

سنتر نانو ذره‌های سیلیکالیت-۱ و بررسی تأثیر تعداد مرحله‌های جوانه‌نشانی روی پایه‌های جوانه‌نشانی شده برای ساخت غشای زئولیتی با کیفیت بالا

سیده فاطمه بنی‌هاشمی، علی احمدپور*، مجید پاکیزه، مهدی پورافشاری چنار

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده: در این پژوهش، ابتدا نانو ذره‌های سیلیکالیت-۱ با اندازه متوسط ۴۰ نانومتر به روش هیدروترمال برای جوانه‌نشانی سنتر شدند. با توجه به اینکه جوانه‌نشانی بلورهای زئولیت بر روی سطح پایه یکی از گام‌های کلیدی در سنتر غشاهای زئولیتی به روش رشد ثانویه محسوب می‌شود، تعداد مرحله‌های جوانه‌نشانی پایه به روش پوشش عمقی به منظور بالا بردن کیفیت غشاء مورد ارزیابی دقیق قرار گرفت. آزمایش‌های تعیین ویژگی‌ها شامل تجزیه‌های طیف پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، ایزوترم جذب و دفع نیتروژن، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، وزن سنجی حرارتی (TGA) و گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) بر روی نانو ذره‌های سنتر شده و پایه‌های جوانه‌نشانی شده صورت گرفت. بررسی تأثیر تعداد مرحله‌های جوانه‌نشانی بر روی پایه آلومینا نشان داد که تکرار سه مرحله جوانه‌نشانی بهترین پوشش را بر روی پایه ایجاد می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نانو سیلیکالیت-۱، رشد ثانویه، جوانه‌نشانی، پوشش عمقی، تعیین ویژگی‌ها.

KEY WORDS: Nanosilicalite-1, Secondary growth, Seeding, Dip-coating, Characterization.

مقدمه

جداسازی و مؤثر بسیار دارای اهمیت می‌باشند [۱]. غشاهای معدنی به دلیل داشتن برتری‌هایی چون پایداری حرارتی و مکانیکی بالا در بسیاری از فرایندها نسبت به غشاهای آلی مورد توجه بیشتری واقع شده‌اند. در سال‌های اخیر انواع غشاهای معدنی کربنی، شیشه‌ای متخلخل، سیلیکا و زئولیتی ساخته شده‌اند. در این میان، غشاهای زئولیتی به عنوان شاخه‌ای جدید از غشاهای معدنی محسوب می‌شوند [۲-۴]. زئولیت‌های آلومینو سیلیکات متخلخل با کانال‌ها و شبکه‌های منظم و متناوب در مقیاس نانومتر می‌باشند.

با توجه به رشد صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌ها، فرایندهای جداسازی جایگاه ویژه‌ای را در صنعت به خود اختصاص داده‌اند و نقشی کلیدی در کیفیت فرآورده‌های تولیدی و ارزیابی اقتصادی فرایند بازی می‌کنند. با توجه به مسأله بحران انرژی و افزایش مداوم قیمت آن، صرفه‌جویی در میزان مصرف انرژی توجه فراوانی را به خود جلب کرده است. بنابراین، یافتن روشی مناسب که علاوه بر کارایی بالا به صرفه نیز باشد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. فرایندهای غشایی در طی سه دهه اخیر به عنوان فناوری نوین

*E-mail: ahmadpour@um.ac.ir

*عده دار مکاتبات

بلورهای ژئولیت بر سطح پایه گزارش شده‌اند. از روش‌های جوانه‌نشانی می‌توان به روش مالش^(۱) سطح پایه با بلورهای ژئولیت [۹، ۸]، غوطه‌وری یا پوشش دهی عمقی^(۲)، اسپری کردن^(۳)، جوانه‌نشانی به کمک خلاء^(۴) [۱۰]، الکتروفوریتیک^(۵) [۴] و ریخته‌گری دوغابی^(۶) [۱۱، ۱۲] اشاره نمود. پوشش‌دهی عمقی از روش‌هایی است که به دلیل سادگی، مورد استفاده بسیار قرار گرفته است. در این روش، محلول دوغابی از ذره‌های ژئولیت تهیه شده و پایه به مدت چند دقیقه درون آن قرار می‌گیرد. برای پوشش بهتر پایه لازم است این کار چندین بار تکرار شود [۴، ۱۳]. تومیتا^(۷) و همکاران [۱۴] از روش پوشش‌دهی عمقی برای جوانه‌نشانی پایه برای ساخت غشاهای ژئولیتی DDR استفاده کردند. ژیاوچان^(۸) و همکاران [۱۵] در سال ۲۰۰۵ میلادی از این روش جوانه‌نشانی در ساخت غشاهای ژئولیتی NaA استفاده نمودند. پن^(۹) و همکاران [۱۶] در سال ۲۰۰۱ میلادی، تنگ^(۱۰) و همکاران [۱۷] در سال ۲۰۰۹ میلادی و ژیاو و همکاران [۱۸] در سال ۲۰۱۱ میلادی از جوانه‌نشانی به روش پوشش‌دهی عمقی برای ساخت غشاهای MFI استفاده کردند. در سال ۱۳۸۹ وفایی و همکاران [۱۹] از روش‌های مالشی و غوطه‌وری برای جوانه‌نشانی پایه‌ها به منظور ساخت غشاهای ZSM-5 استفاده کردند. آنها دریافتند که غشای جوانه‌نشانی شده به شیوه پوشش‌دهی عمقی دارای عملکرد بهتری است. آنها علت این موضوع را یکنواختی قرار گرفتن بذره‌های اولیه بر روی پایه در هنگام جوانه‌نشانی نسبت به روش پوشش‌دهی عمقی و در نتیجه تشکیل فیلم یکنواخت‌تر در هنگام تشکیل غشا و حفره‌های بین مولکولی منظم‌تر بیان کرده‌اند. ترکمان و همکاران [۲۰] در سال ۲۰۱۰ میلادی و سیستانی و همکاران [۲۱] در سال ۱۳۸۸ روش جوانه‌نشانی پوشش‌دهی عمقی را برای ساخت غشاهایی با ساختار MFI مورد استفاده قرار دادند. آنها تأثیر پارامترهایی مانند اندازه جوانه‌ها، غلظت دوغاب و زمان جوانه‌نشانی را بر کیفیت پایه‌های جوانه‌نشانی شده بررسی کردند. چنگ^(۱۱) و همکاران [۲۲] در سال ۲۰۰۶ میلادی از دو مرحله جوانه‌نشانی به روش پوشش‌دهی عمقی بدون ذکر تعیین

این دسته از ترکیب‌ها دارای ساختار سه بعدی هستند و یکی از ویژگی‌های آنها تفاوت در ساختار ژئولیت در محورهای گوناگون است. چگونگی رشد ژئولیت بر روی غشا در هر محور سبب ایجاد ویژگی‌های گوناگون در ساختار و در نتیجه در فرایند جداسازی می‌شود. به همین جهت ژئولیت‌ها به دلیل ساختار منحصر به فرد خود و ویژگی‌هایی چون مقاومت در دماهای بالا و محیط‌های خورنده و ویژگی‌های تعویض یونی به عنوان موادی مناسب در ساخت غشا مطرح شده‌اند. در بین ژئولیت‌ها، ژئولیت‌های خانواده MFI (ZSM-5 و Silicalite-1) به دلیل داشتن اندازه حفره‌های متوسط در زمره‌ی ژئولیت‌های با اهمیت در صنعت به شمار می‌آیند [۷ - ۵].

