



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده مهندسی شیمی

**سنتز و تعیین ویژگی‌های نانو غشاهای زئولیتی MFI توسط جانشینی هم‌ریختی  
با عنصر بور با کمک گرمایش دو مرحله‌ای میکروویو و بررسی خواص  
جداسازی ایزومرهای زایلین در فرایند تراوش تبخیری**

رساله دکترای دانشکده مهندسی شیمی

محسن مهدی پور قاضی

استاد راهنما

دکتر احمد محب



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکترای مهندسی شیمی آقای محسن مهدی پور قاضی  
تحت عنوان

**سنتر و تعیین ویژگی‌های نانو غشاهای زئولیتی MFI توسط جانشینی هم‌ریختی با عنصر بور  
با کمک گرمایش دو مرحله‌ای میکروویو و بررسی خواص جداسازی ایزومرهای زایلین در  
فرایند تراوش تبخیری**

در تاریخ ۸۹/۱۰/۱۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- |                     |                               |
|---------------------|-------------------------------|
| دکتر احمد محب       | ۱- استاد راهنمای پایان‌نامه   |
| دکتر مرتضی اصغری    | ۲- استاد مشاور پایان‌نامه     |
| دکتر حسین کاظمیان   | ۳- استاد مشاور پایان‌نامه     |
| دکتر مرتضی صادقی    | ۴- استاد داور داخلی           |
| دکتر مهران غیاثی    | ۵- استاد داور خارجی           |
| دکتر محمد رضا طلایی | ۶- استاد داور خارجی           |
| دکتر حمید زیلویی    | سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

# شکر و قدردانی

خدایا، تو را شکر می‌گویم که به من راه درست را نشان دادی تا از گمراهی و تاریکی گریزان باشم. در این مسیر همواره سایه جهان‌گستر تو بود که مرا از گزند اهریمن‌رهایی بخشید و به سرمنزل مقصود رسانید.

پدر عزیزم، تو را بخاطر تمام تلاش‌هایی که برای رسیدن من به این گام انجام دادی می‌ستایم و برایت بهترین‌ها را آرزو می‌کنم.

مادر فداکارم، از تمامی ایثار، مهربانی، شکیبایی و خوبیت سپاس گزارم، بهترین‌ها بر تو باد. همسر مهربانم، از همگامی من در پیمودن این راه، صبرت برای تحمل سختی‌ها و فداکاریت صمیمانه تشکر می‌کنم.

برادران و خواهر عزیزم، برای شما آرزوی نیک‌روزی و سعادت برای تمامی مراحل زندگانی را دارم.

استاد ارجمند جناب آقای دکتر محب، از شما به پاس تمام لطف، مهربانی و حمایتان سپاس گزارم. از یزدان پاک برای‌تان آرزوی نیک‌بختی و بهروزی می‌کنم. از جناب آقای دکتر کاظمیان و دکتر اصغری که مشاوره این پژوهش را بر عهده داشتند صمیمانه تشکر می‌کنم.

از تمامی دوستانی که مرا در انجام این تحقیق یاری نمودند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

خداوند نگهدارتن، روزگار به کامتان.

دی ماه ۱۳۸۹

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع  
این رساله متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم که مسیر سربلندی را به شیواترین روش به من آموختند.

همسرفداکارم که پیمودن مسیر دشوار زندگی را بر من هموار نمود.

برادران و خواهر نازنینم که همواره همراهم بودند.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	هشت
چکیده.....	۱
فصل اول: مقدمه.....	۲
۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- اهداف.....	۹
فصل دوم: زئولیت‌ها و روش‌های سنتز آنها.....	۱۰
۱-۲- مقدمه.....	۱۰
۲-۲- تاریخچه.....	۱۰
۳-۲- ساختار زئولیتها.....	۱۱
۴-۲- طبقه‌بندی زئولیتها.....	۱۵
۵-۲- خواص فیزیکی زئولیتها.....	۱۷
۶-۲- خواص شیمیایی زئولیتها.....	۱۸
۷-۲- کاربرد زئولیتها.....	۱۸
۱-۷-۲- جذب.....	۱۸
۲-۷-۲- تبادل یون.....	۱۹
۳-۷-۲- خواص کاتالیستی.....	۱۹
۴-۷-۲- غربال مولکولی.....	۲۰
۸-۲- روش‌های شناسایی زئولیتها.....	۲۱
۹-۲- زئولیت‌های خانواده MFI.....	۲۲
۱۰-۲- سنتز زئولیتها.....	۲۳
۱-۱۰-۲- سنتز گرم‌آبی زئولیتها.....	۲۴
۲-۱۰-۲- روشهای دیگر برای سنتز زئولیتها.....	۲۵
۳-۱۰-۲- عوامل موثر در سنتز زئولیتها.....	۲۵
۱۱-۲- زئولیت‌های کلویدی.....	۲۷
۱-۱۱-۲- سنتز نانو بلورهای زئولیتی.....	۲۸
۱۲-۲- روشهای سنتز لایه زئولیتی.....	۳۰
۱-۱۲-۲- سنتز مستقیم.....	۳۱



