

سنتز غشای زئولیتی SSZ-13 و بررسی تاثیر یون‌های سدیم، لیتیم و پتاسیم در عبوردهی دی‌اکسیدکربن، متان و نیتروژن

جهانگیر صدیقیان، حافظ مقصودی*، مریم جوادی شریف

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

مشخصات مقاله	چکیده
تاریخچه مقاله: دریافت: ۲۱ فروردین ۱۴۰۱ دریافت پس از اصلاح: ۱۸ مهر ۱۴۰۱ پذیرش نهایی: ۲۴ آبان ۱۴۰۱ کلمات کلیدی: غشای زئولیتی SSZ-13 تبادل یونی غشای زئولیتی لیتیم پتاسیم سدیم	در این پژوهش، سنتز غشای زئولیتی SSZ-13 به روش رشد ثانویه و به صورت استاتیک انجام شد. سپس، تأثیر یون‌های سدیم، پتاسیم و لیتیم بر عملکرد آن در عبوردهی و انتخاب‌گری گازهای دی‌اکسیدکربن، متان و نیتروژن بررسی شد. غشای سنتز شده حاوی یون سدیم می باشد که در فشار ۲ بار و دمای ۳۰۰ کلوین دارای عبوردهی دی‌اکسیدکربن برابر $1.0^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ و انتخاب‌گری ایده‌آل CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 به ترتیب ۴۴/۶ و ۱۱ می باشد. اثر تبادل یون سدیم در ساختار لایه زئولیتی با یون‌های پتاسیم و لیتیم در فشارها و دماهای مختلف بر عبوردهی گازهای فوق مورد بررسی و اثر دما از طریق بررسی انرژی فعال‌سازی در عبوردهی گازها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حضور یون لیتیم در لایه غشایی عبوردهی دی‌اکسیدکربن را در دمای ۳۰۰ کلوین از $1.0^{-7} \times 3/67 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ به $1.0^{-7} \times 1/13 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ کاهش می دهد درحالیکه آن مقدار برای متان از $1.0^{-9} \times 4/51 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ به $1.0^{-11} \times 5/30 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ و برای نیتروژن در غشا را از $1.0^{-8} \times 3/31 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ به $1.0^{-9} \times 5/30 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ می رسد. کاهش شدیدتر عبوردهی گازهای متان و نیتروژن در مقایسه با دی‌اکسید کربن باعث افزایش انتخاب‌گری CO_2/CH_4 از ۴۴ به ۹۷ و CO_2/N_2 از ۱۱ به ۱۹ می شود. در غشای تبادل یونی شده با یون پتاسیم عبوردهی دی‌اکسیدکربن کاهش بیشتری نسبت به یون لیتیم از خود نشان داده و به مقدار $1.0^{-8} \times 9/73 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ می‌رسد در حالیکه انتخاب‌گری CO_2/CH_4 از ۴۴ به ۲/۷ و انتخاب‌گری CO_2/N_2 از ۱۱ به ۳/۸۷ کاهش می یابد. بنابراین، تبادل با یون پتاسیم باعث افت عملکرد غشا شده و توصیه نمی شود.

* عهده دار مکاتبات

hmaghsoudi@sut.ac.ir

برای جداسازی دی‌اکسید کربن از متان روش‌های جداسازی متفاوتی وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به شستشو با آب، جذب به‌وسیله آمین‌ها، جذب سطحی با تناوب فشاری و فناوری غشایی اشاره کرد [۱] [۲]. به دلیل اینکه روش‌های معمول صنعتی مانند فرایند جذب با آمین، جذب سطحی مصرف انرژی و هزینه عملیاتی بالایی دارند، در حال حاضر میزان مطالعات در زمینه فناوری غشایی به منظور جداسازی گازی مورد توجه بیشتری قرار گرفته است.

انتشار دی‌اکسید کربن منبع اصلی نگرانی زیست‌محیطی در جهان است، زیرا تأثیر آن در گرم‌شدن کره زمین در حال افزایش است [۳]. فناوری غشایی یکی از امیدوار کننده ترین و کم مصرف ترین روش های جداسازی است [۴]. برای جداسازی دی‌اکسید کربن از مخلوط های گازی، غشاهای مختلفی مانند غشاهای آلی [۵]، غیرآلی [۶]، MOF [۷]، ماتریس آمیخته [۸] استفاده می‌شود. زئولیت‌ها (آلومینوسیلیکات‌های متخلخل متبلور) به دلیل سیستم یکنواخت منافذ با ابعاد به اندازه مولکول، تخلخل زیاد و پایداری حرارتی و شیمیایی بالا برای تهیه غشا مناسب هستند [۹-۱۱]. وجود تنوع بالا در ساختار منافذ زئولیت باعث می‌شود که قطر و شکل منافذ را به شکل مناسب برای جداسازی‌های هدفمند انتخاب کرد. غشاهای زئولیتی حاوی منافذ کریستالی هستند که از طریق آن‌ها می‌توان مولکول‌های گازی را به طور موثر جدا کرد [۱۲]. غشاهای با سیلیس بالا نظیر SSZ-13 با نفوذ و انتخاب‌گری زیاد در جداسازی مخلوط های CO_2/CH_4 ، CO_2/N_2 و H_2/CH_4 گزارش شده‌اند [۱۰، ۱۱]. SSZ-13 یک ساختار آلومینوسیلیکات بسیار متخلخل با توپولوژی CHA است که دارای یک سیستم منافذ سه بعدی قفسی شکل است که توسط پنجره های 0.38 نانومتری بهم متصل شده‌اند [۴، ۱۳]. آلومینوسیلیکات SSZ-13 در مقایسه با SAPO-34 (با همان توپولوژی CHA) ماده‌ای است که به طور گسترده‌ای برای ساخت غشاها در جداسازی گازی استفاده شده است [۱۴-۱۷]. از سال ۱۹۸۱ میلادی، فناوری غشایی برای حذف دی‌اکسید کربن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۸]. به طور

معمول کاتیون‌های گروه قلبیایی و قلبیایی خاکی در ساختار زئولیت‌ها مشاهده می‌شوند [۱]. وجود آلومینیوم در ساختار زئولیت‌های طبیعی مشاهده شده است و در نتیجه کاتیون‌ها برای خنثی کردن بار ساختار زئولیت، مورد نیاز می‌باشند [۱۹]. این کاتیون‌ها پیوند ضعیفی در ارتباط با ساختار زئولیت دارند که می‌توان آنها را با یون‌های فلزی دیگری جایگزین نمود. امکان تبادل یونی در زئولیت‌ها از خصوصیت‌های مهم این مواد به‌شمار می‌رود که باعث کاربردی شدن آنها در صنعت و به‌ویژه جداسازی گازی شده است. در بین زئولیت‌ها، زئولیت طبیعی و سنتز شده چابازایت در صنعت بسیار کاربردی هستند و در ساختار آنها بیشتر کاتیون‌های فلزی گروه اول و دوم دیده می‌شوند [۱۸].

