



بررسی کلسیناسیون غشای زئولیتی DD3R و کاهش ترک های نانومتری جهت بهبود عملکرد آن

محمدجواد واعظی*^۱، سید محسن مقیمی^۱، مسعود گوهر گرانبها^۱ و علی اکبر بابالو^۲

۱- مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

چکیده: در این پژوهش، سنتز پودر و غشای زئولیتی DD3R با استفاده از روش رشد ثانویه انجام شد. آنالیزهای XRD و SEM، سنتز موفق پودر و لایه زئولیتی DD3R را نشان می‌دهد. کلسیناسیون غشا در 500°C و با سرعت گرمایش $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انجام شد. آزمون عبوردهی گاز نیتروژن، همزمان با افزایش دما در مراحل متفاوت دمایی انجام شد. نتایج نشان می‌دهند که پس از رسیدن به دمای 425°C ، عبوردهی گاز نیتروژن حدود ۱۰۰ برابر افزایش می‌یابد، که نشان دهنده شوک حرارتی و ایجاد حفرات غیرزئولیتی در ابعاد نانومتری در غشا است. کلسیناسیون غشا در دمای 500°C و با سرعت گرمایش $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ نیز منجر به ایجاد ترک در غشا شد. در نهایت، کلسیناسیون غشای DD3R در دمای 425°C و با سرعت گرمایش $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ شوک حرارتی و ترک را در ساختار غشا به حداقل رساند، بطوریکه انتخاب‌پذیری CO_2/CH_4 و N_2/CH_4 به ترتیب برابر ۱۱-۱۰ و ۵-۴ اندازه گیری شد.

واژگان کلیدی: غشای زئولیتی DD3R؛ دمای کلسیناسیون؛ سرعت گرمایش/سرمايش؛ حفرات نانومتری.

*m_vaezi@sut.ac.ir

دمای 800°C به مدت ۴ ساعت کلسینه کردند. انتخاب‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن (890) و نیتروژن (41) نسبت به گاز متان عدم ایجاد ترک در مرحله کلسیناسیون را نشان می‌دهد. هیمنو[۳] و همکارانش با تغییر جزئی در ترکیب درصد محلول سنتز غشا و کاهش تخلخل پایه آلومینای استفاده شده در مقایسه با کار انجام شده توسط تومیتا، غشای DD3R را سنتز کرده و در دمای 800°C به مدت ۴ ساعت کلسینه کردند. نتایج عملکرد غشای سنتز شده توسط ایشان با کار تومیتا مطابقت خوبی دارد. یاجیما و ناکایاما[۴] غشای دیسکی DD3R را سنتز کردند که در بهترین عملکرد انتخاب‌پذیری ۷۲ برای CO_2/CH_4 بدست آمده است. ایشان کلسیناسیون غشا را در دمای 750°C به مدت ۴ ساعت

۱- مقدمه

غشای زئولیتی DD3R برای نخستین بار توسط تومیتا و همکارانش[۱] در سال ۲۰۰۴ با استفاده از روش آب گرمایی سنتز شد. ایشان پس از سنتز غشا، برای خارج کردن مولکول‌های قالب از داخل حفرات زئولیت، غشا را به مدت ۵ ساعت در دمای 700°C کلسینه کردند. انتخاب‌پذیری بالای گاز دی‌اکسیدکربن (220) و نیتروژن (20) نسبت به گاز متان نشان دهنده عملکرد بالای این غشا در جداسازی این گازها است. ناکایاما[۲] و همکارانش در سال ۲۰۰۶، غشای DD3R را سنتز کرده و در

انجام دادند. بوس [۵] و همکارانش با استفاده از پودر نانومتری سنتز شده با روش ترکیبی سونیکیت-هیدروترمال و استفاده از آن در دانه بندی پایه مورد استفاده برای سنتز غشا، موفق به سنتز غشای زئولیتی DD3R شدند. ایشان غشا را در دمای 650°C به مدت ۸ ساعت کلسینه کردند. انتخاب پذیری غشا برای H_2/CO_2 برابر $4/8$ بدست آمده است. موباشیر [۶] و همکارانش با استفاده از روش اکستر^۱ و به کمک امواج مافوق صوت، اقدام به سنتز پودر و غشای DD3R کردند. ایشان غشا را در دمای 500°C به مدت ۵ ساعت کلسینه کردند. نتایج آزمون‌های عملکرد گازهای متفاوت برای غشاها سنتز شده، انتخاب پذیری CO_2/CH_4 برابر $5/22$ با عبوردهی $5^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ را نشان داده است. ژو و نایر [۷] پودر و غشای زئولیتی DD3R را سنتز کرده و انواع متفاوت پارامترهای موثر بر سنتز آن را مورد بررسی قرار دادند. ایشان در آماده سازی محلول سنتز پودر و غشا از پتاسیم فلوراید (KF) به عنوان قالب یا ماده جهت دهنده ساختار استفاده کردند. ایشان غشا را در دمای 700°C به مدت ۸ ساعت کلسینه کردند. عملکرد غشای بدست آمده در جداسازی گازها بسیار پایین بود، که با اصلاح سطح با استفاده از PDMS، توانسته اند عملکرد غشا را افزایش دهند. ژنگ [۸] و همکارانش با استفاده از دو روش رشد درجا^۲ و رشد ثانویه^۳ و با استفاده از روش اکستر، لایه غشایی زئولیت DD3R را سنتز کرده و عملکرد آن را در جداسازی گازهای هیدروژن و دی‌اکسیدکربن مورد بررسی قرار دادند. ایشان غشاهای سنتز شده را به مدت ۶ ساعت در دمای 450°C و ۶ ساعت در دمای 700°C کلسینه کردند. آزمون‌های عبوردهی انجام شده از غشاهای کلسینه شده، نشان دهنده وجود ترک‌های متعدد در غشاها بود.

