بررسي و تعيين گزينش‌پذيري غربال مولكولي سيليكوآلومينوفسفات در جداسازي كربن دي اكسيد از متان به وسيله فرايند جذب سطحي ناپيوسته

سيد سيامك اشرف تالش, شهره فاطمي*+

تهران، دانشگاه تهران، پرديس دانشكده‌هاي فني، دانشكده مهندسي شيمي، صندوق پستي ۴۵۶۳ ـ ۱۱۱۵۵

امير ايران نژاد، امين سالم

تبريز، دانشگاه صنعتي سهند، دانشكده مهندسي شيمي، صندوق پستي ۱۹۹۶ ـ ۵۱۳۳۵

چكيده: يكي از روش‌هاي اقتصادي و موثر در جداسازي گازهاي سبك، فرايند جذب سطحي به وسيله‌ي غربالهاي مولكولي است. در اين فرايند نوع و خواص غربال مولكولي نقش عمده را ايفا مي‌كند. در اين پژوهش، با هدف جداسازي كربن دي اكسيد از متان، شبه زئوليت SAPO-34 به عنوان غربال مولكولي مناسب پيشنهاد شده و سنتز آن با روش هيدروترمال انجام شده است. تجزيه‌هاي دستگاهي XRD و SEM به منظور تشخيص فاز سنتز شده و اندازه و شكل بلورهاي حاصل انجام شده و دونمونه سنتز شده در دو زمان متفاوت عمل تبلور مورد مقايسه, ارزيابي و تاييد قرار گرفته است. ايزوترم‌هاي جذب سطحي گازهاي متان و كربن دي اكسيد به صورت تك جزئي در دماهاي (۵، ۱۵ و ۲۵ °C) و فشارهاي (۱ تا ۳۰bar) درسيستم حجم سنجي جذب تعادلي تعيين و مورد مقايسه قرار گرفته‌اند. ايزوترم‌هاي جذب با مدل لانگمير و سيپس تطابق يافته‌اند. گزينش‌پذيري كربن اكسيد نسبت به متان, در دماي محيط و فشار يك بار ۷/۲ به دست آمده است. فاكتورهاي جداسازي به دست آمده از اين ايزوترم‌ها حاكي از آن است كه اين شبه زئوليت براي جداسازي مخلوط‌هاي CO_2/CH_4 در شرايط ديناميك بسيار مناسب است.

واژه‌هاي كليدي: متان، كربن دي اكسيد ، جداسازي، جذب سطحي، شبه زئوليت، فاكتور جداسازي

KEY WORDS: *Methane, Carbon dioxide, Separation, Adsorption, Zeotype molecular sieves, Selectivity.*

مقدمه

عاري‌سازي گاز طبيعي از كربن دي اكسيد به منظور كاربرد آن در گرمايش و توليد انرژي در صنايع متفاوت و نيز حذف آن به عنوان عامل خورنده در موتورهاي گاز سوز از اهميت بالايي برخوردار است. جداسازي بر اساس فرايند جذب سطحي به دليل اينكه فرايندي ساده و از نظر زيست محيطي بي‌خطر بوده و مهم‌تر از همه مصرف انرژي كم اين فرايند نسبت به فرايندهاي تقطير و استخراج كه انرژي زيادي مصرف مي‌كنند و نياز به تجهيزات پيچيده دارند در صنايع شيميايي، پالايش و پتروشيمي مورد توجه واقع شده و در سال‌هاي اخير توسعه يافته است. جاذب‌هايي نظير كربن نانو تيوپ، پلي آميدها و پلي اتيلن اكسيدها كه به نسبت

*عهده دار مكاتبات

+E-mail: shfatemi@ut.ac.ir

عملكردهاي بالايي براي جداسازي گازهاي سبک دارند. البته اين نوع جاذب‌ها داراي مشكلاتي هم دارند. از جمله اينكه در دماهاي بالا، فاكتور جداسازي پاييني دارند، پايداري شيميايي و حرارتي كمي دارند و در فشار بالاي CO_2، حالت نرم شدگي پيدا مي‌كنند. جاذب‌ها و غربال‌هاي مولكولي غيرآلي بويژه زئوليت‌ها و شبه زئوليت‌ها، داراي پتانسيل خوبي درکاهش و حذف اين مشكلات هستند.

اين جاذب ها پايداري شيميايي و حرارتي بالايي دارند و اندازه‌ي حفره‌ها و نيروي جاذبه بين ديواره هاي حفره زئوليت و مولكول‌هاي CO_2، نقش مهمي در جداسازي CO_2 از مخلوط‌هاي گازي بازي مي‌كند [۸ـ۱]. بنابراين، بيشتر مطالعات اخير روي جداسازي مخلوط‌هاي گازي سبك با استفاده از ساختارهاي زئوليتي متمركز شده است. در اين پژوهش غربال مولكولي سيليكو آلومينو فسفات از نوع SAPO-34 مورد بررسي قرار گرفته است. تا اكنون شبه زئوليت SAPO-34 به روش‌هاي متفاوت از لحاظ شـرايط عملياتـي و هم‌چنين مواد اوليه مورد نياز، سنتز شده است [۲، ۳، ۱۴ـ۹]. هدف از اين پژوهش، سنتز و كاربرد غربال مولكولي شبه زئوليتي SAPO-34 در فرايند جذب سطحي، جهت خالص‌سازي گاز طبيعي از كربن دي اكسيد است.

