

مطالعه آزمایشگاهی خواص گاز تراوایی و جداسازی غشاء نامتقارن سیلیکا- آلومینا تهیه شده به روش سل-ژل

مجید پاکیزه

دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

در مطالعه حاضر، با روش سل-ژل و به کمک ماده فعال سطحی کاتیونیک ستیل پیریدنیوم بروماید (CPB)، غشاء نامتقارن سیلیکا-آلومینا به طور موفقیت آمیز ساخته شد. نتایج آزمایش میکروسکوپ الکترونی (SEM) روی نمونه ها نشان داد که فیلم نازک سیلیکا با ضخامت $2\mu\text{m}$ بعد از چهار بار لایه نشانی بر روی پایه تشکیل گردید. خواص گاز تراوایی و جداسازی غشاء های ساخته شده در دو مرحله شامل گاز تراوایی گازهای خالص CO_2 , CH_4 , H_2 و جداسازی مخلوط $50/50$ حجمی $(\text{CH}_4, \text{H}_2)$ و $(\text{CO}_2, \text{H}_2)$ مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. انتخاب پذیری گازهای خالص غشاء های ساخته شده برای H_2/CH_4 و H_2/CO_2 به ترتیب 149 و $15/5$ برای نمونه بدون ماده فعال سطحی و به ترتیب 135 و 35 برای نمونه با ماده فعال سطحی در دمای 40°C به دست آمد. ضریب جداسازی هیدروژن در مخلوط $(\text{CH}_4, \text{H}_2)$ و $(\text{CO}_2, \text{H}_2)$ با ترکیب حجمی یکسان به ترتیب 131 و $12/9$ برای نمونه بدون ماده فعال سطحی و به ترتیب 123 و $28/4$ برای نمونه با ماده فعال سطحی در دمای 40°C به دست آمد. نتایج داده های جذب فیزیکی نیتروژن بر روی غشاء های بدون پایه نشان داد که نمونه ها در محدوده میکروپروس بوده و استفاده از ماده فعال سطحی خواص ساختاری نمونه ها را به اندازه قابل توجه تغییر می دهد.

حقوق ناشر محفوظ است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله :

دریافت ۶ مهر ۱۳۸۷

دریافت پس از اصلاحات ۲۰ آبان ۱۳۸۷

پذیرش نهایی ۱۴ آذر ۱۳۸۷

کلمات کلیدی :

گاز تراوایی

غشاء سیلیکا

ضریب جداسازی

سل ژل

۱ - مقدمه

حلال از بافت ژل، ساختار آن تغییر یافته و در نهایت در مرحله کلسیناسیون مواد آلی از ساختار فیلم تجزیه و خارج گشته و به این ترتیب تخلخل فیلم افزایش می یابد. فرآیند سل - ژل را می توان با استفاده از مواد فعال سطحی به عنوان قالب با کنترل خواص ساختاری غشاء سیلیکا، ارتقاء داد [۷]-[۱۰]. اولین بار کرسگ^۱ و همکارانش با استفاده از تکنولوژی قالب توانستند ماده سیلیکا متخلخل موسوم به MCM-41 را با ساختار منظم شبکه شش وجهی در شرایط هیدروترمال سنتز نمایند که از ماده فعال سطحی ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) به عنوان قالب استفاده کردند [۱۱]. ماکول^۲ و همکارانش غشاء سیلیکا را به هر دو روش پوشش دهی و هیدرو ترمال با استفاده از قالب CTAB سنتز نمودند و نتایج عبور دهی هیدروژن و دیگر گاز هارا در هر دو گزارش کردند [۱۲]. عقیده اکثر محققین این رشته اینست که در مرحله سنتز محلول سیلیکا مولکولهای قالب و ذرات سیلیکا تشکیل مولکولهای درشت با ترکیب هیبریدی آلی - معدنی می دهند. مولکولهای قالب با خود نظم دهی با عث رشد ذرات سیلیکا در جهات منظم خاصی می شوند. در نهایت در مرحله کلسیناسیون، مولکولهای قالب تجزیه و از ساختار فیلم خارج گشته، در حالیکه سیلیکا با همان نظم گرفته شده باقی می ماند.

فناوری قالب را برای هر دوروش سنتز غشاء سیلیکا یعنی روش پلیمری و روش کلوئیدی می توان استفاده کرد. در روش پلیمری از تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) و در روش کلوئیدی از سیلیکات سدیم به عنوان ماده تامین کننده سیلیکون استفاده می شود. *ژانگ*^۳ و همکارانش از روش کلوئیدی با استفاده از قالب دو دسیل تر متیل کلراید (DTAC) غشاء سیلیکا ساختند و عبور دهی گازها را از آن مطالعه نمودند [۱۳]. در مطالعه حاضر از روش پلیمری با استفاده از قالب ستیل پیریدینیوم بروماید (CPB) برای ساخت غشاء سیلیکا استفاده شد. برای بررسی اثر استفاده از قالب، غشاء سیلیکا بدون استفاده از قالب نیز تهیه گردید. نتایج جدا سازی هیدروژن در غشاء های ساخته شده، اثر شگرف و جالب توجه قالب CPB را مورد تاکید قرار می دهد.

هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک به منظور استفاده در پیل های سوختی جهت تولید نیروی الکتریکی در چندین سال اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است. بهبود روشهای تولید هیدروژن یا ارتقاء روش های جداسازی آن از مخلوط گازی برای تولید هیدروژن قابل استفاده در پیل های سوختی از نکات اصلی در این مورد بوده است [۱]-[۴]. یکی از روشهای پیشنهاد شده در این زمینه استفاده از غشاء های با قابلیت جداسازی هیدروژن می باشد. غشاء های با کارایی منحصر به فرد را میتوان به تنهایی برای جداسازی هیدروژن از مخلوط گازی استفاده نمود و یا اینکه به همراه راکتورهای شیمیایی به عنوان راکتورهای غشایی به کار برد. در این راکتورهای غشایی، غشاء جداکننده هیدروژن طوری در سیستم نصب می شود که واکنش شیمیایی تولید هیدروژن و فرآیند جداسازی همزمان با هم انجام می شوند. به این ترتیب میتوان محدودیت درصد تبدیل تعادلی واکنشهای برگشت پذیر را به دلیل خارج شدن محصول هیدروژن پشت سر گذاشت. از طرف دیگر می توان هیدروژن را به عنوان محصول جمع آوری نمود. همچنین به عنوان یک ایده جالب، غشاء جدا کننده هیدروژن را میتوان طوری سنتز نمود که علاوه بر خاصیت جداسازی نقش کاتالیزور فرآیند را نیز داشته باشد [۴]-[۶]. از آنجاییکه فرایندهای تولید هیدروژن اکثرا در دماهای بالا انجام می شوند، غشاء های معدنی به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی قابل قبول، گزینه مناسب برای این منظور می باشند. غشاء فلزی پالادیوم برای جداسازس هیدروژن نتایج رضایت بخش دارد ولی به دلیل هزینه بسیار بالا و پایداری شیمیایی ضعیف، آنچنان مورد توجه واقع نشده اند. در دهه های اخیر تلاشهای زیادی برای استفاده از غشاء های معدنی پایه دار جدا کننده هیدروژن با محوریت غشاء سیلیکا صورت گرفته است [۶]. در بین روشهای ساخت غشاء سیلیکا، روش سل - ژل به دلیل در اختیار گذاشتن کنترل مناسب توزیع اندازه حفرات و کیفیت مناسب فیلم مورد نظر، بیشتر مورد توجه قرار داشته است [۵]. در این روش به منظور داشتن کیفیت مناسب غشاء، مرحله پوشش دهی باید حتما قبل از انتقال سل به ژل باشد، و در ادامه انتقال سل به ژل با تبخیر سریع حلال بر روی پایه اتفاق می افتد. در مرحله خشک کردن با تبخیر بیشتر

¹Kresg

²McCool

³Zhong

۲- مرحله آزمایشگاهی

برای فرآیند رشد شبکه (Aging) در دمای اتاق نگه داشته شدند.

۲-۱- مواد

پایه الف- آلومینا با اندازه متوسط قطر حفرات ۸۰ نانومتر در شرکت سرو تهیه گردید. تترا اتیل ارتو سیلیکات، TEOS ۹۸٪ شرکت اکروس به عنوان منبع سیلیکون، اسیدنیتریک ۷۰ درصد شرکت مرک، ستیل پیریدینیوم بروماید، CPB، شرکت مرک، اتانول ۹۹/۸ درصد مرک، در تهیه محلولهای پلیمری استفاده گردیدند. متان ۹۹/۹۵ درصد، آرگون ۹۹/۹۹ درصد، هیدروژن ۹۹/۹۹۳ درصد، دی اکسید کربن ۹۹/۹۵ درصد شرکت Airproducts در آزمایشات جداسازی و گاز تراوایی استفاده شدند.

جدول (۱): نسبتهای مولی واکنش گرها در مرحله تهیه محلولها

نمونه	نسبتهای مولی				Template
	TEOS	H ₂ O	ETOH	HNO ₃	
Si (TF)	1	6	3.8	0.086	0
Si (CPB)	1	6	3.8	0.086	0.14

۲-۳- ساخت غشاء

نمونه های پایه آلومینا به صورت عمودی در درون محلول های مورد نظر شامل قالبها به طور کامل غرق شده و پس از مدت ۲ دقیقه با سرعت تقریبی ۳cm/s از درون محلول خارج می شوند. قابل ذکر است به دلایل زیر قسمت درونی پایه پوشش سیلیکا داده می شود:

- دوری از تماس فیلم سیلیکا با سطوح خارجی در قسمت خشک کردن
- پرهیز از تماس فیلم سیلیکا به بدنه داغ کوره در فرآیند کلسیناسیون
- پرهیز از وارد آمدن صدمات به غشاء هنگام نصب آن به نگهدارنده
- قرار دادن مقاومت اصلی غشاء در برابر خوراک و مقاومت پایه در برابر گاز شوینده
- پرهیز از صدمات احتمالی هنگام حمل و انتقال

