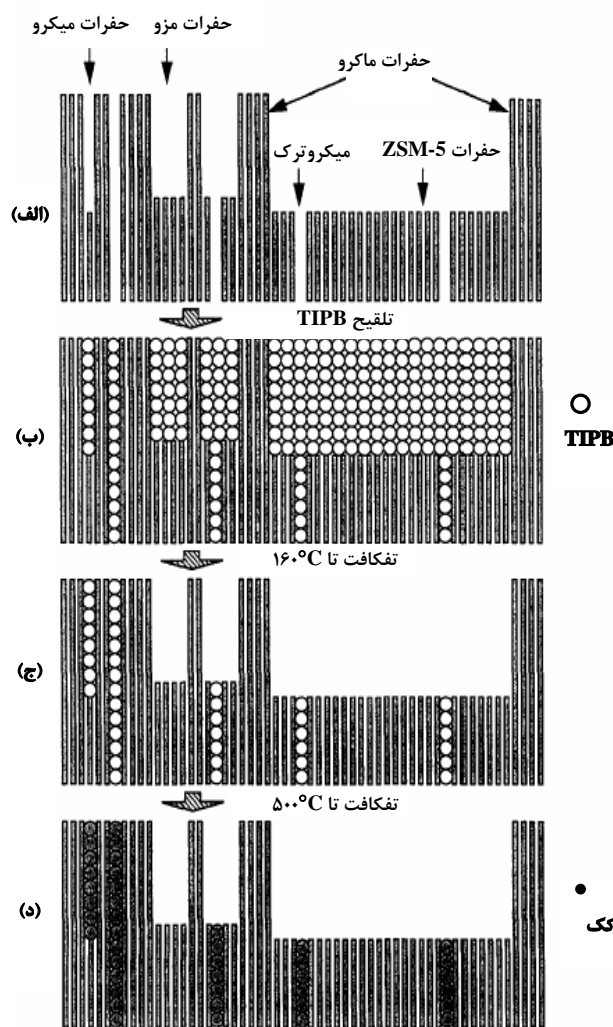
مطالعات زیادی وجود دارد که نشان می‌دهد در عمل تکلیس به علت تنش حرارتی که از اختلاف انبساط حرارتی بین لایه ژئولیتی و پایه و با تغییر در پارامترهای شبکه‌ای کریستالهای ژئولیتی که از حذف قالب نتیجه می‌شود، در غشاء ترک ایجاد می‌شود یک راه برای حذف مرحله تکلیس، سنتز غشاءهای ژئولیتی MFI بدون استفاده از نمونه‌های آلی است [۷-۱۰].

نواحی معیوب و ترکها در غشاءهای ژئولیتی پلی کریستال بر حسب اندازه آنها به سه دسته میکرو، مزو و ماکرو طبقه‌بندی شده‌اند که بر اساس تعریف IUPAC اندازه ترکها در ماکرو بزرگتر از ۵۰۰ آنگستروم، در مزو در محدوده بین ۲۰ تا ۵۰۰ آنگستروم و در میکرو متخلخل، کوچکتر از ۲۰ آنگستروم است. نواحی معیوب ماکرو، سوراخهای غیر عادی یا ترکها هستند. نواحی معیوب مزو و میکرو معمولاً از رشد درونی غیر کامل بین کریستالهای ژئولیتی طی سنتز حرارتی شکل یافته‌اند. ترکهای بزرگتر را می‌توان با دوباره بلورینه

1. Template
2. Structure Directing Agent (SDA)

3. Diffusion Barriers
4. Transmembrane Pathways
5. Intracrystalline Zeolite Pores
6. Single Crystal
7. Yan et al.

مطمئن شدند که مایع به طور کامل در داخل تخلخل های غشاء اشباع شده است نگه دارنده غشاء را در مرکز کوره لوله ای قرار داده و هر دو انتهای آن را به اتمسفر باز کردند.



شکل ۱- شمای کلی عملیات فرایند کک سازی [۱۲]

در جدول (۱) نتایج عبوردهی برای غشایی که با روش سنتز درجا روی تخلخل های دیسکهای (α-آلومین) تهیه شده است، قبل و بعد از کک سازی در دمای ۵۰۰°C به مدت ۲ ساعت، آورده شده است. انتخاب پذیری نرمال بوتان به ایزو بوتان افزایش یافته ولی شار عبوری شدیداً کاهش یافته است.