۳۲	۲-۱۲-۲- سننر با روش رشد ثانویه ( تبلور به کمک جوانه‌نشانی) .....
۳۲	۲-۱۲-۳- سننر با روش تبدیل ژل خشک (انتقال فاز بخار) .....
۳۲	۲-۱۳-۱- پایه‌های مورد استفاده در سننر غشاهای زئولیتی .....
۳۴	۲-۱۳-۱- روشهای مختلف جوانه‌نشانی پایه .....
۳۵	۲-۱۴-۱- سننر زئولیت‌های MFI .....
۳۷	۲-۱۴-۱- تعیین ویژگی غشاهای MFI با روش اندازه‌گیری تراوایی .....
۳۸	۲-۱۴-۲- نمونه‌هایی از سننر غشاهای زئولیتی MFI .....
۴۳	۲-۱۵-۱- سننر زئولیت MFI بدون استفاده از ماده الگودهنده آلی .....
۴۸	۲-۱۶-۱- جانشینی هم‌ریختی در ساختار زئولیتی .....
۵۴	۲-۱۷-۱- سننر زئولیت به کمک گرمایش مایکروویو .....
۵۴	۲-۱۷-۱- اصول اولیه فیزیکی مایکروویو و گرمایش مایکروویو .....
۵۵	۲-۱۷-۲- مزایای گرمایش مایکروویو .....
۵۶	۲-۱۷-۳- سننر مایکروویو غشاهای زئولیتی .....
۵۷	۲-۱۷-۴- مقایسه سننر با گرمایش مایکروویو با گرمایش متداول .....
۵۸	۲-۱۷-۵- مکانیسم تشکیل غشای زئولیتی تحت تابش مایکروویو .....
۶۰	فصل سوم: تراوش تبخیری با کاربرد غشای زئولیتی .....
۶۰	۳-۱- مقدمه .....
۶۰	۳-۱-۱- تعریف غشاء .....
۶۱	۳-۲- تقسیم‌بندی فرآیندهای غشایی بر اساس نیروی محرکه .....
۶۳	۳-۲-۱- نیروی محرکه بر اساس اختلاف فشار هیدرولیکی .....
۶۴	۳-۲-۲- اختلاف پتانسیل الکتریکی .....
۶۵	۳-۲-۳- گرادیان غلظت .....
۶۶	۳-۲-۴- اختلاف دما .....
۶۶	۳-۲-۵- اختلاف فشار جزئی .....
۶۹	۳-۳- نکات مربوط به تراوش تبخیری .....
۶۹	۳-۳-۱- غشاهای مورد استفاده در فرآیند تراوش تبخیری .....
۷۰	۳-۳-۲- مازول‌های مورد استفاده در تراوش تبخیری با استفاده از غشاهای زئولیتی .....
۷۰	۳-۳-۳- روش‌های عملیاتی مورد استفاده در تراوش تبخیری .....
۷۲	۳-۳-۴- مکانیسم انتقال جرم در تراوش تبخیری .....

۷۳	۴-۳-غشاهای زئولیتی
۷۴	۱-۴-۳-مروری مختصر بر کاربرد غشاهای زئولیتی در جداسازی گاز
۷۶	۲-۴-۳-کاربردهای غشاهای زئولیتی در تراوش تبخیری
۸۰	۳-۴-۳-کاربرد غشاهای زئولیتی در راکتورهای غشایی
۸۰	۴-۴-۳-مکانیسم جداسازی در تراوش تبخیری با غشاهای زئولیتی
۸۸	۵-۴-۳-جهت‌دهی فیلم‌های غشایی
۹۰	۶-۴-۳-منافذ غیر زئولیتی
۹۰	۵-۳-جداسازی ایزومرهای زایلین
۹۴	۱-۵-۳-فرایند تبلور
۹۵	۲-۵-۳-فرآیند جذب سطحی
۹۶	۳-۵-۳-فرایند ایزومریزاسیون
۹۹	۴-۵-۳-جداسازی زایلین از طریق فرآیندهای غشایی
۱۰۰	۵-۵-۳-غشاهای مورد استفاده برای جداسازی زایلین‌ها
۱۰۲	۶-۳-جمع‌بندی
۱۰۳	<b>فصل چهارم: روش آزمایش و مواد مصرفی</b>
۱۰۳	۱-۴-۱-مواد اولیه
۱۰۴	۲-۴-۲-تجهیزات به کار رفته در بخش سنتز نانو ذرات و غشای زئولیتی
۱۰۴	۱-۲-۴-تجهیزات عمومی
۱۰۷	۲-۲-۴-تجهیزات خاص
۱۱۰	۳-۴-۳-آزمایشات سنتز
۱۱۰	۱-۳-۴-سنتز پودر زئولیت [B]-MFI
۱۱۱	۲-۳-۴-انجام جوانه‌نشانی بر روی پایه آلومینا
۱۱۳	۳-۳-۴-کلسینه کردن و سنتز غشاء با روش رشد ثانویه و بدون استفاده از ماده الگودهنده آلی
۱۱۵	۴-۴-طراحی آزمایش
۱۱۶	۱-۴-۴-روش تاگوجی در طراحی آزمایش‌ها
۱۱۷	۵-۴-انجام آزمایش‌های جداسازی با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری
۱۱۸	۱-۵-۴-طراحی آزمایش برای بخش جداسازی
۱۱۹	۶-۴-تعیین مشخصات نانو ذرات زئولیتی
۱۱۹	۱-۶-۴-طیف سنج پراکنش اشعه ایکس (XRD)