یوچیکاوا [۹] و همکارانش، غشای زئولیتی DD3R را با استفاده از روش هیدروترمال سنتز کرده و تاثیر مرحله کلسیناسیون و انتخاب دمای مناسب در این مرحله را مورد ارزیابی قرار دادند. بر اساس نتایج بدست آمده، انتخاب دما در محدوده $450-550^{\circ}\text{C}$ برای انجام کلسیناسیون مناسب گزارش شده است. با این حال، با توجه به کارهایی که در زمینه سنتز غشای زئولیتی DD3R گزارش شده است، پس از کلسیناسیون در محدوده

دمایی ذکر شده، غشا عملکرد مناسبی نداشته، که به حفرات غیرزئولیتی ایجاد شده در مرحله کلسیناسیون نسبت داده می‌شود. با توجه به اینکه یکی از موارد بسیار مهم پس از سنتز موفقیت آمیز لایه غشایی، مرحله کلسیناسیون است، جلوگیری از ایجاد ترک در مرحله کلسینه کردن، بسیار حائز اهمیت بوده و بررسی و کنترل دقیق آن، می‌تواند منجر به عملکرد بسیار مناسب غشا شود. بر اساس مطالعات انجام شده، تنها کار انجام شده در زمینه کلسیناسیون غشای زئولیتی DD3R توسط یوچیکاوا و همکارانش است، که بر اساس مطالب ذکر شده، محدوده دمایی گزارش شده توسط ایشان، منجر به کلسیناسیون موفق و عملکرد بالای غشا در کار دیگر پژوهشگران نشده است. بنابراین، بررسی شرایط مناسب برای کلسینه کردن غشای زئولیتی DD3R (از لحاظ دمایی و مدت زمان لازم) و اعمال تمهیدات لازم در بازه‌های دمایی مشخص در هنگام افزایش و کاهش دما، امری اجتناب‌ناپذیر است.

شکل (۱)، مقدار کاهش وزن زئولیت DD3R در دماهای ثابت با گذشت زمان را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در صورت کلسیناسیون زئولیت DD3R در دمای 600°C سرعت کاهش وزن بسیار زیاد است، بطوریکه در کمتر از ۲ ساعت، بیشتر از ۱۰ درصد وزن آن کاهش می‌یابد و پس از گذشت ۱۰ ساعت تقریباً تمام مولکول‌های قالب از ساختار زئولیت خارج می‌شوند. کاهش وزن با چنین سرعتی باعث ایجاد شوک و ایجاد ترک در ساختار غشا خواهد شد. انجام کلسیناسیون در دمای 400°C نیز با وجود سرعت پایین کاهش وزن، کلسیناسیون کاملی را منجر نخواهد شد. انتخاب دمای 500°C نیز رفتاری مشابه با انتخاب دمای 600°C دارد و می‌تواند باعث ایجاد ترک در مرحله کلسیناسیون این نوع غشا شود. لذا، انتخاب دمای کلسیناسیون در گستره $400-500^{\circ}\text{C}$ می‌تواند مطلوب باشد.

¹ Exter Method

² In-situ growth Method

³ Secondary Growth Method

مقدار حفرات غیرزئولیتی و حتی کنترل اندازه آنها در غشا می‌شود.

۲- بخش تجربی

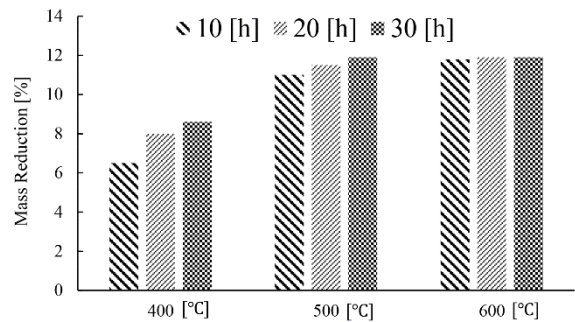
۲-۱- سنتز پودر زئولیت DD3R

مقادیر مواد لازم برای سنتز پودر DD3R با توجه به مقدار محلول مورد نیاز و نسبت مولی مواد $H_2O: 404$ $EN: 100$ $SiO_2: 47$ $1-ADA$ محاسبه شده و طی روند زیر پودر DD3R سنتز می‌شود.