(FA) و تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق فرو برده می شود و سپس از مایع خارج و در دمای اتاق خشک می شود. برای شروع بسپارش، دیسک به محلول پارا اسید سولفونیک تولوئن ۲ مولار انتقال داده شده و در یک ظرف بسته تا دمای ۹۰°C پیش گرم می شود. بعد از یک ساعت بسپارش، دیسک از محلول خارج و با جریان نیتروژن ابتدا در دمای ۹۰°C به مدت ۱۲ ساعت و سپس در ۲۰۰°C به مدت ۳ ساعت قرار داده می شود تا بسیار بهبود یابد. دیسک در دمای اتاق سرد می شود و در محلول استات سدیم ۰.۵/ مولار به مدت ۱۰ ثانیه غوطه ور و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰°C خشک می شود. در نهایت، دیسک با جریان نیتروژن در دمای ۶۰۰°C به مدت ۲ ساعت گرم می شود تا بسیار کربونیزه شود. در فرایند کربونیزه شدن، نمونه را در معرض (اکسیژن- نیتروژن) ۲٪ در دمای ۶۰۰°C در یک زمان مشخص قرار می دهند تا کربن روی سطح خارجی پایه با عمق مشخص درون آن بسوزد^۱ که عمق سوختن آن با طول دوره اکسایش و با پخش کلسیم به عنوان کاتالیزگر تعیین می شود. هدف از این مرحله، ایجاد یک ناحیه عاری از کربن نزدیک پایه است تا پیش ماده شکل گرفته از (FA-TEOS) در معرض سیلیس ورودی قرار گیرد. بعد از این مرحله، پایه در دمای اتاق سرد شده به مدت چند ساعت در آب گرم غوطه ور می شود تا اصلاً^۲ Ca⁺² باقی نماند چون ممکن است در سنتز زئولیت ایجاد مشکل کند.

در غشای تهیه شده به روش فوق، میزان عبوردهی نرمال بوتان ۱/۶ برابر بزرگتر از زمانی است که غشای بدون مانع تهیه شده است که نشان دهنده این است که نفوذ لایه سیلیکاتی با ایجاد مانع موقتی، کاهش می یابد و همچنین این نکته جالب است که انتخاب پذیری نرمال بوتان به ایزو بوتان در غشای با مانع، ۴ برابر بزرگتر از وقتی است که بدون مانع ساخته می شود.

یان و همکارانش در گزارش دیگری کک سازی را با استفاده از آروماتیک بزرگ TIPB^۲ که قطر سینتیکی آن ۸/۴ Å است و وارد کانالهای (ZSM-5) که ۵/۵ Å است نمی شود، انجام دادند [۱۲]، به این ترتیب که مقداری از مایع TIPB را که بیش از حجم تخلخل غشاء است به نگه دارنده غشاء و سطح غشاء انتقال می دهند و وقتی

1. Burn-off
2. 1,3,5-Triisopropylbenzene

جدول ۱ - شار عبوری گاز در دمای 185°C قبل و بعد از عملیات کک‌سازی در دمای 500°C و به مدت ۲ ساعت [۱۲]

نسبت شار عبوری	شار عبوری ($\text{MFU}, 10^{-3} \text{ mol/m}^2\text{s}$)			
	ایزو بوتان / نرمال بوتان	هیدروژن	نرمال بوتان	
۹,۴	۱,۸	۱,۷	۰,۱۸	قبل از عملیات کک سازی توسط TIPB
۱۰,۷	۰,۲۷	۰,۲۷	۰,۰۲۵	بعد از عملیات کک سازی توسط TIPB

غشاءها با $\text{Si/Al} = 600$ در شکل (۲) آمده است. برخلاف عبوردهی ایزوبوتان، عبوردهی نرمال بوتان وقتی یون H^+ با Cs^+ یا K^+ مبادله می‌شود، تغییر قابل توجهی نمی‌کند. برای غشای (H-ZSM-5) عبوردهی ایزو بوتان با دما نسبت به حالت مبادله شده آن (شکل (۲)) خیلی بیشتر افزایش می‌یابد. بنابراین انتخاب‌پذیری نرمال بوتان به ایزوبوتان در دمای پایین برای غشای (H-ZSM-5) به طور قابل توجهی بالاتر است. بالاترین انتخاب‌پذیری ایده‌آل نرمال به ایزو بوتان در دمای 373K برای غشای (H-ZSM-5) و (Cs-ZSM-5) به ترتیب ۱۷ و $5/4$ است. از آنجائی که این غشاءها مکانهای مبادله یون کمی دارند انتظار نمی‌رود که مبادله تاثیر زیادی داشته باشد مخصوصاً برای مولکولهایی که به‌طور قابل توجهی در مقایسه با تخلخلهای زئولیت، کوچکترند.

