

Investigating the Impact of Modified Support on the Performance of Cobalt-Doped Silica Membranes in Hydrogen Separation Processes

Nesa Rafia¹, Ali Akbar Babaluo^{2✉}, Kamran Ghasemzadeh³

1. Department of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran. E-mail: nesa.rafia@gmail.com

2. Corresponding author, Department of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran. E-mail: a.babaluo@sut.ac.ir

3. Department of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, Urmia, Iran. E-mail: kamran.ghasemzadeh@uut.ac.ir

Article Info

Article type:

research paper

Article history:

Received 12 February 2024

Received in revised form 24
May 2024

Accepted 9 July 2024

Published online 25 August
2024

Keywords:

hydrogen separation

cobalt-doped silica membranes

sol-gel method

surface modification of support

surface roughness

ABSTRACT

In this research, cobalt-doped silica membranes were synthesized using the sol-gel method. The properties of the membrane support are of great importance for selective membrane coating. Membrane support permeability and surface roughness are two important and measurable characteristics in support selection. Therefore, two types of modified supports were selected for this study; the first support with a surface roughness of 160 nm and an average hydrogen permeance of about $5.5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, and the second support with a surface roughness of 54 nm and an average hydrogen permeance of $3.5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ were used. The cobalt-doped silica layer was uniformly coated on both supports, and molecular sieve activity was observed in both membranes permeation. The results show that utilizing a modified support with low surface roughness and high permeance resulted in a cobalt-doped silica membrane with pure hydrogen permeance of $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ and average ideal selectivity of 40 and 25 for H_2/N_2 and H_2/CO_2 , respectively, at 150°C. Conversely, the cobalt-doped silica membrane on the modified support with high surface roughness and low permeability exhibited significantly weaker performance with pure hydrogen permeance of $1.6 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ and average ideal selectivity of 16 and 13 for H_2/N_2 and H_2/CO_2 , respectively, at the same temperature. The findings demonstrate the appropriateness of the sol-gel process for producing cobalt-doped silica membranes that are selective, but they also emphasize how important it is for the support surface's roughness and permeance to affect the membrane's performance.

Cite this article: Rafia, Babaluo, Ghasemzadeh (2024). Investigating the Impact of Modified Support on the Performance of Cobalt-Doped Silica Membranes in Hydrogen Separation Processes, , Journal of Separation Science and Engineering, 16 (1), 30-38. <http://doi.org/10.22103/JSSE.2024.4345>



© The Author(s).

Publisher: Shahid Bahonar University of Kerman

بررسی تاثیر پایه‌های اصلاح شده بر عملکرد غشای سیلیکایی دوپه شده با کبالت در جداسازی

هیدروژن

نسا رفیعا^۱، علی اکبر بابالو^۲، کامران قاسم‌زاده^۳

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران. رایانامه: nesa.rafia@gmail.com

۲. نویسنده مسئول، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران. رایانامه: a.babaluo@sut.ac.ir

۳. گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران. رایانامه: kamran.ghasemzadeh@uut.ac.ir

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله:

علمی پژوهشی

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۲۳

دریافت پس از اصلاح: ۱۴۰۳/۳/۴

پذیرش نهایی: ۱۴۰۳/۴/۱۹

تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۶/۴

کلمات کلیدی:

جداسازی هیدروژن

غشاهای سیلیکایی دوپه شده با کبالت

روش سل-ژل

اصلاح سطح پایه

زبری سطح

در این تحقیق، غشاهای سیلیکایی دوپه شده با کبالت با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند. برای لایه‌نشانی مناسب غشای سیلیکایی انتخابگر، ویژگی‌های پایه‌ی غشایی از اهمیت بالایی برخوردار است. عبوردهی پایه و زبری سطح آن دو ویژگی مهم و قابل اندازه‌گیری در انتخاب پایه می‌باشند. بنابراین، دو نوع پایه اصلاح شده برای این پژوهش انتخاب شدند؛ پایه اول با زبری سطح 160 nm و عبوردهی متوسط هیدروژن در حدود $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ و $5/5$ و پایه دوم با زبری سطح 160 nm و 54 و عبوردهی متوسط هیدروژن $10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ $3/5 \times 10^{-6}$ مورد استفاده قرار گرفتند. لایه‌ی سیلیکایی دوپه شده با کبالت بر روی هر دو پایه به طور یکسان پوشش‌دهی شد و در هر دو غشا فعالیت مکانیزم غربال مولکولی برای عبوردهی از غشا مشاهده شد. با این حال، استفاده از پایه اصلاح شده با زبری سطح پایین و عبوردهی بالا در غشای سیلیکایی دوپه شده با کبالت دارای عبوردهی هیدروژن خالص $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ $1/3 \times 10^{-7}$ و متوسط انتخاب‌پذیری ایده‌آل 40 و 25 به ترتیب برای H_2/CO_2 و H_2/N_2 در دمای 150°C می‌باشد. در حالی که، غشای سیلیکایی دوپه شده با کبالت بر پایه‌ی اصلاح شده با زبری سطح بالا و عبوردهی پایین به مراتب عملکرد ضعیف‌تری داشته و دارای عبوردهی هیدروژن خالص $10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ $1/6 \times 10^{-9}$ و متوسط انتخاب‌پذیری ایده‌آل 16 و 13 به ترتیب برای H_2/CO_2 و H_2/N_2 در همان دما بوده است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد با اینکه روش سل-ژل برای ساخت غشاهای انتخابگر سیلیکایی دوپه شده با کبالت مناسب است، کیفیت پایه مورد استفاده از نظر زبری سطح و عبوردهی تأثیر زیادی بر عملکرد غشا دارد.

