

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

# ساخت غشاء نانو زئولیتی ZSM-5 برای جدا سازی گاز هیدروژن از مخلوط گاز های حاصل از فرایند ریفورمینگ با بخار آب

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

سیمین سیستانی

استاد راهنما

دکتر محمد رضا احسانی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی خانم سیمین سیستانی

تحت عنوان

ساخت غشاء نانو زئولیتی ZSM-5 برای جدا سازی گاز هیدروژن از مخلوط گاز های حاصل از

فرایند ریفرمینگ با بخار آب

در تاریخ ۸۸/۱/۲۵ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- |                      |                                  |
|----------------------|----------------------------------|
| دکتر محمد رضا احسانی | ۱- استاد راهنمای پایان نامه      |
| دکتر محمد دیدری      | ۲- استاد مشاور پایان نامه        |
| دکتر حسین کاظمیان    | ۳- استاد مشاور پایان نامه        |
| دکتر نسرين اعتصامی   | ۴- استاد داور                    |
| دکتر مرتضی صادقی     | ۵- استاد داور                    |
| دکتر محمود معصومی    | ۶- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده |

## تشکر و قدردانی

در بدو امر از خدای خود شاکرم که هیچ گاه از یاریش بی نصیب نبوده ام.

از راهنمایی های علمی اساتید بزرگوار و گرانقدرم جناب آقایان دکتر محمد رضا احسانی، دکتر

حسین کاظمیان و دکتر محمد دیدری نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از مدیریت محترم شرکت توسعه صنایع نفت و گاز سرو و مسنولین و مهندسین محترم آن شرکت در

بخش سرمایهیک و آزمایشگاه تحقیقات گاز سنتز به خصوص سرکار خانم مهر انگیز فضایی فر و جناب

آقایان مهندس گل محمدی و مهندس حبیب زاده که همکاری صمیمانه آن ها در طول انجام پروژه

گره گشای بسیاری از مشکلات بود سپاس گذارم.

از پدرم، تنها تکیه گاهم، مادرم، سنگ صبورم، خواهر مهربانم سارا به خاطر انرژی های مثبتش در

لحظات ناامیدی پروژه و خواهر گلم سروش که شادای بخش تمام لحظه های زندگی ام است بی نهایت

ممنونم و امیدوارم اذیت ها و بی حولگی های مرا در این مدت ببخشند.

از دوستان بسیار عزیزم فاطمه صالحی و میثم کرامتی به خاطر همه محبت ها و دلگرمی هایشان در

طول این دو سال بسیار تشکر می کنم و برایشان بهترین آرزوها را دارم. از جناب آقای فرشید فرهادی

به خاطر راهنمایی های ارزشمند و زحمات بی دریغش در حل مشکلات پروژه بسیار سپاسگزارم. از دوستان

بسیار خوبم در شرکت تحقیقاتی سامان پژوهان آریا گستر خانم ها فهیمه قرقچیان، فهیمه صبور، رضوان

ترکمان، کیانوش تهرانی، نازیلا اسماعیلی و مهدیه اسدالهی که در مراحل مختلف پروژه هر یک به

گونه ای یاریگرم بودند صمیمانه سپاسگذارم و آرزومند موفقیت و بهروزی روز افزونشان هستم.

همین طور از آقایان روح الله توسل، سید محمد پاکزاد و علی محمد علی نژاد تشکر می کنم.

در پایان از اساتید داور، جناب آقای دکتر مرتضی صادق و سرکار خانم دکتر نسربین اعتصامی که

زحمت داورس این پایان نامه را پذیرفته اند تشکر می نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی  
اصفهان است.

## **تقدیم به پدر و مادرم**

کسانی که همچون خورشید، گرم و نورانی و بزرگ و سخاوتمند، اراده  
ام را نیرو بخشیده اند و همچون ماه، آرام و مهربان و همیشگی و عزیز،  
روانم را از خستگی و به تنگ آمدن دور داشته اند. با آن که می دانم  
این تعظیم کوچک، خردتر از آن بی نهایت باران محبتی است که  
تاکنون بر من ارزانی داشته اند.