ترونگ دی فام^۱ و همکاران، تاثیر کاتیون‌های Na^+ ، Li^+ ، H^+ و K^+ را بر روی عملکرد زئولیت SSZ-13 در جذب سطحی دی‌اکسید کربن و نیتروژن بررسی کرده‌اند. در زئولیت، SSZ-13 کاتیون Na^+ در دو محل SII (در داخل قفس و بر روی حلقه ۶ عضوی) و SIII (در داخل قفس و در حلقه ۸ عضوی نزدیک به گوشه حلقه ۴ عضوی) قرار می‌گیرد. کاتیون Li^+ تمایل به قرار گرفتن در محل SII و کاتیون K^+ در محل SIII' (در داخل قفس و در نزدیکی مرکز حلقه ۸ عضوی) دارد [۲۰]. لازم به ذکر است که حلقه ۸ عضوی تنها مسیر قابل نفوذ ملکول است.

بر خلاف زئولیت‌های فوجاسیت و نوع A، کاتیون‌های موجود در ساختار زئولیت CHA برای مولکول‌های جذب‌شونده قابل دسترس بوده و انتظار می‌رود که کاتیون‌ها با مولکول‌های جذب‌شونده برهم‌کنش داشته باشند [۲۱]. اوگلینگو^۲ و همکاران [۲۲، ۲۳] گزارش دادند که سایت SII پایدارتر از سایت SIII موجود در Na-chabazite است. درحالی‌که کاتیون پتاسیم به دلیل بزرگ بودن شعاع یونی، نمی‌تواند در حلقه ۶ عضوی جای بگیرد و تنها محل مناسب برای آن مکان SIII' می‌باشد.

ترونگ دی فام و همکاران دو نوع زئولیت SSZ-13 با نسبت Si به Al های ۶ و ۱۲ را سنتز نموده و با کاتیون‌های فلزی- قلبیایی تبادل یونی را انجام دادند. در نتیجه این تبادل یونی مشاهده می‌شود که به علت میدان الکتریکی بالای Li^+ ، Li^- SSZ-13 با $\text{Si}/\text{Al}=12$ ، با انتخاب‌گری ایده‌آل جذب سطحی برابر ۹۰۶ بیشترین میزان انتخاب‌گری و کاتیون H^+ کمترین انتخاب‌گری ایده‌آل جذب سطحی را داشته است. کاتیون Na^+

^۱ T.D. Pham

^۲ P. Ugliengo

هم‌زده و حل می‌شود. سپس آلومینیوم هیدروکسید اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت مخلوط می‌شود تا از حل شدن کامل آلومینیوم هیدروکسید اطمینان حاصل شود. پس از آن قالب به محلول اضافه شده و به مدت یک ساعت مخلوط می‌شود. در آخر نیز فیوم سیلسکا افزوده شده و ژل تهیه شده به مدت سه ساعت هم‌زده می‌شود. پس از سه ساعت، ژل به داخل اتوکلاو انتقال داده می‌شود. اتوکلاو به مدت ۱۴۴ ساعت، در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و به صورت دوار در آن قرار می‌گیرد.

برای سنتز غشای زئولیتی SSZ-13 به روش رشد ثانویه، ابتدا بر روی پایه خام آلفا-آلومینا، دانه‌بندی انجام شده و سپس به روش هیدروترمال لایه غشایی بر روی پایه تشکیل می‌شود. پس از اتمام فرایند سنتز، غشا برای تست اولیه عبوردهی نیتروژن در مدول غشایی قرار می‌گیرد. با توجه به اینکه از پودر کلسینه نشده برای دانه‌بندی استفاده شده و با وجود قالب در ترکیب ژل غشا، انتظار می‌رود که قالب تمام حفرات را مسدود کرده و اجازه عبور به مولکول‌های نیتروژن را ندهد. برای بررسی این حالت، تست عبوردهی نیتروژن، در فشارهای مختلف ۱-۵bar و در دمای محیط انجام می‌شود. در صورت وجود عبوردهی، لایه‌نشانی تکرار می‌شود تا زمانی که هیچ‌گونه عبوردهی نیتروژن از غشا ملاحظه نشود. در این پژوهش، عمل لایه‌نشانی ۴ بار تکرار شده است. پس از حصول لایه کاملاً چگال، غشا برای کلسینه شدن و حذف قالب از داخل حفرات در داخل کوره قرار می‌گیرد و در دمای ۸۲۳ کلوین با آهنگ ۰/۳ K/min به مدت ۷ ساعت کلسینه می‌شود.

۲-۲ تبادل یونی غشا با یون‌های پتاسیم و لیتیم

برای انجام تبادل یونی غشا، پتاسیم استات در اتانول حل شده و سپس غشا در تماس با محلول قرار می‌گیرد. دمای محلول به آرامی تا ۷۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد و غشا به مدت ۲۴ ساعت در تماس با محلول می‌ماند. سپس سطح غشا با مقدار زیادی اتانول شسته می‌شود تا نمک‌های باقی‌مانده از سطح خارج شوند. پس از خشک‌کردن غشا در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت، غشا برای ارزیابی عبوردهی و انتخاب گری آماده می‌باشد. شرایط مشابه برای تبادل یونی غشا با کاتیون لیتیم تکرار می‌شود. برای اطمینان از انجام کامل تبادل یونی، این عمل طی سه مرحله تکرار می‌شود.

پس از کاتیون Li^+ بیشترین انتخاب‌گری را داشته و کاتیون K^+ در رده سوم قرار می‌گیرد [۲۰].

نوع یون و محل جای‌گیری آن در شبکه زئولیت بر جذب سطحی، تبادل مولکول‌ها و نیز سرعت نفوذ آنها تأثیرگذار است [۲۴]. به‌عنوان مثال، گوان^۳ و همکاران [۲۵]، غشای زئولیتی ETS-4 را برای بررسی جداسازی N_2/CO_2 و N_2/CH_4 سنتز نمودند. پس از انجام تبادل یونی با کاتیون‌های Li^+ و Sr^{+2} انتخاب‌گری به ترتیب به ۴/۵ و ۵/۵ افزایش می‌یابد. با وجود افزایش انتخاب‌گری، عبوردهی کاهش می‌یابد. برای مخلوط گازی N_2/CH_4 ، پس از انجام تبادل یونی، برای Li-ETS-4 انتخاب‌گری ۴/۷ و Sr-ETS-4 انتخاب‌گری ۵/۴ گزارش می‌شود.