خواص عبوردهی غشای (Na-ZSM-5) با $\text{Si/Al} = 25$ تغییر محسوسی را با مبادله یون نشان داد. به‌طور کلی اندازه کاتیون‌ها به این ترتیب کاهش می‌یابد: $\text{Cs} < \text{K}^+ < \text{Ba}^{+2} < \text{Ca}^{+2} < \text{Na}^+ < \text{H}^+$ و عبوردهی‌های گازها نیز به این ترتیب کاهش یافته است: $\text{K} < \text{Ba}^{+2} < \text{H}^+ \sim \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ca}^+ \sim$ که به جزء Cs، عبوردهی با کاهش اندازه یون افزایش می‌یابد. از آنجائی که این غشاء تعداد زیادی مکانهای مبادله دارد مسیر متخلخل زئولیتی می‌تواند با افزایش اندازه یون کاهش یابد.

بر طبق کار یاماساکی و همکارانش^۱ حلقه‌های یون اکسیژن پنج وجهی که دیواره تخلخل را تشکیل می‌دهند می‌توانند Na^+ و H^+ را درون هسته ساختار زئولیتی بپذیرند، اما هسته تنها بخشی از K^+ و Cs^+ را می‌تواند بپذیرد و بخش قابل توجهی از فضای تخلخل روی

اگر ترکها (مسیرهای تراغشایی غیر زئولیتی) دقیقاً با مسیرهای زئولیتی موازی باشند در این حالت، کک‌سازی تنها باعث یک کاهش کوچک شار عبوری می‌شود. ولی کاهش شدید مشاهده شده در شار عبوری نشان می‌دهد که ترکها به‌صورت سری و موازی با حفرات زئولیتی هستند. در شکل (۱) به‌طور نمایی تاثیر کک‌سازی در ساختار غشاء نشان داده شده است. وقتی مسیرهای غیر زئولیتی با کک‌سازی مسدود می‌شوند بطور واضح مقاومت در برابر عبور افزایش یافته و یک کاهش شدید در عبور دهی گازها مشاهده می‌شود که باعث بهبود انتخاب‌پذیری غشاء می‌گردد.

۲-۲ تبادل یونی

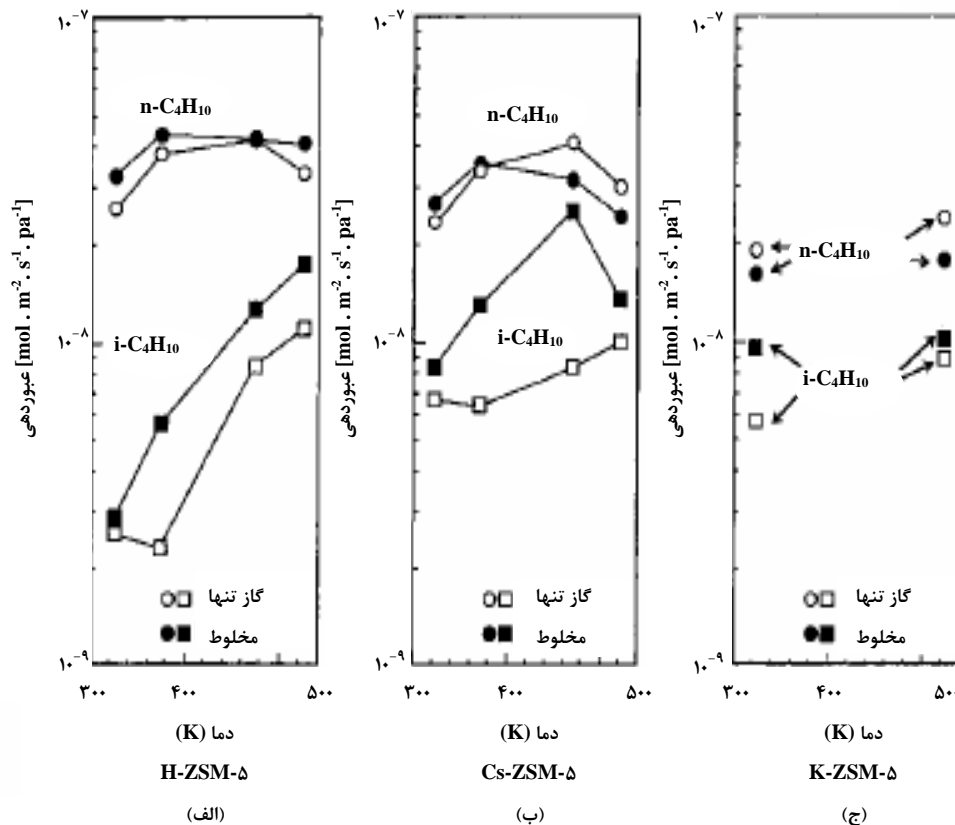
تعویض یون یک روش دیگر برای اصلاح زئولیتها است که باید با انتخاب مناسب یون صورت گیرد تا خواص نفوذ و جذب سطحی را تحت تاثیر قرار دهد.