## **و تقدیم به فرزانه عزیزم**

فرشته فراموش نشدنی زندگی من که خود باوری را به من آموخت و به  
آسمان پرواز کرد.

فهرست مطالب.....	هشت
چکیده.....	۱
فصل اول: مقدمه و اهداف.....	۲
۱-۱- مقدمه.....	۳
۱-۲- مروری مختصر بر تاریخچه غشاء‌های ژئولیتی.....	۴
۱-۳- روند انجام پژوهش.....	۷
فصل دوم: مبانی جداسازی توسط غشاء.....	۸
۱-۲- تعریف غشاء.....	۹
۲-۲- تاریخچه استفاده از غشاءها.....	۱۰
۳-۲- جنس غشاء.....	۱۳
۱-۳-۲- غشاءهای پلیمری.....	۱۳
۲-۳-۲- غشاءهای سرامیکی - ژئولیتی.....	۱۵
۳-۳-۲- غشاءهای مایع.....	۱۶
۴-۳-۲- غشاءهای فلزی.....	۱۷
۴-۲- تقسیم بندی های رایج غشاءها.....	۱۷
۵-۲- فرایندهای غشایی.....	۲۰
۶-۲- مکانیزم های جداسازی اجزاء گازی توسط غشاء.....	۲۰
۱-۶-۲- نفوذ نودسن.....	۲۱
۲-۶-۲- نفوذ سطحی.....	۲۱
۳-۶-۲- غربال مولکولی.....	۲۱
۴-۶-۲- میعان موئینه.....	۲۱
۷-۲- خواص غشاء.....	۲۱
۸-۲- مزایا و معایب فرایندهای غشایی.....	۲۳
۹-۲- کاربرد های رایج غشاءها در فرایندهای جداسازی گازی.....	۲۴
فصل سوم: ژئولیت ها و غشاءهای ژئولیتی.....	۲۷
۱-۳- تاریخچه.....	۲۸
۲-۳- ساختار ژئولیتها.....	۲۹
۳-۳- طبقه بندی ژئولیتها.....	۳۰
۴-۳- سنتز ژئولیتها.....	۳۴
۵-۳- ویژگی ها و موارد استفاده ژئولیتها.....	۳۷
۶-۳- روش های ساخت غشاءهای ژئولیتی.....	۳۷
۱-۶-۳- سنتز مستقیم.....	۳۷
۲-۶-۳- سنتز به روش رشد ثانویه (بلوریزاسیون به کمک جوانه نشانی).....	۳۸