استناد: رفیعا، بابالو، قاسم‌زاده (۱۴۰۳). بررسی تاثیر پایه‌های اصلاح شده بر عملکرد غشای سیلیکایی دوپه شده با کبالت در جداسازی هیدروژن

نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۱) ۱۶، ۳۸-۳۰.

<http://doi.org/10.22103/JSSE.2024.4345>

© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه شهید باهنر کرمان

۱- مقدمه

میانی آلومینا تعداد لایه‌های مورد نیاز لایه میانی را کاهش دادند [۱۵].

با وجود همه‌ی تلاش‌ها برای ایجاد لایه میانی مناسب برای غشاهای سیلیکایی یا سیلیکایی دوپه شده با فلز، تعداد لایه‌های مورد نیاز برای پوشش‌دهی پایه اصلی چهار یا پنج لایه می‌باشد، که باعث صرف زمان و انرژی زیادی می‌شود. علاوه بر صرف زمان و هزینه، با افزایش تعداد لایه‌های اصلاح سطح، عبوردهی کلی غشا نیز تحت تاثیر قرار گرفته و کاهش می‌یابد. در این تحقیق، دو نوع متفاوت لایه‌ی گاما-آلومینا با کاتالیزورهای اسیدی متفاوت بررسی شده است، که باعث کاهش چشمگیر تعداد لایه‌های پوشش‌دهی می‌شود. علاوه بر این، اثر زبری سطح و میزان عبوردهی لایه میانی تا کنون بر عملکرد غشای سیلیکایی مورد بررسی قرار نگرفته است، که در این پژوهش به بررسی تاثیر آن بر غشای نهایی در جداسازی و عبوردهی گاز هیدروژن در دما و فشارهای مختلف پرداخته می‌شود.

۲- مرحله آزمایشگاهی

۲-۱- مواد

پایه‌های آلفا-آلومینای لوله‌ای (با طول ۱۰۰ mm، قطر درونی ۸ mm و قطر بیرونی ۱۲ mm) از شرکت دانش پژوهان صنعت خانو (DPSN) تهیه گردید. این پایه‌ها دارای اصلاح سطح تیتانیوم دی‌اکسید نیز بوده‌اند. آلومینیوم تری-سک-بوتیلات ($C_{12}H_{27}AlO_3$)، اسید نیتریک (HNO_3)، اسید استیک (CH_3COOH)، و پلی اتیلن گلیکول^۵ (PEG) از شرکت مرک^۶ برای سنتز لایه اصلاح سطح گاما-آلومینایی به کار گرفته شدند. تترا-اتیل-اورتو-سیلیکات^۷ (TEOS) با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک به عنوان پیش ماده سیلیکا استفاده شد. اتانول (C_2H_6O) با خلوص ۹۹٪، اسید نیتریک (HNO_3) ۶۵٪ و نیترات کبالت شش آبه ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) با خلوص ۹۹٪ همگی از شرکت مرک، برای تهیه لایه‌های سیلیکایی و سیلیکایی دوپه شده با کبالت مورد استفاده قرار گرفتند. برای تهیه همه محلول‌ها از آب یون‌زدایی شده استفاده شده است.

به دلیل ارزش هیدروژن به عنوان ماده اولیه صنعتی برای تولید سوخت و مواد شیمیایی مختلف، روش‌های جداسازی آن دارای اهمیت فراوان است. در این بین روش جداسازی غشایی با استفاده از غشاهای میکرومتخلخل سیلیکایی به دلیل قابلیت بالای جداسازی هیدروژن، در مقایسه با روش‌های پرمصرف سنتی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر نیز قالب‌دار کردن سیلیکا با ترکیبات آلی [۱]-[۳] و یا دوپه کردن فلزات به ساختار سیلیکا [۴]-[۷]، به بهبود عملکرد آن در شرایط عملیاتی مختلف کمک شایانی کرده است. در این بین، تحقیقات زیادی بر غشاهای سیلیکایی دوپه شده با کبالت صورت گرفته است [۷-۹] که عبوردهی و جداسازی بالای این نوع غشاها را حتی در معرض رطوبت نشان می‌دهند.

غشاهای سیلیکایی و سیلیکایی دوپه شده با کبالت، اغلب دارای ساختار نامتقارنی هستند که شامل سه بخش: زیرساخت یا پایه اصلی، لایه‌های میانی و لایه‌های انتخابگر می‌باشند. پایه اصلی در بیشتر موارد از جنس آلفا-آلومینا بوده و لایه‌های میانی یا همان لایه‌های اصلاح سطح از جنس گاما-آلومینا تهیه می‌شوند تا پایه اصلی را برای پوشش‌دهی لایه انتخابگر سیلیکایی آماده کنند [۱۱]. انتخاب مناسب لایه میانی باعث حذف نقص‌های پایه‌ی زیر ساخت شده و از نفوذ لایه انتخابگر سیلیکایی به درون حفرات آن جلوگیری می‌کند.

