

## بررسی عملکرد غشاهای نانوساختار سیلیکایی قالب‌دار سنتز شده در جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گازی آلاینده دودکش

فرناز آسا<sup>۱</sup>، محمد عادل عبدی<sup>۱</sup>، کامران قاسم زاده<sup>۱</sup>، علی اکبر بابالو<sup>۱\*</sup>، داود گاه‌فروشان<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مواد نانوساختار، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

### مشخصات مقاله

#### تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۸ اردیبهشت ۹۳  
دریافت پس از اصلاح: ۱۵ مرداد ۹۳  
پذیرش نهایی: ۱۲ بهمن ۹۳

### چکیده

دی‌اکسیدکربن به عنوان یکی از مهم‌ترین محصولات احتراق واحدهای صنعتی مختلف، از جمله گازهای گلخانه‌ای محسوب می‌شود که تأثیر زیادی در روند گرم شدن زمین دارد. در سال‌های اخیر، غشاهای غیر آلی متخلخل رشد زیادی در زمینه جداسازی دی‌اکسیدکربن از گاز دودکش داشته‌اند. در این تحقیق، غشای میکرومتخلخل سیلیکایی با اندازه حفرات نانومتری، به روش سل-ژل قالب‌دار و با استفاده از قالب آلی متیل تری اتوکسی سیلان، سنتز گردید و اثر اصلاح سطح بر عملکرد جداسازی غشایی مورد بررسی قرار گرفت. برای سنتز غشا، پایه ماکرومتخلخل آلفا-آلومینا به روش قالب‌ریزی ژل و با استفاده از پودر سرامیکی آلومینا ساخته شد. جهت اصلاح سطح پایه و ایجاد لایه میانی مزومتخلخل، پایه غشایی توسط سل بوهمیتی و به روش غوطه‌وری پوشش داده شد. ارزیابی مورفولوژی لایه‌های غشایی با استفاده از میکروسکوپ الکترون روبشی تشکیل لایه گاما-آلومینا و سیلیکای یکنواخت را به خوبی نشان داد. خصوصیات عبوردهی غشای ساخته شده در دو بخش گازهای خالص شامل دی‌اکسیدکربن، نیتروژن، هیدروژن و جداسازی مخلوط ۵۰:۵۰ حجمی دی‌اکسیدکربن و نیتروژن مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. برای غشای سیلیکایی قالب‌دار اصلاح شده، انتخابگری ایده‌آل دی‌اکسیدکربن نسبت به نیتروژن و عبوردهی گاز خالص دی‌اکسیدکربن به ترتیب ۱۱ و  $10^{-4}$  mol/m<sup>2</sup>.s.Pa به دست آمد. انتخابگری واقعی دی‌اکسیدکربن در مخلوط (دی‌اکسیدکربن و نیتروژن) با نسبت حجمی ۵۰:۵۰ برابر ۵/۳ به دست آمد.

### کلمات کلیدی:

جداسازی  
دی‌اکسیدکربن  
غشای سیلیکایی نانوساختار  
میکرومتخلخل  
روش سل-ژل قالب‌دار

## ۱- مقدمه

دی‌اکسیدکربن به عنوان یکی از مهم‌ترین محصولات احتراق، از جمله گازهای گلخانه‌ای محسوب می‌شود که تأثیر زیادی در روند گرم شدن زمین دارد. از روش‌های متداول جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گازی، می‌توان به فرآیندهای جذب شیمیایی [۱، ۲]، جذب فیزیکی [۲]، جذب سطحی [۱]، تقطیر دما پایین [۳] و فرآیندهای غشایی [۴] اشاره نمود. طی چند دهه اخیر استفاده از فرآیندهای غشایی به دلیل صرفه‌جویی در انرژی، هزینه‌های اجرایی و اندازه کوچک به صورت گسترده در جداسازی‌های مختلف مورد توجه قرار گرفته‌اند.

تحقیقات مختلفی در زمینه جداسازی دی‌اکسیدکربن از جریان‌های گاز دودکش (که عمدتاً شامل گاز نیتروژن می‌باشد) با استفاده از انواع غشاها انجام شده است. در این بین بالا بودن دمای گازهای دودکش منجر به تخریب یا تغییر ساختار در غشاهای آلی می‌گردد [۵]، بنابراین غشاهای غیر آلی متخلخل (مانند کربن، زئولیت و سیلیکا) به دلیل مقاومت در دماهای بالا و محیط‌های شیمیایی خورنده، انتخابگری مناسب، مقاومت سایشی و ساختار حفره‌ای پایدار و خاصیت غربالگری مولکولی، در زمینه جداسازی دی‌اکسیدکربن از گاز دودکش رشد زیادی داشته‌اند [۶، ۷].

غشاهای سیلیکایی میکرومتخلخل از مهم‌ترین نمونه‌های غشاهای غیر بلوری یا آمورف می‌باشند که به دلیل لایه جداساز نازک (در حدود ۲۰۰-۵۰ nm)، شار عبوری بالاتر و به دلیل جنس لایه رویی و همچنین اثر غربالگری حفره‌های کوچک (در حدود ۴-۳ Å) انتخابگری بالا دارند [۸]. روش سل-ژل<sup>۱</sup> به دلیل قابلیت کنترل اندازه حفرات و تخلخل غشا، سادگی و همگن بودن لایه متداول‌ترین روش برای تولید این غشاها می‌باشد [۹، ۱۰]. البته روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار<sup>۲</sup> نیز برای ساخت غشاهای سرامیکی تقریباً چگال مورد استفاده قرار می‌گیرد که به دلیل عبوردهی پایین و هزینه بالای تجهیزات، روش سل-ژل ارجحیت دارد.

مشکل اصلی غشاهای سیلیکایی میکرومتخلخل، ناپایداری در دماهای بالا و به خصوص در اتمسفرهای مرطوب است که می‌تواند منجر به افت عملکرد غشا شود. بنابراین جایجایی گروه‌های هیدروکسیل (-OH) با گروه‌های آبگریز (-CH<sub>3</sub>) با استفاده از قالب<sup>۳</sup> آبگریز متیلی، استراتژی آسانی

جهت کاهش جذب آب و حفظ پایداری سیستم میکرومتخلخل برای غشاهای سیلیکایی می‌باشد [۱۱]. در این حالت میکروحفرات با تخریب حرارتی لیگندهای آلی (به نام قالب) تولید می‌شوند. انواع مختلفی از قالب‌های آلی در ساخت غشاهای سیلیکایی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