بخش نظري

جذب

قطر حفره و اندازه‌ي كانال، دو عامل بسيار مهم جهت انتخاب جاذب مناسب در فرايند جداسازي گازها به روش جذب سطحي هستند. عامل‌هايي كه قطر حفره و كانال را تغيير مي‌دهند دما، شرايط سنتز و تبادل يون هستند. عامل ديگري كه به‌جز دو عامل بالا در فرايند جذب سطحي موثر است ويژگي‌هاي مولكول‌هاي جذب شونده است. زئوليت‌ها به‌دليل بار كاتيون‌ها و اكسيژن‌هاي شبكه به شدت قطبي هستند، كه موجب جذب بهتر مولكول‌هايي با ممان دوقطبي و چهار قطبي نسبت به مولكول‌هايي با اندازه مشابه و غير قطبي مي‌شوند [۱۶،۱۵]. به‌طور كلي هر چه نسبت Si/Al كمتر باشد سطح ناهمگن‌تر و فاكتور جداسازي به واسطه‌ي وجود كاتيون هاي بيشتر در ساختار جاذب، بالاتر خواهد بود [۸].

ويژگي‌هاي يک جاذب مناسب

الف ـ فاكتور جداسازي (α)

از مهم‌ترين و اساسي‌ترين ويژگي جاذب، داشتن گزينش‌پذيري بالا براي جزء مورد نظر است. براي انتخاب جاذب مناسب جهت جداسازي گازها، بايد به ساختار و اندازه‌ي ابعاد و ويژگي‌هاي آن گازها (قطبي و غير قطبي) توجه داشت. در اين پژوهش براي جداسازي مولكول‌هاي CO_2 (۰،۳۲nm) و CH_4 (۰،۳۸nm) كه اولي قطبي و دومي غير قطبي است، بايد جاذبي انتخاب شود كه داراي سطح نا همگن باشد و افزون بر آن اندازه‌ي حفره‌هاي جاذب بايد به‌گونه‌اي باشد كه قابليت غربال‌گري مولكول‌هاي CO_2 از CH_4 به واسطه تفاوت در اندازه‌ي قطر سينتيكي مولكول‌ها را دارا باشد. فاكتور جداسازي براي فرايند جذب سطحي CO_2 و CH_4، به‌صورت تک جزئي در دما و فشار ثابت با رابطه‌ي زير بيان مي‌شود [۶ ـ۲]:

$$\alpha = \frac{\text{ميزان جذب دي اكسيد كربن در واحد جرم جاذب}}{\text{ميزان جذب متان در واحد جرم جاذب}}$$

جدول ۱ فاكتورهـاي جـداسـازي گازهـاي CO_2 و CH_4 را به صورت تک جزئي براي چند نمونه زئوليت در دماي محيط و فشار ۱۰۰kPa نشان مي دهد.

ب ـ گرماي جذب

در فرايند جذب سطحي، بازيابي و كاهش جاذب از اهميت بسياري برخوردار است. بنابراين، جاذب مناسب افزون بر داشتن خصوصيات مناسب جذب بايد جهت بازيابي نيز داراي خواص مطلوب باشد و با صرف انرژي كم بتوان مواد جذب شده را از دفع و جاذب را كاهش داد [۱۷]. گرماي جذب معياري از اندازه‌گيري برهم‌كنش جاذب ـ جذب شونده است و مي‌تواند به‌عنوان شاخصي از انـرژي لازم براي بازيـابي جاذب باشد. مقدارهاي بالاي گرماي جذب نشان دهنده بر هم كنش‌هاي قوي و بنابراين، بازيابي دشوار است. براي مثال، به جدول ۲ كه به گرماي جذب متان و كربن دي اكسيد روي چند جاذب پرداخته، توجه شود [۲، ٤، ۷ و ۸]. در بين جاذب‌هاي مطالعه شده، ALPO-5، Silicalite و SAPO-34 كمترين ميزان گرماي جذب را نشان مي‌دهند. با توجه به مطالب مذكور، جاذبي كه براي جداسازي مخلوط CO_2/CH_4 مناسب است مي‌تواند يكي از سه جاذب ALPO-5، Silicalite و SAPO-34 باشد، اما دو جاذب ALPO-5 و Silicalite غير قطبي هستند و كاتيوني در شبكه ندارند در صورتي‌كه SAPO-34 جاذبي قطبي است بنابراين، براي جداسازي CO_2 از CH_4 مناسب مي‌باشد. همچنين فاكتور جداسازي SAPO-34 همان‌طور كه در بخش پيش بيان شد از بقيه زئوليتها بالاتر است. بنابراين، جاذبي مناسب براي جداسازي اين مخلوط گازي مي باشد، در بخش بعد به سنتز اين جاذب پرداخته مي‌شود.

جدول۱ـ فاکتورهاي جداسازي در دماي محيط و فشار **kPa**۱۰۰.

مرجع	α	اندازه حفره(nm)	زئوليت
[۲]	۵/۸	۰/۳۸×۰/۳۸	SAPO-34
[۱]	۳/۰۸	۰/۳۶×۰/۵۱	T
[۴]	۳/۱	۰/۳۶×۰/۴۴	DD3R
[۵]	۲/۸	۰/۵۱×۰/۵۵	ZSM-5
[۶]	۲	۰/۵۱×۰/۵۵	Silicalite

جدول ۲ـ گرماي جذب متان و کربن دي اکسيد روي زئوليت‌ها.

مرجع	گرماي جذب kJ.mol^{-1}		زئوليت
	CO_2	CH_4	
[۷]	۲۶/۱	۱۹	H-ZSM-5
[۷]	۴۲	۲۱/۲	Na-ZSM-5
[۷]	۲۷	۱۴/۵	H-ZSM-8
[۷]	۳۵/۹	۱۹/۴	Na-ZSM-8
[۷]	۲۱/۷	۱۸/۴	Silicalite
[۷]	۱۶	۱۴/۳	ALPO-5
[۲]	۲۴	۱۶	SAPO-34
[۸]	۳۴/۴۴	۱۵/۸۶	B-Zeolite
[۴]	۳۲	۱۸/۸	DD3R

جدول ۳ـ مشخصات نمونه‌ها.