۳۹	۳-۶-۳- سنتز به روش تبدیل ژل خشک (انتقال از فاز بخار).....
۳۹	۷-۳- کاربرد های غشاء های ژئولیتی.....
۴۰	۱-۷-۳- جداسازی گازی.....
۴۰	۲-۷-۳- جداسازی مخلوط های مایع.....
۴۱	۳-۷-۳- راکتور های غشایی.....
۴۳	۸-۳- کاربردهای ژئولیت ZSM-5.....
۴۴	۹-۳- کاربردهای غشاء ژئولیتی ZSM-5.....
۴۵	<b>فصل چهارم: روش های مختلف تولید گاز سنتز و جداسازی هیدروژن</b> .....
۴۶	۱-۴- روش های تولید گاز سنتز.....
۴۷	۱-۱-۴- روش ریفورمینگ با بخار آب.....
۴۹	۲-۱-۴- روش ریفورمینگ اتوترمال.....
۵۰	۳-۱-۴- روش اکسیداسیون جزئی.....
۵۱	۴-۱-۴- روش ترکیبی ریفورمینگ با بخار و اکسیداسیون.....
۵۱	۲-۴- محصولات واحد تولید گاز سنتز.....
۵۲	۳-۴- نسبت H <sub>2</sub> /CO در مخلوط گاز سنتز.....
۵۴	۴-۴- کاربرد های گاز سنتز با نسبت های مختلف H <sub>2</sub> /CO.....
۵۵	۵-۴- روش های جداسازی هیدروژن.....
۵۵	۱-۵-۴- فرایند جذب گازی.....
۵۶	۲-۵-۴- فرایند سرمایشی.....
۵۷	۳-۵-۴- روش غشایی.....
۵۸	۶-۴- تاریخچه کاربرد غشاء به منظور تنظیم نسبت H <sub>2</sub> /CO.....
۶۰	<b>فصل پنجم: آزمایش ها و فعالیت های تجربی</b> .....
۶۱	۱-۵- مواد اولیه.....
۶۱	۱-۱-۵- مواد شیمیایی اولیه.....
۶۲	۲-۱-۵- پایه های آلفا-آلومینا.....
۶۴	۲-۵- تجهیزات به کار رفته در بخش سنتز نانو ذرات و غشاء ژئولیتی.....
۶۹	۳-۵- سنتز نانو ذرات ژئولیتی Silicalite-1.....
۶۹	۱-۳-۵- روش سنتز رفلاکس دو دمایی تحت حمام روغن.....
۷۰	۲-۳-۵- روش سنتز دو دمایی گرمایی به کمک مایکروویو.....
۷۱	۳-۵- تعیین مشخصات نانو ذرات ژئولیتی.....
۷۱	۱-۴-۵- طیف سنج پراکنش اشعه ایکس (XRD).....
۷۱	۲-۴-۵- اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR).....
۷۲	۳-۴-۵- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....
۷۲	۴-۴-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....

۷۳	.....	۴-۵-سنتز غشاء زئولیتی لایه نازک ZSM-5
۷۳	.....	۱-۵-۵-آماده سازی پایه
۷۳	.....	۲-۵-۵-جوانه نشانی پایه
۷۵	.....	۳-۵-۵-آماده سازی غشاء ZSM-5
۷۶	.....	۲-۳-۵-ساخت غشاء لایه نازک ZSM-5
۷۶	.....	۵-۵-خارج سازی ماده آلی قالب ساز
۷۷	.....	۶-۵-تعیین مشخصات غشاء زئولیتی ZSM-5
۷۷	.....	۱-۷-۵-ارزیابی ساختاری غشاء
۷۷	.....	۲-۷-۵-ارزیابی عملکردی غشاء
۱۴	.....	فصل ششم: نتایج و بحث
۸۵	.....	۱-۶-نتایج آنالیز سنتز نانو زئولیت Silicalite-1
۸۶	.....	۱-۱-۶-روش سنتز رفلاکس دو دمایی تحت حمام روغن
۸۹	.....	۲-۱-۶-روش سنتز گرمایی دو دمایی به کمک مایکروبو
۹۷	.....	۲-۶-نتیجه گیری سنتز نانو زئولیت Silicalite-1
۱۰۱	.....	۳-۶-نتایج آنالیز پایه های $\alpha$ -آلومینا
۱۰۱	.....	۱-۳-۶-آنالیز SEM
۱۰۱	.....	۲-۳-۶-آنالیز EDX
۱۰۳	.....	۴-۶-نتایج بررسی ساختاری و عملکردی غشاء زئولیتی ZSM-5
۱۰۳	.....	۱-۴-۶-نتایج آنالیز SEM پایه های جوانه نشانی شده
۱۰۶	.....	۲-۴-۶-شناسایی و تعیین مشخصات غشاء های زئولیتی ZSM-5
۱۱۶	.....	۳-۴-۶-بررسی عملکردی غشاء های زئولیتی ZSM-5 به کمک جداسازی گازی
۱۳۰	.....	۴-۴-۶-کاربرد صنعتی پژوهش حاضر
۱۳۲	.....	فصل هفتم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۳۳	.....	۱-۷-نتیجه گیری
۱۳۶	.....	۲-۷-پیشنهادات
۱۳۷	.....	پیوست
۱۴۵	.....	مراجع