لایه‌های میانی گاما-آلومینا دارای کیفیت سطح بالایی هستند و چسبندگی مناسبی با لایه‌ی انتخابگر سیلیکایی ایجاد می‌کنند. معمولاً از روش سل-ژل کلئیدی برای تهیه این لایه‌ها استفاده می‌شود [۱۲]. با این حال تلاش‌هایی برای بالا بردن عملکرد و کیفیت لایه‌های میانی در غشاهای سیلیکایی صورت گرفته است. جباری و همکاران کاتالیزورهای اسیدی و قلیایی مختلفی را برای تهیه لایه‌ی یکنواخت و پیوسته مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۳]. هاو^۱ و همکاران نیز برای افزایش مقاومت هیدرترمال لایه‌ی میانی گاما-آلومینا از پوشش آبریز آلی^۲ BTESE استفاده کرده‌اند [۱۴]. اویاما^۳ و همکاران برای غشاهای سیلیکایی سنتز شده به روش ترسیب بخار شیمیایی^۴ (CVD)، با ساده سازی پوشش‌دهی لایه‌های

⁵ polyethylene glycol (PEG)

⁶ Merck

⁷ tetraethylorthosilicate (TEOS)

¹ Hove

² 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE)

³ Oyama

⁴ Chemical Vapor Deposition

۲-۲- سننز غشا

پس از آماده کرده پایه‌های آلفا-آلومینایی که دارای لایه‌ی تیتانیوم دی اکسید هم بودند، از دو نوع اصلاح سطح گاما-آلومینایی متفاوت برای سننز غشاهای سیلیکایی دوپه شده با کبالت استفاده شده است. روش سننز در کار قبلی به طور مفصل توضیح داده شده است [۱۲،۱۵]. در نوع اول از اسید نیتریک به عنوان عامل پیتایزکننده استفاده شد و چهار مرتبه پوشش‌دهی بر روی پایه انجام شد. در نوع دوم، از اسید استیک که لایه ضخیم‌تری ایجاد می‌کند، استفاده شد و تنها یک لایه‌ی آلکوکسیدی، بر روی پایه پوشش‌دهی شد. نام‌گذاری به ترتیب با M1 و M2 صورت گرفت. برای هر دو نوع غشا تهیه سل سیلیکایی و سیلیکایی دوپه شده با کبالت به طور یکسانی صورت گرفت.

برای تهیه سل‌های سیلیکایی، روش هیدرولیز و چگالش با کاتالیزور اسیدی صورت گرفت که در کارهای قبلی توصیف شده است [۱۲،۱۶]. به طور خلاصه، این امر شامل افزودن قطره قطره‌ی مخلوط $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ به ترکیب TEOS/EtOH می‌باشد، به صورتی که ترکیب به شدت در حال هم خوردن باشد. در طی مدت افزودن آب و اسید، برای جلوگیری از هیدرولیز جزئی، ترکیب در حمام یخ قرار می‌گیرد و بعد از آن در حمام روغنی در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۸۰ دقیقه تحت رفلکس قرار می‌گیرد. نسبت مولی نهایی در ترکیب واکنشی به صورت $\text{TEOS}/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 1/3.8/6.4/0.085 می‌باشد. در مورد سیلیکای دوپه شده با کبالت، روش مشابهی استفاده می‌شود به طوری که کبالت با نسبت مولی $\text{Co}:\text{Si}=0.0125:1$ در ابتدا به اتانول اضافه می‌شود.

۲-۳- عملیات پوشش‌دهی و کلسیناسیون

غشاهای شامل سه لایه سیلیکا و دو لایه سیلیکای دوپه شده با کبالت می‌باشند تا از احتمال وجود نقص در فیلم نازک غشایی جلوگیری شود. هرلایه غشایی با سرعت غوطه‌وری ۶ سانتیمتر در دقیقه و زمان غوطه‌وری ۱۰ ثانیه بر روی پایه پوشش‌دهی می‌شود و هرلایه بعد از پوشش‌دهی برای عملیات کلسیناسیون وارد کوره می‌گردد. دمای کوره با نرخ ۰/۵ درجه سانتیگراد در دقیقه به دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد رسیده و سه ساعت در آن دما باقی می‌ماند و سپس با همان نرخ به دمای محیط باز می‌گردد.

۲-۴- مشخصه‌یابی و ارزیابی نفوذ گاز

زبری سطح پایه‌های اصلاح شده، پیش از پوشش‌دهی لایه‌های انتخابگر با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با مدل Veeco CP II سازنده شرکت Veeco Instruments Inc. کشور امریکا و با منطقه اسکن $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ و $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ مورد بررسی قرار گرفت.