کیم<sup>۴</sup> و همکاران [۱۲]، غشای سیلیکایی (با لایه میانی گاما-آلومینا و نگهدارنده آلفا-آلومینا) با روش سل-ژل و قالب MOTMS<sup>۵</sup> را جهت جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن سنتز نمودند و اثر عملیات حرارتی بر ساختار میکروحفرات را مورد بررسی قرار دادند. وست<sup>۶</sup> و همکاران [۱۳]، غشاهای سیلیکایی با قالب‌های مختلفی (MTMOS, MTMOS/PTMOS, PTMOS) سنتز نموده و اثر پارامترهای فشار، دما، زمان و نوع قالب را بر جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن بررسی کردند. یانگ<sup>۷</sup> و همکاران [۱۴] با سنتز غشاهای سیلیکایی (با لایه میانی گاما-آلومینا و نگهدارنده آلفا-آلومینا) با قالب TPABr<sup>۸</sup> به بررسی اندازه حفرات پس از حذف قالب‌ها در جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن پرداختند. زومریتاکیس<sup>۹</sup> و همکاران [۱۵] نیز با سنتز غشای میکرومتخلخل سیلیکایی (با لایه میانی گاما-آلومینا و نگهدارنده آلفا-آلومینا) با قالب‌های TEABr<sup>۱۰</sup> و TPABr<sup>۱۱</sup> به بررسی مکانیسم انتقالی گازها در غشای قالب‌دار و بدون قالب سیلیکایی پرداختند.

با این حال بیشتر محققین به دلیل جلوگیری از تشکیل گونه‌های حلقوی غیر واکنشی و همچنین کاهش نرخ چگالش خوشه‌های سیلیکایی و تشکیل پلیمرهایی با شاخه‌های کم و جلوگیری از شکنندگی لایه سیلیکایی، از قالب MTES<sup>۱۲</sup> استفاده می‌کنند [۱۶].

رامان<sup>۱۳</sup> و برینکر<sup>۱۴</sup> [۱۷] غشای سیلیکایی (با لایه میانی گاما-آلومینا و نگهدارنده آلفا-آلومینا) با قالب MTES را ساخته و به بررسی تأثیر زمان و دمای کلسیناسیون و نیز مقدار قالب بر روی عملکرد جداسازی دی‌اکسیدکربن پرداختند. دوس<sup>۱۵</sup> و همکاران [۱۸] غشاهای سیلیکایی (با لایه میانی گاما-آلومینا و نگهدارنده آلفا-آلومینا) را با استفاده

<sup>4</sup> Kim

<sup>5</sup> Methacryloxypropyltrimethoxysilane

<sup>6</sup> West

<sup>7</sup> Yang

<sup>8</sup> Tetrapropyl Ammonium Bromide

<sup>9</sup> Xomeritakis

<sup>10</sup> Tetraethylammonium bromide

<sup>11</sup> Tetrapropylammonium bromide

<sup>12</sup> Methyltriethoxysilane

<sup>13</sup> Raman

<sup>14</sup> Brinker

<sup>15</sup> deVos

<sup>1</sup> Sol-gel

<sup>2</sup> Chemical vapor deposition (CVD)

<sup>3</sup> Template

دی‌اکسیدکربن ۹۹٪ درصد، نیتروژن ۹۹/۹٪ درصد و هیدروژن ۹۹/۹۹٪ درصد در آزمایش‌های عبوردهی گازی استفاده شدند.

## ۲-۲- ساخت پایه‌های سرامیکی متخلخل لوله‌ای اصلاح سطح شده

پایه سرامیکی متخلخل لوله‌ای غشاهای با استفاده از روش قالب‌ریزی ژل ساخته شد [۲۲-۲۴]. برای تولید سل بوهمیتی (گاما- آلومینا)، آلومینیوم تری- سک- بوتیلات به آب مقطر یون‌زدایی شده با دمای °C ۸۰، افزوده شد. محلول در دمای °C ۹۰ تحت هم زدن شدید قرار گرفته و حدود نیم الی یک ساعت پس از افزودن آلکوکسید جهت پیتایز نمودن ذرات سل بوهمیتی، مقدار ۷٪ مولی اسید نیتریک به ازای هر مول آلکوکسید به مخلوط افزوده گردید. جهت تهیه محلول نهایی پوشش دهی، مقدار ۱٪ وزنی پلی اتیلن گلیکول ۶۰۰۰ در آب مقطر یون‌زدایی شده حل گردیده و قبل از بستن رفلاکس به سل در حال هم زدن افزوده شد. سل تهیه شده به مدت ۱۶ ساعت درون حمام روغن °C ۸۰ تحت رفلاکس کاملاً هم زده شد. نمونه‌ها پس از عملیات پوشش‌دهی به روش غوطه‌وری، با نرخ ۶ cm/min در دمای °C ۷۰۰ و با نرخ °C/min ۰/۵ به مدت ۳ ساعت کلسینه شدند [۹، ۲۵].

## ۲-۳- روش سنتز لایه‌های رویی انتخاب‌گر سیلیکای قالب‌دار

سل سیلیکایی شامل قالب‌های آلی از مخلوط نمودن سل سیلیکایی تهیه شده از تترا اتیل اورتو سیلیکات (خلوص ۹۸٪) و قالب آلی متیل تری اتوکسی سیلان (خلوص ۹۹٪) به دست آمد. نسبت مولی سل سیلیکایی قالب‌دار برابر با متیل تری اتوکسی سیلان ۰/۱، تترا اتیل اورتو سیلیکات ۰/۹، اتانول ۳/۸، آب ۱/۱ و اسید کلریدریک  $10^{-4} \times 7$  می‌باشد. پس از ۹۰ دقیقه هم زدن شدید در دمای °C ۶۰، آب و اسید هیدروکلریدریک در دمای محیط به سل افزوده شد. محلول به مدت ۱۸-۶ ساعت در دمای °C ۵۰ پیرسازی<sup>۶</sup> شد. سل‌های با قالب آلی، پس از رقیق‌سازی با اتانول برای پوشش‌دهی غشاهای مورد استفاده قرار می‌گیرند. جهت کنترل اندازه حفرات سطح غشای سیلیکایی و اصلاح آن، از محلول اتانول: تترا اتیل اورتو سیلیکات استفاده شد.

از این قالب ساخته و عملکرد این غشاهای را در جداسازی دی‌اکسیدکربن با غشاهای سیلیکایی بدون قالب مورد بررسی و مقایسه قرار دادند. مون<sup>۱</sup> و همکاران [۱۹] غشاهای سیلیکایی را با قالب MTES سنتز نمودند که به دلیل تلفیق مکانیسم‌های غربال مولکولی و جذب سطحی توانستند به جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن دست یابند.