چو و همکاران [۲۶]. تأثیر کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی را بر روی غشای H-SAPO-34 به منظور جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان بررسی و تبادل یونی مناسبی را برای هر چهار یون گزارش کردند که به افزایش ۲ الی ۳/۵ برابری انتخاب‌گری غشا منجر شد.

در غشای زئولیتی با ساختار CHA، تاکنون انجام تبادل یونی بر روی غشاهای SSZ-13 گزارش نشده است. در این مقاله برای اولین بار به بررسی اثرات تبادل یونی و جایگزینی یون سدیم با لیتیم (کوچک‌تر از سدیم) و پتاسیم (بزرگ‌تر از سدیم) و خواص عبوردهی غشا در جداسازی CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 در فشارها و دماهای مختلف پرداخته می‌شود. همچنین انرژی فعال‌سازی و عبوردهی در غشای K-SSZ-13 و Li-SSZ-13 مورد بررسی قرار می‌گیرد. لازم بذکر است که یون سدیم بطور خودکار در هنگام سنتز غشا در ساختار بلوری قرار می‌گیرد.

۲- بخش آزمایشگاهی

۲-۱ سنتز غشای زئولیتی SSZ-13

برای سنتز پودر زئولیتی SSZ-13، از N, N, N-تری‌متیل-۱-آدامانتان‌آمونیم هیدروکسید به‌عنوان قالب، فیوم سیلیکا به‌عنوان منبع سیلیسیم، آلومینیوم هیدروکسید به‌عنوان منبع آلومینیوم، سدیم هیدروکسید و آب مقطر استفاده می‌شود. روش استفاده شده در سنتز پودر و غشا همانند روشی است که در مقالات قبلی و تیم تحقیقاتی حاضر مورد استفاده قرار گرفته است [۲۷]. ابتدا پودر زئولیتی سنتز می‌شود. بر اساس ترکیب درصد مولی $1SiO_2:0.1 NaOH: 0.5: Al(OH)_3: 44 H_2O:0.2 TMAdaOH$ ، مقدار مشخصی از سدیم هیدروکسید در آب مقطر

$$D_i = D_{0,i} \exp(-E_{D,i}/RT) \quad (4)$$

حلالیت نیز با قانون آرنیوس به صورت مشابه بیان می‌شود:

$$S_i = S_{0,i} \exp\left(\frac{-\Delta H_{S,i}}{RT}\right) \quad (5)$$

بنابراین عبوردهی با استفاده از قانون آرنیوس به صورت معادله (۶) بیان می‌شود:

$$\pi_i = D_{0,i} S_{0,i} \exp\left(-\left(\frac{\Delta H_{S,i} + E_{D,i}}{RT}\right)\right) = \pi_{0,i} \exp\left(\frac{-E_{P,i}}{RT}\right) \quad (6)$$

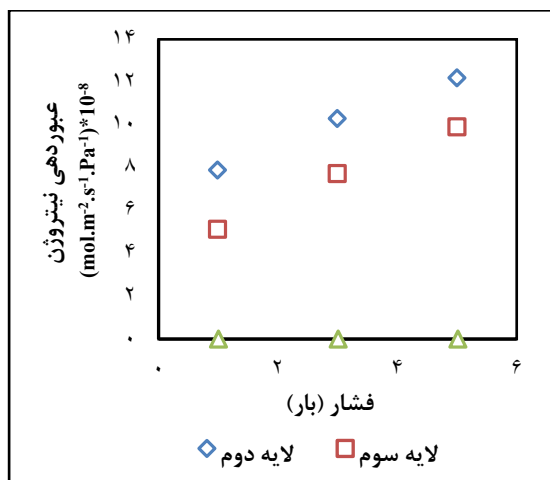
$$E_{P,i} = E_{D,i} + \Delta H_{S,i} \quad (7)$$

در معادله (۷) انرژی فعال‌سازی حاصل از عبوردهی برابر با جمع انرژی فعال‌سازی نفوذ و گرمای جذب است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ مشخصه‌یابی غشا

برای غشای مورد استفاده فرایند لایه‌نشانی غشا ۴ بار تکرار شده است تا عبوردهی گاز نیتروژن به صفر برسد. شکل (۱) عبوردهی نیتروژن را در لایه‌ها و فشارهای متفاوت نمایش می‌دهد. همان‌طور که در شکل قابل مشاهده است، در هر لایه‌نشانی میزان عبوردهی نیتروژن کاهش یافته و در نهایت به صفر می‌رسد.



شکل ۱- عبوردهی نیتروژن در لایه‌ها و فشارهای متفاوت غشا قبل از انجام عمل کلسیناسیون.

۲-۳ مشخصه‌یابی غشای سنتز شده

آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) جهت بررسی ساختار بلوری غشا انجام گرفت. پراش اشعه ایکس یک روش غیرمخرب با چند کاربرد است و اطلاعات جامعی درباره ترکیبات شیمیایی و ساختار کریستالی مواد طبیعی و صنعتی ارائه می‌دهد. این تست با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل D5000، ۴۰ KV، ۳۰ Ma، ساخت شرکت زیمنس آلمان با 2θ در محدوده ۵۰-۸ درجه مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به وسیله‌ی دستگاه مدل MV2300 CamScan، ساخت جمهوری چک برای گرفتن تصاویر از سطح و سطح مقطع نمونه‌های غشایی استفاده شده است. با استفاده از SEM می‌توان مورفولوژی سطح و ضخامت غشای زئولیتی سنتز شده را ارزیابی کرد.

۲-۴ ارزیابی عملکرد غشا در جداسازی گازی

غشای کلسینه و تبادل یونی شده برای ارزیابی عبوردهی و انتخاب‌گری در مدول غشا قرار می‌گیرد. سپس، عبوردهی گازهای خالص دی‌اکسید کربن، متان و نیتروژن به صورت dead-end در فشارهای ۱-۸ bar در دماهای ۲۹۹، ۳۲۳، و ۳۴۸ کلوین به وسیله جریان سنج حبابی اندازه‌گیری می‌شود. عبوردهی و انتخاب‌گری ایده‌آل این گازها توسط روابط ۱ و ۲ محاسبه می‌گردد.

$$\pi_i = \frac{N_i}{A.P_i} \quad (1)$$

که در آن A مساحت غشا، π_i عبوردهی غشا، N_i دبی مولی، و P_i اختلاف فشار دو سر ماژول غشایی برای جزء i است.