مقدار گرم مشخص شده از اتیلن‌دی‌آمین در داخل ظرف حاوی مقدار گرم مشخص از ۱-آداماتان‌آمین افزوده و حل می‌شود. سپس مقدار آب وزن شده را به یکباره به محلول افزوده شده و به مدت ۱ ساعت تحت اختلاط شدید قرار می‌گیرد. سپس، تحت بازگردانی با اختلاط شدید در دمای $95^{\circ}C$ حرارت داده می‌شود. سپس، محلول را در داخل حمام آب و یخ، سرد کرده و مقدار گرم مشخص از منبع سیلیکا به صورت آرام و قطره قطره به آن افزوده می‌شود. سپس، محلول دوباره تحت بازگردانی با اختلاط شدید در دمای $95^{\circ}C$ حرارت داده می‌شود. در نهایت، محلول به داخل اتوکلاو ریخته شده و به مدت ۴ روز در دمای $160^{\circ}C$ تحت چرخش با دور 60 rpm در داخل آون قرار داده می‌شود. سپس، محتویات اتوکلاو خارج شده و با آب مقطر شستشو داده می‌شود تا pH آن کاهش یابد. پودرهای به دست آمده در داخل آون خشک و جمع‌آوری می‌شوند.

۲-۲- دانه‌بندی پایه با پودر زئولیت DD3R

مقداری پودر زئولیت DD3R به آب مقطر اضافه شده $(\frac{3}{100} - \frac{1}{100} \%$ وزنی) و به مدت ۱۲ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شود تا پودر به طور کامل در داخل آب پخش شود. در ادامه، یک طرف پایه لوله‌ای آماده شده، با استفاده از چسب گسکت مسدود می‌شود. در نهایت، پایه در داخل محلول پودر غوطه‌ور می‌شود تا پودرهای زئولیت DD3R بر روی پایه دانه‌بندی شوند. سپس، پایه دانه‌بندی شده در داخل آون قرار می‌گیرد تا خشک شود.



شکل ۱: میزان کاهش وزن زئولیت DD3R در دماهای ثابت با گذشت زمان [۹]

بر اساس مطالعات انجام شده توسط یوچیکاوا و همکارانش در ارتباط با تفاوت ضریب انبساط حرارتی آلومینا و زئولیت DD3R، می‌توان گفت، ضریب انبساط حرارتی آلومینا با افزایش دما بطور یکنواخت افزایش می‌یابد، ولی ضریب انبساط حرارتی زئولیت DD3R سرعت ثابتی نداشته و پیش و پس از کلسیناسیون رفتار متفاوتی دارد، بطوریکه تا دمای $450^{\circ}C$ تقریباً شیب تغییرات DD3R یکنواخت بوده، ولی پس از دمای $450^{\circ}C$ دچار نوسانات شدید می‌شود. همچنین، در هنگام سرد شدن و کاهش دما، تقریباً تا دمای $200^{\circ}C$ سرعت تغییرات ثابتی دارد و بعد از این دما، کاهش ناگهانی در ضریب انبساط حرارتی مشاهده شده است. همچنین، لازم به ذکر است که موقع سرد شدن، تفاوت در ضرایب انبساط حرارتی بین زئولیت و آلومینا بالا است و باید در هنگام کلسیناسیون، با سرعت پایینی دما را کاهش داد. این در حالی است که سرعت کاهش دما در تمام کارهای انجام شده در مرحله کلسیناسیون غشای زئولیتی DD3R برابر $1^{\circ}C/min$ گزارش شده است [۹].

در این کار، پودر و غشای زئولیتی DD3R با استفاده از روش آب‌گرمایی ثانویه سنتز شد. با توجه به ضرورت تعیین دقیق دمای مناسب برای کلسیناسیون این نوع غشا، آزمون عبوردهی گاز نیتروژن از غشا در حین افزایش دما در داخل کوره و بطور همزمان با کلسیناسیون انجام شد. در این کار، گاز نیتروژن به طور مداوم بر غشا جریان داشته و به ازای هر 5 درجه افزایش دما، آزمون عبوردهی گاز انجام شد. با این کار، دمایی که در آن شدت خارج شدن مولکول‌های قالب از ساختار غشا افزایش زیادی می‌یابد و منجر به ایجاد ترک می‌شود، به راحتی مشخص می‌شود. تعیین دقیق دمای مورد نظر، باعث جلوگیری یا کاهش

۳-۲- سنتز غشای زئولیت DD3R

در سنتز لایه غشایی زئولیت DD3R، محلول سنتز طی روند مشابه در سنتز پودر آماده می‌شود. سپس، پایه دانه‌بندی شده را در داخل اتوکلاو قرار داده و محلول با احتیاط به داخل آن ریخته می‌شود. در نهایت، اتوکلاو به مدت ۹۶ ساعت در دمای 160°C تحت چرخش با دور ۶۰ rpm در داخل آن قرار داده می‌شود. غشای سنتز شده، با آب مقطر شستشو داده می‌شود تا pH آن کاهش یابد. سپس، به مدت ۴۸ ساعت در دمای 45°C خشک می‌شود.

۴-۲- کلسیناسیون غشای زئولیت DD3R

ابتدا غشای زئولیتی DD3R با استفاده از اورینگ‌های گرافیتی^۴ آب بندی شده و در داخل ماژول فلزی آزمون عبوردهی گاز قرار گرفت. سپس، ماژول غشایی در داخل کوره با کنترل دیجیتالی دما طوری قرار گرفت که در مواقع لازم، جریان گاز نیتروژن وارد قسمت خوراک ماژول شود و مقدار عبوردهی آن از غشا اندازه‌گیری شود. با این کار می‌توان از میزان حفرات باز شده مطلع شد. با توجه به حساسیت غشای زئولیتی DD3R به شوک حرارتی و نوسانات ضریب انبساط حرارتی آن، سرعت افزایش دمای کوره $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انتخاب شد. برنامه کوره حاوی ماژول غشایی به صورت زیر تنظیم شد.