نمونه	مقدار (g)	فاز	سطح (m^2/g)	زمان سنتز(h)
۱	۳/۳۸۲	SAPO-۳۴	۴۹۶	۴۸
۲	۲/۱۹۳	SAPO-۳۴	۵۰۰	۷۲

بخش تجربي

سنتز **SAPO-34**

براي سنتز زئوليت‌ها، روش‌هاي متفاوتي وجود دارد که يکي از اين روش‌ها، روش سل- ژل با عمليات حرارتي هيدروترمال است.

در اين پژوهش، سنتز زئوليت SAPO-۳۴ به روش سل ـ ژل تحت استوکيومتري زير انجام شد:

$$Al_2O_3:P_2O_5:0/4SiO_2:2TEAOH:50H_2O$$

براي تهيه ژل سيليکو آلومينو فسفات، ابتدا محلول فسفريک اسيد ۸۵ درصد، سپس آلومينيم ايزوپروپکساید و آب بدون يون اضافه شده، مخلوط در دماي اتاق براي مدت چند ساعت همزده شد. سپس تترا اتيل آمونيم هيدروکساید به مخلوط اضافه شده، براي مدتي همزده شد. درنهايت سيليکا ژل اضافه و مخلوط تا زمان همگن شدن، همزده شد. ژل آماده شده براي چند ساعت در دماي اتاق همزده شد. سپس ژل آماده شده در اتوکلاوي داراي پوشش تفلوني، ريخته شده و فرايند تبلور در زمان‌هاي ۴۸ و ۷۲ ساعت و با نرخ گرمادهي ۱ °C/min در دماي ۱۸۵°C انجام شد. پس از سنتز، نمونه‌ها به دفعات با آب مقطر سانتريفوژ شده، سپس با گرما خشک شدند. به منظور حذف ماده قالبساز[۱]، نمونه‌ها در دماي ۵۵۰ °C و با نرخ گرمادهي ۱ °C/min در مدت زمان ۶ ساعت تکليس شدند. مشخصات نمونه ها در جدول ۳ ارايه شده است.

نمونه‌هاي سنتز شده بعد از عمل تکليس با استفاده از تستهاي XRD و SEM ساختار شناسي شدند.

فرآيند جذب سطحي

در اين پژوهش جهت اندازه گيري مقدار گازهاي جذب شده به‌صورت خالص در دماها و فشارهاي تعادلي از روش مرسوم حجم‌سنجي استفاده مي‌شود. شکل ۱ شمايي از اين دستگاه را نشان مي‌دهد. دستگاه مورد استفاده شامل يک مخزن مرجع و يک مخزن جذب دوجداره، به منظور گردش اتيلن گليکول براي تنظيم دماست. در اين روش از چندين شير سوزني و توپي براي کنترل ورود و خروج گاز استفاده مي‌شود (شيرهاي ۴ تا ۱۱). سه رگولاتور جهت تامين فشار عملياتي لازم در سامانه‌ي جذب سطحي بر سر راه خروجي سيلندرهاي گاز نصب شده است (شماره ۱ تا ۳). تغييرهاي فشار که محور اصلي محاسبات است به‌وسيله‌ي يک حسگر فشار با دقت ۰/۱ درصد اندازه‌گيري مي‌شود (شماره۱۲). براي تخليه گازهاي باقيمانده در جاذب و خطوط سامانه از يک پمپ خلاء استفاده مي‌شد (شماره۱۴). از يک صافي (گازشور) قبل از پمپ، جهت جلوگيري از ورود ذره‌هاي جاذب به پمپ، استفاده مي‌شد (شماره۱۳). براي تنظيم دماي مخازن جذب و مرجع، از يک حمام اتيلن گليکول مجهز به سيستم پمپ و کمپرسور، استفاده شد. نمونه‌هاي وزن شده (۱) و (۲) (جدول ۳) پس از ريختن در بستر جذب، قبل از شروع هر آزمايش گاززدايي مي‌شدند.