لازم به ذکر است اصلاح سطح غشای سیلیکایی، به دلیل تغییر در متوسط اندازه حفرات و بر هم کنش بهتر بین سطح غشا و مولکول‌های عبوری، منجر به افزایش عملکرد جداسازی غشا می‌شود [۵]. با توجه مطالعات انجام شده [۱۷، ۱۹-۲۱]، تحقیقات کمی بر روی بررسی اثر اصلاح سطح غشاهای نانوساختار سیلیکایی قالب‌دار بر عملکرد جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن به ویژه در ایران، انجام گرفته است. ضمناً در تحقیقات ارائه شده در این خصوص نیز مقایسه روشنی بین عملکرد غشاهای قبل و بعد از اصلاح سطح در جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن گزارش نشده است.

لذا این مقاله با هدف جداسازی دی‌اکسیدکربن از مخلوط گازی با استفاده از غشای سیلیکایی نانوساختار میکرومتخلخل به روش سل- ژل با استفاده از قالب آلی MTES صورت گرفته است. لازم به ذکر است علاوه بر بررسی عملکرد این نوع غشا، تأثیر اصلاح سطح نیز بر روی کارایی آن در جداسازی دی‌اکسیدکربن از نیتروژن مورد ارزیابی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

آلومینیوم تری- سکندری- بوتیلات<sup>۲</sup> ۹۷٪ > شرکت مرک<sup>۳</sup> به عنوان عامل آلکوکسیدی، پلی اتیلن گلیکول<sup>۴</sup> با جرم جرم مولکولی متوسط ۶۰۰۰ شرکت مرک به عنوان پایدار کننده، اسید نیتریک با خلوص ۶۵٪ شرکت مرک، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) ۹۹٪ شرکت مرک به عنوان منبع سیلیکون، متیل تری اتوکسی سیلان (MTES) ۹۹٪ شرکت آلدریچ<sup>۵</sup> به عنوان قالب آلی، اتانول ۹۹/۹٪ شرکت مرک و اسید اسید کلریدریک ۳۲٪ شرکت مرک در تهیه سل‌های لایه‌های میانی و لایه انتخاب‌گر رویی مورد استفاده قرار گرفتند. گازهای

<sup>۱</sup> Moon

<sup>۲</sup> Aluminium tri-sec-butylate

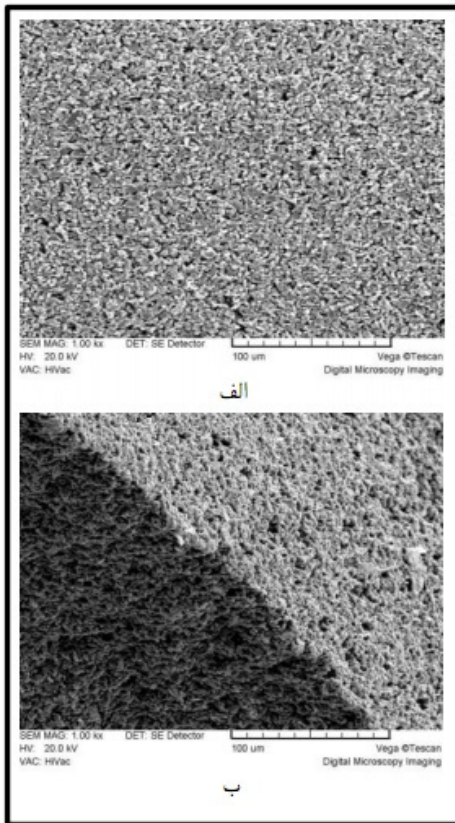
<sup>۳</sup> Merck

<sup>۴</sup> Polyethylene glycol

<sup>۵</sup> Aldrich

<sup>۶</sup> Peptize

<sup>۷</sup> Aging



شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر از ریزساختار پایه‌های متخلخل سینتر شده از جنس آلومینا: (الف) تصویر سطح رویی و (ب) تصویر سطح مقطع

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ریزساختار لایه‌های غشایی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی حاصل از ریزساختار پایه متخلخل سرامیکی در شکل ۱ ارائه شده است. از تصویر سطح رویی و سطح مقطع قطعات مشخص است که ترک و یا نقص دیگری در ریزساختار قطعات مشاهده نمی‌شود و ریزساختار کاملاً متخلخل و یکنواخت مؤید عملیات حرارتی مناسب روی قطعات خام قالب‌ریزی ژل است.

توزیع اندازه حفرات، پیچ و خم<sup>۲</sup> سطح و نحوه اتصال لایه‌ها بر غشاهای میکرومتخلخل مؤثرند. پایه‌های سرامیکی سطحی ناهموار با حفراتی نسبتاً بزرگ دارند و همین مانع تشکیل لایه یکنواخت غشای سیلیکایی بر روی سطح آن شده کارایی جداسازی غشا را کم می‌کند، لذا اصلاح سطح پایه‌ها بسیار ضروری است. با تشکیل لایه گاما- آلومینایی یکنواخت بر روی سطح پایه، ضمن حفظ عبوردهی آن، اندازه حفرات با تشکیل سطحی کاملاً یکنواخت کاهش می‌یابد.

نمونه‌ها پس از عملیات پوشش‌دهی به روش غوطه‌وری، با نرخ ۶ cm/min در دمای ۵۵۰ °C و با نرخ ۱ °C/min به مدت ۴ ساعت کلسینه شدند [۱۷، ۱۹].

#### ۴-۲- تعیین مشخصات غشا

جهت بررسی کیفیت سطح نمونه‌ها و مشاهده ریزساختار نگهدارنده‌ها، لایه‌های میانی و رویی در سطح غشاها و مقاطع برش داده شد. به منظور مشاهده عیوب ساختاری مانند ترک‌ها و حفره‌ها از میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل CamScan MV2300، ساخت کشور انگلستان استفاده شده است. برای مشخص نمودن ساختار بلوری و یا آمورف بودن مواد نیز از دستگاه پراش اشعه ایکس<sup>۱</sup> مدل D5000 ساخت شرکت زیمنس آلمان استفاده شده است.

عملکرد غشاهای سیلیکایی قالب‌دار ساخته شده، با استفاده از عبوردهی گازهای خالص دی‌اکسیدکربن، نیتروژن و هیدروژن در محدوده دمایی ۲۰۰-۲۵ °C و فشار میانگین در محدوده ۱٫۲۵-۳٫۰ bar بررسی شد. شار عبوری از غشا که در فشار اتمسفر یک خارج می‌شود، با کمک یک فلومتر حبابی اندازه‌گیری می‌شود. عبوردهی جزء A از غشا توسط رابطه ۱ محاسبه می‌شود [۲۶]:

$$P_A = \left( \frac{J_A}{\Delta P} \right) \quad (1)$$

در این رابطه  $J_A$  شار عبوری جزء A ( $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$ )،  $P_A$  عبوردهی جزء A بر حسب ( $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ) و  $\Delta P$  اختلاف فشار در عرض غشا بر حسب (Pa) می‌باشد. انتخابگری ایده‌آل غشا نیز طبق رابطه زیر از طریق نسبت‌های عبوردهی گازهای مختلف در دما و فشار یکسان به دست می‌آید؛