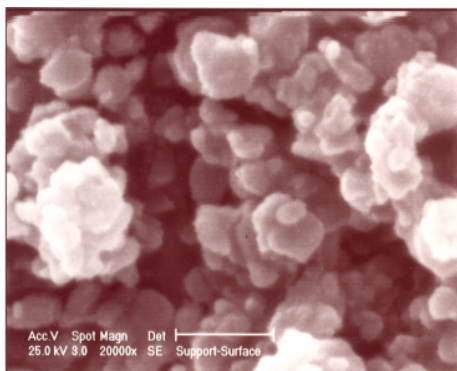
پس از خارج کردن نمونه ها از درون محلول های پلیمری حاوی قالبها، آنها را به طور افقی زیر هود طوری خشک می کنیم که به جزء مساحت خیلی کوچک از دو سر نمونه ها، سایر جاها با جایی در تماس نباشند. به منظور تهیه ساختار نهایی فیلم سیلیکا، نمونه ها را پس از خشک کردن در دمای ۶۰۰ °C با شیب گرمایی ۱ °C/min به مدت ۴ ساعت تحت عملیات گرمایی کلسیناسیون قرار می دهیم. در این مرحله است که ساختار نهایی فیلم، اندازه ذرات و حفرات، ضخامت فیلم، با خارج شدن قالب ها، کلیه ترکیبات آلی و حلال محبوس از درون ذرات پلیمری، تعیین می شوند.

به منظور بررسی کیفیت سطح نمونه ها، مشاهده اندازه ضخامت فیلم سیلیکا، تعیین وجود عیوب ساختاری

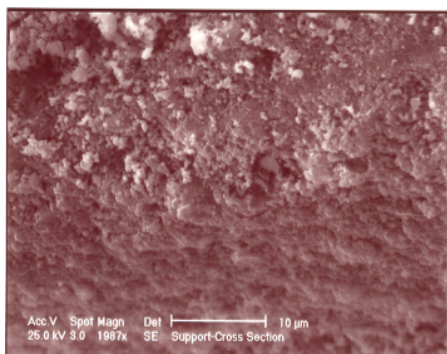
۲-۲- تهیه محلول های پلیمری

محلولهای پلیمری سیلیکا در اثر واکنشهای آبکافت^۱ و تراکم^۲ تهیه می شوند. در شرایط اسیدی رشد ذرات پلیمری خطی نسبت به ذرات پلیمری شاخه دار بیشتر است. ذرات زنجیره ای خطی باعث تشکیل کلوخه های کوچک سیلیکا شده و متعاقباً حفرات بین آنها کوچکتر خواهد بود [۵]. همه غشاء های سیلیکا در این تحقیق از یک محلول استاندارد تهیه شدند. محلول استاندارد در دو مرحله واکنش شیمیایی با کاتا لیزوز اسیدی تهیه شدند. در مرحله اول ۴ میلی لیتر آب مقطر با ۳۸/۷ میلی لیتر اتانول مخلوط شده و به آن ۴۰ میلی لیتر محلول TEOS با همزدن آرام اضافه شد. به محلول حاصل ۰/۰۱۳ میلی لیتر اسید نیتریک تحت شرایط همزدن اضافه شد به طوری که pH محلول به مقدار ۴/۴ رسید. محلول بدست آمده در دمای ۷۰ °C و به مدت ۱/۵ ساعت رفلکس گردید. در مرحله دوم آب اضافی و اسید به محلول به محلول رفلکس شده اضافه می شود که نسبتهای مولی مطابق جدول (۱) بدست آید. در این شرایط pH محلول تا ۱/۸ کاهش می یابد. با در نظر گرفتن پیدایش مایسلها و تغییر شکل آنها با غلظت ماده فعال سطحی، به محلول های تهیه شده پس از سرد شدن تا دمای محیط مقادیر متناظر از ماده فعال سطحی مطابق جدول (۱) اضافه کرده سپس به مدت ۱۰ دقیقه محلول ها با همزن مغناطیسی کاملاً بهم زده شده تا یکنواخت گردند. محلول های تهیه شده را به مدت سه روز

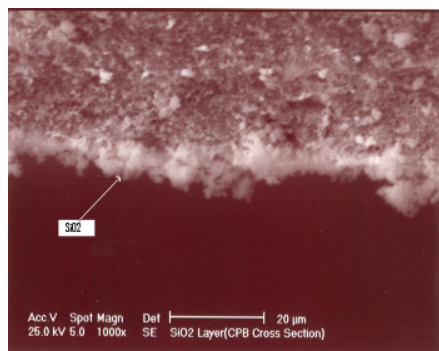
¹ hydrolysis
² polycondensation



شکل (۱): مرفولوژی سطح پایه آلومینا



شکل (۲): سطح مقطع پایه آلومینا



شکل (۳): SEM سطح مقطع Si(CPB)

در فیلم مانند ترکها^۱ و حفرات پینی^۲ نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی (SEM, Philips XL30) مورد بررسی قرار گرفتند. جهت محاسبه مشخصات ساختاری نمونه ها، آزمایش جذب نیتروژن روی نمونه ها با دستگاه Micromeritics ASAP 2000 در دمای ۷۷ K و فشار نسبی P/P₀ از ۰/۰۰۱ تا ۰/۹۹۷ انجام شد. و نتایج آن با استفاده از روشهای BET و BJH بررسی گردید.

۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

۳-۱- تعیین مشخصات استاتیکی

به منظور تشخیص تفاوت‌های حاصل از لایه نشانی فیلم نازک بر روی سطح پایه با خود پایه، مرفولوژی سطح و سطح مقطع پایه آلومینا توسط میکروسکوپ الکترونی بررسی قرار گرفت. همین مورد برای نمونه های پوشش دهی با بزرگنمایی یکسان باید تکرار شود. شکل (۱) مورفولوژی سطح پایه آلومینا را نشان می دهد. همچنین در شکل (۲) سطح مقطع پایه آلومینا نشان داده شده است که هیچ لایه ای روی سطح آن دیده نمی شود. برای تعیین ضخامت فیلم و اندازه دانه های سیلیکا نمونه ها از سطح مقطع توسط SEM بررسی شدند. بطور میانگین ضخامت فیلم در حدود ۲ میکرون بود. در بار اول پس از کلسیناسیون بعلت رسوخ ذرات سیلیکا به درون پایه، فیلم سیلیکا به وضوح قابل مشاهده نبود ولی در مراحل بعدی با تکرار مراحل پوشش دهی تا کلسیناسیون (۴ بار) ضخامت فیلم افزایش یافت. در شکل‌های (۳) الی (۵) تصاویر SEM سطح و لایه های غشاء های نامتقارن سیلیکا نشان داده شده است. جهت محاسبه مشخصات ساختاری نمونه ها، آزمایش جذب نیتروژن روی نمونه ها در دمای ۷۷ K و فشار نسبی P/P₀ از ۰/۰۰۱ تا ۰/۹۹۷ انجام شد. و نتایج آن با استفاده از روشهای BET و BJH در جدول (۲) آمده است.

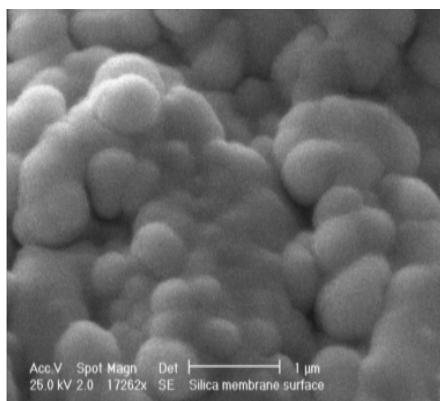
^۱cracks
^۲pinholes

کمترین اندازه میانگین حفرات که به نمونه بدون ماده فعال سطحی اختصاص دارد، فقط با تغییر شرایط سنتز محلول پلیمری (pH، نسبت‌های مولی و نوع واکنشگرها، دمای واکنش، مراحل واکنش و زمان رشد) تعیین می‌شود.

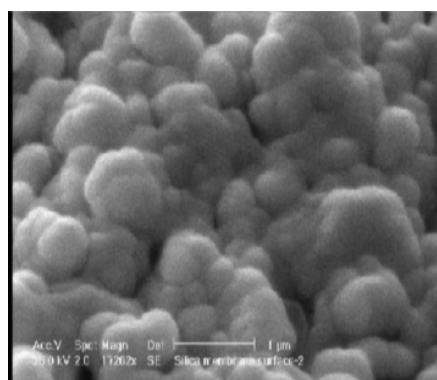
۳-۲- تعیین مشخصات دینامیکی-گاز تراوایی و جداسازی

سیستم آزمایشگاهی استفاده شده برای آزمایشات نفوذ پذیری و جداسازی، بصورت ساده در شکل (۶) نشان داده شده است. غشاء توسط چسب های اپوکسی با مقاومت بالایی گرمایی به ماژول نصب می‌شود و سیستم باید با دقت آب بندی شود. برای انجام آزمایشات در دماهای بالا، سیستم به کمک یک گرمکن الکتریکی از پیرامون حرارت داده می‌شود. فشار درون غشاء توسط شیر سوزنی واقع در پایین دست جریان تنظیم می‌شود. با استفاده از یک جریان سنج حبابی کالیبره شده، مقدار فلاکس حجمی گاز عبور کرده از غشاء اندازه گیری می‌شود. میزان نفوذ پذیری غشاء، برای خوراک گاز خالص در شرایط کنترل شده، اندازه گیری می‌شود. ترکیب و دبی جریان خوراک به درون غشاء به کمک جریان سنج جرمی کنترل‌ی (Mass flow controller)، مدل D5111(M+W)، اندازه گیری و کنترل می‌شود. این جریان سنج ها دارای حداکثر میزان دبی عبوری 0.5 lit.min^{-1} و دقت