در کار تحقیقاتی که توسط آوکی و همکارانش^۱ ارائه شده، مبادله کاتیونهای H^+ ، Na^+ ، K^+ ، Cs^+ ، Ca^{+2} و Ba^{+2} در غشاهای زئولیتی H-ZSM-5 با $\text{Si/Al} = 600$ و Na-ZSM-5 با $\text{Si/Al} = 25$ مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۱۳]. غشاهای ZSM-5 با روش سنتز درجا در دیواره درونی لوله‌های فولاد ضد زنگ متخلخل، سنتز شدند.

محلول‌های شامل NH^+ ، Na^+ ، Cs^+ ، K^+ ، Ba^{+2} و Ca^{+2} از نمکهای کلریدی مربوطه تهیه شدند. غلظت محلول Cs^+ ، $0/1$ مولار و دیگر محلولها ۱ مولار بود. برای تعویض یون، غشاءها در محلول مبادله‌کننده قرار گرفته و با آب مقطر شسته شدند، سپس در خلأ خشک و کلسینه شدند. نتایج عبوردهی ایزومرهای بوتان از میان این

2. Yamasaki et al.

1. Aoki et al.



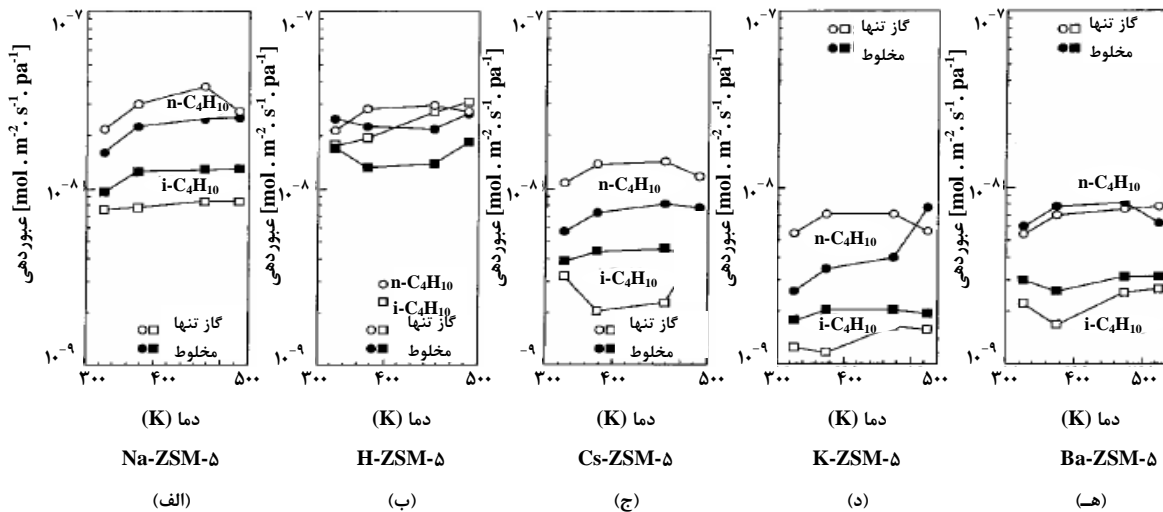
شکل ۲- عبوردهی های ایزومرهای بوتان از میان غشاء با $(Si/Al) = 600$ برای گاز خالص و مخلوط دوتایی (۵۰/۵۰)

H-ZSM-5 (a), Cs-ZSM-5 (b) و K-ZSM-5 (c) [۱۳]