غشاهای ژئولیتی به سه روش سنتز مستقیم، رشد ثانویه و تبدیل ژل خشک ساخته می‌شوند. در این میان، روش رشد ثانویه از کاربرد بیشتری برخوردار است. این روش شامل دو مرحله می‌باشد، ابتدا سطح پایه به وسیله بلورهای ژئولیت جوانه‌نشانی شده و سپس به کمک روش هیدروترمال رشد داده می‌شود تا لایه پیوسته‌ای از ژئولیت بر روی پایه تشکیل شود. هدف از مرحله دوم، رشد جوانه‌ها بدون ایجاد فضاهای بین بلوری به صورت لایه‌ای پیوسته است. روش رشد ثانویه به دلیل انعطاف بیشتر شرایط سنتز، کنترل بهتر فیلم سنتز شده و کیفیت بالاتر غشاهای تولیدی برای تولید غشاهای ژئولیتی در مقیاس بزرگ نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد. با جدا کردن مرحله هسته‌زایی از مرحله رشد بلور، جوانه‌ها می‌توانند در محلول سنتز رقیق‌تری رشد کنند. با تغییر ترکیب درصد و غلظت این محلول می‌توان کنترل بهتری بر سرعت رشد و جهت‌گیری بلورها اعمال نمود. جوانه‌نشانی پایه روشی مناسب برای بهبود هسته‌زایی بر روی سطح پایه است. لایه جوانه‌نشانی ویژگی‌های سطح پایه را بالا برده و نقش مهمی در رشد و جهت‌گیری مناسب بلورهای ژئولیت بر سطح پایه بازی می‌کند [۴].

روش‌های بسیاری در مقاله‌ها به منظور جوانه‌نشانی

- (۱) Rubbing
- (۲) Dip-coating
- (۳) Spray-coating
- (۴) Vacuum seeding
- (۵) Electrophoretic
- (۶) Slip-casting

- (۷) Tomita
- (۸) Xiaochun
- (۹) Pan
- (۱۰) Tang
- (۱۱) Cheng

ویژگی‌های پایه جوانه‌نشانی شده در هر مرحله، برای ساخت غشاهای Ce-ZSM-5 استفاده کردند.

در مطالعه حاضر، نانو ذره‌های سیلیکالیت-۱ با اندازه متوسط ۴۰ نانومتر به منظور جوانه‌نشانی سطح پایه سنتز شدند. روش پوشش دهی عمقی برای جوانه‌نشانی پایه انتخاب شد. مرحله‌های جوانه‌نشانی با هدف دستیابی به لایه جوانه‌نشانی شده به طور کامل یکنواخت برای ساخت غشا با کیفیت مناسب‌تر بررسی شد. این مورد تاکنون در مقاله‌های دیگر مورد بررسی دقیق قرار نگرفته است. در ضمن تجزیه‌های ساختاری و تعیین ویژگی‌ها بر روی نانو ذره‌های سیلیکالیت-۱ و پایه جوانه‌نشانی شده صورت گرفت.

بخش تجربی

مواد

بدون شک پایه مناسب گزینه‌ای مهم در پژوهش ساخت غشا محسوب می‌شود. در این پژوهش از دیسک‌های α -آلومینا به قطر ۲cm و ضخامت ۲mm به عنوان پایه غشا استفاده شد. پایه‌های استفاده شده از فرآورده‌های تولیدی بخش سرامیک شرکت نفت و گاز سرو با اندازه متوسط حفره‌ها ۸۰nm و درصد تخلخل ۳۰٪ می‌باشد که با استفاده از دستگاه تخلخل سنج جیوه‌ای مدل ۴۴۰ پاسکال اندازه‌گیری شده است [۲۳]. پودر سیلیکا (SiO₂, 98%, Nano Lin) به عنوان منبع سیلیسیم، تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید (TPAOH, Merck) ۴۰٪ به عنوان ماده هدایت کننده ساختار، هیدروکسید سدیم (NaOH, Merck) به عنوان منبع قلیایی و آب مقطر برای تهیه محلول به کار برده شدند.

روش تهیه نانو ذره‌های سیلیکالیت-۱

نانو ذره‌های سیلیکالیت-۱ در این پژوهش از یک محلول شفاف به روش هیدروترمال با ترکیب درصد مولی $100\text{SiO}_2 : 36(\text{TPA})_4\text{O} : 5,4\text{Na}_2\text{O} : 164\text{AH}_4\text{O}$ سنتز شدند. این ترکیب درصد پس از چندین مرتبه آزمایش و تعیین ویژگی‌های نانوذره‌ها، نهایی شد. برای تهیه محلول ابتدا سدیم هیدروکسید در آب مقطر حل شده و سپس تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید به آن اضافه شد. پس از مخلوط شدن، پودر سیلیکا به محلول به دست آمده اضافه شد. برای حل شدن پودر سیلیکا، همانند روش‌های به عمل آمده در برخی منابع [۲۴، ۲]، محلول بر روی یک صفحه داغ جوشید تا شفاف شود. سپس محلول به مدت

۱/۵ ساعت در دمای اتاق باقی ماند تا به طور کامل سرد شود. به منظور جبران آب از دست رفته به علت تبخیر شدن در مرحله حرارت دهی به همان میزان آب به محلول اضافه شد. محلول پیش از ریخته شدن در اتوکلاو مطابق با مرجع [۲۴] از کاغذ صافی عبور داده شد. سپس محلول در یک اتوکلاو از جنس استیل ضد زنگ ۳۱۶ با پوشش داخلی تفلون ریخته شد. درب اتوکلاو به طور کامل بسته شد تا هیچ گونه نشتی وجود نداشته باشد. اتوکلاو به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۵۰°C قرار گرفت. سنتر نانو ذره‌های زئولیت تحت فشار خودبه‌خودی در شرایط هیدروترمال صورت گرفت. پس از پایان سنتز، اتوکلاو به سرعت سرد شد تا واکنش متوقف شود. در محلول شیرینی رنگ به دست آمده، بلورهای سنتز شده از مواد اولیه واکنش نداده توسط سانتیفوژ و اولتراسونیک در آب مقطر جدا شدند. این عمل چندین بار تکرار شد تا مواد واکنش نداده از سطح پودر به طور کامل جدا شده و pH سامانه به حالت خنثی برسد. پودر جمع‌آوری شده در دمای ۷۰°C در آون خشک شد.