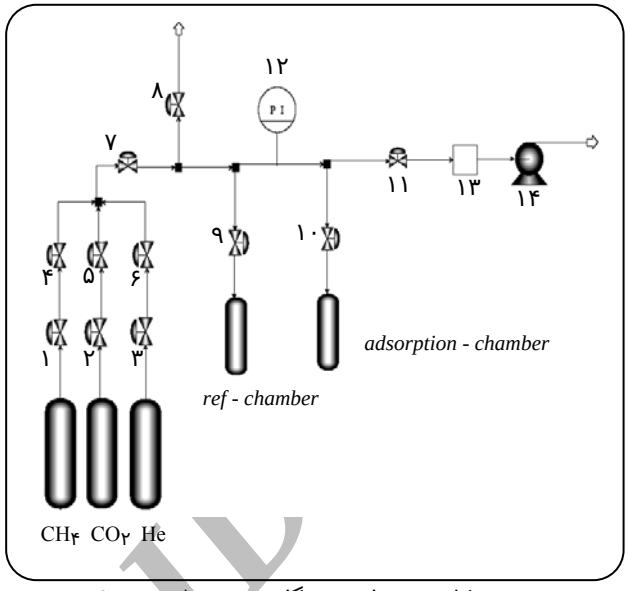
نتيجه‌ها و بحث

نتيجه‌هاي فراورده‌ي سنتز شده

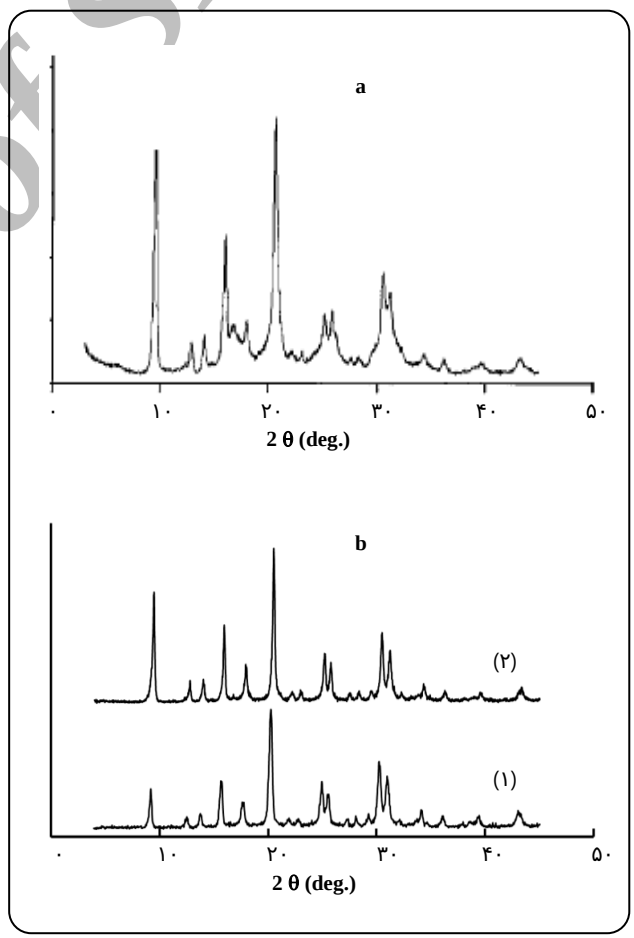
بررسي نتايج XRD و SEM، تشکيل بلورهاي SAPO-34 را تاييد مي‌کند. الگوهاي پراش پرتو ايکس[۲] نمونه‌هاي (۱)، (۲) و نمونه سنتز شده در مرجع [۱۴]، براي مقايسه در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. با استفاده از داده‌هاي پراش پرتو ايکس و معادله‌ي *شرر* اندازه‌ي متوسط ذره‌هاي بلور ۸۷nm به‌دست آمده است.

(۱) Template

(۲) X-Ray diffraction (XRD)



شكل ۱ـ شماي دستگاه جذب سطحي.



شكل ۲ـ الگوي پراش پرتو ايكس نمونه مرجع[۱۴] (**a**) و الگوي پراش پرتو ايكس نمونه‌هاي ۱ و ۲ (**b**).

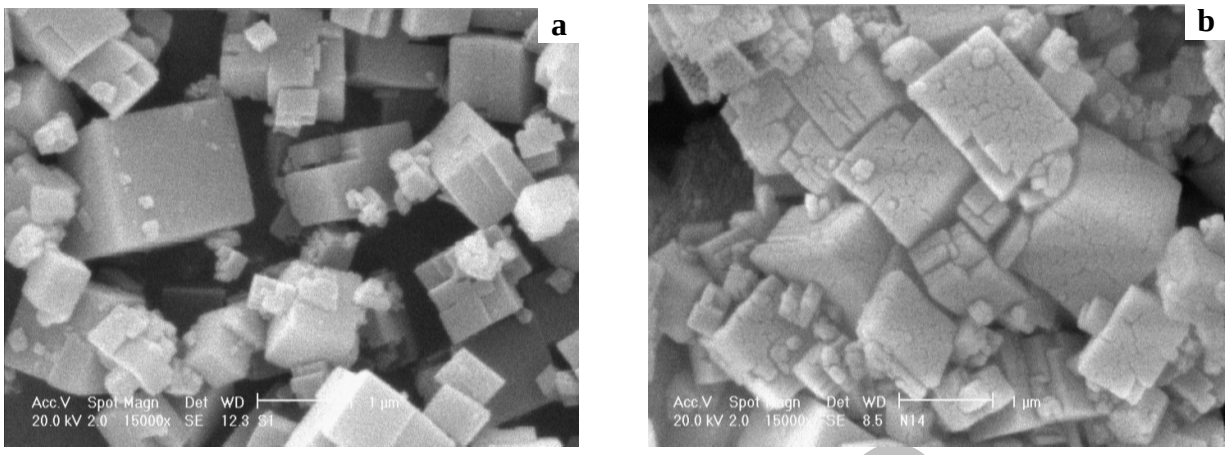
تصويرهاي حاصل از ميكروسكوپ الكتروني روبشي[1] نمونه‌هاي (۱ و ۲) در شكل ۳ نشان داده شده است، از تصويرها ملاحظه مي‌شود كه اندازه‌ي ابعاد بلور براي هر دو نمونه به تقريب بين ۱۰۰nm تا ۷۰۰nm است. همچنين سطح ويژه نمونه دوم از اول بيشتر است كه تاثير زمان تبلور را بر سنتز زئوليت نشان مي‌دهد (جدول ۳).