ایجاد نمی‌شود. با اینکه عبوردهی گازها با افزایش قطرهای کاتیون‌ها کاهش یافت ولی انتخاب‌پذیری ایده‌آل و جداسازی واقعی، حتی وقتی قطر موثر تخلخل ظاهراً کاهش می‌یابد، افزایش پیدا نمی‌کند. این ممکن است نشان دهد که کاتیون‌ها به‌طور ترجیحی در ورودیهایی تخلخل نسبت به طول کانالهای تخلخل مبادله شده‌اند. در غیر این صورت کاهش در قطر تخلخل باید عبوردهی ایزوبوتان را کاهش دهد. از آنجائی که دهانه ورودی به‌طور قابل توجهی در مقایسه با ایزو بوتان (۰٫۵nm) بزرگتر است (۰٫۶-۰٫۷nm)، مبادله یونی در این مکانها عبوردهی مولکولهای بزرگتر را کاهش نمی‌دهد. همان‌طور که شکل (۳) نشان می‌دهد عبوردهی‌های گاز خالص نرمال و ایزو بوتان برای حالت‌های مختلف غشاء با نسبت $(Si/Al) = 25$ متفاوت است. عبوردهی نرمال بوتان به ترتیب $K^+ > Cs^+ > Ba^+ > H^+ > Na^+$ کاهش می‌یابد.

پنج وجهی با کاتیون‌های خودشان پر می‌شود. از آنجائی که اندازه Ba^{+2} و Ca^{+2} نزدیک اندازه Na^+ هستند، می‌توانند توسط هسته به‌طور جزئی پذیرفته شوند. Ca^{+2} باید گازها را قویتر از Na^+ و H^+ جذب کند چون چگالی الکترونی کاتیون‌های دو ظرفیتی در مقایسه با کاتیون‌های تک ظرفیتی بالاتر است، بنابراین عبوردهی گازها در حالت Ca^{+2} نسبت به حالت‌های Na^+ و H^+ کمتر است. از میان Ba^{+2} و Cs^+ و K^+ کمترین چگالی الکترونی برای Cs^+ است، بنابراین جذب گاز روی Cs^+ ممکن است نسبت به Ba^{+2} و K^+ ضعیف‌تر باشد در نتیجه عبوردهی گاز برای حالت Cs^+ در مقایسه با Ba^{+2} و K^+ بالاتر است [۱۴].

تغییر در عبوردهی با قطر سینتیکی نشان می‌دهد که مبادله یونی، این غشاءها را بدون تخریب ساختار یکپارچه آنها، تحت تاثیر قرار می‌دهد به‌طوری که ترک یا تخلخل‌های غیر زئولیتی با مبادله یونی



شکل ۳- عبوردهی خالص و مخلوط ایزومرهای بوتان از میان غشاهای با $(Si/Al) = 25$ [۱۳]

ایجاد می‌شود. نتایج نشان داد که انتخاب‌پذیری نرمال بوتان به ایزو بوتان ۴ برابر بیشتر از زمانی است که غشاهای بدون ایجاد موانع نفوذ تهیه شده‌اند. یکی دیگر از روشهای اصلاح غشاء، همانطور که ذکر شد، مبادله یون است. نسبت (Si/Al) و اندازه کاتیون مبادله شده، عملکرد غشاء را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که در نسبت $(Si/Al) = 25$ ، عبوردهی با کاهش اندازه یون، افزایش می‌یابد. از آنجایی که این غشاء تعداد زیادی مکانهای مبادله دارد مسیر تخلخل ژئولیتی می‌تواند با افزایش اندازه یون کاهش یابد. در نسبت $(Si/Al) = 600$ غشاء مکانهای مبادله یون اندکی دارد بنابراین انتظار نمی‌رود که تعویض یون تأثیر زیادی داشته باشد مخصوصاً برای مولکولهایی که به‌طور قابل توجهی در مقایسه با تخلخلهای ژئولیت، کوچکترند.

۴- مراجع

- [1] Cheng, Y., Wang, L., Li, J., Yang, Y., Sun, X., "Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template", Mater. Lett., 59, 3427, (2005).
- [2] Axnanda, S., Shantz, D. F., "Cationic microemulsion-mediated synthesis of silicalite-1", Micropor. Mesopor. Mater., 84, 236, (2005).
- [3] Shin, D. W., Hyun, S. H., Cho, C. H., Han, M. H., "Synthesis and CO₂/N₂ gas permeation characteristics of ZSM-5 zeolite membranes", Micropor. Mesopor. Mater., 85, 313, (2005).