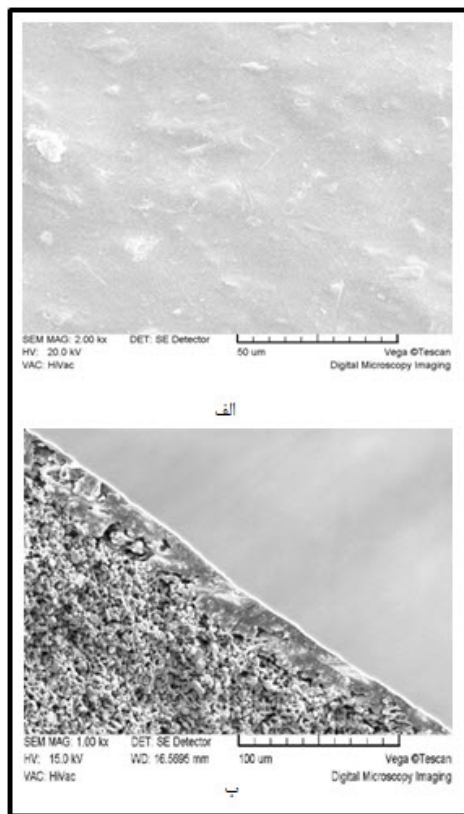
$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{J_i}{J_j} \quad (2)$$

$\alpha_{ij}$  انتخابگری ایده‌آل غشایی گاز i نسبت به گاز j می‌باشد.

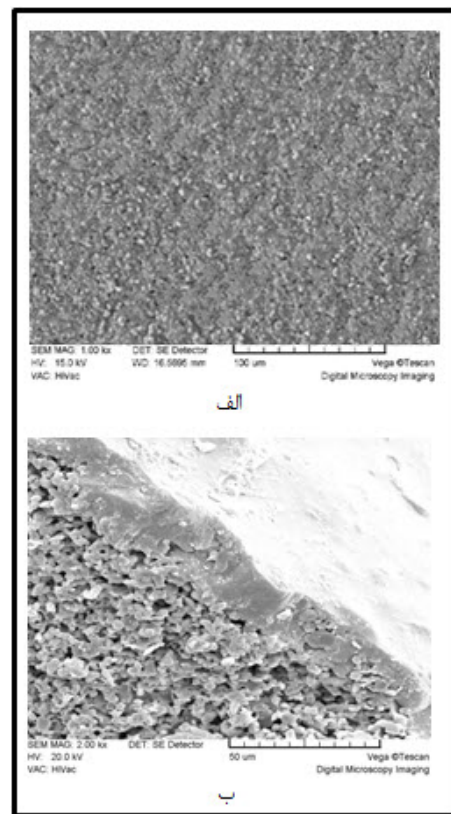
همچنین به منظور بررسی کارایی غشای سنتز شده در جداسازی مخلوط گازها، مخلوط گازی دی‌اکسیدکربن و نیتروژن با نسبت حجمی ۵۰:۵۰ مورد استفاده قرار گرفت. انتخابگری واقعی در جداسازی مخلوط گازی توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (طیف گستر فراز ایران با شناساگر TCD و ستون پر شده Porapak Q) اندازه‌گیری شده است.

<sup>2</sup> Tortuosity

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction (XRD)



شکل (۳) تصویر نمونه غشای سیلیکایی قالب‌دار، الف: تصویر سطح رویی با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر، ب: تصویر سطح مقطع با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر



شکل (۴) تصویر لایه گاما- آلومینایی، الف: تصویر سطح رویی با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر، ب: سطح مقطع با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر

سنتز شده از سل سیلیکایی قالب‌دار بوده که در سنتز لایه غشایی سیلیکا استفاده شده است.

الگوی مرجع شکل ۴ را موزیج<sup>۱</sup> و همکارانش [۲۷] ارائه کردند که با الگوی XRD سیلیکا مقایسه شده است. باید توجه داشت ساختار مطلوب و پایدار سیلیکایی ساختار آمورف است.

### ۳-۳- نتایج عبوردهی غشایی

در این بخش به ارزیابی داده‌های عبوردهی حاصل شده از غشاهای سیلیکایی قالب‌دار در مقایسه با نتایج عبوردهی پایه ماکرو متخلخل آلفا- آلومینایی و پایه اصلاح سطح شده مزومتخلخل گاما- آلومینایی پرداخته می‌شود. آزمون‌های انجام شده شامل بررسی عبوردهی گازهای خالص، مخلوط گازی دی‌اکسید کربن و نیتروژن با نسبت حجمی ۵۰:۵۰ و بررسی روند تغییرات میزان عبوردهی با تغییرات فشار (محدوده فشار میانگین ۱/۲۵-۳/۰ bar) و دما (۲۵-۲۰۰ °C) می‌باشد. لازم به ذکر است داده‌های به دست آمده از هر آزمایش چندین بار تکرار شده و در تمامی نمودارهای مربوط

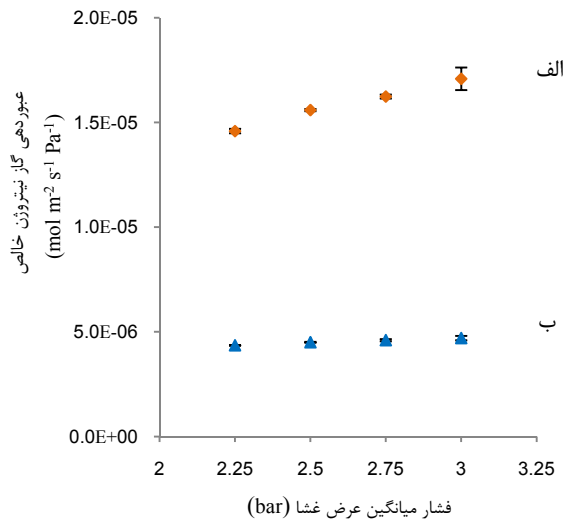
همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، تکرار عملیات پوشش‌دهی توانسته سطحی صاف، بدون ترک و نقص با ضخامت تقریبی ۲۲ μm بر روی زیرلایه آلفا- آلومینایی ایجاد کند. وجود سطوح صاف، اندازه حفرات یکنواخت، ضخامت میکرونی و پایداری لایه میانی، شرط اولیه برای تشکیل لایه رویی انتخابگر میکرومتخلخل سیلیکایی بدون نقص است.

تصاویر SEM شکل ۳، تشکیل لایه نسبتاً یکنواخت را بر روی لایه میانی گاما- آلومینایی تایید می‌نماید. در این شکل با توجه به تصویر سطح مقطع، ضخامتی در حدود ۱/۵ میکرومتر برای لایه انتخابگر سیلیکایی می‌توان متصور بود. عدم نفوذ ذرات نانومتری سل سیلیکایی به پایه میکرومتری و تشکیل لایه انتخابگر میکرومتخلخل سیلیکایی، از تشکیل مناسب لایه یکنواخت گاما- آلومینا بر روی پایه آلفا- آلومینا حکایت دارد.