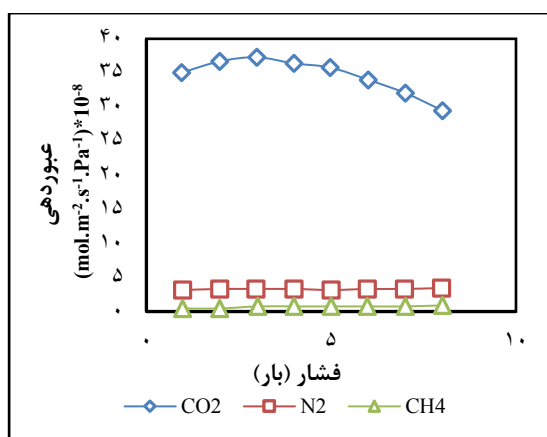
$$a = \frac{\pi_i}{\pi_j} \quad (2)$$

عبوردهی جزء i از غشا به صورت معادله ۳ بیان می‌شود که در آن D_i نفوذ و S_i حلالیت جزء i را نشان می‌دهند.

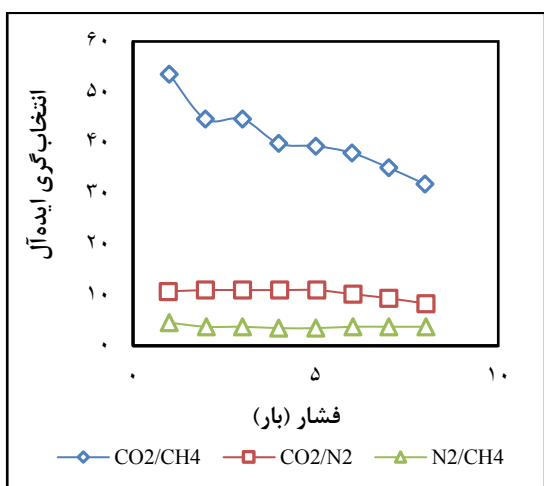
$$\pi_i = D_1 \times S_i \quad (3)$$

نفوذ مولکول‌ها وابسته به دما می‌باشد که با قانون آرنیوس بیان می‌شود:

شکل (۴) نتایج عبوردهی گازهای دی‌اکسیدکربن، نیتروژن و متان را نمایش می‌دهد. برای گاز دی‌اکسیدکربن، کاهش قابل‌ملاحظه‌ای در عبوردهی در فشارهای بالاتر دیده می‌شود. در مورد گازهای نیتروژن و متان، افزایش جزئی در عبوردهی با افزایش فشار مشاهده می‌شود. به همین دلیل، انتخاب‌گری ایده آل دی‌اکسیدکربن نسبت به متان و دی‌اکسیدکربن نسبت به نیتروژن با افزایش فشار کاهش می‌یابد (شکل ۵). در تمام شرایط بررسی شده، دی‌اکسیدکربن عبوردهی بالایی را نشان می‌دهد زیرا قوی‌ترین گونه جذب شونده در بین گازهای مورد بررسی است. کاهش نفوذ دی‌اکسیدکربن با فشار خوراک را می‌توان به اشباع نسبی زئولیت در فشارهای پایین نسبت داد. چرا که افزایش فشار باعث تغییر زیاد در مقدار جذب نمی‌شود و در نتیجه منجر به کاهش عبوردهی آن می‌شود [۲۹].

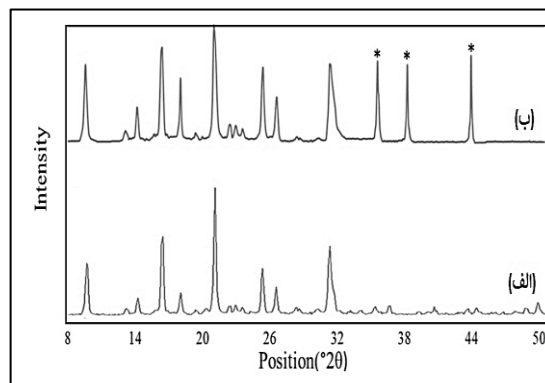


شکل ۴- عبوردهی گازهای خالص دی‌اکسیدکربن، نیتروژن و متان در فشارهای متفاوت



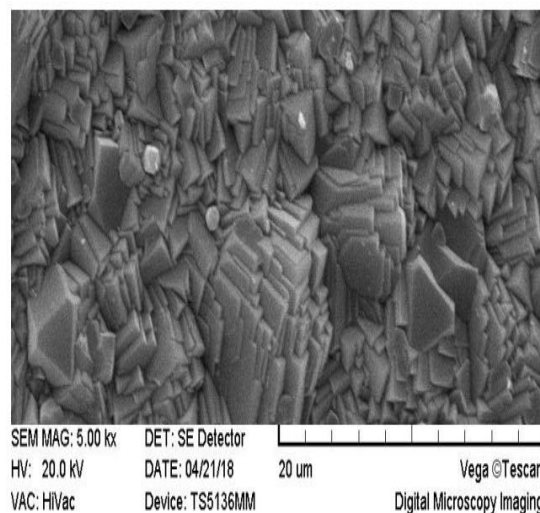
شکل ۵- انتخاب‌گری ایده آل دی‌اکسیدکربن / متان، دی‌اکسیدکربن / نیتروژن و نیتروژن / متان

در حالت کلی با افزایش فشار، عبوردهی دی‌اکسیدکربن خالص در غشای زئولیتی SSZ-13 کاهش می‌یابد و عبوردهی



شکل ۲- الگوی XRD (الف) پودر و (ب) غشای زئولیتی SSZ-13- علامت ستاره نشان‌دهنده پیک‌های آلفا-آلومینای پایه غشا می‌باشد.

شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس غشای زئولیتی SSZ-13 را بعد از انجام عمل کلسیناسیون نشان می‌دهد. با توجه به الگوی ثبت شده برای این زئولیت در مرجع [۲۸]، می‌توان گفت زئولیت سنتز شده همان ساختار چابازیت را دارد. تمام قله های مشخصه غشا با توپولوژی چابازیت و پایه آلومینا مطابقت داشته و تایید می‌کند که لایه زئولیت توسط فاز چابازیت تشکیل شده است. طبق تصاویر SEM، دانه های SSZ-13 با مورفولوژی مکعبی سنتز شده اند. تصویر SEM رشد درونی بسیار مناسب لایه غشایی را نشان می‌دهد (شکل ۳).