۱۱۹	۲-۶-۴- طیف سنجی مادون قرمز ( FT-IR )
۱۲۰	۳-۶-۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی ( SEM )
۱۲۱	۴-۶-۴- ICP-AES
۱۲۲	۵-۶-۴- GC/MS
۱۲۴	فصل پنجم: نتایج حاصل از پژوهش
۱۲۴	۱-۵- مقدمه
۱۲۴	۲-۵- مرحله سنتز پودر
۱۲۴	۱-۲-۵- نتایج حاصل از بخش سنتز پودر
۱۲۷	۲-۲-۵- بحث روی نتایج حاصله از بخش سنتز پودر
۱۳۳	۳-۲-۵- تحلیل نتایج با استفاده از روش تاگوچی
۱۳۴	۴-۲-۵- جمع بندی سنتز پودر B-MFI
۱۳۵	۳-۵- انجام لایه نشانی و رشد ثانویه بدون ماده الگودهنده آلی بر روی پایه آلومینا
۱۳۵	۱-۳-۵- نتایج بخش جوانه نشانی روی پایه آلومینا و کلسینه کردن و سنتز غشاء
۱۳۶	۲-۳-۵- بحث روی نتایج بخش سنتز غشاء
۱۳۷	۳-۳-۵- جمع بندی سنتز غشای ژئولیتی B-MFI
۱۳۸	۴-۵- جداسازی ایزومرهای زایلین با فرآیند تراوش تبخیری
۱۳۸	۱-۴-۵- نتایج حاصل از جداسازی با فرآیند تراوش تبخیری
۱۴۸	۲-۴-۵- بررسی تغییرات ضریب جداسازی با نگرش به رابطه آرنیوسی
۱۴۹	۳-۴-۵- اثر جانشینی هم ریختی بور در ساختار ژئولیت MFI بر روی جداسازی ایزومرهای زایلین
۱۵۲	۴-۴-۵- تغییرات با زمان
۱۵۴	۵-۴-۵- جمع بندی جداسازی ایزومرهای زایلین با فرآیند تراوش تبخیری
۱۵۵	فصل ششم: نتیجه گیری کلی و ارائه پیشنهادات
۱۵۵	۱-۶- مقدمه
۱۵۵	۲-۶- نتیجه گیری
۱۵۵	۱-۲-۶- نتیجه گیری از بخش سنتز پودر
۱۵۶	۲-۲-۶- نتیجه گیری از بخش سنتز غشایی
۱۵۷	۳-۲-۶- نتیجه گیری از بخش جداسازی ایزومرهای زایلین
۱۵۸	۳-۶- نتیجه گیری کلی
۱۵۹	۴-۶- پیشنهادات برای ادامه کار
۱۶۱	منابع

## فهرست جداول

- جدول ۱-۱- ویژگی و ساختار برخی از ژئولیت‌های مطرح ..... ۵
- جدول ۱-۲- چند نمونه از عناصر تشکیل دهنده ژئولیت‌های طبیعی و سنتزی ..... ۱۱
- جدول ۲-۲- ساختارهای ژئولیت موجود ..... ۱۳
- جدول ۲-۳- شرایط متعارف برای سنتز برخی غشاهای ژئولیتی به روش مستقیم ..... ۳۱
- جدول ۲-۴- مشخصات کارهای انجام شده سنتزی برای جوانه ژئولیت MFI ..... ۳۵
- جدول ۲-۵- مشخصات کارهای انجام شده سنتزی برای غشای ژئولیتی MFI با روش رشد ثانویه ..... ۳۶
- جدول ۲-۶- شرایط سنتز برای غشاهای ژئولیتی با روش مایکروویو ..... ۵۶
- جدول ۳-۱- خلاصه‌ای از نتایج مربوط به مقالات ارائه شده اخیر در مورد جداسازی گاز ..... ۷۵
- جدول ۳-۲- تشکیل آژئوتروپ آب با برخی از هیدروکربن‌ها در فشار اتمسفریک ..... ۷۶
- جدول ۳-۳- نتایج آب‌زدایی از اتانول توسط ژئولیت A در سال‌های گذشته ..... ۷۷
- جدول ۳-۴- نتایج آب‌زدایی از الکل‌ها توسط ژئولیت‌های مختلف ..... ۷۸
- جدول ۳-۵- نتایج آب‌زدایی از چندین حلال با استفاده از ژئولیت‌های مختلف ..... ۷۹
- جدول ۳-۶- مقادیر نفوذپذیری محاسبه شده از اجزای خالص و اجزای مخلوط ..... ۸۸
- جدول ۳-۷- ویژگی ایزومرهای زایلین و اتیل بنزن ..... ۹۱
- جدول ۳-۸- خلاصه‌ای از نتایج جداسازی ایزومرهای زایلین با فرآیند تراوش تبخیری با استفاده از غشای ژئولیتی MFI ..... ۱۰۱
- جدول ۴-۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در سنتز نانو ژئولیت و غشاء ..... ۱۰۴
- جدول ۴-۲- شرایط سنتز برای سنتز پودر ژئولیتی ..... ۱۱۰
- جدول ۵-۱- مشخصات پودرهای سنتز شده ..... ۱۲۵
- جدول ۵-۲- سطوح طراحی شده توسط تاگوچی برای سنتز مرحله پودر و نتایج حاصل شده ..... ۱۳۴
- جدول ۵-۳- آزمون واریانس برای پاسخ اندازه بلور ..... ۱۳۴
- جدول ۵-۴- شرایط بهینه برای بیشترین شدت بلورینگی و کوچکترین اندازه بلور ..... ۱۳۴
- جدول ۵-۵- شرایط عملیاتی مرحله سنتز غشاء و نتایج حاصله ..... ۱۳۵
- جدول ۵-۶- نتایج ویژگی‌های جداسازی در دمای محیط و غلظت اولیه ۵ درصد وزنی پارازایلین در خوراک برای غشاهای سنتز شده ..... ۱۳۹