ايزوترم‌هاي جذب سطحي و فاكتور جداسازي

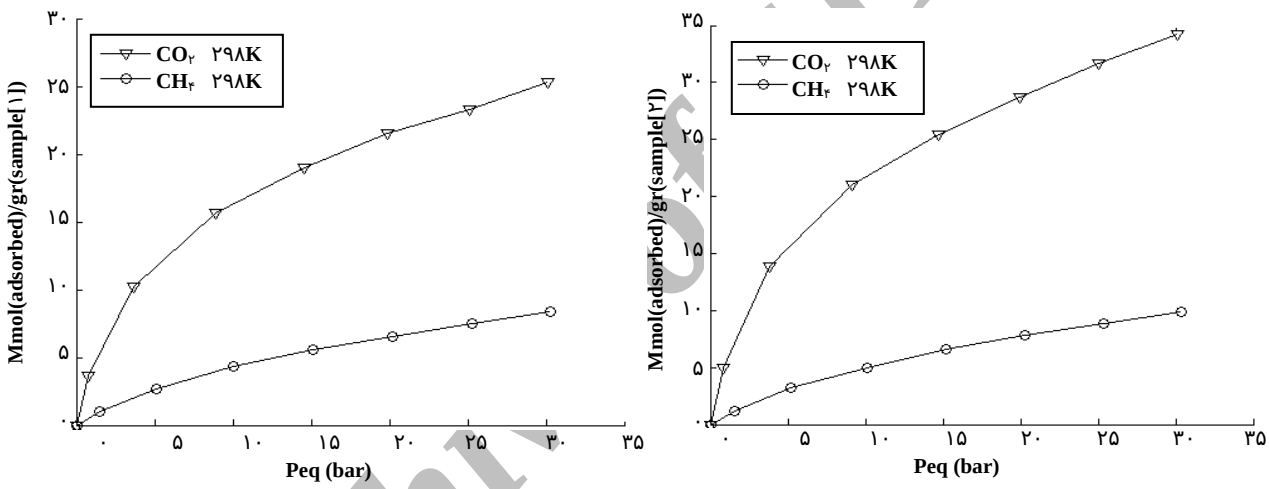
ايزوترم هاي جذب سطحي متان و كربن دي اكسيد به‌صورت خالص براي نمونه هاي سنتز شده ۱ و ۲، در سه دماي ۲۷۸، ۲۸۸ و ۲۹۸K و هفت فشار ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰bar به‌دست آمدند. ايزوترم‌هاي متان و كربن دي اكسيد در دماي ۲۹۸K در شكل ۴ ارايه شده است. مقدارهاي كربن دي اكسيد جذب شده، ۳ تا ۷ برابر بيشتر از مقدارهاي جذب شده متان هستند. هم‌چنين از شكل ملاحظه مي‌شود كه با افزايش فشار مقدار جذب، افزايش يافته است. گزينش‌پذيري براي تمام نقاط در دما و فشار متفاوت محاسبه شده است. گزينش‌پذيري براي نمونه‌هاي ۱ و ۲ در دماي ۲۹۸K و فشارهاي متفاوت در شكل ۵ ارايه شده است. از شكل ملاحظه مي‌شود، فاكتور جداسازي براي هر دو نمونه با افزايش فشار كاهش داشته است.

هنگامي كه فشار پايين است مولكول CO_2 كه داراي قطر سينتيكي ۰٫۳۲nm است، به‌دليل اندازه‌ي كوچكتر و قطبيت بيشتر در مقايسه با مولكول CH_4 كه داراي قطر سينتيكي ۰٫۳۸nm و غير قطبي است، بيشتر جذب شده و فاكتور جداسازي بالا به‌دست مي‌آيد، اما هنگامي كه فشار افزايش مي‌يابد، اين افزايش باعث امكان ورود بيشتر مولكول‌هاي متان از دهانه حفره‌هاي جاذب مي‌شود و در نتيجه فاكتور جداسازي كربن دي اكسيد كاهش مي‌يابد. هم‌چنين فاكتور جداسازي براي نمونه ۲ بيشتر از فاكتور جداسازي نمونه ۱ به‌دست آمده است كه دليل اين مسئله افزايش بلورينگي با افزايش زمان تبلور است. فاكتور جداسازي براي نمونه ۲، در فشار ۱bar برحسب دما در شكل ۵ ارايه شده، از شكل ملاحظه مي‌شود كه فاكتور جداسازي با افزايش دما كاهش مي‌يابد. مي‌توان گفت افزايش دما باعث خروج سريع‌تر مولكول‌هاي كوچك كربن دي اكسيد از حفره‌ها مي‌شود ولي مولكول‌هاي متان كه درشت‌تر هستند با شدت كمتري مي‌توانند از داخل حفره‌ها خارج شوند اين امر باعث كاهش فاكتور جداسازي كربن دي اكسيد در دماي بالاتر مي‌شود.

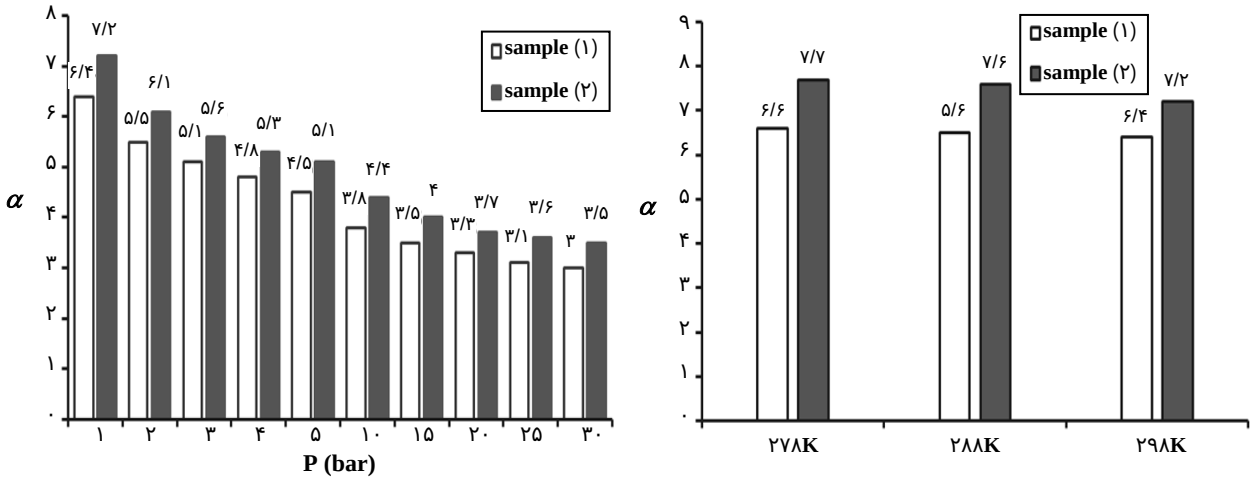
(۱) Scanning electron microscopy (SEM)



شكل ۳ـ تصويرهاي ميكروسكوپ الكتروني روبشي (نمونه ۱، (**a**)) و (نمونه ۲، (**b**)).



شكل ۴ـ ايزوترم‌هاي جذب سطحي CH_4 و CO_2 در دماي **۲۹۸K** ، نمونه (۱) چپ، نمونه (۲) راست.