آزمون‌های عبوردهی گازی با استفاده از یک سامانه ارزیابی عبوردهی گازها که با جزئیات بیشتری در کارهای قبلی [۱۲،۱۶] توضیح داده شده است، ارزیابی شدند. غشا در یک ماژول قرار گرفت و سپس به کوره انتقال یافت و با نرخ ۰/۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد تحت نیتروژن گرم شد. گازهای هیدروژن، دی اکسید کربن و نیتروژن که از شرکت احترامی با خلوصی بالای گرید ۴ (> ۹۹/۹۹) تهیه شدند، برای تست عبوردهی در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد و دمای محیط مورد استفاده قرار گرفتند. عبوردهی گاز مورد نظر با استفاده از یک جریان‌سنج حبایی^۹ تحت گرادیان‌های فشاری مختلف اندازه‌گیری شد، تا میزان عبوردهی و انتخاب‌پذیری ایده‌آل محاسبه گردد. آزمایش‌ها حداقل دو بار تکرار شدند تا قابلیت اعتبار نتایج افزایش یابد.

۳- ارائه نتایج و تحلیل داده‌ها

۳-۱- مورفولوژی و زبری سطح پلیه‌های اصلاح

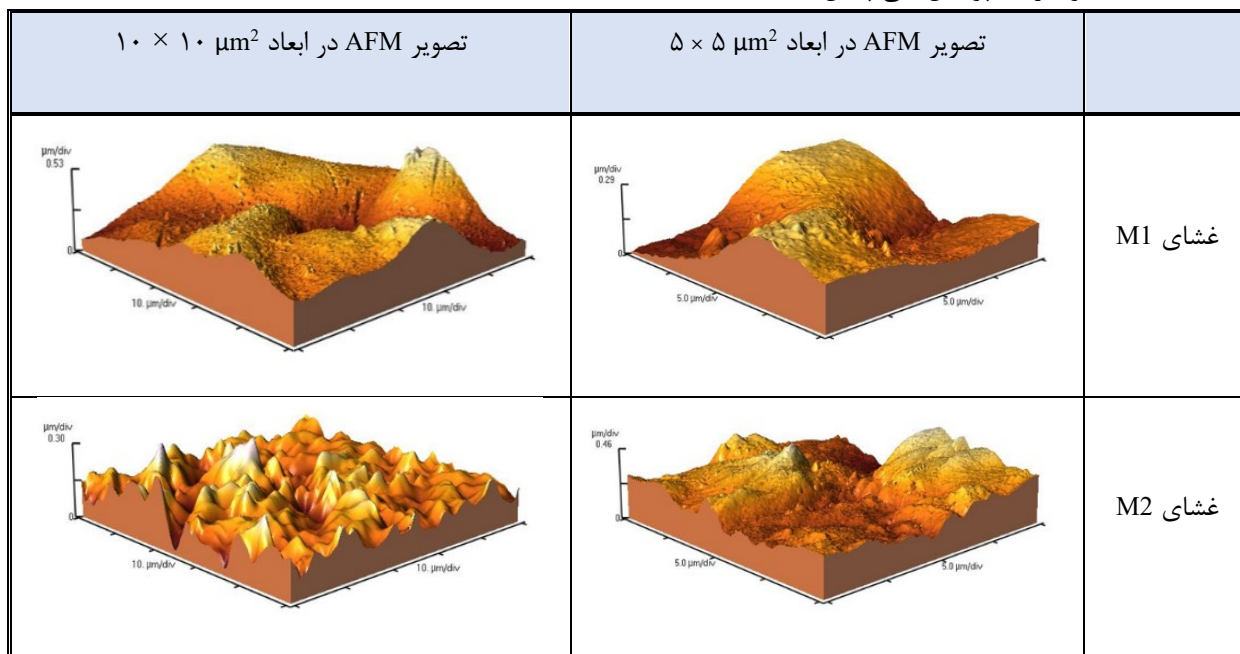
شده

برای بررسی اثر زبری سطح پایه‌های غشایی پیش از پوشش‌دهی غشای نهایی (لایه سیلیکایی و سیلیکای دوپه شده با کبالت) از آنالیز AFM استفاده شد. آنالیز AFM می‌تواند مورفولوژی سطح نمونه را نزدیک‌تر به وضعیت واقعی با وضوح بالاتر ارائه دهد. همانطور که در تصویر ۱ نشان داده شده است، AFM تصویر سه بعدی سطح غشاء را برای دو منطقه اسکن $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ و $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ نشان داده است. فاصله قله به قله یا فاصله دره به دره در غشای M1 بیشتر از غشای M2 می‌باشد. رنگ تیره نشان‌دهنده عمق بیشتر در سطح غشا می‌باشد. با توجه به نتایج به نظر می‌رسد در غشای M1، ضخامت نازک لایه‌ی گاما-آلومینا نمی‌تواند پستی بلندی‌های پایه را به خوبی پر کند و میزان زبری سطح حدود ۱۶۰ nm گزارش شده است. در مقابل، در غشای M2 زبری سطح متوسط پایه کاهش بیشتری یافته و به مقدار ۵۴ nm

⁹ Bubble Flowmeter

⁸ Atomic Force Microscope

رسیده است که می‌تواند به دلیل کشیدن یک لایه گاما-آلومینا با ضخامت مناسب و سرعت پوشش‌دهی پایین باشد.