آماده سازی پایه‌ها

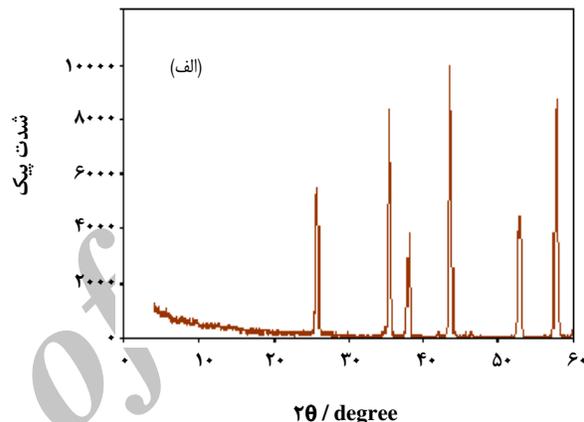
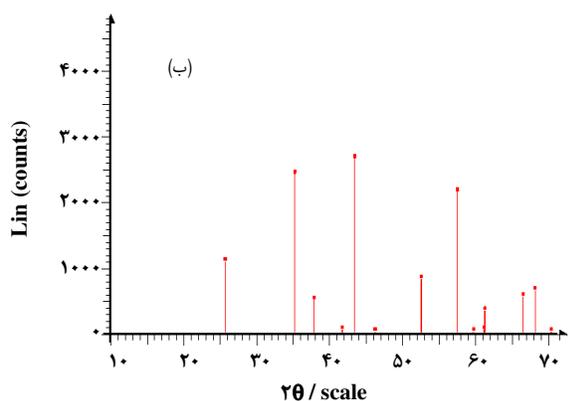
پایه‌های دیسکی شکل خریداری شده برای تمیز شدن و باز شدن منافذشان، ابتدا به مدت ۴۰ دقیقه داخل حمام اولتراسونیک استون قرار گرفته و سپس به مدت ۳ دقیقه در استون جوشانده شدند. در مرحله بعد، پایه‌ها در هوای آزاد به مدت ۲ روز قرار گرفتند تا به طور کامل خشک شوند.

جوانه نشانی پایه‌ها

جوانه نشانی پایه‌ها توسط روش پوشش دهی عمقی صورت گرفت. بدین منظور سوسپانسیونی از پودر زئولیت در آب مقطر با غلظت ۱٪ وزنی تهیه شد و در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت تا ذره‌های به هم چسبیده به طور کامل پراکنده شوند. در این مرحله آزمایش‌هایی برای مطالعه تعداد مراحل جوانه‌نشانی انجام گرفت و سرانجام بهترین پایه جوانه‌نشانی شده برای ساخت غشا انتخاب شد. برای جوانه‌نشانی، پایه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه به طور عمود در سوسپانسیون آماده شده قرار گرفتند و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در محیط آزمایشگاه خشک شدند. پس از هر بار جوانه‌نشانی، پایه‌ها به مدت ۱ ساعت در آون با دمای ۷۵°C قرار گرفتند تا به طور کامل خشک شوند. برای بررسی کیفیت سطح نمونه‌ها، دیدن ضخامت لایه جوانه نشانی شده و بررسی وجود عیوب ساختاری

جدول ۱- مقایسه داده‌های XRD پایه آلومینای مورد استفاده در این پژوهش با آلومینای استاندارد [۲۷-۲۵]

h k l	فاصله بین صفحه‌های بلوری		2θ	
	پایه آلومینای مورد استفاده	آلومینای استاندارد	پایه آلومینای مورد استفاده	آلومینای استاندارد
۰ ۱ ۲	۳,۴۸۰	۳,۴۸۰	۲۵,۵۷۵	۲۵,۵۷۷
۱ ۰ ۴	۲,۵۵۱	۲,۵۵۱	۳۵,۱۴۵	۳۵,۱۵۱
۱ ۱ ۰	۲,۳۸۱	۲,۳۷۹	۳۷,۸۶۰	۳۷,۷۸۵
۱ ۱ ۳	۲,۰۸۲	۲,۰۸۵	۴۳,۳۹۰	۴۳,۳۶۳

شکل ۱- الگوی XRD (الف) پایه آلومینای مورد استفاده در جوانه‌نشانی (ب) α -آلومینای استاندارد [۲۷-۲۵].

بر روی آنها مورد ارزیابی قرار گرفتند. به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری پایه آلومینای مورد استفاده، الگوی XRD مربوط به آن گرفته شد که در شکل (۱-الف) نشان داده شده است.

در شکل (۱-الف) چهار پیک شدید در بازه‌ی زوایای 2θ ، ۲۵/۵، ۳۵، ۳۷/۸ و ۴۳/۳ دیده می‌شود. موقعیت و شدت پیک‌ها به ترتیب بر صفحه‌های (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰) و (۱۱۳) منطبق هستند که این نتیجه‌ها مطابق با الگوی XRD مرجع در شکل (۱-ب) می‌باشند. بررسی داده‌های پراش اشعه ایکس پایه آلومینای مورد استفاده و آلومینای استاندارد در جدول ۱ نشان دهنده α - Al_2O_3 بودن پایه مورد استفاده برای جوانه‌نشانی و سپس ساخت غشا می‌باشد. شکل ۲ تصویر SEM گرفته شده از سطح پایه با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ است که مورفولوژی سطح را نشان می‌دهد.

در لایه (مانند ترک‌ها و حفره‌های بین ذره‌ها) از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL30) استفاده شد. مورفولوژی و اندازه نانو ذره‌های سیلیکالیت-۱ سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, LEO912AB, German Zei Co.) بررسی شد. برای اطمینان یافتن از تشکیل فاز زئولیتی، شناسایی و ارزیابی نمونه‌ها، تجزیه پراش اشعه ایکس (XRD, Philips analytical X-pert, $\lambda=1.54056\text{\AA}$) انجام شد. همچنین به منظور بررسی شرایط کلسینه شدن، تجزیه‌های گرماسنجی روبشی تقاضلی (DSC, DSC-60, Japan Shimadzu Co.) و وزن سنجی گرمایی (TGA, TGA-50/50h, Japan Shimadzu Co.) صورت گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های تجزیه پایه‌های α -آلومینا

برای اطمینان از مناسب بودن پایه‌های سرامیکی مورد استفاده، این پایه‌ها قبل از جوانه‌نشانی و قبل از ساخت غشا

نتیجه‌های به دست آمده از سنتز نانو ذره‌ها

همانگونه که پیشتر بیان شد، فرمولاسیون سنتز نانو ذره‌های سیلیکالیت-۱ پس از چندین مرتبه آزمایش با تغییر نسبت‌های مولی