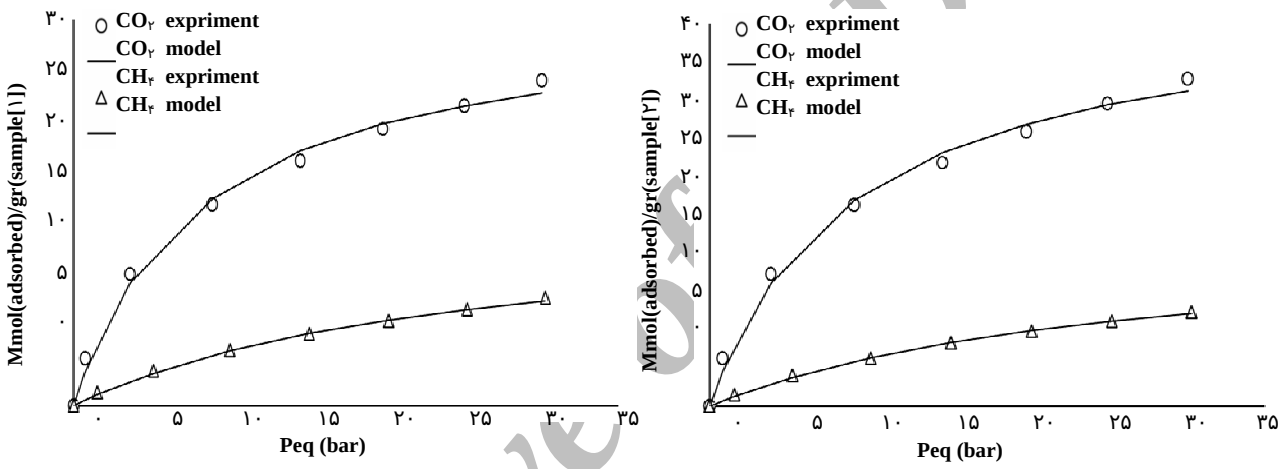
شكل ۵ ـ عامل‌هاي جداسازي بر حسب فشار در دماي **۲۹۸K**، چپ و فاكتورهاي جداسازي بر حسب دما در فشار **۱bar** راست.

جدول ۴ـ پارامترهاي مدل لانگمير در دماي **۲۹۸K**(ضريب همبستگي r^2).

گاز	ثوابت	نمونه ۱	نمونه ۲
CO_2	$C_{\mu S}$	۳۰/۹۱	۴۲/۸۳
	B	۰/۱۲۲	۰/۱۱۱
	r^2	۰/۹۹۰	۰/۹۹۰
CH_4	$C_{\mu S}$	۱۴/۸۵	۱۷/۹۱
	B	۰/۰۴	۰/۰۳۹
	r^2	۰/۹۹۶	۰/۹۹۵

جدول ۵ ـ پارامترهاي مدل سيپس در دماي **۲۹۸K**(ضريب همبستگي r^2).

گاز	ثوابت	نمونه ۱	نمونه ۲
CO_2	$C_{\mu S}$	۴۷/۷۱	۶۷/۵۱
	b	۰/۰۳۸	۰/۰۳۳
	n	۱/۴۷۸	۱/۴۶۳
	r^2	۰/۹۹۴	۰/۹۹۳
CH_4	$C_{\mu S}$	۲۴/۰۵۵	۲۵/۱۸۵
	b	۰/۰۱۵	۰/۰۱۹
	n	۱/۲۳۳	۱/۱۷۳
	r^2	۰/۹۹۹	۰/۹۹۹



شكل ۶ تطبيق ايزوترم‌هاي جذب تجربي با مدل لانگمير در دماي(**۲۹۸K**) نمونه ۱ چپ، نمونه ۲ راست.

در پژوهش‌هاي صورت گرفته روي خواص جذب سطحي SAPO-34 براي جداسازي گازهاي متان و كربن دي اكسيد صورت گرفته (جدول ۱)، بالاترين فاكتور جداسازي گزارش شده براي متان وكربن دي اكسيد خالص در دماي محيط و فشار ۱bar، ۵/۸ به‌دست آمده است [۲]. درحالي‌كه در اين پژوهش فاكتور جداسازي براي نمونه ۱ و ۲ براي همين گازها در شرايط آزمايشگاهي برابر، به‌ترتيب ۶/۴ و ۷/۲ حاصل شده است. روش سنتز موجود نشان دهنده توسعه و اصلاح روش تهيه غربال مولكولي SAPO-34 در اين مقاله است.

داده‌هاي آزمايشگاهي با مدل جذب لانگمير تطابق داده شدند كه اين تطابق در مورد مدل سيپس با نتيجه‌هاي تجربي بهتر صورت گرفته است كه نمايانگر ناهمگني بيشتر سطح جاذب‌ها و دليلي بر جذب بهتر كربن دي اكسيد نسبت به متان با توجه به تمايل بيشتر كربن دي اكسيد بر سطوح نا همگن است كه اين مسأله به وضوح در نتيجه‌هاي حاصل نمايان است. پارامترهاي مدل‌ها در دماي ۲۹۸K در جدول‌هاي ۴ و ۵ ارايه شده است. مقايسه‌اي بين داده‌هاي آزمايشگاهي و مقدارهاي جذب به‌دست آمده از مدل لانگمير در شكل ۶ در دماي ۲۹۸K ملاحظه مي‌شود كه با افزايش فشار (فشار بالاتر از ۳۰bar)، تطابق بين داده‌هاي آزمايشگاهي و مدل لانگمير وجود ندارد، اين عدم تطابق به اين علت است كه با افزايش فشار و افزايش يافتن غلظت ماده جذب شونده، پوشش جذب روي جاذب چند لايه مي‌شود در حالي‌كه مدل لانگمير براي سطوح ايده آل و پوشش جذب تك لايه صادق است. مدل سيپس كه تركيب مدل لانگمير و مدل فروندليچ است براي سطوح ناهمگن و پوشش جذب چند لايه به كار برده مي‌شود. شكل ۷ تطابق بهتر داده‌هاي آزمايشگاهي را با مدل جذب سيپس در دماي ۲۹۸K نشان مي‌دهد.