دمای کوره از دمای محیط تا دمای 400°C با سرعت $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش یافته و به مدت ۱۰ ساعت در آن دما ثابت می‌ماند. سپس، از دمای 400°C تا دمای 450°C با سرعت $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش یافته و به مدت ۱۰ ساعت در آن دما ثابت می‌ماند. در ادامه، از دمای 450°C تا دمای 500°C با سرعت $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش یافته و به مدت ۳۰ ساعت در دمای 500°C ثابت می‌ماند. در نهایت، از دمای 500°C تا دمای محیط با سرعت $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ سرد می‌شود. لازم به ذکر است، بعد از هر بار انجام آزمون عبوردهی گاز نیتروژن، داخل غشا و محفظه‌ای که غشا در داخل آن قرار دارد با هوای فشرده جاروب می‌شود تا نیتروژن از محیط خارج شده و اکسیژن کافی برای سوختن مولکول‌های آلی قالب تامین شود. برای بررسی بیشتر

کلسیناسیون، یک نمونه دیگر از غشای زئولیتی DD3R در دمای 500°C و با سرعت $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ کلسینه شد.

۵-۲- ارزیابی عملکرد غشاها در جداسازی گازها

در این آزمون‌ها، عبوردهی گازهای خالص نیتروژن، دی-اکسیدکربن و متان انجام می‌شود. برای انجام این آزمون‌ها، غشای زئولیتی DD3R سنتز شده، در داخل ماژول غشایی قرار گرفته و با استفاده از اورینگ و کله‌گی‌های فلزی^۵ آب بندی می‌شود. اندازه‌گیری مقدار عبوردهی گازها، با اعمال فشارهای متفاوت در قسمت خوراک و اندازه‌گیری حجم گاز عبوری از غشا با استفاده از جریان‌سنج حبایی انجام می‌شود. همچنین، انتخاب-پذیری ایده‌آل گازها از حاصل تقسیم عبوردهی یک گاز به عبوردهی گاز دیگر بدست می‌آید.

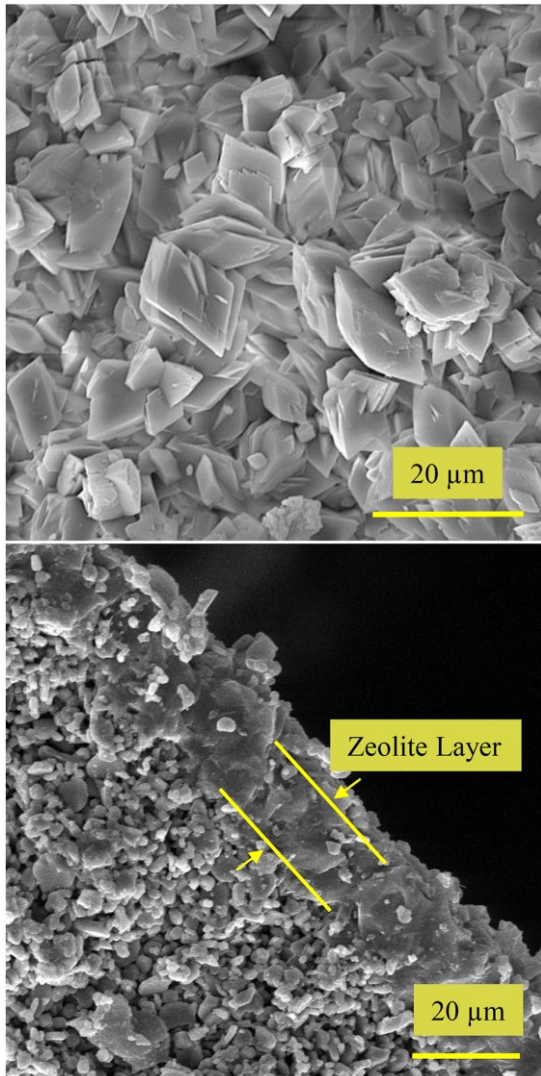
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات پودر و غشا

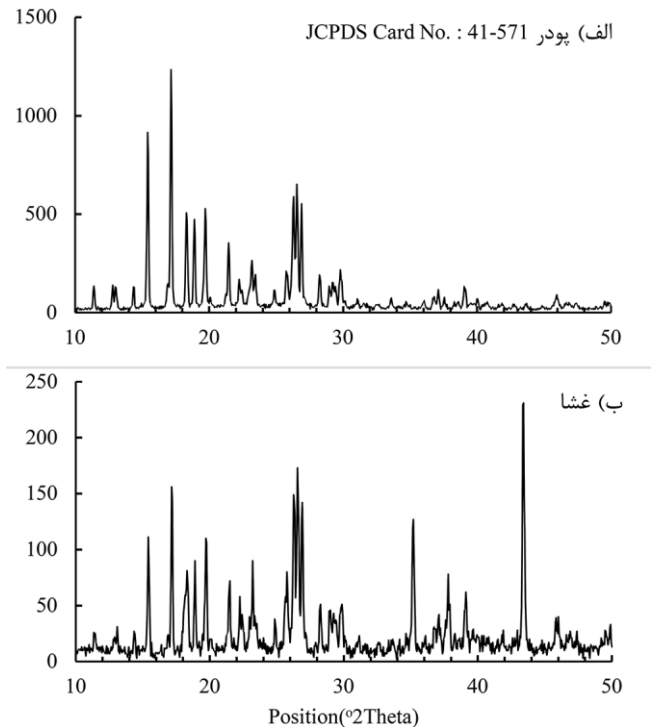
تصاویر الگوی XRD مربوط به پودر و غشای سنتز شده، در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، تمام قله‌های مربوط به زئولیت DD3R در این الگوها وجود دارد. مطابقت خوب الگوهای XRD با الگوی استاندارد با شماره ۵۷۱-۴۱ (No. : 41-571 JCPDS) در مرکز بین المللی داده‌های پراش) نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز پودر و لایه غشایی زئولیت DD3R بر پایه سرامیکی آلفا-آلومینا است.