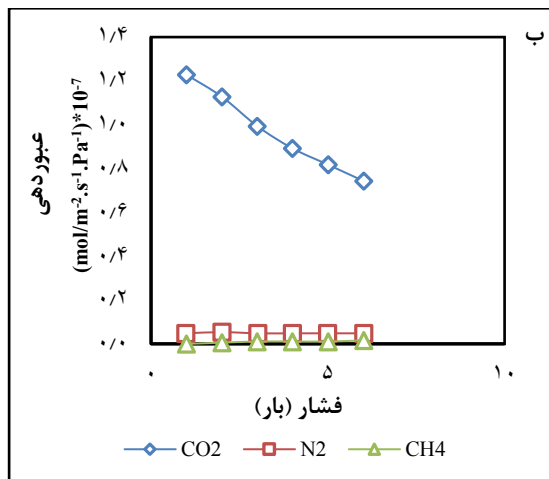


شکل ۳- تصویر SEM غشای زئولیتی سنتز شده

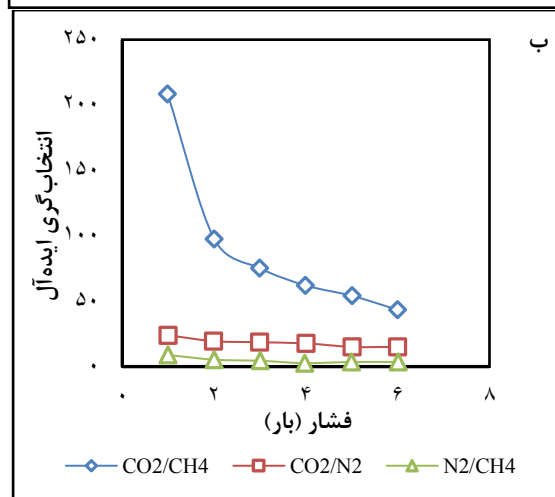
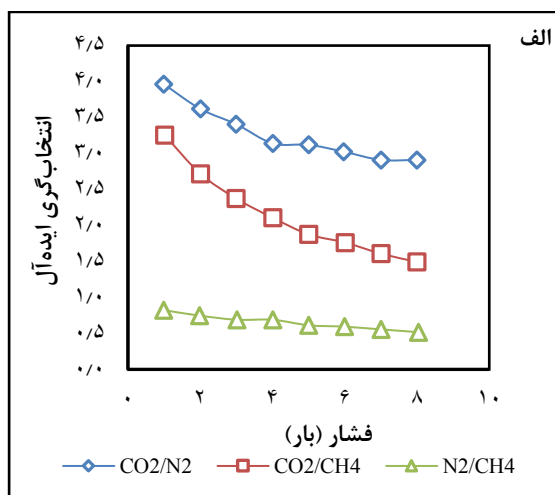
۲-۳ تأثیر فشار بر عملکرد غشا در

عبوردهی گازها

سنتز غشای زئولیتی SSZ-13 و بررسی تاثیر یون های سدیم، لیتیم و پتاسیم در عبوردهی دی اکسید کربن، متان و نیتروژن



شکل ۶- (الف) و (ب) عبوردهی گازهای خالص دی اکسید کربن، نیتروژن و متان در فشارهای متفاوت در غشای تبادل یونی شده با الف (الف) و ب (ب) Li-SSZ-13.

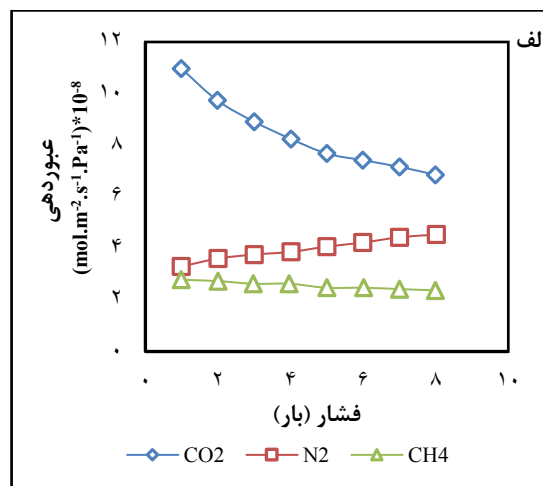


شکل ۷- (الف) و (ب) انتخاب گری ایده آل در غشای تبادل یونی شده با الف (الف) و ب (ب) Li-SSZ-13.

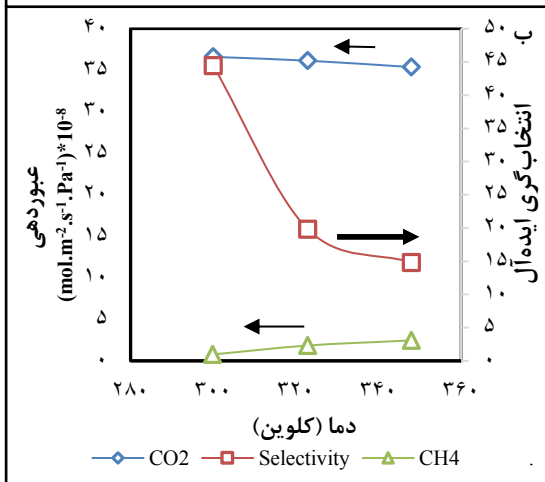
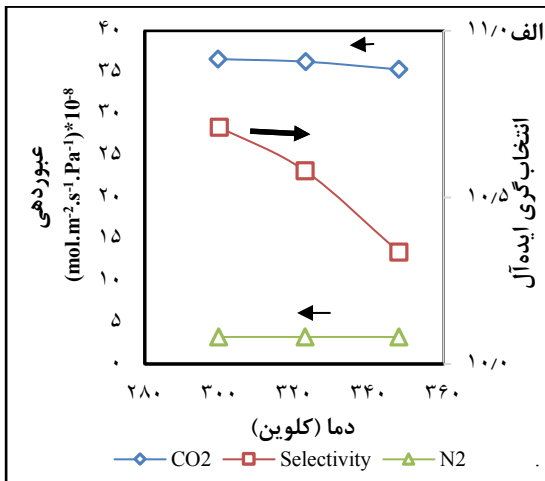
گازهای خالص نیتروژن و متان به طور تقریبی مستقل از فشار است.

تبادل یونی غشا در دو مرحله به ترتیب با یون های پتاسیم و لیتیم انجام گرفت. نتایج عبوردهی و انتخاب گری غشای K-SSZ-13 و Li-SSZ-13 در شکل های (۶) و (۷) نشان داده شده است.