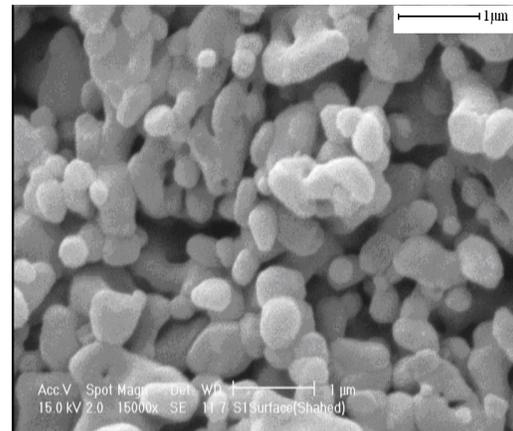
مواد اولیه و سپس تعیین ویژگی‌های نانوذره‌ها، معین شد. از همین روش سنتر در تمامی مرحله‌های جوانه‌نشانی به صورت یکسان استفاده شد و تنها تعداد مرحله‌ها در ویژگی‌های لایه زئولیتی به دست آمده مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه‌های بررسی تجزیه ساختاری توسط XRD از نانو پودرهای سنتر شده (شکل ۳-الف) و مقایسه آن با الگوی نمونه استاندارد (شکل ۳-ب) بیانگر آن است که فاز زئولیتی سیلیکالیت-۱ با خلوص بالا و بدون تداخل فازی سنتر شده است. پیک‌های ویژه زئولیت در الگوی استاندارد در $2\theta = 7/94$ و $23/10$ واقع شده‌اند و پیک‌های ویژه نانو زئولیت سنتر شده در $2\theta = 8/01$ و $23/22$ قرار دارند که با پیک‌های نمونه استاندارد مطابق می‌باشند. به منظور ارزیابی دقیق‌تر، در جدول ۲ مقایسه‌ای بین داده‌های مربوط به زاویه پیک و فاصله بین صفحه‌های بلوری در الگوی XRD پودر سیلیکالیت-۱ سنتر شده و سیلیکالیت-۱ استاندارد برای پیک‌های مهم این زئولیت صورت گرفته است. این داده‌ها در سیلیکالیت-۱ سنتری و استاندارد بسیار نزدیک به هم هستند. این نتیجه‌ها ساختار بلوری سنتر شده سیلیکالیت-۱ را تأیید می‌کند.

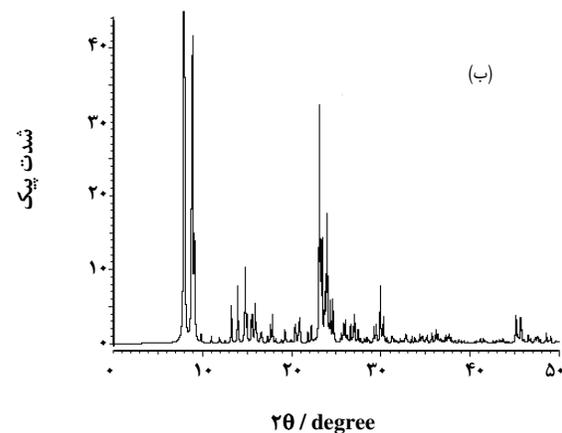
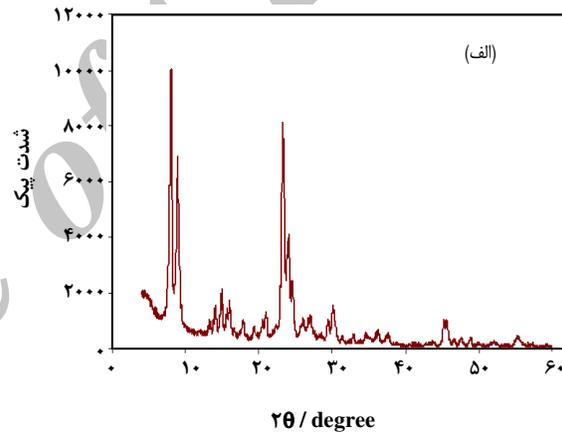
برای بررسی اندازه‌ها و مورفولوژی نمونه نهایی پودر سیلیکالیت-۱ سنتر شده، تصویر TEM آن گرفته شد (شکل ۴) که نشان‌دهنده نانوذره‌های تشکیل شده می‌باشد. در ادامه، با توجه به نتیجه‌های تجزیه TEM، اندازه متوسط ذره‌ها حدود ۴۰ نانومتر تعیین شد.

با استفاده از روش‌های تعیین ویژگی‌ها از قبیل سطح ویژه و حجم منافذ می‌توان رفتار ترکیب‌های معدنی پیچیده را با در نظر گرفتن ساختار شیمیایی و فیزیکی برای ساخت غشا مورد بررسی قرار داد. روش‌های بسیاری در این زمینه وجود دارند که یکی از این روش‌های شناخته شده روش جذب گاز می‌باشد. ایزوترم جذب و دفع نیتروژن پودر سیلیکالیت-۱ سنتر شده در شکل ۵ نشان داده شده است. در جدول ۳ نیز مقایسه‌ای در مورد سطح ویژه و حجم منافذ به دست آمده از روش BET برای پودر نانو سیلیکالیت-۱ سنتر شده و پودر MFI گزارش شده در سایر مقاله‌ها شده است.

ایزوترم جذب و دفع نیتروژن، حضور حفره‌های بسیار ریز ذره‌ها در ساختار زئولیت را نشان می‌دهد ولی حجم بالای تخلخل‌ها و سطح ویژه بالا دلیل بر اندازه حفره‌های ریز ذره‌های زئولیتی نیست. وجود سطح ویژه بالا و حجم حفره‌های پایین در مقایسه



شکل ۲- مورفولوژی سطح پایه α -آلومینا.



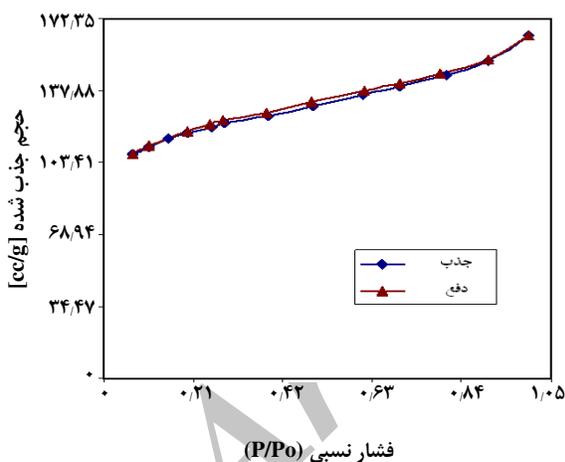
شکل ۳- الگوی XRD (الف) پودر سیلیکالیت-۱ سنتر شده، (ب) زئولیت سیلیکالیت-۱ استاندارد [۲۸].