- جدول ۵-۷- ویژگی‌های جداسازی غشای ۵ در غلظت‌های اولیه مختلف پارازایلین در خوراک در دمای اتاق ..... ۱۴۰
- جدول ۵-۸- نتایج جداسازی در دما و غلظت‌های اولیه مختلف پارازایلین برای غشای شماره ۵ و مقدار S/N ..... ۱۴۵
- جدول ۵-۹- آنالیز واریانس بر حسب مقادیر S/N برای پاسخ ضریب جداسازی ..... ۱۴۶
- جدول ۵-۱۰- مقادیر انرژی فعال‌سازی ایزومرهای زایلین در خوراک‌های ۵ و ۱۰ درصدی از پارازایلین ..... ۱۴۹
- جدول ۵-۱۱- تغییرات ساختار در ساختار زئولیت MFI با جانشینی بور و آلومینیوم ..... ۱۵۰
- جدول ۵-۱۲- تاثیر زمان بر جداسازی غشای شماره ۵ در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد با غلظت ۵ درصد جرمی پارازایلین ... ۱۵۲

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- مقایسه اندازه حفره‌های موثر مواد ژئولیتی مختلف با قطره‌های سیستیکی برخی از مولکول‌ها ..... ۵
- شکل ۱-۲- مصرف جهانی ژئولیت ..... ۶
- شکل ۱-۳- نمودار مربوط به رشد تعداد مقالات در زمینه ژئولیت در دهه‌های اخیر ..... ۶
- شکل ۱-۲- واحدهای  $TO_2$  در ژئولیت‌ها ..... ۱۳
- شکل ۲-۲- واحدهای اولیه ساختمانی چهاروجهی‌های  $TO_4$  در ژئولیت‌ها ..... ۱۶
- شکل ۲-۳- (a) واحدهای ساختمانی ثانویه، (b) چند نمونه از چندوجهی‌های موجود در ساختمان ژئولیتها، (c) نحوه تشکیل ساختار ژئولیتی از واحدهای اولیه و ثانویه ..... ۱۶
- شکل ۲-۴- شکل ساختار ژئولیتی (a)CHA, (b) MFI, (c) MOR, (d) DON ..... ۱۶
- شکل ۲-۵- (۱) کانالهای بدون برخورد در آنالسیم یک بعدی، (۲) کانالهای دوبعدی موردنیت و (۳) سیستم کانالهای موجود در ساختار فوجاسیت ..... ۱۷
- شکل ۲-۶- تقسیم‌بندی ژئولیت‌ها بر اساس تعداد حلقه‌ها ..... ۱۷
- شکل ۲-۷- انواع انتخابگری شکلی ژئولیتها در فرآیندهای کاتالیستی ..... ۱۹
- شکل ۲-۸- ترتیب تغییر میزان جذب در ژئولیت‌ها با قطبیت ..... ۲۰
- شکل ۲-۹- نمایی از حفره‌های ژئولیت MFI ..... ۲۳
- شکل ۲-۱۰- نمایی از کانال‌های مستقیم و زیگزاگ در ژئولیت MFI ..... ۲۳
- شکل ۲-۱۱- مکانیسم کلی تبلور ژئولیت‌ها ..... ۲۴
- شکل ۲-۱۲- نمایی از سنتز در فضای بسته ..... ۲۹
- شکل ۲-۱۳- جهت‌دهی در لایه‌های غشاهای ژئولیتی MFI ..... ۳۶
- شکل ۲-۱۴- نمایی از روش CDSG: (A) پایه متخلخل، (B) لایه جوانه با پایداری اندک، (C) پیش ماده منبع سیلیکا، (D) پیش ماده الگودهنده آلی، (E) لایه جوانه فشرده و محکم و (F) غشای سیلیکالیت ..... ۳۹
- شکل ۲-۱۵- نمایی از غشای سنتز شده با روش رشد ثانویه نفوذ متقابل ..... ۳۹
- شکل ۲-۱۶- ماژول مورد استفاده برای جداسازی گازی ..... ۴۰
- شکل ۲-۱۷- روش سنتز انسداد حفره پایه آلومینا ..... ۴۲
- شکل ۲-۱۸- نمایی از غشای سنتز شده با روش (a) حاوی ماده الگودهنده آلی، (b) بدون ماده الگودهنده آلی ..... ۴۴
- شکل ۲-۱۹- تصویر غشای سنتز شده در دمای ۱۸۰ درجه و ۱۸ ساعت ..... ۴۷
- شکل ۲-۲۰- تصویر غشای سنتز شده با روش مستقیم، (a)  $x=10$ , (b)  $x=12$ , (c)  $x=12.5$  ..... ۴۷
- شکل ۲-۲۱- پراش XRD برای (a) پودر ZSM-5 و (b) از غشای سنتز شده با روش بدون ماده الگودهنده آلی و تصویر SEM غشاء ..... ۴۸