## چکیده

در این پژوهش ساخت غشاء زئولیتی ZSM-5 و بررسی عبور پذیری گازهای هیدروژن، کربن مونوکسید، متان و نیتروژن از غشاء ساخته شده انجام شد. از بین غشاءهای زئولیتی، ZSM-5 به علت دارا بودن انتخاب پذیری بالا و در عین حال تراوش پذیری متوسط برای مخلوط گازها، برای انجام آزمایشات انتخاب شد.

برای ساخت غشاء زئولیتی ZSM-5 ابتدا نانو ذرات خانواده MFI (Silicalite-1) در اندازه های ۸۰ و ۲۵ نانومتر سنتز شدند. در بخش سنتز نانو ذرات از روش سنتز دو دمایی استفاده شد و جهت افزایش راندمان سنتز، کاهش زمان سنتز و نیز کاهش مصرف ماده آلی قالب ساز، روش حرارت دهی میکروویو مورد استفاده قرار گرفت. روش میکروویو مورد استفاده در این پژوهش و ترکیب درصد مولی محلول سنتز نانو پودر، کاملاً منحصر به فرد بود. نانو پودر حاصله با به کارگیری آنالیزهای مختلف از جمله XRD، FT-IR، EDX، SEM و TEM بررسی شد. نانو ذرات Silicalite-1، در جوانه نشانی پایه‌های آلفا آلومینا به کار رفت و با استفاده از روش رشد ثانویه غشاء زئولیتی ZSM-5 تهیه شد. سنتز غشاء زئولیتی به دو روش انجام شد: سنتز بدون استفاده از مواد آلی قالب ساز و سنتز غشاء لایه نازک با مصرف کم مواد آلی قالب ساز. ساختار غشاءهای ساخته شده با استفاده از آنالیزهای SEM، XRD و EDX و عملکرد آن با استفاده از دستگاه آزمایش گازی مورد بررسی قرار گرفت. غشاء لایه نازک سنتز شده از ضخامتی در حدود  $2 \mu\text{m}$  برخوردار بود. از آن جا که نقش عواملی نظیر دما و فشار در میزان جداسازی توسط غشاء بسیار تاثیر گذارند، در انجام آزمایش های عبور گاز با تغییر سطوح این عوامل اثر آن ها بر عملکرد غشاء (عبور پذیری و انتخاب پذیری ایده آل) مورد بررسی قرار گرفت. در هر آزمایش مدت زمان لازم برای عبور میزان مشخصی از دبی گاز اندازه گیری شد و توسط این داده ها میزان عبور پذیری گاز از معادلات مربوطه به دست آمد.

نتایج جداسازی گازی نشان دادند که با افزایش دما، عبور پذیری گازهای خالص کاهش و انتخاب پذیری غشاء افزایش می یابد. افزایش فشار سبب کاهش ناچیز عبور پذیری گازهای خالص و نیز افزایش ناچیز انتخاب پذیری غشاء شد. آزمایش ها نشان دادند که با عملیات در فشار ۱۲۰ KPa و دمای ۲۹۸ K می توان به مقادیر مناسبی از عبور پذیری و انتخاب پذیری برای هیدروژن دست یافت. عبورپذیری به دست آمده در این شرایط با بهترین غشاء لایه نازک ساخته شده با ضخامت ۲ میکرون، به ترتیب  $2.8 \times 10^{-6} \text{ mol / m}^2 \text{ s pa}$  برای گاز هیدروژن و  $6.1 \times 10^{-7} \text{ mol / m}^2 \text{ s pa}$  برای کربن مونوکسید بود. انتخاب پذیری ایده آل  $\text{H}_2/\text{CO}$  در این شرایط برابر با ۴.۵۹ به دست آمده است.