جدول ۲- مقایسه داده‌های XRD نمونه سیلیکالیت-۱ سنتز شده با سیلیکالیت-۱ استاندارد [۲۸].

h k l	فاصله بین صفحه‌های بلوری		۲θ	
	سیلیکالیت-۱ سنتز شده	سیلیکالیت-۱ استاندارد	سیلیکالیت-۱ سنتز شده	سیلیکالیت-۱ استاندارد
۰ ۱ ۱	۱۱/۰۶	۱۱/۱۳	۸/۰۱	۷/۹۴
۲ ۰ ۰	۹/۹۵	۹/۹۴	۸/۹۰	۸/۹۰
۰ ۵ ۱	۳/۸۴	۳/۸۵	۲۳/۲۲	۲۳/۱۰
۰ ۳ ۳	۳/۷۲	۳/۷۱	۲۴/۰	۲۳/۹۸
۳ ۱ ۳	۳/۶۲	۳/۶۲	۲۴/۵۴	۲۴/۶۱

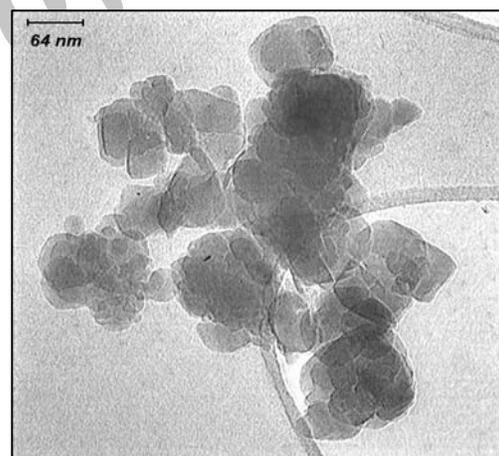
جدول ۳- مقایسه ویژگی‌های ساختاری حاصل از تجزیه N2-BET برای نمونه سیلیکالیت-۱ سنتزی و نمونه‌های MFI گزارش شده در مقاله‌های دیگر.

نام نمونه	ماده هدایت کننده ساختار	سطح ویژه (m ² /g)	حجم منافذ (cm ³ /g)	مرجع
ZSM-5	TPAOH	۴۲۱	۰/۱۸	[۱۷]
Silicalite-1	TPAOH	۳۰۴	۰/۴۷	[۲۹]
ZSM-5	Ethylene diamine	۳۰۰	۰/۱۸۴	[۳۰]
Silicalite-1	TPAOH	۵۵۸	۰/۱۹	این پژوهش



شکل ۵- ایزوترم جذب و دفع نیتروژن پودر سیلیکالیت-۱ سنتز شده.

یک مولکول به دست آورد. جذب‌های مربوط به هر پیوند در بخش کوچکی از ناحیه مادون قرمز دریافت می‌شود. بنابراین از این روش می‌توان نوع پیوندهای موجود در یک مولکول را تشخیص داد. طیف FT-IR مربوط به سیلیکالیت-۱ سنتز شده در شکل ۶ نشان داده شده است. در طیف FT-IR به دست آمده تطابق کامل با آنچه مراجع ژئولیتی [۴،۳۱] در مورد پیک‌های



شکل ۴- تصویر TEM نمونه پودری ژئولیت سیلیکالیت-۱.

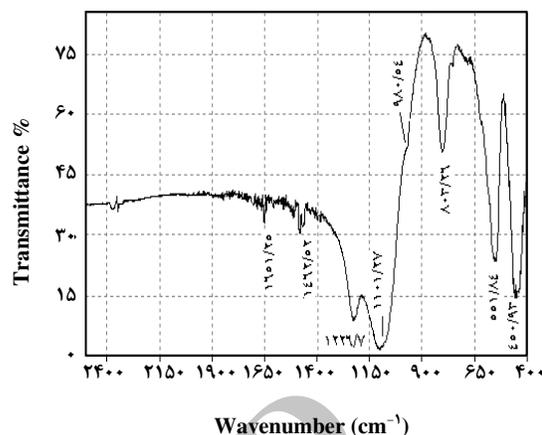
با عکس آن در نمونه سنتز شده در مرجع [۲۷]، نشان دهنده وجود ذره‌ها با اندازه ریز در پودر سنتز شده است. تصویر TEM نیز مؤید همین مطلب می‌باشد.

نانو بلورهای ژئولیت سیلیکالیت-۱ سنتز شده به وسیله تجزیه FT-IR نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز می‌توان اطلاعاتی راجع به ساختمان

سطح پایه از پوشش پیوسته و یکنواختی برخوردار نیست و حفره‌های زیادی بین ذره‌های سیلیکالیت-۱ در سطح لایه دیده می‌شوند. بر این اساس و برای اطمینان یافتن از ایجاد پوشش مناسب، عمل جوانه‌نشانی یک مرتبه دیگر تکرار شد. سطح و سطح مقطع پایه پس از سه مرحله تکرار عمل جوانه‌نشانی به ترتیب در شکل‌های (۷-ج) و (۷-و) آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود لایه پوشش داده شده به طور کامل پیوسته، یک‌دست و یکنواخت می‌باشد. ضخامت لایه در این مرحله $1/5 \mu\text{m}$ است. پس از دیدن تصویرهای مربوط به جوانه‌نشانی پایه و بررسی‌های انجام شده، نتیجه می‌شود که تکرار سه مرحله جوانه‌نشانی بهترین پوشش را بر روی پایه ایجاد می‌نماید.

برای بررسی تشکیل لایه نانو بلور زئولیت در مرحله جوانه‌نشانی بر روی سطح پایه، از تجزیه XRD استفاده شد. شکل ۸ الگوی پراش اشعه ایکس پایه جوانه‌نشانی شده بعد از سه مرحله جوانه‌نشانی را نشان می‌دهد. به دلیل ضخامت کم لایه تشکیل شده بر سطح پایه، شدت پیک‌های مربوط به زئولیت سیلیکالیت-۱ نسبت به شدت پیک‌های مربوط به پایه آلومینا بسیار کمتر است.

برای تعیین دمای کلسیناسیون پایه‌های جوانه‌نشانی شده و حذف کامل ماده هدایت‌کننده ساختار از آن، تجزیه وزن سنجی گرمایی و گرماسنجی روبشی تفاضلی بر روی پودر سیلیکالیت-۱ انجام شد که نتیجه‌های آنها در شکل ۹ نشان داده شده است. با افزایش دما کاهش وزن در نمونه دیده می‌شود که به دلیل خارج شدن ماده هدایت‌کننده ساختار از شبکه بلوری کریستال‌ها در اثر افزایش دما می‌باشد. در تجزیه وزن سنجی گرمایی، عملیات گرمادهی نمونه تا دمای 527°C (800°K) با شیب $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در نزدیکی اتمسفر هوا انجام شد. منحنی تجزیه وزن سنجی گرمایی (شکل ۹-الف) نشان می‌دهد که کاهش وزن از دمای 90°C شروع شده و با توجه به نمودار، ماده هدایت‌کننده ساختار تا دمای 480°C به طور کامل از ساختار بلورها خارج شده است. بیشترین کاهش وزن نمونه در فاصله دمایی 360°C تا 480°C می‌باشد. بنابراین در هنگام کلسیناسیون باید توجه داشت که در این بازه‌ی دمایی سرعت گرمایش و سرمایش بسیار به آرامی صورت گیرد تا از ایجاد ترک‌های احتمالی بر سطح غشا جلوگیری به عمل آید. در تجزیه گرمایی DSC، گرماگیر یا گرمازا بودن پدیده‌های درگیر در کلسیناسیون مورد نظر است. این تجزیه از دمای محیط تا دمای 600°C با شیب $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا

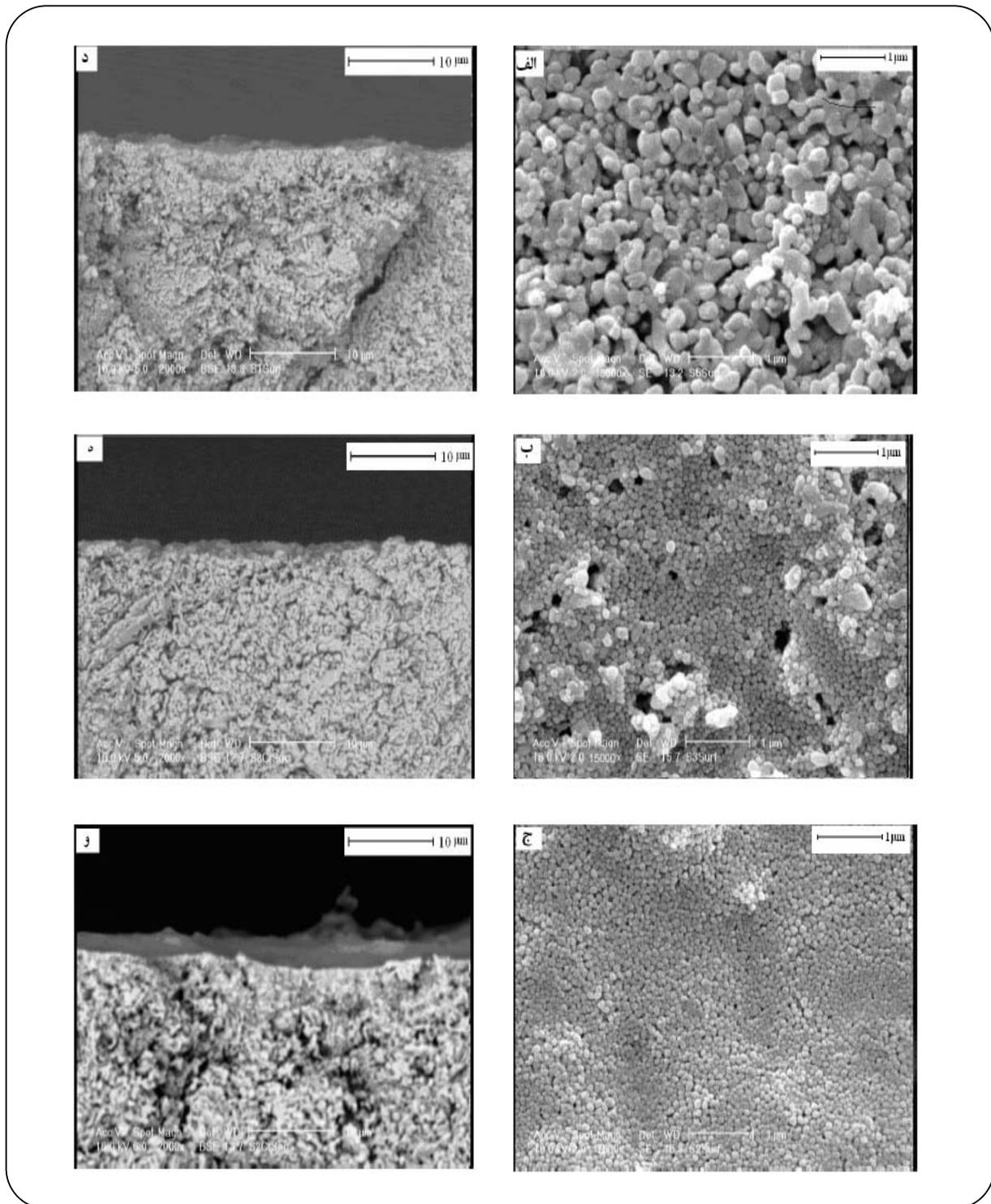


شکل ۶ - طیف FT-IR نانو بلورهای سیلیکالیت-۱.

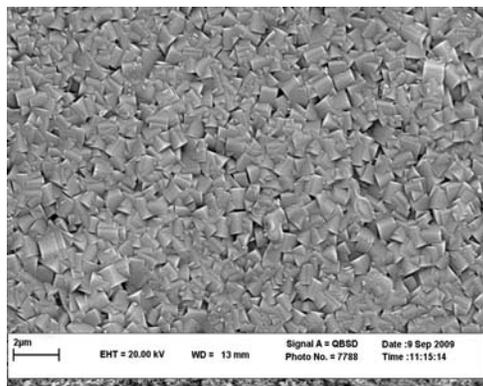
ناحیه مادون قرمز این زئولیت ذکر کرده‌اند دیده می‌شود. همان‌گونه که در شکل مشخص است این زئولیت دارای پیک‌های مشخصه در 450 ، 550 ، 800 ، 1100 و 1225 cm^{-1} است. پیک در 550 cm^{-1} مربوط به حلقه‌های ۵ عضوی است. ارتعاشات متقارن و نامتقارن Si-O-Si در 800 و 1100 cm^{-1} دیده می‌شوند. پیک دیگری که وجود این زئولیت را تأیید می‌کند پیک 1225 cm^{-1} است که مربوط به ارتعاش غیر متقارن پیوند T-O است و مرتبط با اتصال‌های خارجی بین چهاروجهی TO_4 بوده و یکی از پیک‌های مشخصه این زئولیت است [۳۲، ۳۳].

نتیجه‌های به دست آمده از تعیین ویژگی‌های پایه‌های جوانه‌نشانی شده

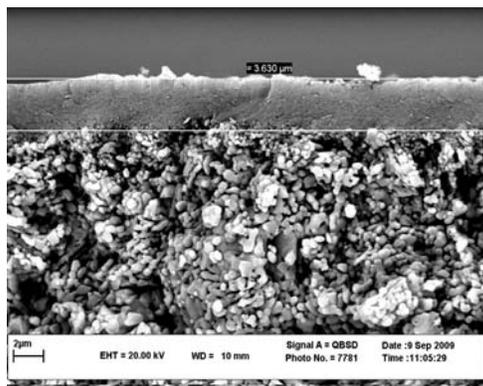
از آنجا که ساخت غشا بر روی پایه جوانه‌نشانی شده مناسب کیفیت آن را بالا می‌برد، در نتیجه تعداد مرحله‌های جوانه‌نشانی طی آزمایش‌هایی مورد بررسی قرار گرفت و پایه‌هایی با یک، دو و سه مرحله جوانه‌نشانی تهیه و از آن‌ها تصویر SEM گرفته شد. در شکل ۷-الف تصویر SEM از سطح پایه جوانه‌نشانی شده مربوط به یک مرحله جوانه‌نشانی آرایه شده است. همان‌گونه که در شکل مشخص است، نانو ذرات زئولیت روی سطح پایه را به خوبی پوشش نداده‌اند به طوری که بیشتر نقاط پایه بدون پوشش باقی مانده است. شکل (۷-د) سطح مقطع همان پایه پس از یک مرحله جوانه‌نشانی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، لایه نازک تشکیل شده به طور کامل غیر یکنواخت است. در شکل‌های (۷-ب) و (۷-ه) به ترتیب سطح و سطح مقطع پایه پس از دو مرحله جوانه‌نشانی آرایه شده است. با توجه به شکل‌ها، در این حالت نیز



شکل ۷- سطح پایه جوانه‌نشانی شده پس از (الف) یک مرحله (ب) دو مرحله و (ج) سه مرحله جوانه‌نشانی، و سطح مقطع پایه جوانه‌نشانی شده پس از (د) یک مرحله (ه) دو مرحله و (و) سه مرحله جوانه‌نشانی.