- شکل ۲-۲۲- مکانیسم سنتز غشاهای ژئولیتی LTA با روش گرمایش مایکروویو ..... ۵۹
- شکل ۲-۲۳- نمایی از غشای سنتز شده با روش مایکروویو در مقایسه با روش گرمایش متداول ..... ۵۹
- شکل ۳-۱- مکانیسم انتقال جرم از درون غشاء ..... ۶۱
- شکل ۳-۲- انواع ماژول‌های مورد استفاده در فرآیندهای غشایی ..... ۶۲
- شکل ۳-۳- انواع فرآیندهای غشایی بر اساس اندازه ذرات قابل جداسازی ..... ۶۳
- شکل ۳-۴- نمایی از فرآیند الکترودیالیز ..... ۶۵
- شکل ۳-۵- نمایی از فرآیند تراوش تبخیری ..... ۶۷
- شکل ۳-۶- نمودار مقالات ارائه شده در مورد غشاهای ژئولیتی در ۱۰ سال اخیر ..... ۷۱
- شکل ۳-۷- نحوه قرارگیری غشاهای ژئولیتی در درون ماژول‌های مختلف (a) مسطح، (b) لوله‌ای و (c) مونولیت ..... ۷۱
- شکل ۳-۸- غشای پایه‌دار مورد استفاده در فرآیند تراوش تبخیری ..... ۷۱
- شکل ۳-۹- نمایی از فرآیند تراوش تبخیری پیوسته (a) و ناپیوسته (b) ..... ۷۲
- شکل ۳-۱۰- فرآیند تراوش تبخیری با گاز حامل ..... ۷۳
- شکل ۳-۱۱- مراحل انجام تراوش تبخیری در غشاهای ژئولیتی ..... ۸۱
- شکل ۳-۱۲- تراوایی از مسیرهای بین بلوری و مسیرهای درون بلوری ..... ۸۱
- شکل ۳-۱۳- بلورهای تابوتی شکل MFI با محور C بعنوان بلندترین محور ..... ۸۹
- شکل ۳-۱۴- جهت‌دهی رشد ثانویه در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد با جهت‌دهی متفاوت نسبت به رشد دمای ۱۷۵ درجه سانتیگراد ..... ۹۰
- شکل ۳-۱۵- نمایی از ساختار دو بعدی مولکول‌های ایزومرهای زایلین ..... ۹۱
- شکل ۳-۱۶- تولید آروماتیک‌های خالص بر اساس خوراک رفرمیت ..... ۹۴
- شکل ۳-۱۷- نمایی از فرآیند پرکس ..... ۹۸
- شکل ۳-۱۸- مکانیسم تبدیل اتیل بنزن به زایلین‌ها در واحد ایزومریزاسیون ..... ۹۹
- شکل ۴-۱- تصویری از کنترل کننده دما ..... ۱۰۵
- شکل ۴-۲- التراسونیک مورد استفاده برای پخش کردن پودرها در درون مایع ..... ۱۰۶
- شکل ۴-۳- سانتریفوژ مورد استفاده برای جدا کردن فاز جامد از مایع برای سنتز پودر ژئولیتی ..... ۱۰۶
- شکل ۴-۴- نگهدارنده تفلونی پایه برای استفاده در محفظه اتوکلاو ..... ۱۰۷
- شکل ۴-۵- اتوکلاوهای تفلونی مورد استفاده برای سنتز ..... ۱۰۸
- شکل ۴-۶- تصویری از مایکروویو بهینه‌سازی شده برای گرمادهی مواد سنتزی ..... ۱۰۹
- شکل ۴-۷- ماژول غشایی مورد استفاده برای فرآیند تراوش تبخیری ..... ۱۰۹