⁵ Metal Caps

⁴ Graphite O-ring



شکل ۳: تصاویر SEM از سطح رویی (بالا) و سطح مقطع (پایین) غشای زئولیتی DD3R سنتز شده بر روی پایه آلفا-آلومینا

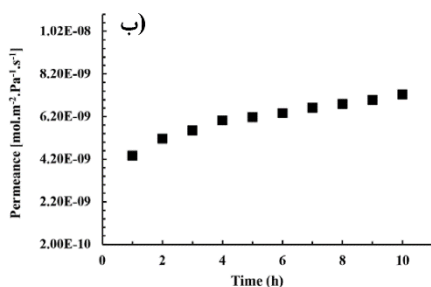
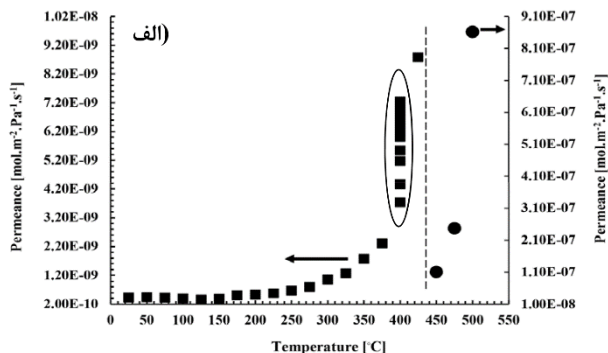


شکل ۲: الگوی XRD پودر (الف) و غشای (ب) زئولیتی DD3R سنتز شده

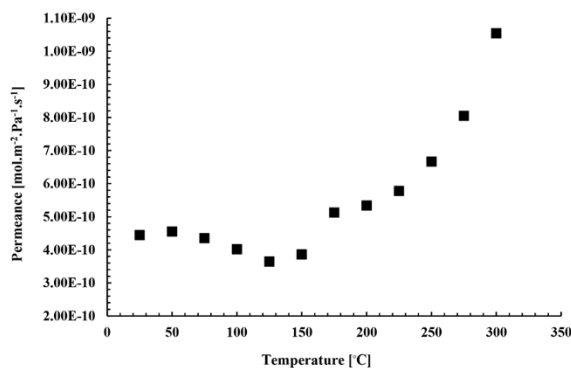
در الگوی XRD مربوط به لایه غشایی، تعدادی از قله‌های اضافی که در زاویه $2\theta = 25-45^\circ$ وجود دارد، مربوط به پایه سرامیکی آلفا-آلومینا است. قله‌های مربوط به زئولیت DD3R در هر دو الگو از شدت خوبی برخوردار است که نشان دهنده بلورینگی مناسب پودر و لایه غشایی سنتز شده است. تصاویر SEM از سطح رویی (پایین) و سطح مقطع (بالا) غشای زئولیتی DD3R سنتز شده، در شکل (۳) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، بلورهای زئولیت رشد درونی مناسبی داشته و لایه منسجمی به طور پیوسته بر پایه سرامیکی تشکیل شده است. اندازه بلورهای تشکیل شده به طور میانگین برابر $5 \mu\text{m}$ است. بر طبق تصویر مربوط به سطح مقطع، ضخامت لایه زئولیتی تشکیل شده بر روی پایه آلفا-آلومینا تقریباً برابر $20 \mu\text{m}$ است.

۳-۲- کلسیناسیون غشای زئولیتی DD3R

با توجه به اهمیتی که در بخش مروری بر تحقیقات گذشته در مورد کلسیناسیون غشای زئولیتی مطرح شد، کلسیناسیون غشای این نوع زئولیت با طرح برنامه‌ای که از شوک حرارتی جلوگیری نماید، انجام شد. در این کلسیناسیون، با استفاده از اندازه‌گیری مقدار عبوردهی گاز نیتروژن با افزایش دما و یا با گذشت زمان (افزایش دما با سرعت مشخص)، میزان حذف مولکول‌های قالب از ساختار غشا، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این بررسی در شکل (۴) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، با افزایش دمای کوره و در نتیجه افزایش دمای غشا، عبوردهی گاز نیتروژن افزایش می‌یابد و بعد از رسیدن به دمای 300°C ، میزان عبوردهی گاز



شکل ۴: عبوردهی گاز نیتروژن با افزایش دما از غشای زئولیتی DD3R در مرحله کلسیناسیون: (الف) در بازه دمایی °C ۲۵-۵۰۰، (ب) در دمای °C ۴۰۰ با گذشت زمان