$\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ می‌باشند. اندازه گیری میزان فلاکس حجمی گازهای خالص را میتوان همچنین بدون دستگاه GC و گاز زداینده ولی با کمک جریان سنج حبابی انجام داد. پیش از آزمایشات نفوذ پذیری، به منظور خارج کردن حلال و آب جذب شده از درون حفره های کوچک، غشاء ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای 180°C قرار داده میشوند. دو انتهای غشاء در درون لوله آلومینیومی در درون محفظه نگهدارنده از جنس فولاد ضد زنگ طوری قرار می‌گیرد که لایه سیلیکا در سمت خوراک (درون لوله آلومینا) قرار گیرد (مقامت اصلی در سمت خوراک) و به کمک چسب اپوکسی با مقاومت گرمایی بالا به نحوی ایزوله می‌شوند که تنها راه نفوذ مولکولهای گاز به خارج از غشاء عبور از دیوار غشاء باشد. مقدار گاز تراوایی گاز هیدروژن به دلیل پایین بودن حجم حفرات و مساحت سطح غشاء Si(TF) در مقایسه با غشاء Si(CPB) از مقدار آن در غشاء Si(CPB) کمتر است. مقدار نفوذ هیدروژن در غشاء Si(TF) برابر با $2/0.9 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ به دست



شکل (۴): SEM سطح فیلم Si(TF)



شکل (۵): SEM سطح فیلم Si(CPB)

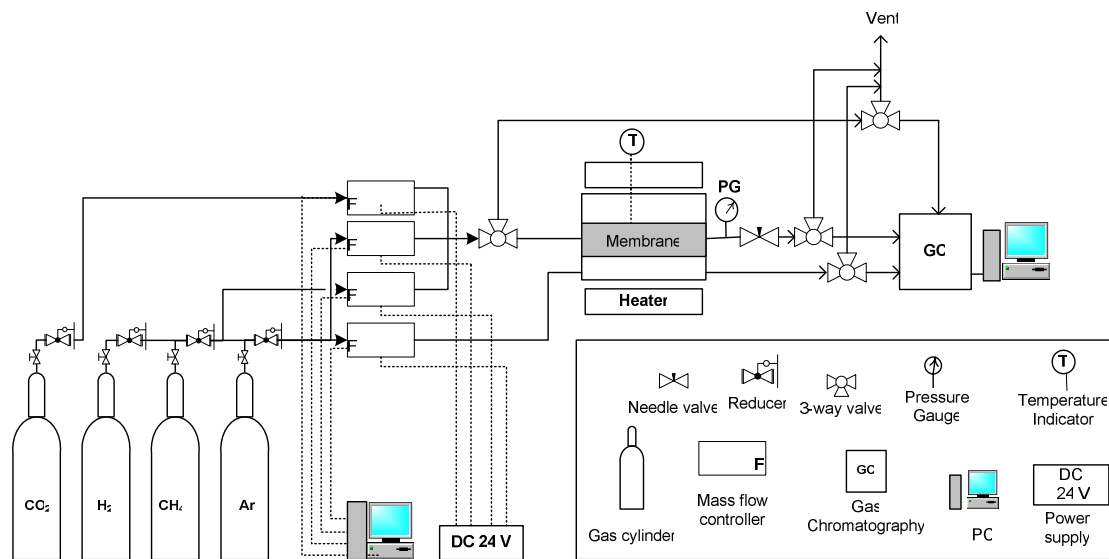
جدول (۲): ویژگیهای ساختاری نمونه های مختلف سیلیکا

نام نمونه	میانگین قطر منافذ (nm)	حجم منافذ ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	مساحت سطح ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Si(CPB)	18.51	0.343	718
Si(TF)	0.987	0.0238	121

با دقت بر روی مقادیر جدول (۲) مشاهده می‌شود که استفاده از مواد فعال سطحی، مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه میانگین حفرات لایه سیلیکا را شدیداً تحت تاثیر قرار می‌دهد. روی هم رفته مایسلهای مواد فعال سطحی باعث افزایش چشمگیر مساحت سطح، حجم حفرات و همچنین اندازه حفرات می‌گردد. خواص، طبیعت، نوع و اندازه جرم مولکولی مواد فعال سطحی از عوامل مهم در این تغییرات هستند. می‌توان گفت اندازه میانگین حفرات (از مهمترین مشخصات غشاء های معدنی) با انتخاب نوع ماده فعال سطحی از نظر اندازه دنباله بخش آلی آن و نوع پیوندهای موجود در آن قابل کنترل خواهد بود. در هر حال

طور کلی میزان گاز تراوایی از یک غشاء میکروپروس با افزایش اندازه مولکولی گاز، کاهش می یابد. با وجود آن که میانگین اندازه حفرات غشاء Si(CPB) از غشاء Si(TF) بالاتر است، اما میزان گاز تراوایی CH₄ (با اندازه مولکولی بزرگتر) در غشاء Si(CPB) در مقایسه با غشاء Si(TF) بیشتر است، در حالیکه میزان آن در مورد CO₂ در غشاء Si(CPB) از غشاء Si(TF) بالاتر است. این مورد را می توان با توجه به طبیعت و خصوصیات شیمیایی توده غشاء Si(CPB) و غشاء Si(TF) توضیح داد.