- شکل ۴-۸- خلاصه تصویری از فرآیند سنتز پودر زئولیتی ..... ۱۱۱
- شکل ۴-۹- سطح رویه پایه آلومینا ..... ۱۱۲
- شکل ۴-۱۰- پایه آلومینای استوانه‌ای شکل ..... ۱۱۲
- شکل ۴-۱۱- بیرون کشیدن پایه آلومینا از داخل سوسپانسیون حاوی دانه‌های زئولیتی ..... ۱۱۳
- شکل ۴-۱۲- نحوه خروج مواد ماده الگودهنده آلی و ایجاد شکاف بین بلورها در صورت عدم کنترل دقیق کلسینه کردن ..... ۱۱۴
- شکل ۴-۱۳- خلاصه‌ای از انجام کار از مرحله تهیه سوسپانسیون تا رشد دانه‌ها ..... ۱۱۵
- شکل ۴-۱۴- نمونه‌ای شماتیک از دستگاه تراوش تبخیری مورد استفاده در آزمایش ..... ۱۱۷
- شکل ۴-۱۵- نمونه‌ای شماتیک از دستگاه ICP-AES ..... ۱۲۱
- شکل ۴-۱۶- نمونه شماتیک از دستگاه GC/MS ..... ۱۲۳
- شکل ۵-۱- عکس‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی برای پودرهای سنتزی a تا h ..... ۱۲۶
- شکل ۵-۲- عکس‌های حاصل از میکروسکوپ الکترونی برای پودرهای سنتزی i تا n ..... ۱۲۷
- شکل ۵-۳- اثر دمای مرحله دوم سنتز روی تغییرات اندازه متوسط بلورها ..... ۱۲۹
- شکل ۵-۴- اثر دمای مرحله دوم روی مقدار پودر بازبایی شده ..... ۱۲۹
- شکل ۵-۵- نتایج XRD برای نمونه‌های a، c، e و f ..... ۱۳۲
- شکل ۵-۶- طیف‌سنجی FT-IR برای نمونه‌های e و f ..... ۱۳۳
- شکل ۵-۷- تصاویر از بالا برای غشاهای سنتز شده ۱ تا ۶ ..... ۱۳۶
- شکل ۵-۸- نمای از بالا برای نمونه‌های ۱، ۴ و ۵ ..... ۱۳۶
- شکل ۵-۹- نتیجه آزمون XRD برای نمونه ۵ ..... ۱۳۷
- شکل ۵-۱۰- تغییرات ضریب جداسازی با تغییر در غلظت اولیه پارازایلین در خوراک در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ..... ۱۴۱
- شکل ۵-۱۱- فاز ارتو، a-b، فاز پارا ..... ۱۴۳
- شکل ۵-۱۲- تغییرات شار با تغییر در غلظت اولیه پارازایلین در خوراک در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ..... ۱۴۳
- شکل ۵-۱۳- نمودار S/N برای دما و غلظت با نرم‌افزار تاگوچی ..... ۱۴۶
- شکل ۵-۱۴- تغییرات ضریب جداسازی با تغییر در دمای خوراک ..... ۱۴۷
- شکل ۵-۱۵- تغییرات شار با تغییر در دما در غلظت اولیه ۵ درصدی از پارازایلین در خوراک ..... ۱۴۷
- شکل ۵-۱۶- شار پارازایلین و ارتوزایلین بر حسب عکس دما برای خوراکی با ۵ درصد پارازایلین ..... ۱۴۸
- شکل ۵-۱۷- شار پارازایلین و ارتوزایلین بر حسب عکس دما برای خوراکی با ۱۰ درصد پارازایلین ..... ۱۴۹
- شکل ۵-۱۸- یکی از مکانیسم‌های نفوذ در درون زئولیت MFI با مکان‌های اسیدی ..... ۱۵۲
- شکل ۵-۱۹- تغییرات ضریب جداسازی با زمان در غلظت ۵ درصد جرمی پارازایلین در خوراک در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ..... ۱۵۳



شکل ۵-۲۰- تغییرات شار با تغییر زمان در غلظت ۵ درصد جرمی پارازایلین در خوراک در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد... ۱۵۳