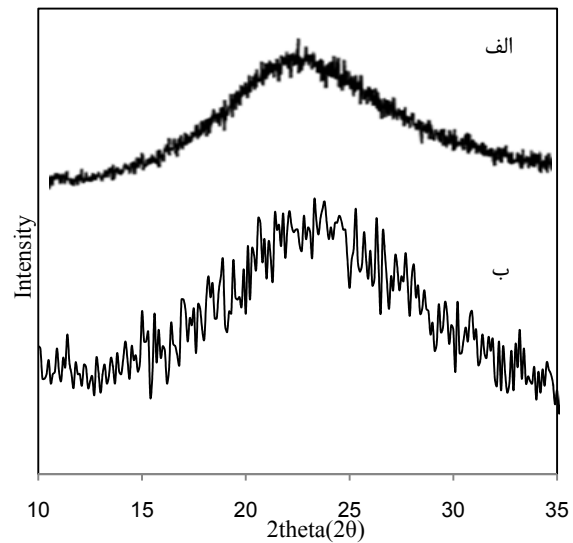
### ۳-۲- الگوی XRD پودر سیلیکای سنتزی

در شکل ۴، الگوی XRD پودرهای سیلیکایی سنتز شده به روش سل- ژل ارائه شده است. پیک پهن مشاهده شده در محدوده ۲۰-۳۰ نشان دهنده ساختار آمورف پودر سیلیکایی

<sup>1</sup> Musiel



شکل (۵) مقایسه عبوردهی گاز خالص نیتروژن؛ الف: پایه بدون اصلاح سطح، ب: پایه اصلاح سطح شده



شکل (۴) الگوی XRD پودر سیلیکای سنتز شده به روش سل-ژل قالب‌دار، الف: الگوی مرجع و ب: الگوی به دست آمده در این تحقیق

بر روی عبوردهی گاز نیتروژن، مکانیسم حاکم جریان گازی در پایه آلفا-آلومینایی، جریان ویسکوز می‌باشد. همچنین از اثر فشار بر عبوردهی گاز نیتروژن در لایه میانی به طور چشمگیری کاسته شده است که نشان می‌دهد حفرات به طور نسبی در محدوده مزومتخلخل (۵۰-۲ نانومتر) قرار گرفته‌اند. البته تغییرات اندک عبوردهی گاز نیتروژن در لایه گاما-آلومینایی نیز وجود دارد که به دلیل حضور حفرات بزرگ‌تر از محدوده نانومتري در ساختار لایه می‌باشد ولی در حالت کلی مکانیسم غالب رفتار نیتروژن در لایه میانی گاما-آلومینایی مزومتخلخل نانوساختار، نفوذ ناسن است.

چنانچه در شکل ۶ مشاهده می‌شود، میزان عبوردهی گازها به ترتیب با افزایش اندازه مولکولی (عبوردهی هیدروژن < عبوردهی دی‌اکسیدکربن < عبوردهی نیتروژن) کاهش یافته است، که توجیه کننده عملکرد غربال مولکولی غشای سیلیکای قالبی می‌باشد. همچنین با توجه به نتایج عبوردهی، رفتار انتخابگری ایده‌آل دی‌اکسیدکربن نسبت به نیتروژن برای غشای سیلیکایی قالب‌دار مستقل از فشار و مقدار آن در دمای محیط به صورت تقریبی معادل ۳/۰ می‌باشد. لازم به ذکر است که به دلیل افزایش عبوردهی گاز هیدروژن و کاهش عبوردهی دی‌اکسیدکربن و نیتروژن با افزایش دما، مقادیر انتخابگری دی‌اکسیدکربن به نیتروژن در دمای ۲۰۰ °C به ۱/۶ و هیدروژن به نیتروژن تا ۲۳/۰ افزایش می‌یابد.

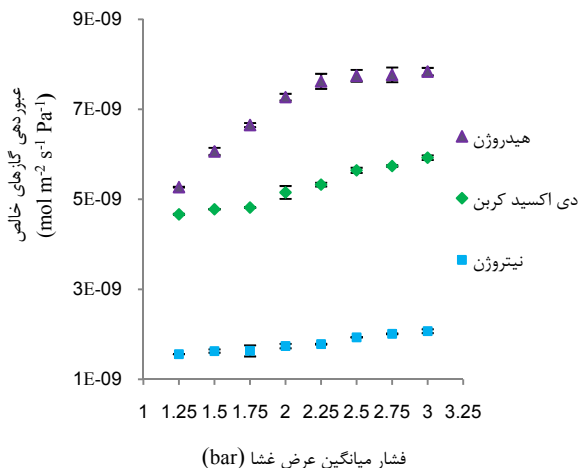
به عبوردهی، داده‌های میانگین گزارش شده و ستون خطای<sup>۱</sup> مربوط به داده‌ها نیز ارائه گردیده است.

از آنجایی که اندازه متوسط حفرات پایه (۵۷۰ nm) [۲۸]، در مقایسه با فاصله آزاد پویشی میانگین گاز نیتروژن (برابر با ۶۶/۷۷ nm) بسیار بزرگ‌تر می‌باشد، بنابراین پیش‌بینی می‌شود مدل جریان ویسکوز برای پایه آلفا-آلومینایی برقرار باشد. از خصوصیات انتقال گاز در مدل جریان ویسکوز می‌توان به افزایش خطی عبوردهی با افزایش فشار میانگین در دمای ثابت و کاهش آن با افزایش دما در اختلاف فشار ثابت اشاره کرد.

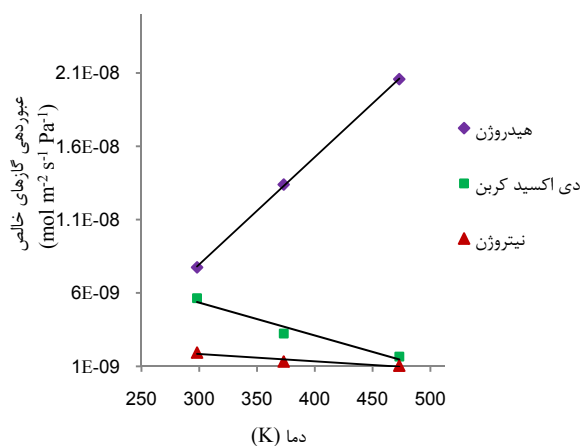
در مورد مکانیسم جریان ویسکوز می‌توان گفت میزان نفوذ گازها با توجه به گرانیوی گاز کنترل می‌شود و در این حالت جریان گاز تحت تأثیر اندازه مولکولی نمی‌باشد. بنابراین با اینکه اندازه مولکولی متان (۳/۸ Å) از دی‌اکسیدکربن (۳/۳ Å) بزرگ‌تر است، بنابراین در مکانیسم جریان ویسکوز مقدار عبوردهی متان از دی‌اکسیدکربن بزرگ‌تر خواهد بود. بنابراین هدف از لایه‌نشانی گاما-آلومینا در این مرحله دستیابی به ساختار یکنواخت مزومتخلخل با حفظ عبوردهی و رسیدن به مکانیسم ناسن می‌باشد که در آن پارامتر عبوردهی مستقل از تغییرات فشار است [۲۹].