آمد که تقریباً نصف مقدار آن در غشاء Si(CPB) است. مقدار گزینش پذیری نفوذی H₂/CH₄ (۱۴۹) و H₂/CO₂ (۱۵/۵) برای غشاء Si(TF) به دست آمد. این مقادیر برای Si(CPB) برای H₂/CH₄ (۱۳۵) و برای H₂/CO₂ (۳۵) بدست آمد. با این مقدار گاز تراوایی عالی Pa mol/m² s $10^{-1} \times 2/4$ و همچنین گزینش پذیری مناسب بر روی CO₂ و CH₄ مر بوط به غشاء Si(CPB) می توان نتیجه گرفت که آن می تواند یک انتخاب مناسب برای جداسازی هیدروژن در واحدهای پتروشیمی یا واحدهای خالص سازی هیدروژن برای استفاده در پیلهای سوختی باشد. به



شکل (۶): نمودار شماتیک و تصویر سامانه آزمایشگاهی بکار رفته در آزمایشات گاز تراوایی و جداسازی.

CO₂ افزایش یابد. مشاهدات مشابه توسط کاسکابه^۱ [۱۴] و لی^۲ [۱۵] برای CO₂ گزارش شده است. با این وجود در هر دو غشاء Si(CPB) و Si(TF) گزینش پذیری H₂/CH₄ از H₂/CO₂ بالاتر است. در جدول (۳) خلاصه فعالیت‌های تحقیقاتی در مورد گاز تراوایی هیدروژن از غشاء های معدنی (متخلخل و چگال) که پیشتر به چاپ رسیده اند، نشان داده شده است. هر چند پیدا کردن آزمایشات در شرایط کاملاً یکسان تقریباً غیر ممکن است ولی به هر حال این جدول همچنین مقایسه ای میان نتایج این پژوهش و کارهای دیگر محققین ارائه می دهد.

قالب‌های مواد فعال سطحی از درون توده مواد اکسروژل (پلیمر معدنی به همراه مواد آلی) تجزیه گرمایی شده و محیط را ترک می کنند. عبارت تجزیه گرمایی یا گرماکافت به این معنی است که پیوندهای زنجیره های آلی موجود در مولکولهای ماده فعال سطحی شکسته شده و به صورت هیدروکربن (C_xH_y) از توده اکسروژل بیرون می روند. بنابراین می توان نتیجه گرفت سطوح دیوار حفرات نمونه Si(CPB) تمایل بیشتری به جذب مولکول متان در مقایسه با نمونه Si(TF) دارد. این پدیده با در نظر گرفتن این مورد که حذف مواد فعال سطحی از مواد اکسروژل به صورت تجزیه گرمایی بوده و نه اکسیداسیون تقویت میگردد. اما اگر در هنگام فرآیند کلسیناسیون اکسیداسیون انجام شود می بایست نفوذ

¹ Kusakabe

² Li

جدول (۳): مقایسه مقادیر گزینش پذیری و گاز تراوایی هیدروژن در مقالات منتشر شده و مطالعه حاضر

مراجع	دما (°C)	گزینش پذیری	مقدار نفوذ هیدروژن (mol/m ² sPa)	غشاء
[۱۶]	-	۷۷۰ (H ₂ /N ₂)	۸/۰۹ × ۱۰ ^{-۷}	غشاء Pd
[۱۷]	۲۰۰	۳۳۲ (H ₂ /CH ₄)	۲ × ۱۰ ^{-۶}	سیلیکا (sol-gel, Si(400))
[۱۸]	۱۶۰	۵۲ (H ₂ /CH ₄)	۷/۱۱ × ۱۰ ^{-۷}	سیلیکا (sol-gel, BTE/TEOS)
[۱۸]	۱۶۰	۲ (H ₂ /CO ₂)		
[۱۶]	-	۱۸/۸ (H ₂ /N ₂)	۱/۰۷ × ۱۰ ^{-۶}	سیلیکا (sol-gel)
[۱۹]	۵۰۰	>۵۰۰ (H ₂ /N ₂)	۷/۳۴ × ۱۰ ^{-۹}	سیلیکا (chemical vapor deposition)
[۱۴]	۴۰۰	۷/۲ (H ₂ /N ₂)	۵/۵ × ۱۰ ^{-۷}	گرماکافت پلی کربوسیلان- سیلیکا
[۱۹]	۳۰۰	۹۳ (H ₂ /CO ₂) ۳۲۵ (H ₂ /CH ₄)	۱/۳ × ۱۰ ^{-۸}	سیلیکا (polysilazane)
[۱۶]	۲۵۰	۱/۱ (H ₂ /He)	۱/۹۵۷ × ۱۰ ^{-۶}	سیلیکا (sol-gel)
	۴۰۰	۱۵/۵ (H ₂ /CO ₂) ۱۴۹ (H ₂ /CH ₄)	۲/۰۹ × ۱۰ ^{-۶}	سیلیکا- مطالعه حاضر [Si(TF)]
	۴۰۰	۳۵ (H ₂ /CO ₂)	۴/۲ × ۱۰ ^{-۶}	سیلیکا- مطالعه حاضر [Si(CPB)]