نرمال بوتان برای همه غشاهای بین دمای K(۳۷۳-۴۷۳) یک نقطه بیشینه نشان می‌دهد. عبوردهی نرمال بوتان نسبت به یونها به ترتیب $K^+ > Ba^+ > Cs^+ > Na^+ > H^+$ کاهش می‌یابد. انتخاب‌پذیری ایده‌آل نرمال بوتان به ایزوبوتان برای حالت Cs^+ ، بالاترین مقدار (۷ در دمای ۳۷۳K) و برای حالت H^+ ، کمترین مقدار است (۹/۰ در دمای ۵۲۳K). برای مخلوط نرمال بوتان و ایزوبوتان نسبت به گاز خالص، نرمال بوتان، بجز در دمای بالاتر، کندتر عبور کرده در عوض ایزوبوتان در گاز خالص بجز حالت H^+ ، سریع‌تر عبور کرد بنابراین انتخاب‌پذیری نرمال بوتان به ایزوبوتان، بجز برای حالت H^+ ، در مخلوط نسبت به گاز خالص کمتر است. برای (H-ZSM-5) ایزو بوتان در مخلوط نسبت به گاز خالص کندتر عبور کرده است بنابراین انتخاب‌پذیری نرمال بوتان به ایزو بوتان در مخلوط برای حالت H^+ نسبت به انتخاب‌پذیری ایده‌آل بزرگتر است اما بالاترین انتخاب‌پذیری مخلوط ۱/۶ در دمای ۳۷۳K است.

۳- نتیجه‌گیری

اهم نتایج حاصل از مطالعات صورت گرفته روی کارهای تحقیقاتی انجام شده در مقالات را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:
عملکرد غشاهای ژئولیتی MFI با ایجاد موانع نفوذ و تعویض یون می‌تواند بهبود یابد. موانع نفوذ با کربونیزه کردن یک بسیار مناسب

- [4] Hasegawa, Y., Ikeda, T., Nagase, T., Kiyozumi, Y., Hanaoka, T., Mizukami, F., "Preparation and characterization of silicalite-1 membranes prepared by secondary growth of seeds with different crystal sizes", *J. Membr. Sci.*, 280, 397, (2006).
- [5] Noack, M., Kolsch, P., Seefeld, V., Toussaint, P., Georgi, G., Caro, J., "Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes", *Micropor. Mesopor. Mat.*, 79, 329, (2005).
- [6] Xomeritakis, G., Gouzinis, A., Nair, S., Okubo, T., He, M., Overney, R. M., Tsapatsis, M., "Growth, microstructure, and permeation properties of supported zeolite (MFI) films and membranes prepared by secondary growth" *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3521, (1999).
- [7] Lassinantti, M., Jareman, F., Hedlund, J., Creaser, D., Sterte, J., "Preparation and evaluation of thin ZSM-5 membranes synthesized in the absence of organic template molecules", *Catalysis Today*, 67, 109, (2001).
- [8] Lai, R., Gavalas, G. R., "ZSM-5 membrane synthesis with organic-free mixtures", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 38, 239, (2000).
- [9] Gopalakrishnan, S., Yamaguchi, T., Nakao, S., "Permeation properties of templated and template-free ZSM-5 membranes", *J. Membr. Sci.*, 274, 102, (2006).
- [10] Li, G., Kikuchi, E., Matsukata, M., "ZSM-5 zeolite membranes prepared from a clear template-free solution", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 60, 225, (2003).
- [11] Yan, Y., Davis, M., Gavalas, G., "Use of diffusion barriers in the preparation of supported zeolite ZSM-5 membranes", *J. Membr. Sci.*, 126, 53, (1997).
- [12] Yan, Y., Davis, M., Gavalas, G., "Preparation of highly selective zeolite ZSM-5 membranes by a post-synthetic coking treatment", *J. Membr. Sci.*, 123, 95, (1997).
- [13] Aoki, K., Tuan, V. A., Falconer, J. L., Noble, R. D., "Gas permeation properties of ion-exchanged ZSM-5 zeolite membranes" *Micropor. Mesopor. Mater.*, 39, 485, (2000).
- [14] Yamazaki, T., Watanuki, I., Ozawa, S., Ogino, Y., "Infrared spectra of nitrogen adsorbed on ion-exchanged ZSM-5 zeolite", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 1039, (1988).