با توجه به شکل ۵، افزایش قابل توجه عبوردهی گاز نیتروژن در پایه آلفا-آلومینایی با افزایش فشار میانگین مشاهده می‌گردد. بنابراین با توجه به تأثیر واضح پارامتر فشار

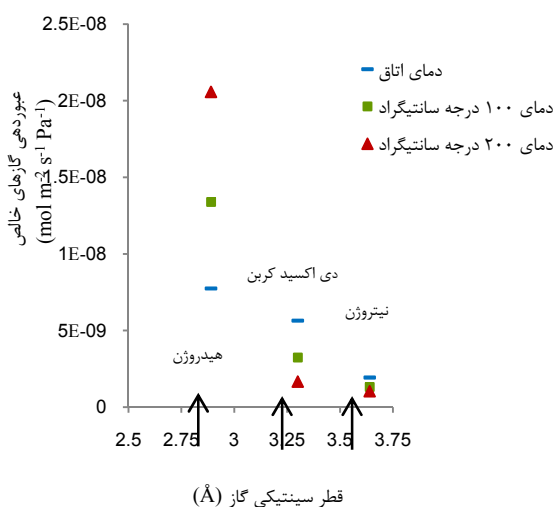
<sup>1</sup> Error Bar



شکل (۶) میزان عبوردهی گازهای خالص بر حسب فشار میانگین در غشای سیلیکایی قالب‌دار



شکل (۷) تغییرات میزان عبوردهی گازهای خالص با دما در غشای سیلیکایی قالب‌دار در فشار میانگین ۲٫۱۵ bar



شکل (۸) عبوردهی گازهای خالص در برابر قطر سینتیکی آنها در دماهای مختلف برای غشای سیلیکایی قالب‌دار

با توجه به نتایج عبوردهی از غشای سیلیکایی قالبی مشاهده می‌شود که مکانیسم عبوردهی گازهای مختلف با دما منحصر به فرد می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است با افزایش دما، مقادیر عبوردهی برای گازهای دی‌اکسید کربن و نیتروژن کاهش یافته است. بنابراین نفوذ سطحی یا نفوذ نادرسی مکانیسم توجیه‌کننده جریان گازها می‌باشد ولی همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما، مقدار نفوذ هیدروژن افزایش می‌یابد. بنابراین مدل‌های نفوذ نادرسی و نفوذ سطحی را نمی‌توان برای این گاز صادق دانست چون در این مکانیسم‌ها با افزایش دما شار کاهش می‌یابد. برای توجیه رفتار گاز هیدروژن در غشای سیلیکایی قالب‌دار می‌توان از مدل انتقال فعال شده استفاده نمود. عبوردهی گاز هیدروژن با دما طبق رابطه ۳ [۳۰، ۳۱]، به شدت افزایش می‌یابد؛

$$P_i = P_{i0} \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{RT}\right) \quad (3)$$

در معادله فوق،  $P_i$  عبوردهی،  $\Delta E_i$  انرژی فعالسازی (kJ/mol)،  $R$  ثابت گاز (J/mol.K) و  $T$  دمای مطلق (K) می‌باشد.  $P_{i0}$  نیز توسط رابطه ۴ به شرح زیر محاسبه می‌گردد؛

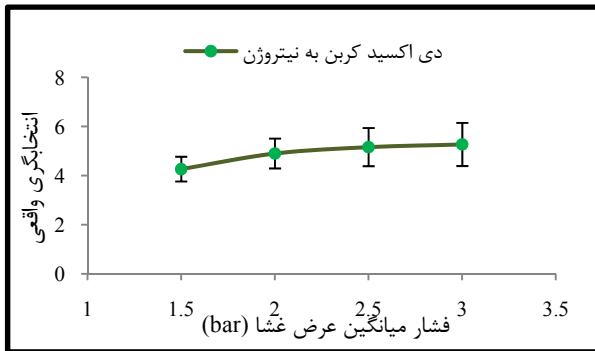
$$P_{i0} = \frac{k_0}{\sqrt{MRT}} \quad (4)$$

در معادله فوق،  $k_0$  ثابت مرتبط با مشخصات غشایی،  $M$  وزن مولکولی گاز (g/mol)،  $R$  ثابت گاز و  $T$  دما می‌باشد.

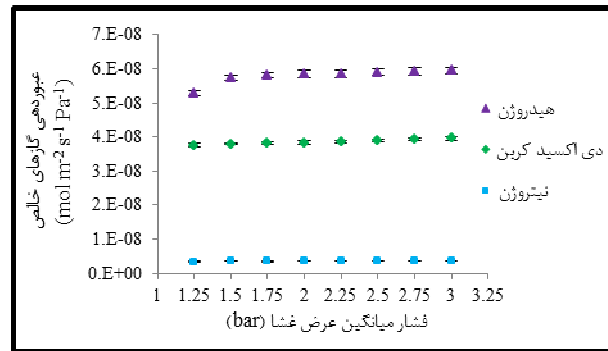
برای گازهای سنگین‌تر مانند دی‌اکسید کربن مکانیسم نفوذ سطحی برقرار است. در این حالت همراه با کاهش دما، سهم نفوذ سطحی به دلیل افزایش جذب سطحی افزایش می‌یابد. میزان نفوذ سطحی از سطح با تعامل بین گازهای جذب شده و سطح حفرات بیان می‌شود. به این ترتیب، مولکول‌ها در طول دیواره‌های حفرات با توجه به قدرت این برهم‌کنش نفوذ می‌کنند و جداسازی به وسیله تفاوت در درجه این برهم‌کنش برای گاز دی‌اکسید کربن به دست می‌آید. بنابراین با توجه به غالب بودن مکانیسم نفوذ سطحی برای گاز دی‌اکسید کربن و انتقال فعال شده برای گاز هیدروژن، افزایش محسوس عبوردهی با افزایش فشار برای این گازها مشاهده می‌شود. در صورتی‌که به دلیل حاکم بودن مکانیسم نفوذ نادرسی برای گاز نیتروژن، تغییر محسوس در عبوردهی نیتروژن نسبت به پارامتر فشار مشاهده نمی‌گردد.