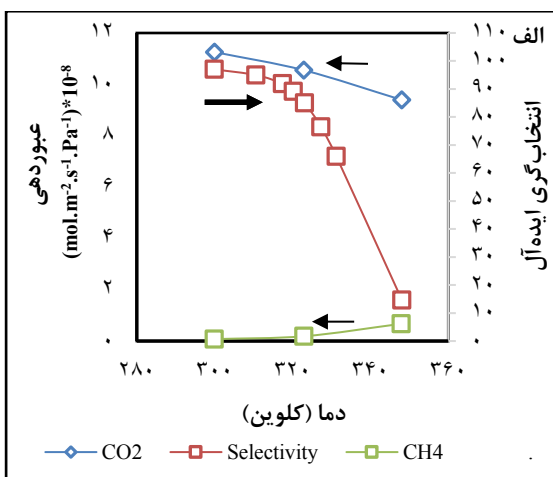
عبوردهی گاز دی اکسید کربن حدود ۷۳٪ در غشای تبادل یونی شده با پتاسیم و ۶۶٪ در غشای تبادل یونی شده با لیتیم نسبت به غشای Na-SSZ-13 در فشار ۲ بار کاهش یافته است. همچنین یون لیتیم اثرات قابل توجهی در افزایش انتخاب گری داشته است. با توجه به توضیحات ارائه شده در بخش مقدمه، احتمال می رود که یون لیتیم در یکی از دو محل SII در گوشه ۶ عضوی و محل SIII در گوشه حلقه ۸ عضوی قرار بگیرد و در نتیجه مانع عبور مولکول های بزرگتر متان شود. در فشار ۲ بار انتخاب گری ایده آل دی اکسید کربن به متان از ۴۴ به ۹۷ در ۳۰۰ کلوین افزایش یافته است. در نتیجه یون لیتیم قادر به افزایش انتخاب گری دی اکسید کربن/متان تا ۱۲۰٪ می باشد. انتخاب گری دی اکسید کربن/نیتروژن نیز با ۷۲٪ افزایش در فشار ۲ بار از ۱۱ به ۱۹ در ۳۰۰ درجه کلوین مواجه شده است. با وجود عبوردهی پایین، یون لیتیم موجود در ساختار غشای زئولیتی SSZ-13 می تواند یون بسیار مناسبی در جداسازی گازها با افزایش انتخاب گری باشد.



با توجه به ساختار چابازیت، یون پتاسیم به دلیل شعاع یونی بزرگ نمی تواند در حلقه ۶-عضوی جای بگیرد، در نتیجه



شکل ۸- (الف) عبوردهی دی اکسیدکربن و نیتروژن و (ب) عبوردهی دی اکسیدکربن و متان و انتخاب‌گری ایده‌آل آن‌ها در دماهای متفاوت و فشار ۲ bar در غشای Na-SSZ-13.



محل قرارگیری یون پتاسیم تقریباً در وسط حلقه ۸ عضوی خواهد بود. با قرارگیری پتاسیم در وسط حلقه ۸ عضوی، مسیر برای عبور گازها تا حدی مسدود می‌شود. به همین دلیل کاهش عبوردهی بالای در هر سه گاز مشاهده می‌شود. همچنین یون پتاسیم باعث کاهش شدید در انتخاب‌گری غشا شده است. در نتیجه حضور یون پتاسیم در ساختار غشای زئولیتی SSZ-13 باعث تضعیف عملکرد غشا می‌شود.

۳-۳ تأثیر دما بر عملکرد غشا

عبوردهی گازهای خالص و انتخاب‌گری ایده‌آل در سه دمای ۳۰۰، ۳۲۳ و ۳۴۸ کلوین برای غشای سنتز شده قبل از تبادل یونی بررسی شد. نتایج عبوردهی در شکل (۸) برای دی-اکسیدکربن، نیتروژن و متان نشان داده شده است. در حالت کلی، انتظار می‌رود که با افزایش دما، به دلیل افزایش نفوذ گازها، عبوردهی گازها نیز افزایش یابد [۳۰] و همانطور که مشاهده می‌شود، این مورد برای گازهای نیتروژن و متان صادق است. با افزایش دما عبوردهی این گازها به صورت جزئی افزایش می‌یابد [۳۱].

عبوردهی نیتروژن و متان با افزایش دما از ۳۰۰ کلوین به ۳۵۰ کلوین افزایش می‌یابد. برای نیتروژن از $3/29 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ و برای متان از $3/36 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ به $8/15 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ و $2/41 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ افزایش می‌یابد. درحالی‌که عبوردهی دی‌اکسیدکربن با افزایش دما از $3/65 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ به $3/53 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ کاهش می‌یابد. علت آن است که در مولکول‌هایی مانند نیتروژن و متان که جذب سطحی ضعیفی بر روی زئولیت دارند، افزایش نفوذپذیری در اثر افزایش دما بر کاهش جذب سطحی غلبه کرده و عبوردهی غشا افزایش می‌یابد. در حالی‌که در دی‌اکسیدکربن، مقدار کاهش جذب سطحی در اثر افزایش دما بر افزایش نفوذپذیری غلبه کرده و باعث کاهش عبوردهی می‌شود. بنابراین، به دلیل کاهش قابل‌توجه عبوردهی دی‌اکسیدکربن انتخاب‌گری ایده‌آل با افزایش دما کاهش می‌یابد.

سنتز غشای زئولیتی SSZ-13 و بررسی تاثیر یون های سدیم، لیتیم و پتاسیم در عبوردهی دی اکسید کربن، متان و نیتروژن

غشای K-SSZ-13 بخصوص در دماهای پایین مانند ۳۰۰ کلوین را دارا می باشد.

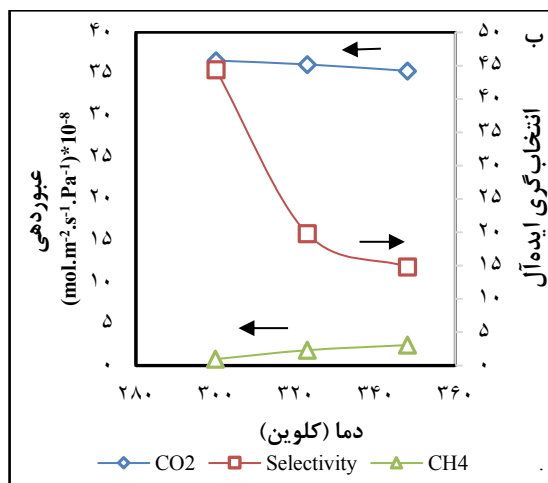
جدول ۱- انرژی فعال سازی گازهای مختلف در غشای Li-SSZ-13 و K-SSZ-13 در فشار ۲ bar

انرژی فعال سازی Li-SSZ-13 (KJ/mol)	انرژی فعال سازی K-SSZ-13 (KJ/mol)	نوع گاز
-۳/۲	-۵/۸	دی اکسید کربن
۱۸/۹	۱۷/۹	نیتروژن
۳۰/۴	۱۹	متان