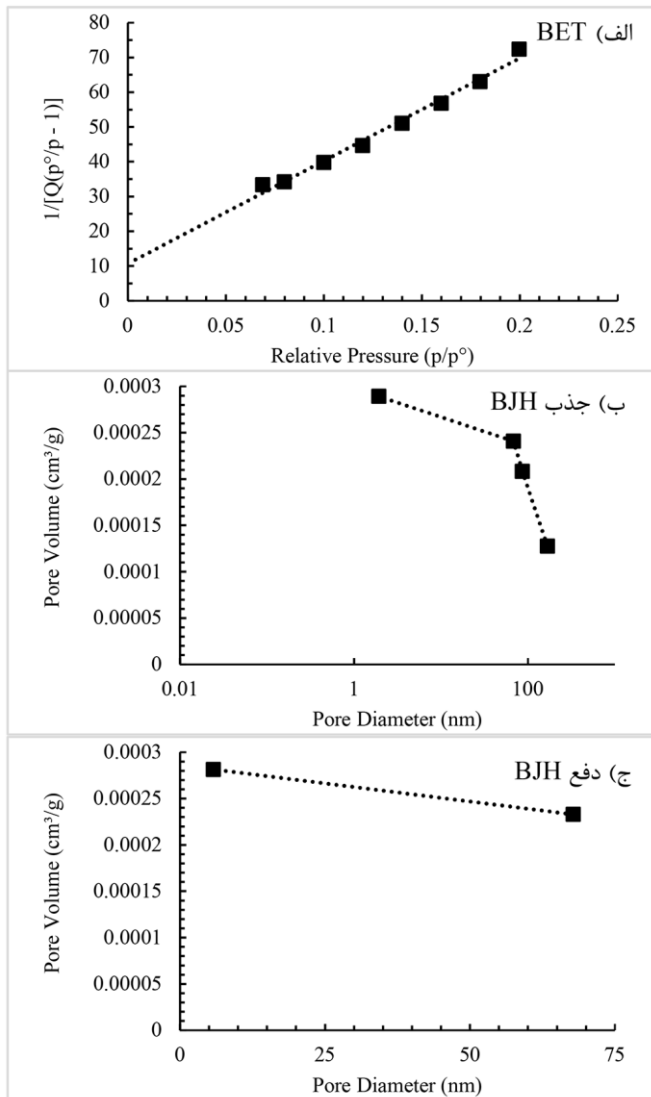
شکل ۵: عبوردهی گاز نیتروژن با افزایش دما از غشای زئولیتی DD3R در مرحله کلسیناسیون در بازه دمایی °C ۲۵-۳۰۰

همانطور که در بخش کارهای تجربی گفته شد، برای بررسی بیشتر، یک نمونه دیگر از غشای زئولیتی DD3R در دمای °C ۵۰۰ و با سرعت °C/min ۰/۱ کلسینه شد تا سرعت افزایش و کاهش دما نیز مورد مطالعه قرار گیرد. شکل (۶) عبوردهی گازهای متفاوت از غشای زئولیتی DD3R کلسینه شده در دمای °C ۵۰۰ و با سرعت °C/min ۰/۱ را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، انتخاب‌پذیری گازها بسیار پایین بوده و به غیر از دی‌اکسیدکربن، بقیه گازها بر اساس جرم

نیتروژن افزایش چشم‌گیری دارد. با توجه به برنامه طراحی شده برای کلسیناسیون غشای زئولیتی DD3R، بعد از رسیدن به دمای °C ۴۰۰، به مدت ۱۰ ساعت، دما ثابت نگه داشته می‌شود. همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، در این دما با گذشت زمان عبوردهی به آرامی افزایش می‌یابد که نشان دهنده خروج مولکول‌های قالب با سرعت پایین است. با افزایش دما به °C ۴۲۵، عبوردهی گاز نیتروژن افزایش می‌یابد، ولی پس از افزایش دما به °C ۴۵۰، عبوردهی نیتروژن به یکباره حدود ۱۰۰ برابر افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش سرعت خارج شدن مولکول‌های قالب از داخل حفرات و ایجاد ترک در لایه زئولیتی است. با رسیدن به دمای °C ۵۰۰، عبوردهی گاز نیتروژن تقریباً ثابت و برابر $8-9 \times 10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ است.

برای بررسی بیشتر کلسیناسیون، نمودار مربوط به شکل (۴)، در دماهای پایین‌تر از °C ۳۰۰ بزرگ نمایی شده و در شکل (۵) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، تا دمای °C ۱۵۰، به دلیل خارج نشدن قالب از ساختار، افزایش دما باعث کاهش عبوردهی گاز نیتروژن به دلیل نفوذ نادرست می‌شود، ولی با افزایش دما از °C ۱۵۰ به بعد، افزایش عبوردهی گاز نیتروژن مشاهده می‌شود. این مهم به دلیل شروع تخریب حرارتی قالب و خارج شدن مولکول‌های آن از داخل ساختار غشا است. با دقت در نتایج مربوط به نمودار ضریب انبساط حرارتی ارائه شده توسط یوچیکاوا [۹] و همکارانش در مورد زئولیت DD3R، مشاهده می‌شود که نتایج بدست آمده در این نمودار، مطابقت بسیار مناسبی با آنها دارد.