همان‌طور که در شکل ۸ نیز مشاهده می‌شود، عبوردهی گازهای خالص در برابر قطر سینتیکی گازها در دماهای مختلف رسم شده است که کاهش شدید عبوردهی گازها با افزایش قطر سینتیکی و افزایش اندازه مولکول‌های گازهای





شکل (۱۰) میزان انتخابگری واقعی بر حسب فشار میانگین در مخلوط گازی دی‌اکسیدکربن و نیتروژن



شکل (۹) میزان عبوردهی گازهای خالص بر حسب فشار میانگین در غشای سیلیکایی قالب‌دار

به منظور بررسی کارکرد غشای اصلاح شده در جداسازی دی‌اکسیدکربن از مخلوط گازی دی‌اکسیدکربن و نیتروژن نیز، تست جداسازی مخلوط در دمای محیط انجام گرفت. شکل ۱۰ بیانگر عملکرد جداسازی دی‌اکسیدکربن از مخلوط گازی دی‌اکسیدکربن و نیتروژن با نسبت حجمی ۵۰:۵۰ می‌باشد. لازم به ذکر است میزان انتخابگری غشا و توانایی جداسازی دی‌اکسیدکربن از مخلوط دی‌اکسیدکربن و نیتروژن با افزایش فشار میانگین عرض غشا تا ۳ bar به مقدار ۵٫۳ افزایش یافت.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق جداسازی دی‌اکسیدکربن از مخلوط آن با نیتروژن توسط غشای سیلیکایی میکرومتخلخل نانوساختار مورد مطالعه قرار گرفت. یکی از مهم‌ترین دستاوردهای این تحقیق، افزایش کارایی جداسازی دی‌اکسیدکربن از گاز دودکش با اصلاح سطح غشای سیلیکایی می‌باشد که داده‌های تست‌های عبوردهی گازهای خالص و مخلوط گازی نیز آن را تایید می‌نماید. استفاده از قالب آلی MTES نیز منجر به تشکیل لایه غشایی با سطح کاملاً یکنواخت شده است. به دلیل جذب سطحی ترجیحی دی‌اکسیدکربن در دماهای پایین و خاصیت غربال مولکولی غشای سیلیکایی، انتخابگری دی‌اکسیدکربن نسبت به نیتروژن در دمای محیط و فشارهای بالا افزایش می‌یابد.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا نهایت تشکر و قدردانی را از دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات مواد نانوساختار دانشگاه صنعتی سهند و ستاد ملی فناوری نانو جهت حمایت‌های مالی و معنوی به جا آورند.

عبورکننده نشان‌دهنده برقراری مکانیسم غربال مولکولی در غشای سیلیکایی قالب‌دار می‌باشد.

از آنجایی‌که پیکربندی غشای غربال مولکولی ساختار قابل تکرار از کانال‌های منظم می‌باشد، لذا جداسازی گازی در این نوع غشاها به اندازه کانال‌ها و قطر سینتیکی گاز بستگی دارد. با توجه به اینکه در فرآیند جداسازی گازی توسط مکانیسم غربال مولکولی، گرادیان مورد استفاده اختلاف فشار دو طرف غشا می‌باشد، حضور ماکروحفرات و یا ترک، منجر به عملکرد بسیار ضعیف و نامطلوب غشا خواهد شد. بنابراین یکی از تمهیدات ضروری در ساخت غشاهای سیلیکایی، کاهش نواقص غشا و کاهش اندازه حفرات لایه‌های انتخابگر با حفظ عبوردهی مناسب است.

از طرفی با انجام اصلاح سطح غشای سیلیکایی، مقدار انتخابگری دی‌اکسیدکربن به نیتروژن تا ۱۱٫۰ افزایش پیدا کرد. شکل ۹ نشان دهنده مقادیر عبوردهی گازهای مختلف در غشای سیلیکایی قالب‌دار پس از انجام اصلاح سطح می‌باشد.

با بررسی مقادیر عبوردهی غشا سیلیکایی سنتز شده، مشخص شد که گاز هیدروژن از مکانیسم انتقال فعال شده، گاز دی‌اکسیدکربن از مکانیسم نفوذ سطحی و گاز نیتروژن از مکانیسم نفوذ نادرین تبعیت می‌کنند. همچنین با افزایش دما، عبوردهی هیدروژن افزایش و عبوردهی دی‌اکسیدکربن و نیتروژن کاهش می‌یابند. طبق انجام آزمایش عبوردهی گازی، مقدار انتخابگری دی‌اکسیدکربن نسبت به نیتروژن با افزایش دما تا ۲۰۰ °C، از مقدار ۱۱٫۰ در دمای محیط تا مقدار ۹٫۶ کاهش یافت که به دلیل کاهش جذب سطحی دی‌اکسیدکربن با افزایش دما می‌باشد. بنابراین به دلیل کاهش جذب سطحی ترجیحی دی‌اکسیدکربن در دماهای بالا، جداسازی مطلوب دی‌اکسیدکربن از مخلوط گازها در دماهای نزدیک به دمای محیط انجام می‌گیرد.