۴- نتیجه گیری

غشای SSZ-13 پتانسیل بالایی در جداسازی کوچک مولکول هایی نظیر دی اکسید کربن از متان و نیتروژن دارد. عملکرد آن باتوجه به قدرت تبادل یونی می تواند با جایگزینی یون مناسب بهبود یابد. تحقیقات مقاله حاضر نشان داد که تبادل یونی غشا با یون لیتیم باعث افزایش چشمگیری در انتخاب گری غشا در جداسازی CO₂/CH₄ می شود. دلیل آن ایجاد ممانعت فضایی در برابر نفوذ مولکول متان است که باعث افزایش انرژی فعال سازی، عبوردهی و افزایش مقاومت در برابر نفوذ مولکول متان می شود. در حالت کلی عبوردهی دی اکسید کربن با افزایش فشار و افزایش دما قبل از انجام تبادل یونی و بعد از انجام تبادل یونی کاهش می یابد. همچنین از انتخاب گری غشا برای گازهای دی اکسید کربن/متان و دی اکسید کربن/نیتروژن نیز با افزایش دما و فشار کاسته می شود. یون لیتیم عبوردهی دی اکسید کربن را در دمای ۳۰۰ کلوین از $1 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ به $1/13 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ و عبوردهی متان را از $4/51 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ به $5/3 \times 10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ می رساند.

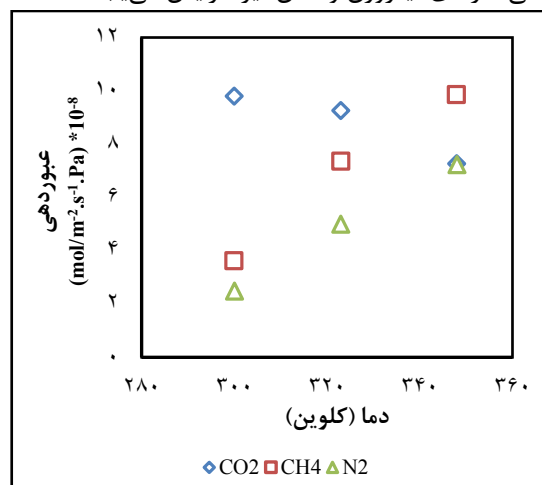
درحالیکه عبوردهی نیتروژن از $33/1 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ به $5/30 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ می رسد که همین امر باعث افزایش انتخاب گری CO₂/CH₄ از ۴۴ به ۹۷ و انتخاب گری CO₂/N₂ از ۱۱ به ۱۹ می شود. در غشای تبادل یونی شده با پتاسیم عبوردهی غشا نسبت به دی اکسید کربن از $9/73 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ به $3/67 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ و عبوردهی نیتروژن از $3/31 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ به $3/61 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ در ۳۰۰ کلوین رسید. در نتیجه، انتخاب گری CO₂/CH₄ از ۴۴ به ۲/۷ و انتخاب گری CO₂/N₂ از ۱۱ به ۳/۸۷ کاهش یافت که باعث افت عملکرد غشا می شود.



شکل ۹ - (الف) عبوردهی دی اکسید کربن و متان و (ب)

عبوردهی دی اکسید کربن و نیتروژن و انتخاب گری ایده آل آن ها در دماهای متفاوت و فشار ۲ bar در غشای Li-SSZ-13.

طبق نتایج به دست آمده در شکل های (۹ و ۱۰) حضور یون پتاسیم و لیتیم، با افزایش دما عبوردهی دی اکسید کربن کاهش و عبوردهی گازهای نیتروژن و متان نیز افزایش می یابند.



شکل ۱۰- عبوردهی دی اکسید کربن، متان و نیتروژن در

دماهای متفاوت و فشار ۲ bar در غشای K-SSZ-13.

۳-۴ بررسی انرژی فعال سازی در غشای

Li-SSZ-13 و K-SSZ-13

با توجه به معادله (۷) و نتایج به دست آمده در جدول (۱) انرژی فعال سازی اگر عدد مثبتی باشد، افزایش دما باعث افزایش عبوردهی می شود و اگر انرژی فعال سازی عددی منفی باشد، افزایش دما باعث کاهش عبوردهی می شود. بنابراین، با توجه به جدول (۱) و بررسی های صورت گرفته برای غشاهای K-SSZ-13 و Li-SSZ-13 مشخص گردید که انرژی فعال سازی لیتیم تأثیر بسزایی در افزایش انتخاب گری غشای Li-SSZ-13 نسبت به

مراجع

- [11] Lai, Z., Bonilla, G., Diaz, I., Nery, J. G., Sujaoti, K., Amat, M. A., Vlachos, D. G. (2003). Microstructural optimization of a zeolite membrane for organic vapor separation. *Journal of Membrane Science*, 300(5618), 456-460.
- [12] Yue, B., Liu, S., Chai, Y., Wu, G., Guan, N., & Li, L. (2022). Zeolites for separation: Fundamental and application. *Journal of Energy Chemistry*.
- [13] Kosinov, N., Auffret, C., Sripathi, V. G., Gücüyener, C., Gascon, J., Kapteijn, F., & Hensen, E. J. (2014). Influence of support morphology on the detemplation and permeation of ZSM-5 and SSZ-13 zeolite membranes. *Microporous and mesoporous materials*, 197, 268-277.
- [14] Li, S., Martinek, J. G., Falconer, J. L., Noble, R. D., & Gardner, T. Q. (2005). High-pressure CO₂/CH₄ separation using SAPO-34 membranes. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(9), 3220-3228.
- [15] Poshusta, J. C., Tuan, V. A., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (1998). Synthesis and permeation properties of SAPO-34 tubular membranes. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(10), 3924-3929.
- [16] Li, S., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (2004). SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 241(1), 121-135.
- [17] Lixiong, Z., Mengdong, J., & Enze, M. (1997). Synthesis of SAPO-34/ceramic composite membranes. In *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier .Vol. 105, pp. 2211-2216.
- [18] Janocha, A., & Wojtowicz, K. (2018). Studies reducing the H₂S from natural gas of using polyimide membrane. *Nafta-Gaz*, 74.
- [19] Hailu, Y., Tilahun, E., Brhane, A., Resky, H., & Sahu, O. (2019). Ion exchanges process for calcium, magnesium and total hardness from ground water with natural zeolite. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 457-467.
- [20] Pham, T. D., Liu, Q., & Lobo, R. F. (2013). Carbon dioxide and nitrogen adsorption on cation-exchanged SSZ-13 zeolites. *Langmuir*, 29(2), 832-839.
- [21] Smith, L. J., Eckert, H., & Cheetham, A. K. (2000). Site preferences in the mixed cation zeolite, Li, Na-chabazite: a combined solid-state NMR and neutron diffraction study. *Journal of the American Chemical Society*, 122(8), 1700-1708.
- [22] Civalleri, B., Ferrari, A. M., Lluell, M., Orlando, R., Merawa, M., & Ugliengo, P. (2003). Cation
- [1] Shang, J., Hanif, A., Li, G., Xiao, G., Liu, J. Z., Xiao, P., & Webley, P. A. (2020). Separation of CO₂ and CH₄ by pressure swing adsorption using a molecular trapdoor chabazite adsorbent for natural gas purification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(16), 7857-7865.
- [2] Pera-Titus, M. (2014). Porous inorganic membranes for CO₂ capture: present and prospects. *Chemical reviews*, 114(2), 1413-1492.
- [3] Pachauri, R. K., & Meyer, L. A. (2014). Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. U.S. Department of energy.
- [4] Kosinov, N., Auffret, C., Gücüyener, C., Szyja, B. M., Gascon, J., Kapteijn, F., & Hensen, E. J. (2014). High flux high-silica SSZ-13 membrane for CO₂ separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32), 13083-13092.
- [5] Du, N., Park, H. B., Dal-Cin, M. M., & Guiver, M. D. (2012). Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO₂ separations. *Energy & Environmental Science*, 5(6), 7306-7322.
- [6] Anderson, M., Wang, H., & Lin, Y. S. (2012). Inorganic membranes for carbon dioxide and nitrogen separation. *Chemical Engineering*, 28(2-3), 101-121.
- [7] Zhang, Z., Yao, Z. Z., Xiang, S., & Chen, B. (2014). Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO₂ capture and separation. *Energy & environmental science*, 7(9), 2868-2899.
- [8] Diestel, L., Liu, X. L., Li, Y. S., Yang, W. S., & Caro, J. (2014). Comparative permeation studies on three supported membranes: Pure ZIF-8, pure polymethylphenylsiloxane, and mixed matrix membranes. *Microporous and mesoporous materials*, 189, 210-215.
- [9] Caro, J., Noack, M., Kölsch, P., & Schäfer, R. (2000). Zeolite membranes—state of their development and perspective. *Microporous and mesoporous materials*, 38(1), 3-24.
- [10] Gascon, J., Kapteijn, F., Zornoza, B., Sebastian, V., Casado, C., & Coronas, J. (2012). Practical approach to zeolitic membranes and coatings: state of the art, opportunities, barriers, and future perspectives. *Chemistry of Materials*, 24(15), 2829-2844.