## چکیده

جداسازی ایزومرهای زایلین با استفاده از فرآیند غشایی تراوش تبخیری با کاربرد غشاهای ژئولیتی MFI یکی از موضوع‌های مورد علاقه پژوهشگران می‌باشد. در این مطالعه در ابتدا جانشینی هم‌ریختی عنصر بور با ظرفیت سه در ساختار ژئولیت MFI با استفاده از روش دو دمایی با گرمایش مایکروویو بررسی شد. در این بررسی اثر عامل‌های غلظت ماده الگودهنده آلی در ترکیب اولیه، زمان همزدن، نسبت سیلیس به بور و زمان و دمای سنتز مرحله دوم روی اندازه و بازده تشکیل ژئولیت مورد مطالعه قرار گرفتند. مرحله نخست سنتز برای هسته‌زایی و بزرگ شدن پیش دانه‌های مورد استفاده برای تشکیل ژئولیت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد با زمان ۹۰ دقیقه و مرحله دوم سنتز برای تبلور در دماهای بین ۱۲۰ تا ۱۷۵ درجه سانتیگراد با زمانی بین ۳۰ تا ۶۰ دقیقه انجام گرفت. یکنواختی، همگن بودن و شکل ذرات توسط آزمون SEM، شدت بلورینگی و اثبات فاز ژئولیت تشکیل شده توسط آزمون‌های FT-IR و XRD و نسبت سیلیس به بور پس از انجام سنتز توسط آزمون ICP-AES تعیین شد. نتایج حاصله نشان داد که محدوده تغییرات اندازه بلورها بین ۷۵ تا ۴۱۰ نانومتر بوده و مقدار بازیابی پودر بین ۲۶/۹ تا ۱۰۰ درصد حاصل گردید. همچنین حداقل دما و زمان برای رسیدن به شدت بلورینگی ۱۰۰ درصد به ترتیب ۱۴۰ درجه سانتیگراد و ۶۰ دقیقه بود.

برای سنتز غشای ژئولیتی، از پودر بدست آمده در مرحله سنتز پودر با شدت بلورینگی ۱۰۰ درصد و سنتز شده در کمترین دمای مرحله دوم استفاده شد. این پودر روی پایه آلومینا با روش پوشش‌دهی غوطه‌وری جوانه‌نشانی شد. برای خارج کردن ماده الگودهنده آلی مورد استفاده در مرحله قبل با برنامه‌ریزی دقیق دمایی عمل کلسینه کردن صورت گرفت. برای رشد دادن جوانه‌های نشانده شده روی پایه از محلول سنتزی بدون ماده الگودهنده آلی استفاده گردید که باعث حذف مرحله کلسینه کردن پس از رشد دانه‌ها می‌گردید. در این مرحله اثر عامل‌های غلظت پودر ژئولیت در سوسپانسیون استفاده شده برای غوطه‌وری پایه آلومینا، دمای سنتز برای رشد لایه ژئولیت و زمان لایه‌نشانی مورد بررسی قرار گرفت. عمل رشد در مایکروویو در دمای ۱۷۵ درجه سانتیگراد و زمان بین ۴۰ تا ۶۰ دقیقه انجام گردید. نتایج حاصل نشان داد که لایه‌های تشکیل شده روی پایه دارای ضخامتی بین ۳ تا ۳/۶ میکرومتر بودند. در این مرحله نیز از آزمون XRD برای تعیین فاز تشکیل شده و جهت‌دهی غشاء و از آزمون ICP-AES برای تعیین نسبت سیلیس به بور در فاز نهایی استفاده شد.

در مرحله آخر پژوهش غشاهای سنتز شده جهت جداسازی ایزومرهای زایلین با فرآیند تراوش تبخیری مورد ارزیابی قرار گرفتند. در طی این ارزیابی تغییرات خلوص پارازایلین در محصول نهایی و میزان شار عبوری آن با تغییرات دو عامل دمای خوراک و درصد پارازایلین در خوراک مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که بهترین انتخابگری به میزان ۳۶۰ برای پارازایلین برای غشایی که در شرایط محلول سوسپانسیونی با غلظت جوانه ۱/۵ درصد، زمان پوشش‌دهی ۶۰ دقیقه و گرمایش با مایکروویو برای مدت ۶۰ دقیقه سنتز شده بود در شرایط عملیاتی ۲۵ درجه سانتیگراد و ۵ درصد از پارازایلین در خوراک حاصل شده است. همچنین پایداری غشاء در طول زمان با انجام آزمون‌های جداسازی ۲۴ ساعته بررسی شد و مشاهده شد که غشاء دارای پایداری خوبی است. در مجموع بکارگیری روش مایکروویو و همچنین عدم استفاده از ماده الگودهنده آلی و جانشینی هم‌ریختی بور سه ظرفیتی در غشای ژئولیتی MFI موجب کاهش هزینه و زمان قابل توجه در ساخت غشاء و بهبود عملکرد این غشاء در جداسازی زایلین‌ها گشت.

**کلمات کلیدی:** جانشینی هم‌ریختی، بور، MFI، سنتز مایکروویو، جداسازی ایزومرهای زایلین

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- مقدمه

جداسازی یکی از مهمترین و دشوارترین مراحل یک فرآیند شیمیایی بوده و نقش اساسی را در خالص سازی محصول نهایی بازی می کند. در بسیاری از فرآیندهای صنعتی، هدف اصلی تغییر دادن غلظت اجزای موجود در مخلوط های مختلف و بدست آوردن محصولاتی جدید است. از آنجایی که در اکثر این فرآیندها، ماهیت شیمیایی مواد باید حفظ شود لذا این تغییر غلظت در اثر واکنش شیمیایی ایجاد نشده و از طریق جداسازی فیزیکی اجزای تشکیل دهنده آن مخلوط میسر می شود.