- [15] G. Xomeritakis, S. Naik, C. M. Braunbarth, C. J. Cornelius, R. Pardey, and C. J. Brinker (2003) "Organic-templated silica membranes: I. Gas and vapor transport properties", *Journal of Membrane Science*, 215, 225-233.
- [16] B. Bonekamp, R. Kreiter, and J. Vente (2008) *Sol-Gel Approaches in the Synthesis of Membrane Materials for Nanofiltration and Pervaporation in Sol-Gel Methods for Materials Processing*, P. Innocenzi, Y. Zub, and V. Kessler, Editors, Springer, Netherlands, 47-65.
- [17] N. K. Raman and C. J. Brinker (1995) "Organic "template" approach to molecular sieving silica membranes", *Journal of Membrane Science*, 105, 273-279.
- [18] R. M. de Vos, W. F. Maier, and H. Verweij (1999) "Hydrophobic silica membranes for gas separation", *Journal of Membrane Science*, 158, 277-288.
- [19] J.-H. Moon, Y.-J. Park, M.-B. Kim, S.-H. Hyun, and C.-H. Lee (2005) "Permeation and separation of a carbon dioxide/nitrogen mixture in a methyltriethoxysilane templating silica/ $\alpha$ -alumina composite membrane", *Journal of Membrane Science*, 250, 195-205.
- [20] K. Kusakabe, F. Shibao, G. Zhao, K.-I. Sotowa, K. Watanabe, and T. Saito (2003) "Surface modification of silica membranes in a tubular-type module", *Journal of Membrane Science*, 215, 321-326.
- [21] Y. E. Lee, B. S. Kang, S. H. Hyun, and C. H. Lee (2004) "Organic- Templating Approach to Synthesis of Nanoporous Silica Composite Membranes (II): MTES- Templating and CO<sub>2</sub> Separation", *Separation Science and Technology*, 39, 3541-3557.
- [22] A. A. Babaluo, M. Kokabi, and A. Barati (2003) "Chemorheology of alumina-aqueous acrylamide gelcasting systems", *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 635-644.
- [23] A. Barati, M. Kokabi, and M. H. N. Famili (2003) "Drying of gelcast ceramic parts via the liquid desiccant method", *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 2265-2272.
- [24] A. A. Babaluo, M. Kokabi, M. Manteghian, and R. Sarraf-Mamoory (2004) "A modified model for alumina membranes formed by gel-casting followed by dip-coating", *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3779-3787.
- [25] A. Jabbari, K. Ghasemzadeh, P. Khajavi, F. Assa, M. A. Abdi, A. A. Babaluo, and A. Basile (2014) "Surface modification of  $\alpha$ -alumina support in synthesis of silica membrane for hydrogen purification", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 18585-18591.
- [26] K. Li (2007) *Transport and Separation of Gases in Porous Ceramic Membranes in Ceramic Membranes for Separation and Reaction*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 97-134.
- [27] S. MusićI, N. Filipović-VincekovićI, and L. SekovanićII
- [1] C. Stewart and M.-A. Hessami (2005) "A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach", *Energy Conversion and Management*, 46, 403-420.
- [2] A. A. Olajire (2010) "CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review", *Energy*, 35, 2610-2628.
- [3] A. Hart and N. Gnanendran (2009) "Cryogenic CO<sub>2</sub> capture in natural gas", *Energy Procedia*, 1, 697-706.
- [4] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, and E. Drioli (2010) "Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation", *Journal of Membrane Science*, 359, 115-125.
- [5] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright (2008) "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review", *Journal of Environmental Sciences*, 20, 14-27.
- [6] A. F. Ismail and L. I. B. David (2001) "A review on the latest development of carbon membranes for gas separation", *Journal of Membrane Science*, 193, 1-18.
- [7] A. Basile and F. Gallucci (2011) *Membranes for Membrane Reactors Preparation, Optimization and Selection*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 2-6.
- [8] C.-Y. Tsai, S.-Y. Tam, Y. Lu, and C. J. Brinker (2000) "Dual-layer asymmetric microporous silica membranes", *Journal of Membrane Science*, 169, 255-268.
- [9] A. F. M. Leenaars, K. Keizer, and A. J. Burggraaf (1984) "The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores", *Journal of Materials Science*, 19, 1077-1088.
- [10] K. Li (2007) *Preparation of Ceramic Membranes in Ceramic Membranes for Separation and Reaction*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 21-57.
- [11] Q. Wei, Y.-L. Wang, Z.-R. Nie, C.-X. Yu, Q.-Y. Li, J.-X. Zou, and C.-J. Li (2008) "Facile synthesis of hydrophobic microporous silica membranes and their resistance to humid atmosphere", *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 97-103.
- [12] Y.-S. Kim, K. Kusakabe, S. Morooka, and S.-M. Yang (2001) "Preparation of Microporous Silica Membranes for Gas Separation", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18, 106-112.
- [13] G. D. West, G. G. Diamond, D. Holland, M. E. Smith, and M. H. Lewis (2002) "Gas transport mechanisms through sol-gel derived templated membranes", *Journal of Membrane Science*, 203, 53-69.
- [14] S. M. YANG, Y. E. LEE, S. H. HYUN, and C. H. LEE (2002) "Organic-templating approach to synthesis of nanoporous silica composite membranes (I): TPA-templating and CO<sub>2</sub> separation", *Journal of Materials Science*, 37, 2519-2525.

[30] M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, and T. Tsuru (2010) "Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size: Preparation and gas permeation characteristics", *Journal of Membrane Science*, 348, 310-318.

[31] D.-W. Lee, C.-Y. Yu, and K.-H. Lee (2008) "Synthesis of Pd particle-deposited microporous silica membranes via a vacuum-impregnation method and their gas permeation behavior", *Journal of Colloid and Interface Science*, 325, 447-452.

(2011) "Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particles and their properties", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 89-94.

[28] B. Bayati, Y. Bayat, N. Charchi, M. Ejtemaei, A. A. Babaluo, M. Haghighi, and E. Drioli (2013) "Preparation of Crack-Free Nanocomposite Ceramic Membrane Intermediate Layers on  $\alpha$ -alumina Tubular Supports", *Separation Science and Technology*, 48, 1930-1940.

[29] M. Pakizeh, M. R. Omidkhah, and A. Zarringhalam (2007) "Study of mass transfer through new templated silica membranes prepared by sol-gel method", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2032-2042.

## Evaluating synthesized nanostructure templated silica membrane performance in separation of carbon dioxide from flue gas stream

Farnaz Assa<sup>1</sup>, Mohammad Adel Abdi<sup>1</sup>, Kamran Ghasemzadeh<sup>1</sup>, Ali Akbar Babaluo<sup>1,\*</sup>, Davoud Kahforoushan<sup>2</sup>

1. Department. of Chemical Engineering, Nanostructure Material Research Center, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Department. of Chemical Engineering, Environmental Engineering Research Center, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

---

### ABSTRACT

Carbon dioxide as one of the important combustion product of various industrial units is a greenhouse gas which has a significant influence on global warming. In recent years, porous inorganic membranes have extended for carbon dioxide separation from flue gas. In this study, the microporous silica membrane with nanometer size pores was prepared by template assisted sol-gel method using methyltriethoxysilane (MTES) as organic template and influence of the surface modification on the membrane separation performance was investigated. To fabricate the membrane,  $\alpha$ -alumina macroporous support was prepared by gel casting method using ceramic alumina powder. The uniform  $\gamma$ -alumina mesoporous layers were selected as surface modification strategy, in which the supports were coated by alkoxide boehmite sol via dip coating method. The morphology of membrane layer was investigated by scanning electron microscope, indicating the formation of a uniform layer from  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and silica. Permeance characteristics of the synthesized membrane were studied in two parts: permeance of pure gases such as carbon dioxide, nitrogen and hydrogen, and separation of 50/50 ratio (vol%) mixture of carbon dioxide and nitrogen. For the modified templated silica membrane, the CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ideal selectivity and pure CO<sub>2</sub> permeance were achieved 11 and  $4 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>.s.Pa, respectively. The real selectivity of CO<sub>2</sub> in the mixture (CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>) with 50/50 ratio (vol%) was achieved 5.3.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: May 8, 2014

Revised: Aug. 6, 2014

Accepted: Feb. 1, 2015

Key words:

Separation

Carbon dioxide

Micro-porous nano-structured silica membrane

Template sol-gel method

---

All right reserved.

\* Corresponding author  
a.babaluo@sut.ac.ir