**کلمات کلیدی: زئولیت، غشاء، جداسازی غشایی، نانو ذرات، جوانه نشانی**

## فصل اول

### مقدمه و اهداف

جداسازی یکی از مهمترین مراحل در طول یک فرایند شیمیایی می باشد و نقش عمده ای در تخلیص مواد اولیه و محصولات آن بازی میکند. در بسیاری از عملیات صنعتی شیمیایی، هدف اصلی تغییر دادن غلظت اجزای موجود در مخلوط های مختلف و بدست آوردن فرآورده های جدید است. از آنجا که در اکثر این فرایندهای عملیاتی، حفاظت از ماهیت شیمیایی اجزاء مد نظر می باشد لذا این تغییر غلظت در اثر واکنش شیمیایی ایجاد نمی شود بلکه از طریق تفکیک فیزیکی اجزای تشکیل دهنده آن مخلوط از یکدیگر عملی می گردد.

استفاده از روشهای مکانیکی برای تفکیک اجزاء در تمام موارد مقدور نمی باشد. مثلاً هنگامی که تعداد قابل توجهی از روشهای جداسازی با ایجاد یک فاز دوم و انتقال جرم بین این دو فاز انجام می گیرد. روشهایی چون تقطیر و تبلور از این جمله به شمار می آیند. در این روشها برای ایجاد فاز دوم به مصرف انرژی قابل توجهی نیاز می باشد. از سوی دیگر در برخی از روشهای جداسازی، فاز دوم یک ماده شیمیایی ثانویه است که به فاز خوراک افزوده می شود اما در نهایت در این فرایندها نیز برای جداسازی نهایی و بازیافت فاز دوم نیازمند فرایندهای دسته اول و بنابراین نیازمند به صرف انرژی قابل ملاحظه ای هستند.

فرایندهای جداسازی در سال های اخیر از اهمیت ویژه ای در بسیاری از علوم و صنایع برخوردار گشته اند. برای انجام فرایندهای صنعتی اغلب می بایست اجزاء مواد اولیه را از یکدیگر جدا نموده و از هر یک به نحو مطلوب استفاده کرد. به عنوان مثال نفت خام حاوی هیدروکربن های مختلف است. این ماده حیاتی به صورت خام به هیچ عنوان قابل استفاده نیست و تنها در صورت تفکیک، مواد قابل استفاده مهمی چون نفت سفید، بنزین و صدها ماده شیمیایی با ارزش از آن حاصل می شود.

محصولات حاصل از فرایندهای مختلف نیز اغلب نیاز به تفکیک و تخلیص دارند. در صورت عدم جداسازی مواد اضافی از محصول، کیفیت محصول کاهش می یابد. به طور مثال در بسیاری از صنایع، آب یا هوای مصرفی در فرایند تولید، آلوده می شوند و در صورت ورود آن ها به محیط زیست مشکلات غیر قابل حلی ایجاد می گردد.

جداسازی به روش های مختلفی صورت می گیرد. انتخاب روش مناسب جداسازی برای هر فرایند از اهمیت ویژه ای برخوردار است. روش های معمول جداسازی هر یک محاسن، معایب و محدودیت هایی دارند و با گسترش علوم هر روزه تکمیل و تصحیح می شوند. یافتن شیوه های جدید جداسازی همگام با گسترش نیازها و بهبود روش ها مهمترین عامل در پیشبرد فن آوری های جداسازی است.