استفاده از روش های مکانیکی برای جداسازی تمام مواد مقدور نمی باشد. تعدادی از روش های جداسازی مانند تقطیر و تبلور<sup>۱</sup> با ایجاد یک فاز دوم و انتقال جرم بین این دو فاز صورت گرفته و در برخی دیگر مانند استخراج یک ماده شیمیایی ثانویه به فاز خوراک افزوده می شود. روش هایی مانند تقطیر، تبخیر و تبلور با مصرف انرژی بالا پایه گذاری شده اند و با توجه به هزینه بالای انرژی و سعی در کاهش مصرف آن و متعاقباً آلودگی های ناشی از آن و مسائل محیط زیستی، امروزه فرآیندهایی با مصرف انرژی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. فرآیندهایی غشایی از جمله فرآیندهای نوینی هستند که مصرف انرژی در آنها پایین بوده و در سال های اخیر رشد زیادی کرده و پژوهش های فراوانی برای جایگزینی یا ترکیب با روش های متداول جداسازی انجام گرفته است. فن آوری های جدید غشایی دارای هزینه نصب پایین و راندمان جداسازی بالایی بوده و باعث صرفه جویی در مصرف انرژی می شوند.

---

<sup>1</sup> Crystallization

غشاء یک مانع انتخابگر مابین دو فاز است که به برخی از اجزاء موجود در فازها در ابعاد مولکولی اجازه عبور داده و از عبور اجزاء دیگر جلوگیری می‌کند. برخی از مزایای فرآیندهای غشایی شامل مصرف پایین انرژی، عدم نیاز به مواد شیمیایی واسطه جهت جداسازی، هزینه سرمایه‌گذاری پایین، کنترل سینتیکی، ماژولار<sup>۱</sup> بودن (قابلیت کاهش یا افزایش در ظرفیت جداسازی) تجهیزات و عدم ایجاد آلودگی‌های حرارتی می‌باشد [۱].

در میان فرآیندهای غشایی، تراوش تبخیری بالاترین رشد را در دو دهه اخیر داشته است. غشاء بعنوان یک سد انتخابگر بین دو فاز خوراک در فاز مایع و فاز بخار تراونده عمل می‌کند. از این فرآیند برای شکستن آزنوتروپها، آب‌زدایی از حلال‌ها و دیگر مواد آلی فرار، جداسازی مواد آلی/آلی از قبیل ایزومرهای زایلین، جداسازی اسیدها و خالص‌سازی پساب استفاده شده و به همین منظور از انواع مختلفی از غشاهای پلیمری، سرامیکی و ترکیبی استفاده می‌شود. از آنجایی که در این فرآیند تنها ترکیبات مطلوب خوراک مایع از درون غشاء توسط تبخیر منتقل می‌شوند گزارش شده است که این فرآیند دارای کاهش مصرف انرژی بین ۴۰ تا ۶۰ درصد است [۲].

از غشاهای پلیمری که بطور گسترده در فرآیند تراوش تبخیری استفاده می‌شود نمی‌توان در برخی شرایط همانند دما و فشار بالا و محیط‌های خورنده استفاده کرد [۳]. به همین منظور در طی دهه گذشته تلاش زیادی برای توسعه غشاهای سرامیکی بویژه غشاهای زئولیتی بعلت مقاومت بالای شیمیایی، حرارتی و فشاری این نوع غشاها انجام گردیده است [۲]. توانایی دوگانه این غشاها برای جداسازی و توانایی برای انجام فرایندهای کاتالیزوری، پایداری بالای مکانیکی و شیمیایی و حرارتی، اندازه حفره‌های یکنواخت و در اندازه‌های قابل استفاده در فرایندهای صنعتی، قابلیت جذب و تبادل یونی از ویژگی‌های این مواد است که موجب برتری آنها در مقایسه با سایر غشاها و غشاهای پلیمری شده است. این غشاها به شدت به روش ساخت، ترکیب مواد مورد استفاده، نوع عملیات حرارتی مورد استفاده برای سنتز و پایه‌های مورد استفاده حساس بوده و با تغییر هر کدام از آنها به موادی جدید می‌توان دست یافت. در کاربردهای غشایی دو عامل شار بالا و انتخابگری نسبت به یک ماده خاص حائز اهمیت بوده و باید فرایند ساخت به گونه‌ای راهبری شود تا این دو عامل حداکثر گردند.

یکی از جداسازی‌های پرهزینه و دشوار در صنعت پتروشیمی، جداسازی ایزومرهای زایلین و خالص‌سازی آنها می‌باشد. ایزومرهای زایلین به علت دارا بودن ساختار مولکولی مشابه، خواص بسیار مشابهی داشته و بعلت نزدیکی نقطه جوش، جداسازی آنها توسط تقطیر جزء به جزء به سادگی امکان‌پذیر نیست. برای این منظور در صنعت از ویژگی‌های جذب سطحی و اختلاف نقطه انجماد استفاده شده که روش‌های تبلور و جذب سطحی بعلت پیچیدگی و گران قیمت بودن تجهیزات، نیازمند مصرف بالای انرژی و هزینه سرمایه‌گذاری فراوان هستند [۴]. در

<sup>1</sup> Modular