در این رابطه i و j اجزاء تشکیل دهنده جریان خوراک، Q مقدار نفوذ گازها و y_i کسر مولی i میباشند. مقادیر ضریب جداسازی برای آمیزه گازهای دوتایی با ترکیب ۵۰ درصد هیدروژن و ۵۰ درصد گاز متان یا دی اکسید کربن با رابطه بالا محاسبه گردیده است. مقادیر گزینش پذیری نودسن برای H₂/CO₂ و H₂/CH₄ به ترتیب ۴/۶۹ و ۲/۸۳ می باشد. به دلیل غلظت کم نسبی اجزاء در غشاء (شرایط قانون هنری) و تاثیر جریانهای طرفین غشاء مقادیر فاکتورهای جداسازی نزدیک به مقادیر گزینش پذیری به دست آمده است. بالاترین گزینش پذیری و فاکتور جداسازی با غشاء Si(TF) با میانگین اندازه حفرات ۰/۹۸۷ نانومتر برای H₂/CH₄ به دست آمد، اما بالاترین گزینش پذیری و فاکتور جداسازی با غشاء Si(CPB) با میانگین حفرات ۱۸/۵۱ نانومتر برای H₂/CO₂ به دست آمد. گزینش پذیری H₂/CO₂ (۱۵/۵) و H₂/CH₄ (۱۴۹) در مورد غشاء Si(TF) به مقادیر ۳۵ و ۱۳۵ در مورد غشاء Si(CPB) تغییر داده شده اند. این مورد با در نظر داشتن تغییر خواص حفره با خارج شدن بخارات هیدروکربنی طی فرآیند کلسیناسیون مواد اکسروژل سیلیکایی توجیه نمود. آزمایشات جداسازی و گزینش پذیری روی همه موارد نشان می دهد که فاکتور جداسازی

هر چند در خیلی از موارد فاکتور گزینش پذیری بیانگر میزان توانایی جداسازی غشاء در نظر گرفته می شود اما مواردی نیز می توان پیدا کرد که گزینش پذیری اختلاف چشمگیری با مقادیر فاکتور جداسازی دارد. در هر صورت از نقطه نظر کاربردی فاکتور جداسازی اهمیت بیشتری درمقایسه با گزینش پذیری که به فاکتور جداسازی آرمانی معروف است، دارد. در جدول (۴) مقادیر گزینش پذیری $P_{i/j}$ (در دما و فشار ثابت) که به صورت رابطه زیر تعریف می شود، برای گازهای H₂ و H₄ با غشاء های مختلف ارائه شده است.

$$P_{i/j} = \frac{Q_i}{Q_j} \Big|_{T, P_m, \Delta P} \quad (1)$$

$\alpha_{i/j}$ ، ضریب جداسازی^۲ گاز در سیستم دو تایی، از رابطه زیر محاسبه شده است:

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i^{permeate} \cdot y_j^{retentate}}{y_j^{permeate} \cdot y_i^{retentate}} \quad (2)$$

¹permselectivity
²separation factor

از مقادیر گزینش پذیری پایین است، این واقعیت را می توان در اثر تاثیر متقابل مولکولهای گازها بر هم در درون غشاء و همچنین در فاز گاز دانست.

مراجع

[1] W. S. Winston, K. Sikas, "Membrane Handbook", New York, Mc Graw-Hill (1992).

[2] A. J. Burggraaf, L. Cot, "Fundamentals of Inorganic Membranes Science and Technology", Elsevier (1996).

[3] Y. S. Lin, "Microporous and Dense in Organic Membrane Current Status and Prospective". Separation and Purification Tech. 25 (2001) 39-55.

[4] A. K. Prabhu, A. Liu, "Modeling of the Methane Reforming Reaction in Hydrogen Selective Membrane Reactors", Journal of Mem. Sci 177 (2000) 83-95.

[5] U. Schubert, N. Husing, "Synthesis of Inorganic Materials", Weinheim, Wiley-VCH (2004).

[6] A. B. Shelekin, A.G. Dixon, "Adsorption, Diffusion and Permeation of Gases in Microporous Membranes", J. Memb. Sci. 83 (1993) 181.

[7] P. M. Adler, "Porous Media Series in Chemical Engineering", Butter worth Heineman, Boston MA (1992).

[8] T. T. Tsotsis, M. Sahimi, "Membrane and Membrane Process" Oxford (1997).

[9] D. Lee, S. Ted Oyama, "Gas permeation Characteristics of a Hydrogen Selective Supported Silica Membrane", Journal of Mem. Sci. 210 (2002) 291-306.

[10] B. Ewing, P. J. Davis, "Determination of Spatially resolved pore size information, characterization of porous solids", Studies in Surface Science and Catalysis Vol 62, May (1990) 709-715.

[11] C.T. Kresge, M.E. Leonowitz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, Nature" 359 (1992) 6397.

[12] B. A. McCool, N. Hill, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Membrane", J. Memb. Sci. 218 (2003) 55-67.

[13] S. H. Zhong, C. F. Li, Q. Li, "Supported Mesoporous SiO₂ Membrane Synthesized by Sol-Gel Template Technology", Sep. and Puri. Tech. 32 (2003) 17-22.