شکل ۱: تصاویر AFM پایه‌های اصلاح شده M1 و M2

Figure 1: AFM Images of M1 and M2 Modified Supports

ارزیابی قرار گرفته است. عبوردهی متوسط هیدروژن در فشارهای مختلف در حدود $5/5 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ و $1/6$ عبوردهی متوسط نیتروژن در حدود $10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ بدست آمده است که عبوردهی پایینی برای پایه‌ی اصلاح شده محسوب می‌شود. در مقابل، میزان انتخاب‌پذیری مطلوب بوده و $3/4$ محاسبه می‌شود که نشان از غالب بودن مکانیزم نفوذ نادسن می‌باشد (شکل ۲).

پس از پوشش‌دهی لایه‌های سیلیکایی و سیلیکایی دوپه شده با کبالت، عبوردهی غشا مجدداً مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. به علت عبوردهی پایین لایه اصلاح سطح، پس از پنج لایه پوشش‌دهی غشایی، کاهش چشمگیری در عبوردهی مشاهده می‌شود، به طوری که اندازه‌گیری عبوردهی تنها در فشار ۱ bar میسر شده است. مقادیر عبوردهی‌ها در جدول ۱ ارائه شده‌اند. با توجه به نتایج می‌توان متوجه شد که در این غشا انتخاب‌پذیری در دمای محیط و دمای 150°C افزایش یافته است. با افزایش دما عبوردهی هیدروژن تقریباً ثابت باقی مانده است، در حالی که عبوردهی N_2 و CO_2 کاهش یافته و در نتیجه انتخاب‌پذیری افزایش یافته است، که نشان می‌دهد مکانیزم غربال مولکولی توانسته مکانیزم غالب در این غشا باشد. علاوه بر این، بالا بودن عبوردهی CO_2 نسبت به N_2 نیز مصداق

۳-۲- عبوردهی غشاهای سنتز شده

برای ارزیابی غشاهای سنتز شده از دو پارامتر میزان عبوردهی^{۱۰} و انتخاب‌پذیری ایده‌آل^{۱۱} استفاده شده است [۱۸]. میزان عبوردهی غشا برای ماده i از رابطه (۱) بدست می‌آید:

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

در این رابطه N_i دبی مولی ماده i ، مساحت سطح غشا و P_i اختلاف فشار در دو سر غشا برای ماده i می‌باشد، بنابراین واحد عبوردهی $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ بدست می‌آید. انتخاب‌پذیری ایده‌آل i/j نیز از نسبت عبوردهی ماده خالص i به عبوردهی ماده خالص j بدون واحد از رابطه (۲) بدست می‌آید:

$$\alpha = \frac{\text{Permeance}(i)}{\text{Permeance}(j)} \quad (2)$$

۳-۲-۱- عملکرد غشای M1

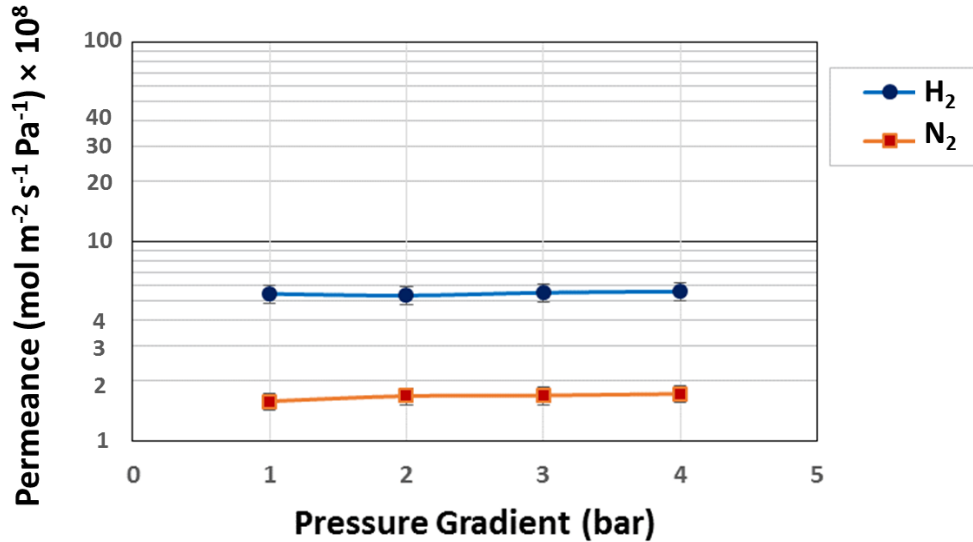
غشای M1 دارای پایه‌ی اصلاح سطح شده‌ای است که با وجود پوشش‌دهی‌های مکرر آلکوکسیدی، زبری بالاتری نسبت به پایه‌ی M2 دارد. علاوه بر اندازه‌گیری زبری سطح، عبوردهی و انتخاب‌پذیری پایه اصلاح شده قبل از پوشش‌دهی مورد

¹¹ Ideal Selectivity

¹⁰ Permeance

دیگری بر حاکم بودن مکانیزم غریبال مولکولی می‌باشد. زیرا مولکول CO_2 دارای جرم مولکولی بیشتری از N_2 و قطر سینتیکی کمتری از آن است، بنابراین در مکانیزم غریبال مولکولی که جداسازی براساس اندازه مولکولی صورت می‌گیرد،

CO_2 عبوردهی بیشتری خواهد داشت. با این حال میزان پایین عبوردهی این غشا که به ویژگی‌های پایه و اصلاح سطح مربوط است، کارایی آن را کاهش می‌دهد.