روش های جداسازی را می توان به سه دسته تقسیم بندی کرد: [۱]

- ✓ جداسازی توسط انتقال جرم بین فازها
- ✓ جداسازی توسط انتقال جرم در درون یک فاز
- ✓ جداسازی توسط واکنش شیمیایی

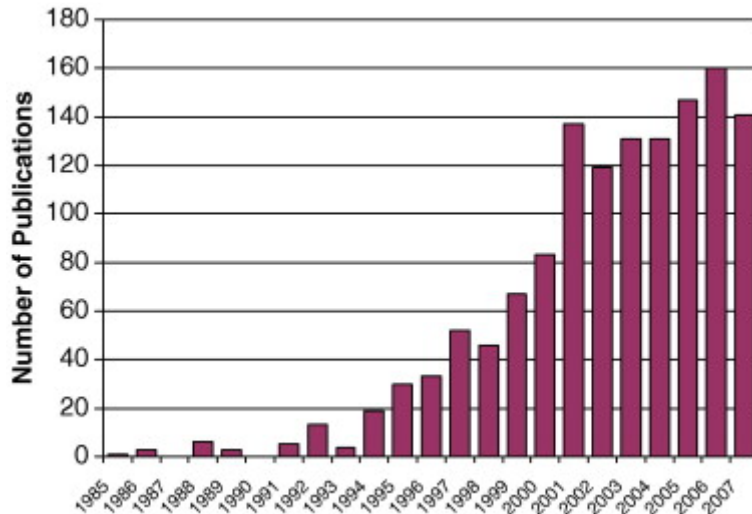
در حالت اول علاوه بر فاز اصلی، فاز دومی نیز به وجود می آید. عامل تشکیل فاز دوم می تواند از جنس انرژی یا جرم یا هر دو باشد. در بسیاری از روش ها با صرف انرژی به صورت حرارت یا کار، فاز دوم حاصل می شود. تشکیل فاز دوم می تواند به جای صرف انرژی با استفاده از جرم به صورت جسم حلال یا جاذب نیز انجام شود. در هر دو گروه شدت رسیدن به حالت نهایی به وسیله انتقال جرم کنترل می گردد که می توان با به هم زدن مداوم فازها آن را افزایش داد. فازها پس از تماس، با استفاده از وسایل مکانیکی از یکدیگر جدا می گردند. در حالتی که جداسازی توسط عامل جرمی انجام می گیرد، از انرژی به منظور بازیابی عامل جرمی و به کارگیری مجدد آن استفاده می شود. بدین ترتیب در بسیاری از فرایندهای جداسازی که با تشکیل فاز دوم همراه است انرژی قابل توجهی مصرف می شود. در سال های اخیر با توجه به افزایش مداوم قیمت انرژی و توسعه بحران انرژی، عملیات جداسازی بدون تشکیل فاز دوم مورد تاکید قرار گرفته است. جداسازی توسط غشاء یکی از این فرایندهای جداسازی می باشد که در دهه های

اخیر به دلیل ذکر شده از رشد چشمگیری برخوردار بوده است. در این دسته از روش‌های جداسازی، عملیات انتقال جرم در داخل فاز اولیه و با استفاده از یک مانع انجام می‌شود [۱].