selectivity in alkali-exchanged chabazite: an ab initio periodic study. *Chemistry of materials*, 15(21), 3996-4004.

[23] Ugliengo*, P., Busco, C., Civalleri, B., & Zicovich-Wilson, C. M. (2005). Carbon monoxide adsorption on alkali and proton-exchanged chabazite: an ab-initio periodic study using the CRYSTAL code. *Molecular Physics*, 103(18), 2559-2571.

[24] Serati-Nouri, H., Jafari, A., Roshangar, L., Dadashpour, M., Pilehvar-Soltanahmadi, Y., & Zarghami, N. (2020). Biomedical applications of zeolite-based materials: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 116, 111225.

[25] Guan, G., Kusakabe, K., & Morooka, S. (2001). Synthesis and permeation properties of ion-exchanged ETS-4 tubular membranes. *Microporous and mesoporous materials*, 50(2-3), 109-120.

[26] Chew, T. L., Ng, T. Y. S., & Yeong, Y. F. (2019). Zeolite Membranes for CO₂ Permeation and Separation. In *Membrane Technology for CO₂ Sequestration and Separation*. CRC Press. pp. 182-201.

[27] Aydani, A., Brunetti, A., Maghsoudi, H., & Barbieri, G. (2021). CO₂ separation from binary mixtures of CH₄, N₂, and H₂ by using SSZ-13 zeolite membrane. *Separation and Purification Technology*, 256, 117796.

[28] Maghsoudi, H., Soltanieh, M., Bozorgzadeh, H., & Mohamadalizadeh, A. (2013). Adsorption isotherms and ideal selectivities of hydrogen sulfide and carbon dioxide over methane for the Si-CHA zeolite: comparison of carbon dioxide and methane adsorption with the all-silica DD3R zeolite. *Adsorption*, 19(5), 1045-1053.

[29] Vlasveld, D. P. N., Groenewold, J. H. E. N., Bersee, H. E. N., & Picken, S. J. (2005). Moisture absorption in polyamide-6 silicate nanocomposites and its influence on the mechanical properties. *Polymer*, 46(26), 12567-12576.

[30] Kalipcilar, H., Gade, S. K., Noble, R. D., & Falconer, J. L. (2002). Synthesis and separation properties of B-ZSM-5 zeolite membranes on monolith supports. *Journal of membrane science*, 210(1), 113-127.

[31] Song, S., Gao, F., Zhang, Y., Li, X., Zhou, M., Wang, B., & Zhou, R. (2019). Preparation of SSZ-13 membranes with enhanced fluxes using asymmetric alumina supports for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separations. *Separation and Purification Technology*, 209, 946-954.

Synthesis of SSZ-13 zeolite membrane and investigation of the effect of sodium, lithium, and potassium ions on the permeance of carbon dioxide, methane, and nitrogen

Jahangir Sedighyan, Hafez Maghsoudi*, Maryam Javadi Sharif

Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

ABSTRACT

SSZ-13 zeolite membrane was successfully synthesized by secondary growth method. In this paper, the effect of sodium, potassium and lithium as the extra-framework cations on the membrane performance was investigated for carbon dioxide, methane and nitrogen gases. The synthesized membrane containing sodium cation showed a high carbon dioxide permeance of $3.67 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ and ideal selectivities of $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 44.6$ and $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 11$ at 300K and 2bar pressure difference. Then, the sodium cations of the membrane layer were exchanged by both potassium and lithium cations to investigate the permeance of the aforementioned gases at different temperatures and pressures. The effect of temperature was studied by calculation of the activation energies of permeations. The results revealed that the presence of lithium in the membrane layer caused a decrease in the carbon dioxide permeance to $1.13 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. However, that was much more for methane, i.e. from $4.51 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ to $5.30 \times 10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, and nitrogen, i.e. from $3.31 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ to $5.30 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Thus, CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 selectivities increased from 44 to 97 and 11 to 19, respectively. In the ion-exchanged membrane with potassium, the carbon dioxide permeance decreased sharply to $9.81 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. That resulted in sharp reduction in CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 selectivities from 44 to 2.7 and 11 to 3.87, respectively. Therefore, potassium cation exchange is not suggested for SSZ-13 membrane.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: April 10, 2022

Received in revised form: October 10, 2022

Accepted: November 15, 2022

Key words:

SSZ-13 zeolite membrane

Zeolite membrane ion-exchange

Lithium

Potassium

Sodium

* Corresponding author
hmaghsoudi@sut.ac.ir

All right reserved.