شکل ۲: نمودار عبوردهی پایه M1 بعد از اصلاح سطح

Figure 2: Permeance of M1 support after modification

جدول ۱. نتایج عبوردهی و انتخاب‌پذیری غشای M1 در فشار ۴ bar

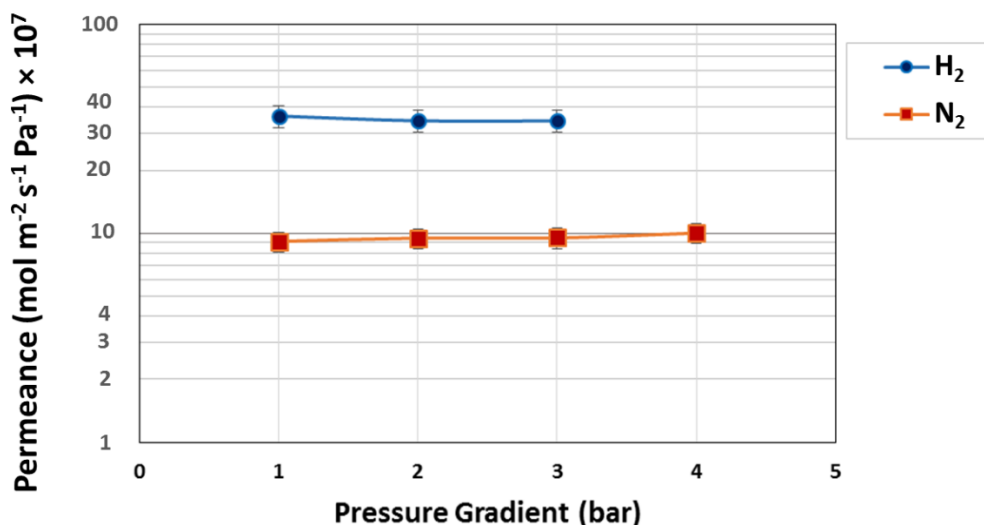
Table 1. Permeance and selectivity of M1 membrane at pressure of 4 bar

	عبوردهی (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)			انتخاب‌پذیری ایده‌آل	
	H ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
غشا در دمای محیط	2×10^{-9}	$3/7 \times 10^{-10}$	$4/6 \times 10^{-10}$	5/4	4/3
غشا در دمای ۱۵۰°C	$1/6 \times 10^{-9}$	$9/5 \times 10^{-11}$	$1/2 \times 10^{-10}$	۱۶/۸	۱۳/۴

اندازه‌گیری نباشد. بررسی عبوردهی پایه‌ی غشایی، نفوذ مناسب و عدم وجود ترک‌های ریز یا نقص روی پایه اصلاح شده را تأیید می‌کند. نتایج در شکل ۳ آورده شده است که عبوردهی متوسط $3/5 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ را برای هیدروژن و عبوردهی $9/8 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ را برای نیتروژن گزارش می‌کند.

۳-۲-۲- عملکرد غشای M2

غشای M2 دارای اصلاح سطحی با عبوردهی بالا و انتخاب‌پذیری مناسب بوده است. میزان بالای عبوردهی این پلیه باعث شد که عبوردهی هیدروژن در فشار ۴ bar قبل