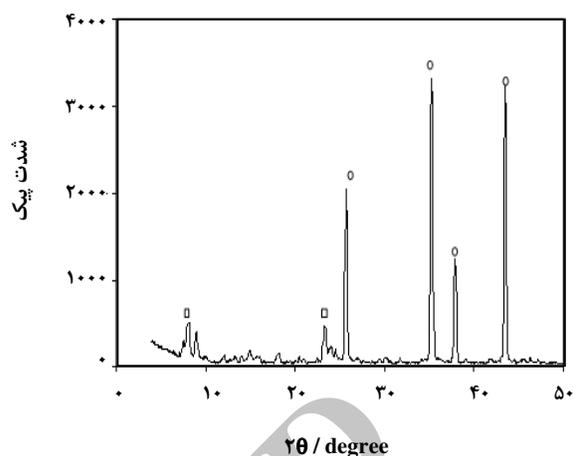
شکل ۱۰- SEM سطح غشاء MFI سنتز شده.



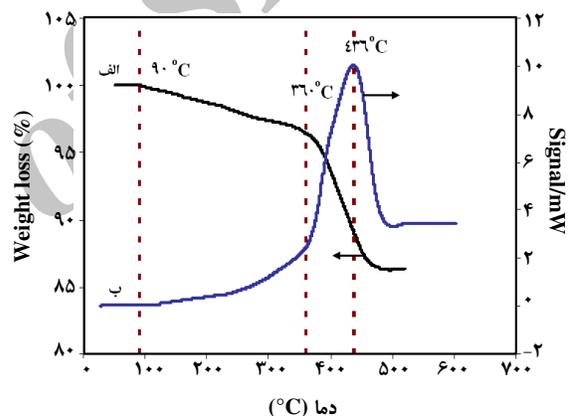
شکل ۱۱- SEM سطح مقطع غشاء MFI سنتز شده.

با نسبت مولی $40 \text{ SiO}_2 : 40 \text{ KOH} : 1 \text{ TPAOH} : 200 \text{ H}_2\text{O}$ قرار گرفت و یک فیلم پیوسته بدون عیب و ترک از لایه زئولیت همپوشانی بسیار خوب بر روی پایه ایجاد شد. در شکل ۱۰ سطح

و در شکل ۱۱ سطح مقطع غشا نشان داده شده است. غشای به دست آمده تحت آزمایش تراوایی گاز که یکی از روش‌های مهم ارزیابی عملکرد غشا است، قرار گرفت. اساس آزمایش‌های صورت گرفته عبور مولکول‌های گازی گوناگون با اندازه‌ها و ضریب‌های عبورپذیری گوناگون از غشا می‌باشد. برای بررسی کارایی غشای ساخته شده، آزمایش‌های تراوایی گاز خالص در بازه‌ی فشار ۱-۴ بار در دمای ۳۰۰K و در سامانه آزمایشگاهی



شکل ۸ - الگوی XRD مربوط به پایه جوانه نشانی شده، پیک آلفا آلومینا، پیک MFI.



شکل ۹- تجزیه‌های حرارتی TGA و DSC.

بر روی نمونه‌ها انجام شد. منحنی مربوط به این تجزیه در شکل (۹-ب) آورده شده است. با توجه به شکل، بین دو دمای 360°C و 500°C یک پیک گرماده دیده می‌شود که ناشی از حذف ماده هدایت کننده ساختار از بلورهای سیلیکالیت-۱ است. این موضوع با نتیجه گرفته شده از تجزیه وزن سنجی گرمایی مبنی بر کاهش وزن شدید نمونه پس از 360°C به طور کامل مطابقت دارد. بیشترین شدت پیک نیز در دمای 436°C می‌باشد.

غشای سنتزی و بررسی عملکرد گاز تراوایی آن

پایه پس از سه مرحله جوانه نشانی در محلول سنتز ثانویه

را تأیید می‌کنند. بررسی تصویبرهای SEM پایه‌های جوانه‌نشانی شده نشان داد که تکرار سه مرحله عمل جوانه‌نشانی پوششی به طور کامل پیوسته، یکدست و یکنواخت با ضخامت لایه بهینه $1/5 \mu\text{m}$ از نانو ذره‌ها را بر سطح پایه ایجاد می‌کند.

قدردانی

از آزمایشگاه تحقیقاتی مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد، خانم سیده زهره بنی‌هاشمی (دانشگاه تربیت معلم سبزوار)، شرکت تکلانتوس (خانم مهندس مقدم) و شرکت سامان پژوهان آریا گستر (آقای فرهادی) به خاطر کمک‌های بی‌شائبه تشکر می‌شود. ضمناً از حمایت مالی ستاد فناوری نانو صمیمانه سپاسگزاریم.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۲/۲۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۲/۲۲

که به این منظور ساخته شده بود، انجام شد. تراوایی گازهای خالص CO_2 ، CH_4 و N_2 بر روی غشاهای سنتز شده مورد مطالعه قرار گرفت. میزان انتخاب‌پذیری ایده‌آل CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 به ترتیب برابر با $6/5$ و $9/6$ به دست آمد. نتیجه‌ها بیانگر جداسازی مطلوب غشا نسبت به گاز CO_2 است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش پایه‌های جوانه‌نشانی شده با پوششی به طور کامل یکنواخت برای ساخت غشاهای زئولیتی با کیفیت بهتر تهیه شدند. ابتدا نانو ذرات زئولیت سیلیکالیت-۱ برای ساخت غشاها به روش رشد ثانویه سنتز شدند. برای بررسی اندازه‌های نمونه پودر سیلیکالیت-۱ سنتز شده، تصویر آن توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری گرفته شد و با بررسی تصویبرهای مربوط به آن متوسط اندازه نانوذرات سنتز شده به میزان 40 nm به دست آمد. نتیجه تجزیه‌های مربوط به تعیین مشخصه‌های نانو ذرات سیلیکالیت-۱، تشکیل ساختار بلوری MFI با خلوص بالا و بدون تداخل فازی