⁶ Knudsen Diffusion

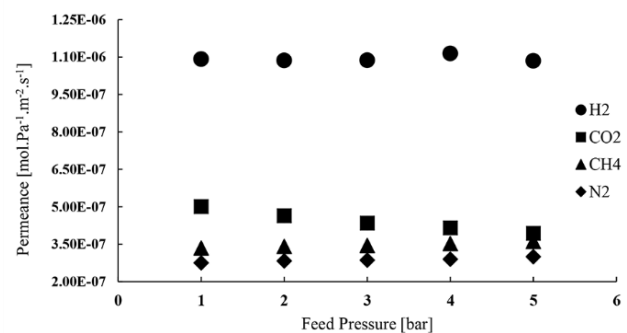


شکل ۷: نمودار BET (الف)، جذب BJH (ب) و دفع BJH (ج) مربوط به غشای کلسینه شده در دمای ۵۰۰ °C

۳-۳- عملکرد جداسازی گازها توسط غشا

شکل (۸) عبوردهی گازهای خالص نیتروژن، دی-اکسیدکربن، متان و هیدروژن و انتخاب‌پذیری N_2/CH_4 و CO_2/CH_4 از غشای زئولیتی DD3R کلسینه شده در دمای ۴۲۵ °C و با سرعت ۰/۲ °C/min (مطابقت با برنامه ارائه شده در بخش ۲-۴) را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۸ الف) مشاهده می‌شود، عبوردهی گازها با افزایش فشار تغییر محسوسی ندارد. ترتیب عبوردهی گازها در این غشا به صورت $H_2 > CO_2 > N_2 > CH_4$ است. این ترتیب عبوردهی به دلیل مطابقت با قطر سینتیکی گازها، نشان دهنده حاکم بودن سازوکار غربال

مولکولی از غشا عبور می‌کنند. دلیل بالا بودن عبوردهی دی-اکسیدکربن نسبت به متان و نیتروژن، میزان جذب بالای دی-اکسیدکربن نسبت به این دو گاز می‌تواند باشد. به طور کلی، می‌توان گفت سازوکار حاکم در جداسازی گازها در این غشا به دلیل بزرگ بودن حفرات غیر زئولیتی، نفوذ نادرست است. با توجه به این نتایج، می‌توان گفت حتی با انتخاب سرعت گرمایش پایین در کلسیناسیون این نوع غشا، نمی‌توان در ۵۰۰ °C مانع از شوک حرارتی و ایجاد ترک در این غشا شد و باید از دماهای پایین تر از ۵۰۰ °C برای کلسیناسیون موفق استفاده کرد.



شکل ۸: عبوردهی گازهای هیدروژن، دی اکسیدکربن، متان و نیتروژن از غشای زئولیتی DD3R کلسینه شده در دمای ۵۰۰ °C و با سرعت ۰/۱ °C/min

شکل (۷)، نمودار BET، جذب BJH و دفع BJH مربوط به غشای کلسینه شده در دمای ۵۰۰ °C را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، سهم بالایی از حجم حفرات غیرزئولیتی به حفرات با ابعاد نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) اختصاص دارد. با انجام متوسط‌گیری برای قطر حفرات در نمودار جذب و دفع BJH، متوسط اندازه قطر حفرات به ترتیب برابر ۵۱/۹ nm در مرحله جذب و ۲۵/۹ nm در مرحله دفع به دست می‌آید. حضور حفرات غیرزئولیتی با قطری در این محدوده، موجب عدم انتخاب‌پذیری مناسب غشا در جداسازی کوچک مولکول‌هایی مثل نیتروژن، هیدروژن، دی‌اکسیدکربن و متان از همدیگر می‌شود.

آن با برنامه طراحی شده با اندازه گیری عبوردهی گاز نیتروژن در دماهای متفاوت، نشان داد که کلسیناسیون غشای زئولیتی DD3R در دمای 500°C حتی با سرعت $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ منجر به ایجاد ترک در لایه زئولیتی و به وجود آمدن حفرات غیرزئولیتی در گستره ابعاد نانومتری (زیر 100 نانومتر) می شود. برای داشتن کلسیناسیون موفق در این نوع غشای زئولیتی، افزایش دمای کوره تا دمای 425°C با سرعت $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ مناسب بوده و افزایش بیش از حد دما، موجب ایجاد ترک و کاهش عملکرد غشا در جداسازی گازهای هدف خواهد شد.

مراجع

[1] T. Tomita, K. Nakayama, H. Sakai, "Gas separation characteristics of DDR type zeolite membrane", Microporous Mesoporous Materials, 68, 71–75, 2004.

[2] K. Nakayama K. Suzuki M. Yoshida K. Yajima T. Tomita, "Method for preparing DDR type zeolite membrane, DDR type zeolite membrane, and composite DDR type zeolite membrane, and method for preparation thereof", USA Patent No: 7,014,680 B2, 2006.