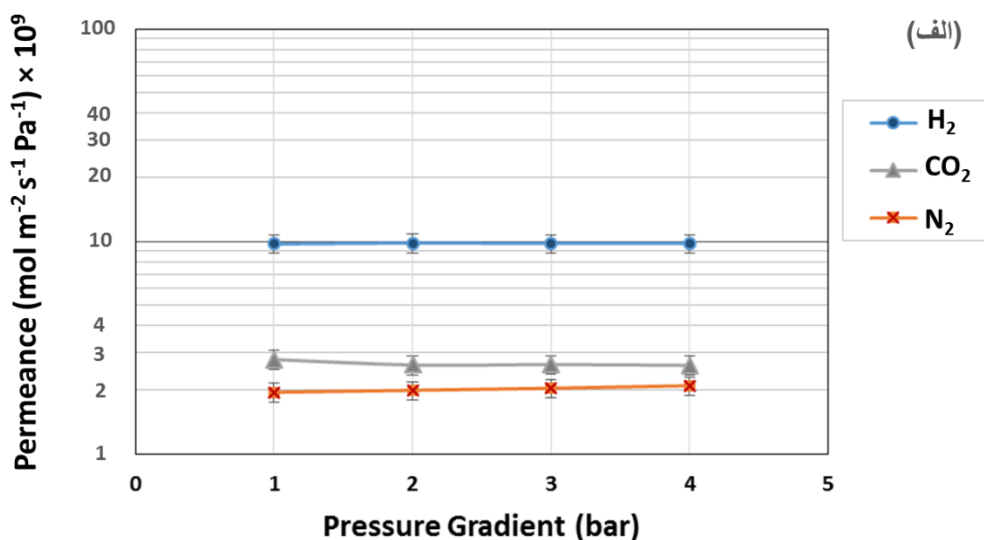


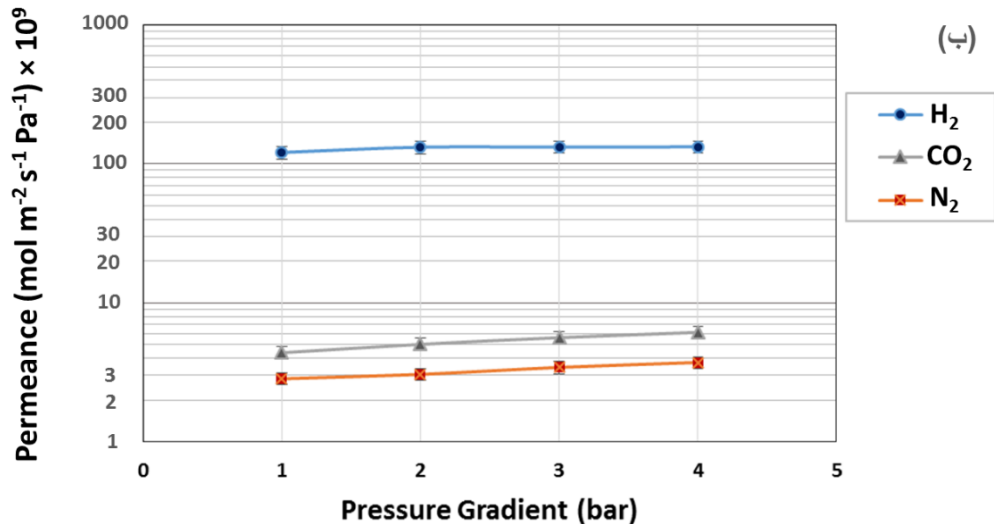
شکل ۳: نمودار عبوردهی پایه M2 بعد از اصلاح سطح

Figure 3: Permeance of M2 support after modification

با کبالت در دمای ۱۵۰°C مقدار $1/3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ و متوسط انتخاب پذیری H₂/CO₂ و H₂/N₂ به ترتیب ۲۵ و ۴۰ محاسبه شده است، که همگی مقادیر مناسبی برای این نوع غشا در این دما (۱۵۰ درجه سانتیگراد) محسوب می‌شوند. به نظر می‌رسد با وجود لایه‌های یکسان انتخابگر و پوشش‌دهی مشابه آن برای هر دو غشای M1 و M2، عملکرد بهتر غشای M2 به عبوردهی بالای پایه اصلاح شده و زبری سطح پایین آن مرتبط است.

در این مورد نیز، پس از بررسی زبری سطح و مشخصات عبوردهی پایه اصلاح شده، لایه‌های غشایی سیلیکا و سیلیکای دوپه شده با کبالت بر روی سطح پایه پوشش‌دهی شدند و عبوردهی غشای نهایی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج در شکل ۴ آورده شده است. در این غشا نیز وابستگی عبوردهی به دما دیده می‌شود و عبوردهی H₂ با دما افزایش یافته، درحالی که عبوردهی N₂ و CO₂ در محدوده دمای آزمایش تقریباً ثابت مانده است. عبوردهی هیدروژن از غشای سیلیکایی دوپه شده





شکل ۴: نمودار عبوردهی و انتخاب پذیری غشای M2 برحسب فشار (الف) در دمای محیط و (ب) در دمای ۱۵۰ °C
Figure 4: Permeability and selectivity of M2 membrane in terms of pressure (a) at ambient temperature and (b) at 150 °C

۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که روش سل-ژل به کار گرفته شده برای ایجاد غشایی انتخابگر مناسب بوده و در هر دو غشا، فعالیت مکانیزم غربال مولکولی و جداسازی انتخابگر ایجاد شده است. با این وجود، تفاوت در مقادیر عبوردهی و انتخاب پذیری غشاهای حاصل، نشان می‌دهد عملکرد غشا به میزان زیادی به کیفیت پایه‌ی مورد استفاده بستگی دارد. دو نوع متفاوت اصلاح سطح گاما-آلومینا از دو نوع عامل پیتایز کننده اسید نیتریک و اسید استیک ایجاد شد که مشخص شد استفاده از اسید استیک علاوه بر کاهش تعداد لایه‌های مورد نیاز، باعث کاهش زبری سطح و افزایش عبوردهی پایه می‌شود. استفاده از پایه اصلاح شده با زبری سطح پایین و عبوردهی بالا در غشای سیلیکایی دوپه شده با کبالت دارای عبوردهی هیدروژن $1/3 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ و متوسط انتخاب پذیری ۴۰ و ۲۵ به ترتیب برای H₂/N₂ و H₂/CO₂ در دمای ۱۵۰ °C می‌باشد.