روز به روز بر اهمیت و نقش تکنولوژی جداسازی غشایی در صنایع مختلف افزوده می‌شود. انواع مختلفی از فرایندهای غشایی همچون میکرو فیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، دیالیز، اسمز معکوس، تراوش تبخیری و جداسازی گازی تجاری شده و در فرایندهای شیمیایی، پتروشیمی، زیست محیطی و صنایع غذایی کاربرد وسیعی یافته اند. امروزه استفاده از غشاء در زمینه‌های جدیدی همچون پیل سوختی و راکتورهای غشایی نیز به شدت مورد توجه می‌باشد. آسانی به کار گیری غشاء و کاهش مصرف انرژی در این فرایندها از جمله عواملی هستند که استفاده از تکنولوژی غشایی را گسترش داده اند. ساخت غشاءهای پلیمری نامتقارن، به شکل صفحه مسطح یا لوله توخالی سبب پیشرفت تکنولوژی غشایی گشته است، به طوریکه اغلب فرایندهای غشایی موجود از غشاءهای پلیمری استفاده می‌کنند. گرچه این غشاءها می‌توانند با هزینه کمتر و سطح بیشتر تهیه شوند، اما دارای معایبی همچون متورم شدن در حلال‌های آلی، ناپایداری در دمای بالا و تراکم پذیری در فشار بالا هستند که مانع از کاربرد گسترده‌تر غشاءها در صنایع می‌شود. از این رو مطالعات و تحقیقات گسترده‌ای در زمینه استفاده از موادی با مقاومت شیمیایی و حرارتی بالا آغاز شده است. این تحقیقات نشان داده است که غشاءهای معدنی می‌توانند محدودیت‌های غشاءهای پلیمری را حذف کنند و در شرایط سخت عملیاتی به کار برده شوند. غشاءهای ژئولیتی یکی از مهمترین انواع غشاءهای معدنی محسوب می‌شوند. خواص ژئولیت‌ها از جمله مقاومت بالای حرارتی، شیمیایی و مکانیکی و نیز ساختار منحصر به فرد آنها، ژئولیت‌ها را موادی مناسب در ساخت غشاء مطرح کرده است. این فناوری به دلیل پایین بودن هزینه سرمایه‌گذاری اولیه و عملیاتی، آسان بودن عملیات، مصرف انرژی پایین و وزن و حجم پایین به طور فزاینده‌ای مورد توجه جدی صنایع مختلف قرار گرفته و دامنه کاربرد آن به طور وسیعی در صنعت روز دنیا در حال افزایش می‌باشد.

## ۱-۲ - مروری مختصر بر تاریخچه غشاءهای ژئولیتی

تلاش برای ساخت غشاءهای ژئولیتی از سال ۱۹۸۰ میلادی شروع شده و از آن پس به تدریج تعداد مقالات و اختراعات ثبت شده در این زمینه افزایش یافته است. همان طور که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است، در زمینه غشاء ژئولیتی تعداد زیادی عنوان مقاله در مجلات معتبر علمی به چاپ رسیده است.



شکل ۱-۱: تعداد سالانه مقالات منتشر شده در زمینه غشاهای زئولیتی در دوره زمانی سالهای ۱۹۸۵ تا ۲۰۰۷ [۵۵]

با روی کار آمدن نانو تکنولوژی و سنتز غشاهای نانو زئولیتی عرصه صنعتی شدن این غشاهای به دلیل شار بالا که ناشی از کاهش ضخامت و انتخاب گری فوق العاده می باشد، در حال گسترش است.

غشاهای زئولیتی دو کاربرد عمده دارند: استفاده به عنوان جداکننده فازها و همچنین کاربرد در راکتورهای غشائی. به دلیل مقاومت بالای حرارتی مکانیکی و شیمیایی و همچنین خواص غربال مولکولی، غشاهای زئولیتی برای جداسازی هیدروکربن ها و کاربرد در راکتورهای غشایی مناسب شناخته شده اند. به علاوه از آنجا که زئولیتها به علت متفاوت بودن نسبت Si به Al طبیعت آبدوست یا آبگریز دارند برای جداسازی مخلوطهای مایع ( از جمله مخلوطهای هیدروکربنی) هم بسیار مناسب هستند.

جداسازی گازی با غشاهای زئولیتی می تواند بر اساس اختلاف در خواص جذب یا نفوذ و یا خاصیت غربال مولکولی صورت گیرد. در ضمن کیفیت جداسازی گازها با استفاده از غشاهای لایه نازک زئولیتی بسیار بالاتر و شرایط عملیاتی بسیار وسیع تر در مقایسه با دیگر روشها می باشد. به عنوان مثال غشاهای زئولیتی SAPO-34 مخلوط گازی  $CO_2/CH_4$  را با حداکثر میزان انتخاب پذیری ۱۰۰ از فشار ۲۰۰ کیلو پاسکال تا ۷ مگا پاسکال جدا می کند که در نوع خود منحصر به فرد است [۶۱].