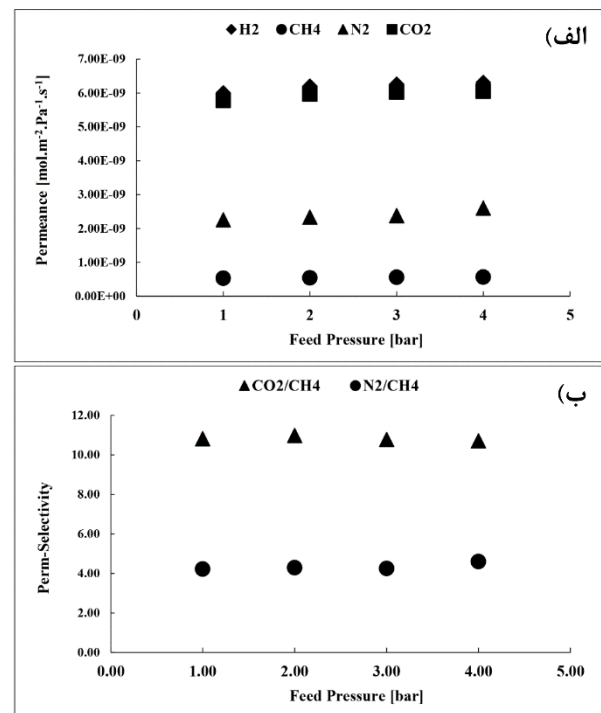
[3] Sh. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, K. Nakayama, K. Yajima, S. Yoshida, "Synthesis and permeation properties of a DDR-type zeolite membrane for separation of CO_2/CH_4 gaseous mixtures", Industrial & Engineering Chemistry Research, 46, 6989–6997, 2007.

[4] K. Yajima, and K. Nakayama, "Process for producing DDR type zeolite membrane", USA Patent No: 2009/0011926 A1, 2009.

[5] A. Bose, N. Das, S.N. Roy, N. Goswami, S. Kar, R.C. Bindal, P.K. Tewari, "Synthesis, characterization and corrosion performance evaluation of DDR membrane for H_2 separation from HI decomposition reaction", International Journal of Hydrogen Energy, 39, 12795–12803, 2014.

[6] M. Mubashir, Y.Y. Fong, L.K. Keong, "Ultrasonic-assisted secondary growth of decadecasil 3 rhombohedral (DD3R) membrane and

مولکولی در جداسازی گازها در غشا است. از طرف دیگر، میزان جذب بالای دی اکسیدکربن منجر به زیاد بودن عبوردهی آن و نزدیک شدن میزان عبوردهی آن به عبوردهی هیدروژن می شود. شکل (الف)، انتخاب پذیری ایده آل CO_2/CH_4 و N_2/CH_4 را به صورت تابعی از فشار خوراک در دمای محیط نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، انتخاب پذیری CO_2/CH_4 برابر $10-11$ و انتخاب پذیری N_2/CH_4 در این غشا برابر $4-5$ است. انتخاب پذیر بودن غشای زئولیتی DD3R پس از انجام کلسیناسیون در دمای 425°C ، نشان دهنده مناسب بودن این دما برای انجام کلسیناسیون و جداسازی گازها از میان حفرات ذاتی این زئولیت است.



شکل ۸: عبوردهی گازهای خالص نیتروژن، دی اکسیدکربن، متان و هیدروژن DD3R (الف) و انتخاب پذیری CO_2/CH_4 و N_2/CH_4 در غشای زئولیتی DD3R کلسینه شده در دمای 425°C و با سرعت $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، پودر و غشای زئولیتی DD3R با استفاده از روش رشد ثانویه سنتز شد. با توجه به اهمیت کلسیناسیون این نوع غشای زئولیتی، با وجود اینکه دمای مناسب برای کلسیناسیون را در مراجع معتبر علمی در طرح لوله ای برابر 700°C و برای غشاهای دیسکی برابر $550-500^{\circ}\text{C}$ گزارش شده، کلسیناسیون

its process optimization studies in CO₂/CH₄ separation using response surface methodology”, Journal of Natural Gas Science and Engineering, 30, 50–63, 2016.

[7] Zh. Zhou and S. Nair, “Zeolite DDR membranes”, USA Patent No: 2013/0064747 A1, 2013.

[8] Zh. Zheng, A.S. Hall, V.V. Guliants, “Synthesis, characterization and modification of DDR membranes grown on α -alumina supports”, Journal of Materials Science, 43, 2499–2502, 2008.

[9] T. Uchikawa K. Yajima H. Nonak T. Tomita, “Method for production of DDR type zeolite membrane”, USA Patent No: 8,377,838 B2, 2013.



Study on the calcination of DD3R zeolite membrane and reduce the nanometric cracks to improve its separation performance

M. Vaezi^{1,*}, M. Moghimi¹, M. Gohargeranbaha¹, A.A. Babalou²

1-Nanostructure Materials Research Center, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

2- Faculty of Chemistry, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

Abstract: In this study, the DD3R zeolite powder and membrane were synthesized via a secondary growth method. The XRD and SEM analyses show the successful synthesis of the DD3R zeolite powder and membrane. The calcination of the membrane was carried out at 500 °C with a heating rate of 0.2 °C/ min. The N₂ gas permeation test was carried out at different temperature steps simultaneously with increasing the temperature. The results show that after 425 °C, N₂ permeation increases by about 100 times, which indicates thermal shock and creating non-zeolite pores with size in nanometric range in the membrane. The calcination of another membrane at 500 °C with a heating rate of 0.1 °C/ min also was resulted in defects of the membrane. Finally, the calcination of the DD3R membrane at 425 °C with a heating rate of 0.2 °C/min prevented thermal shock, and then the defects were minimized in the membrane. So that, the perm-selectivity of CO₂/CH₄ and N₂/CH₄ were measured 10-11 and 4-5, respectively.

Keywords: DD3R Zeolite Membrane; Calcination Temperature; Heating/Cooling Rate; Nanometric Pores.