مراجع

- [1] Ismail A.F., Ridzuan N., Rahman S.A., Latest Development on the Membrane Formation for Gas Separation, *International Journal of Science and Technology*, **24**, p. 1025 (2002).
- [2] Burggraaf A.J., Vroon Z.A.E.P., Keizer K., Verweij H., Permeation of Single Gases in Thin Zeolite MFI Membranes, *Journal of Membrane Science*, **144**, p. 77 (1998).
- [3] Li S., Falconer J.L., Noble R.D., SAPO-34 Membrane for CO_2/CH_4 Separations: Effect of Si/Al Ratio, *Journal of Microporous Mesoporous Materials*, **110**, p. 310 (2008).
- [4] Čejka J., Bekkum H.V., Schüth F., "Introduction to Zeolite Science and Practice", 3rd Ed., Elsevier (2007).
- [5] Sommer S., Melin T., Falconer J.L., Noble R.D., Transport of C6 Isomers Through ZSM-5 Zeolite Membranes, *Journal of Membrane Science*, **224**, p. 51 (2003).
- [6] Gopalakrishnan S., Yamaguchi T., Nakao S., Permeation Properties of Templated and Template-Free ZSM-5 Membranes, *Journal of Membrane Science*, **274**, p. 102 (2006).
- [7] Li G., Kikuchi E., Matsukata M., ZSM-5 Zeolite Membranes Prepared from a Clear Template-Free solution, *Journal of Microporous Mesoporous Materials*, **60**, p. 225 (2003).
- [8] Bonhomme F., Welk M., Nenoff T., CO_2 Selectivity and Lifetimes of High Silica ZSM-5 Membranes, *Journal of Microporous Mesoporous Materials*, **66**, p. 181 (2003).
- [9] Hasegawa Y., Watanabe K., Kusakabe K., Morooka S., The Separation of CO_2 Using Y-type Zeolite Membranes Ion-Exchanged with Alkali Metal Cations, *Journal of Separation and Purification Technology*, **22-33**, p. 319 (2001).

- [10] Huang A., Lin Y.S., Yang W., Synthesis and Properties of A-Type Zeolite Membranes by Secondary Growth Method with Vacuum, *Journal of Membrane Science*, **245**, p. 41 (2004).
- [11] Au L.T.Y., Yeung K.L., An Investigation of the Relationship Between Microstructure and Permeation Properties of ZSM-5 Membranes, *Journal of Membrane Science*, **194**, p. 33 (2001).
- [12] Zhang X., Liu H., Yeung K.L., Novel Two-Layered Zeolite NaA-Silicalite-1 Membranes, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, p. 1034 (2005).
- [13] Mallada R., Menéndez M., "Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications", Elsevier, (2008).
- [14] Tomita T., Nakayama K., Sakai H., Gas Separation Characteristics of DDR Type Zeolite Membrane, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, **68**, p. 71 (2004).
- [15] Xu X., Bao Y., Song C., Yang W., Liu J., Lin L., Synthesis, Characterization and Single Gas Permeation Properties of NaA Zeolite Membrane, *Journal of Membrane Science*, **249**, p. 51 (2005).
- [16] Pan M., Lin Y.S., Template-Free Secondary Growth Synthesis of MFI Type Zeolite Membranes, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, **43**, p. 319 (2001).
- [17] Tang Z., Kim S.J., Gu X., Dong J., Microwave Synthesis of MFI-Type Zeolite Membranes by Seeded Secondary Growth Without the Use of Organic Structure Directing Agents, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, **118**, p. 224 (2009).
- [18] Xiao W., Chen Z., Zhou L., Yang J., Lu J., Wang J., A Simple Seeding Method for MFI Zeolite Membrane Synthesis on Macroporous Support by Microwave Heating, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, **142**, p. 154 (2011).
- [۱۹] وفایی م، موسویان م، ملک‌پور ا، احمدی س، سنتز غشای زئولیتی ZSM-5 با استفاده از روش‌های دانه‌گذاری متفاوت و مقایسه این غشاها در جداسازی ایزومرهای زایلن، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴)، ۲۹، (۱۳۸۹).
- [20] Torkaman R., Kazemian H., Soltanieh M., Removal of BTX Compound from Wastewaters Using Template Free MFI Zeolitic Membrane, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **29**, p. 91 (2010).
- [۲۱] سیستانی س، احسانی م، کاظمیان ح، دیدری م، سنتز و شناسایی غشای زئولیتی ZSM-5 از نانو کریستال‌های MFI بدون استفاده از ماده آلی قالب ساز و بررسی خواص جداسازی گازی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲)، ۱، (۱۳۸۸).
- [22] Cheng Y., Li J.S., Wang L.J., Sun X.Y., Liu X.D., Synthesis and Characterization of Ce-ZSM-5 Zeolite Membranes, *Journal of Separation and Purification Technology*, **51**, p. 210 (2006).
- [23] Pakizeh M., Omidkhah M.R., Zarringhalam A., Synthesis and Characterization of New Silica Membranes Using Template-Sol-Gel Technology, *Journal of Hydrogen Energy*, **32**, p. 1825 (2007).

- [24] Deckman H.W., Jacobson A.J., Mchenry J.A., Keizer K., Burggraaf A.J, Vroon Z.A.E.P., Czarnetzki L.R., Lai F.W., Bons A.J., Mortier Wilfried Jozef, V., Molecular Sieve Layers and Processes for Their Manufacture, 2006, US Patent 0189476A1.
- [25] Welton-Holzer J., McCarthy G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid, (1989).
- [26] Ishizawa N., Miyata T., Minato I., Marumo F., Iwai S., A Structural Investigation of Al_2O_3 at 2170 K, *Acta Crystallographica*, Sec. **B36**, p. 228, (1980).
- [27] Winchell H., "Microscopic Character of Artificial Inorganic Solid Substances", 3rd Ed., (1964).
- [28] Treacy M.M.J., Higgins J.B., "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", first Ed., Elsevier, (2001).
- [29] Wee L.H., Wang Z., Mihailova B., Doyle A.M., Organic Functionalization of Silicalite-1 Nanocrystals by Ultrasonic Treatment in Methanol, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, **116**, p. 59 (2008).
- [30] Venkatathri N., Synthesis and Characterization of a Microcrystalline ZSM-5 Molecular Sieve, *Journal of Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **91**, p. 283 (2007).
- [31] Xu R.R., Gao Z., Xu Y., "Progress in Zeolite Science- A China Perspective", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (1995).
- [32] Bo W., Jian-min S., Hui-qun C., Yu-juan L., Lin F., Synthesis and Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolite with Alkyl-polyamine Triethylene-tetramine as Directing Agent, *Chemical Journal of Chinese Universities*, **25**, p. 286 (2009).
- [33] Cheng Y., Liao R.H., Li J.S., Sun X.Y., Wang L.J., Synthesis Research of Nanosized ZSM-5 Zeolites in the Absence of Organic Template, *Journal of Materials Processing Technology*, **206**, p. 445 (2008).