در حالی که، غشای سیلیکایی دوپه شده با کبالت بر پایه اصلاح شده با زبری سطح بالا و عبوردهی پایین، دارای عبوردهی هیدروژن $1/6 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ و انتخاب پذیری ۱۶/۸ و ۱۳/۴ به ترتیب برای H₂/N₂ و H₂/CO₂ در همان دما می‌باشد. بنابراین زبری سطح پایه‌ها می‌تواند عامل اثرگذار دیگری در توزیع یکنواخت لایه‌ی انتخابگر باشد که بر میزان انتخاب پذیری و عملکرد غشا تاثیر می‌گذارد.

References

- [1] Sun Y. *et al.*, (2022) "Silica hollow spheres-based superhydrophobic PDMS composite membrane for enhanced acetone permselective pervaporation," *Journal of Separation and Purification Technology*, 304, 122041, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122041>
- [2] Elma M. *et al.*, (2020) "Development of hybrid and templated silica-p123 membranes for brackish water desalination," *Polymers (Basel)*, 12(11), 2644, <https://doi.org/10.3390/polym12112644>
- [3] Assa F., Abdi M. A., Ghasemzadeh K., Babaluo A. A., Kahforoushan D., (2015) "Evaluating synthesized nanostructure templated silica membrane performance in separation of carbon dioxide from flue gas stream" *Journal of Separation Science and Engineering*, 7, 23-33, <https://doi.org/10.22103/jsse.2015.868> **(in persian)**
- [4] Ikuhara Y. H., Mori H., Saito T., and Iwamoto Y., (2007) "High-Temperature Hydrogen Adsorption Properties of Precursor-Derived Nickel Nanoparticle-Dispersed Amorphous Silica," *Journal of the American Ceramic Society*, 90(2), 546–552, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01434.x>
- [5] Darmawan A., Smart S., Julbe A., Costa J. C. D., (2010) "Iron oxide silica derived from sol-gel synthesis," *Materials (Basel)*, 4(2), 448–456, <https://doi.org/10.3390/ma4020448>
- [6] Boffa V., Blank D. H. A., Elshof J. E., (2008) "Hydrothermal stability of microporous silica and niobia-silica membranes," *Journal of Membrane Science*, 319(1–2), 256–263, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.042>
- [7] Yan M., Yang J., Mu R., Guo Y., Cui X., Song J., (2023) "Fabrication, characteristics and hydrothermal stability of methyl-modified Ni-Co/SiO₂ membranes for H₂/CO₂ separation," *Journal of CO₂ Utilization*, 68, 102393, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102393>
- [8] Uhlmann D., Liu S., Ladewig B. P., Costa J. C. D., (2009) "Cobalt-doped silica membranes for gas separation," *Journal of Membrane Science*, 326(2), 316–321, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.015>
- [9] Igi R., Yoshioka T., Ikuhara Y. H., Iwamoto Y., Tsuru T., (2008) "Characterization of Co-Doped Silica for Improved Hydrothermal Stability and Application to Hydrogen Separation Membranes at High Temperatures" *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 2975–2981, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02563>
- [10] Yacou C., Smart S., Costa J. C. D., (2012) "Long term performance cobalt oxide silica membrane module for high temperature H₂ separation" *Energy and Environmental Science*, 5(2), 5820–5832, 2012, <https://doi.org/10.1039/C2EE03247C>
- [11] Yoshino Y., Suzuki T., Nair B., Taguchi H., Itoh N., (2005) "Development of tubular substrates, silica based membranes and membrane modules for hydrogen separation at high temperature" *Journal of Membrane Science*, 267(1–2), 8–17, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.020>
- [12] De Vos R. M., Verweij H., 1998, "Improved performance of silica membranes for gas separation" *Journal of Membrane Science*, 143(1–2), 37–51, [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00334-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00334-7)
- [13] Jabbari A. *et al.*, (2014) "Surface modification of α -Alumina support in synthesis of silica membrane for hydrogen purification" *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(32), 18585–18591, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.056>
- [14] Hove M., Luiten-Olieman M. W. J., Huiskes C., Nijmeijer A., Winnubst L., (2017) "Influence of the intermediate layer on the hydrothermal stability of sol-gel derived hybrid silica membranes," *Journal of European Ceramic Society*, 37(10), 3435–3441, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.042>
- [15] Oyama S. T., Aono H., Takagaki A., Sugawara T., Kikuchi R., (2020) "Synthesis of silica membranes by chemical vapor deposition using a dimethyldimethoxysilane precursor," *Membranes (Basel)*, 10(3), <https://doi.org/10.3390/membranes10030050>
- [16] Mohammadlou T., Babaluo A. A., Khoshfetrat A. B., (2022) "Preparation of high flux mesoporous γ -alumina membranes for whey proteins isolation: Peptizing agent (acetic acid) and binder (PEG) effects" *Ceramics International*, 48(15), 21235–21244, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.043>
- [17] Ghasemzadeh K. *et al.*, (2015) "Hydrogen production via silica membrane reactor during the methanol steam reforming process: Experimental study" *RSC Advances*, 5(116), 95823–95832, <https://doi.org/10.1039/C5RA14002A>
- [18] Sedighyan J., Maghsoudi H., Javadi M., (2023) "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" *Journal of Separation Science and Engineering*, 14(2), 14–24, <https://doi.org/10.22103/jsse.2022.3498> **(in persian)**