گرماي جذب

براي به دست آوردن گرماي جذب در مقدار جذب ثابت از معادله وانتهف استفاده مي شود:

$$(-\Delta H) = R_g T^2 (\frac{\partial \mathrm{Ln} P}{\partial T}) C_\mu$$

براي به‌دست آوردن گرماي جذب تجربي، (Ln P) را بر حسب (1/T) رسم كرده، از قرار دادن شيب نمودار حاصل در معادله وانتهف گرماي جذب تجربي به‌دست مي‌آيد [۱۸]. شكل ۸ منحني گرماي جذب تجربي را روي نمونه ۱ نشان مي‌دهد. از روي شكل گرماي جذب كربن دي اكسيد ۳۵/۲۲ و گرماي جذب متان، ۱۳/۹۵ kJ/mol محاسبه مي‌شود. همان طور كه در شكل ملاحظه مي‌شود، گرماي جذب كربن دي اكسيد بالاتر از گرماي جذب متان است. اين امر نشان دهنده جذب قوي‌تر كربن اكسيد نسبت به متان است. نتيجه‌هاي حاصل از گرماي جذب نشان مي‌دهد كه در مجاورت مخلوط اين دوگاز, كربن دي اكسيد جذب سطوح شده وبه خوبي جايگزين متان مي‌شود.

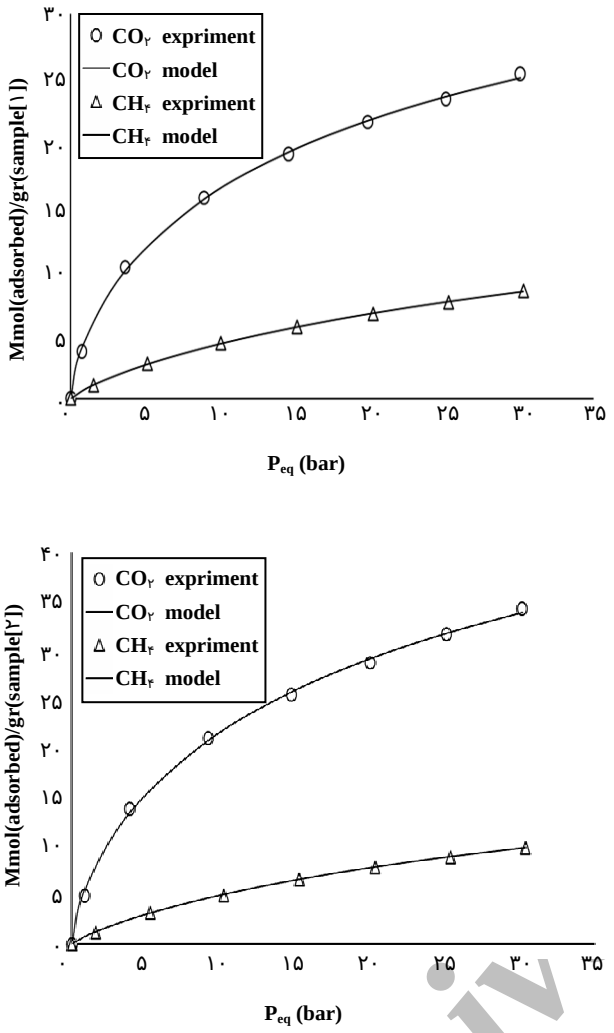
نتيجه گيري

آزمايش‌هاي XRD و SEM، تشكيل فاز SAPO-۳۴ را تاييد مي‌كنند. با توجه به نتيجه‌هاي حاصل از آزمايش XRD مشاهده مي‌شود كه نمونه سنتز شده در زمان ۷۲ ساعت (نمونه ۲) داراي پيك‌هاي بلندتري نسبت به نمونه سنتز شده در زمان ۴۸ ساعت (نمونه ۱) است كه نشان دهنده بلورينگي بالاتري براي نمونه ۲ است. به عبارت ديگر افزايش زمان تبلور باعث افزايش بلورينگي نمونه گشته است. با توجه به منحني‌هاي ايزوترم نمونه‌ها و نمودار گزينش پذيري مشاهده مي‌شود كه نتيجه‌هاي حاصل از نمونه ۲ در مقايسه با نمونه ۱ بهتر بوده است كه افزايش بلورينگي توجيه كننده اين روند است.

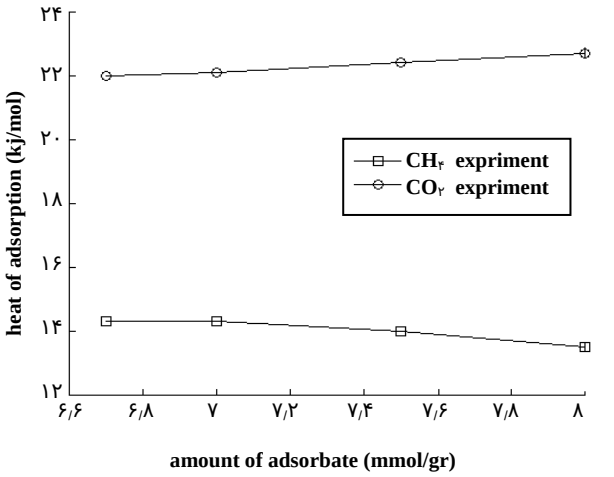
كربن دي اكسيد، مولكولي قطبي و متان يک مولكول غيرقطبي با هندسه فضايي است. از اين جهت كربن دي اكسيد تمايل بيشتري به جذب روي سطوح نا همگن را دارد.