[14] K. Kusakabe, Z.Y. Li, H. Maeda, S. Morooka, "Preparation of supported composite membrane by pyrolysis of polycarbosilane for gas separation at high temperature", J. Memb. Sci. 103 (1995) 175-180.

جدول (۴): ضریب جداسازی و گزینش پذیری نفوذی برای غشاهای Si(TF) و Si(CPB) در دمای ۴۰۰°C و پار $P_m=1/3$

غشاء	P_{ij}		α_{ij}	
	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂
Si(TF)	149	15.5	131	12.9
Si(CPB)	135	35	123	28.4

۴ - نتیجه گیری

در این مطالعه، ساخت غشاء متخلخل نامتقارن سیلیکا-آلومینا با روش سل-ژل-تمپلیت با موفقیت انجام شد. مهمترین دستاوردهای این پژوهش را می توان چنین بیان کرد: شرایط سنتز نانو ذرات سیلیکا یکی از مهمترین عوامل تعیین کننده مشخصات ساختاری فیلم سیلیکا است. برای داشتن غشاء سیلیکای با حفرات کمتر از ۲ نانومتر، تشکیل ذرات ریز سیلیکا در بخش سنتز محلولهای پلیمری ضروریست. بدین منظور با غلظت های مناسب از واکنشگرها، واکنش در محیط اسیدی pH کمتر از ۲ انجام شد. در این شرایط واکنش پلیمریزاسیون در مسیر تشکیل پلیمرهای خطی پیش می رود. استفاده از مواد فعال سطحی، مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه میانگین حفرات لایه سیلیکا را شدیداً تحت تاثیر قرار می دهد. روی هم رفته مایسلهای مواد فعال سطحی باعث افزایش چشمگیر مساحت سطح، حجم حفرات و همچنین اندازه حفرات می شود. مقدار گاز تراوایی گاز H₂ از غشاء میکروپروس Si(TF) در دمای ۴۰۰°C مقدار $10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s}$ به دست آمد که تقریباً نصف مقدار آن در غشاء Si(CPB) است. مقدار گزینش پذیری (H₂/CH₄) (۱۴۹) و (H₂/CO₂) (۱۵/۵) برای غشاء Si(TF) به دست آمد، این مقادیر برای Si(CPB) برای H₂/CH₄ (۱۳۵) و برای (H₂/CO₂) (۳۵) بدست آمد. با این مقدار گاز تراوایی عالی $10^{-6} \text{ mol/m}^2 \text{ s}$ و همچنین گزینش پذیری مناسب بر روی CH₄ و CO₂ مر بوط به غشاء Si(CPB) میتوان نتیجه گرفت که این غشاء میتواند یک انتخاب مناسب جهت جداسازی هیدروژن در واحدهای پتروشیمی یا واحدهای خالص سازی هیدروژن جهت استفاده در پیلای سوختی

(1998) 1710-1711.

[18] C.Y. Tsai, S.Y. Tam, Y.F. Lu, C.J. Brinker, "Dual layer asymmetric microporous silica membrane", J. Membr. Sci, 169 (2000) 255-268.

[19] M. Tsapatsis, S.J. Kim, "Structure and aging characteristics of H₂ permselective SiO₂-Vycor membrane", J. Memb. Sci. 87 (1994) 281-296.

[15] Z.Y. Li, K. Kuskabe and S. Morooka, J. Membr. Sci, 118 (1996) 159-168.

[16] J.P. Collins et al, "Catalytic dehydration of propane in hydrogen permselective membrane reactors", Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 4398-4405.

[17] R.M. De Vos, H. Verweij, "high-selectivity high flux silica membrane for gas separation", Science 279

Experimental study of gas separation and permeation properties of silica-alumina asymmetric membranes prepared by sol-gel method

M. Pakizeh

Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad

ARTICLE INFO

Article history :

Received 27 September 2008

Received in revised form 10 November 2008

Accepted 4 December 2008

Keywords:

gas permeation
silica membrane
separation factor
sol-gel

ABSTRACT

In the present study, templated and non-templated asymmetric silica membranes were prepared successfully by sol-gel polymerization route using cationic surfactants (CPB) as template agent. Silica membranes were characterized using N₂ adsorption and SEM techniques. SEM results showed that after four times coating process a thin film of silica with a thickness of 2μm was deposited on support surface. BET and BJH methods using nitrogen physisorption data, revealed that the surface area of the membrane was increased significantly when a surfactant was used as template also the average pore size of the silica membrane was increased when the template was added. The prepared silica membranes were used in single gas permeation and mixed gas separation experiments. Permselectivities of H₂/CH₄ (149) and H₂/CO₂ (15.5) were obtained for free template membrane and 135 and 35, respectively for templated membrane at 400°C. Separation factors for H₂/CH₄ and H₂/CO₂ obtained from the mixed-gas separation experiments with 50/50 (vol%) gas mixtures were 131 and 12.9 for non-templated and 123 and 28.4 for templated silica membranes, respectively .

All rights reserved.