با توجه به تطبيق خوب مدل سيپس با نتيجه‌هاي تجربي ايزوترم‌هاي تعادلي نا همگني سطح جاذبها تاييد مي‌شود.

زئوليت SAPO-34 به‌دليل اندازه‌ي حفره مناسب, در حدود اندازه‌ي كربن دي اكسيد, فاكتورهاي جداسازي بالايي را براي CO_2/CH_4 نسبت به ديگر زئوليت ها ارايه داده است.



شكل ۷ ـ تطبيق ايزوترم‌هاي جذب تجربي با مدل سيپس در دماي(۲۹۸K) نمونه ۱ بالا، نمونه ۲ پايين.



شكل ۸ ـ منحني گرماي جذب داده‌هاي آزمايشگاهي روي نمونه ۱.

فاکتورهاي جداسازي نمونه ۲ از ۱ بالاتر است که تأثير زمان تبلور را در ميزان بلورينگي زئوليت را نشان مي‌دهد. بالاترين فاکتور جداسازي در دماي ۲۹۸K و فشار ۱bar، ۷/۲ به دست آمده است.

همان‌طور که از نمودار فاکتورهاي جداسازي مشخص است با افزايش فشار فاکتور جداسازي کاهش يافته است که نشانگر اين واقعيت است که علي رغم افزايش ميزان جذب در مورد هر دو گاز، اين ميزان افزايش براي هر دو گاز به ميزان برابر نبوده است.

با توجه به مطالب بالا و مقايسه فاکتور جداسازي حاصل در اين پژوهش در مقايسه با پژوهش‌هاي صورت گرفته، مشاهده مي‌شود که نتيجه‌هاي حاصل از اين پروژه بهبود معناداري نسبت به پژوهش‌هاي پيش نشان مي دهند.

ساخت نانو ساختار شبه زيوليت SAPO-34 براي نخستين بار در ايران در اين پروژه انجام شده است و از اين ماده به عنوان جاذب غربال مولکولي جهت جداسازي گازهاي با قطر بسيار نزديك در فشارهاي اتمسري و بالاتر به وسيله‌ي دستگاه جذب سنجي حجمي ساخته شده در اين پروژه مورد بررسي و ارزيابي قرار مي‌گيرد. افزايش گزينش پذيري CO_2/CH_4 در محصول حاصل نسبت به تحقيقات خارجي نشان دهنده اصلاح در روش توليد ماده مذکور در اين پروژه است.

تاريخ دريافت: ۸۷/٤/۱٦ ، تاريخ پذيرش: ۸۸/٤/۱

مراجع

[1] Y. Cui, H. Kita, Preparation and Gas Separation Performance of Zeolite T Membrane, *Mater. Chem*., **14**, p. 924 (2004).

[2] S. Li, J.L. Falconer, R.D. Noble, SAPO-34 Membranes for CO2/CH4 Separation, *J. of Mem. Sci*., **241**, p. 121 (2004).

[3] S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, SAPO-34 Membranes for CO_2/CH_4 Separations: Effect of Si/Al Ratio, *Micro. and Meso. Mater*, **110**, p. 310 (2008).

[4] S. Himeno, T. Tomita, Characterization and Selectivity for Methane and Carbon Dioxide Adsorption on the All-Silica DD3R Zeolite, *Micro. And Meso. Mater.*, **98**, p. 62 (2007).

[5] P. J. E. Harlick, F. H. Tezel, Adsorption of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen: Pure and Binary Mixture Adsorption for ZSM-5 with SiO_2/Al_2O_3 Ratio of 280, *Sep. and Pur. Tech*., **33**, p. 199 (2003).

[6] V. R. Choudhary, S. Mayadevi, "Adsorption of Methane, Ethane, Ethylene and Carbon Dioxide on Silicalite", Chem. Eng. Division, Nat. Chem. Lab., Pune India, (1996).

[7] V. R. Choudhary, S. Mayadevi, Adsorption of Methane, Ethane, Ethylene and Carbon Dioxide on High Silica Pentasil Zeolites and Zeolite-Like Materials Using Gas Chromatography Pulse Technique, *Sep. Sci. and Tech.*, **28**, p. 2197 (1993).

[8] P. Li, H. Tezel, Adsorption Separation of N_2, O_2, CO_2 and CH_4 Gases by β-Zeolite, *Micro. And Meso. Mat.*, **98**, p. 94 (2007).

[9] F. Guth, Process for the Synthesis of Precursors of Molecular Sieves of the Silicoaluminophosphate Type, Precursors Obtained and Their Application to Obtaining the Said Molecular Sieves, *Patent No: 5,096,684*, Mar. 17, (1992).

[10] B. M. Lok, Crystalline Silicoaluminophosphates, *Patent No: 4,440,871*, Apr. 3, (1984).

[11] S. Kvisle, Procedure for Synthesis of Crystalline Microporous Silico-Alumino-Phosphates, *Patent No: 5,663,471*, Sep. 2, (1997).

[12] M. Mertens, Process for Manufacturing a Silicoaluminophosphate Molecular Sieve, *Patent No: US 6,696,032 B2*, Feb. 24, (2004).

[13] J. C. Poshusta, V. A. Tuan, J. L. Falconer, R. D. Noble, Synthesis and Permeation Properties of SAPO-34 Tubular Membrane, *Ind. Eng. Chem. Res*. **37** 3924 (1998).

[14] J. C. Poshusta, Vu A. Tuan, Separation of Light Gas Mixtures Using SAPO-34 Membranes, *J. of Mem. Sci.*, **46**, p. 779 (2000).

[15] D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", Krienger Publshing Compane, Florida, (1984).

[16] D. W. Breck, J. W. Smith, "Zeolitic materials as catalysts for organic syntheses", Scientific American, 88 (1959).

[17] J. D Seader and Ernest J. Henley, " Separation Process Principles" , John Wiley and Sons Inc., (1998).

[18] D. Do Duong, "Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics", Imperial College Press (1998).