جداسازی مخلوطهای مایع از طریق فرایند تراوش تبخیری انجام می شود. این فرایند شامل سه مرحله است جذب سطحی اجزا از فاز مایع بر روی سطح مشترک خوراک و غشاء، نفوذ اجزاء جذب شده از میان غشا و رسیدن به سطح مشترک غشاء و بخار، دفع اجزاء به بخار.

غشاهای زئولیتی علاوه بر کاربرد در فرایندهای جداسازی، کاربرد مهمی در راکتورهای غشایی دارند که از ترکیب دو فرایند واکنش و جداسازی بهره مند می باشند. با داشتن دانش فنی کسب شده در ساخت غشاهای نانو زئولیتی و

ایجاد زیرساخت تولید غشاء با تغییر عوامل فرایند تولید و انتخاب ژئولیت مناسب، امکان ساخت ساختارهای متفاوت از غشاءهای نانو ژئولیتی که کاربرد آنها در سیستم‌های جداسازی غشائی متفاوت میسر می‌سازد، قابل حصول است و با توجه به موقعیت ویژه ایران در دارا بودن منابع نفت و گاز طبیعی و موقعیت جغرافیایی نامطلوب بعضی از نواحی کشور در بهره‌مندی از آب شرب و گستردگی کاربرد سیستم‌های غشائی در صنایع مختلف نظیر نفت و گاز (تصفیه گاز طبیعی و گازهای همراه نفت)، پتروشیمی، صنایع هسته‌ای، صنایع آب، صنایع غذایی، صنایع پزشکی و ... دست‌یابی به این فناوری در کشور نقطه عطفی در رشد و بهبود صنایع یادشده بوده و سالانه موجب صرفه جویی اقتصادی کلان در کشور خواهد شد.

می‌توان به صورت موردی به کاربردهای غشاء لایه نازک ژئولیتی در صنایع گوناگون اشاره کرد:

- **صنایع غذایی** : شفاف‌سازی آب میوه
- **بسته‌بندی** : جداسازی اکسیژن/ نیتروژن برای دستیابی به هوای غنی شده از نیتروژن به عنوان محیط بی‌اثر برای جلوگیری از فساد مواد غذایی و نگهداری آنها هنگام بسته‌بندی
- **پزشکی** : دیالیز خون، تولید هوای غنی شده از اکسیژن برای بهبود تنفس، سیستم‌های تولید ازن جهت میکروبی‌کشی و ...
- **حمل و نقل** : تولید هوای غنی شده از اکسیژن و نیتروژن برای کاهش مصرف سوخت و آلودگی‌های زیست‌محیطی
- **صنعت نفت، گاز و پتروشیمی** :
- جداسازی ایزومرهای هیدروکربنی
- شیرین‌سازی گاز طبیعی (جداسازی سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن از متان) جداسازی هیدروژن/ نیتروژن در واحد تولید آمونیاک
- جداسازی هیدروژن / هیدروکربنها در واحد پالایشگاهی نظیر Catalytic Cracker Reformer
- جداسازی دی‌اکسید کربن/ متان در افزایش بازیافت نفت و ...
- آب‌زدایی از گاز طبیعی
- جداسازی اکسیژن/ نیتروژن جهت دستیابی به هوای غنی شده از نیتروژن به عنوان محیط بی‌اثر جهت حمل مواد قابل انفجار و مخازن ذخیره سوخت
- **صنایع نیروگاهی**: جداسازی اکسیژن/ نیتروژن جهت دستیابی به هوای غنی شده از اکسیژن برای بهبود فرآیند احتراق در مشعل‌های نیروگاهی، کاهش مصرف سوخت و کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی



➤ **جنبه های محیط زیستی :** حذف یون های فلزی و ترکیبات آلی از پساب های صنعتی و رادیو اکتیو ،

حذف ترکیبات VOC از هوای شهری

➤ **صنعت نساجی ( ریسندگی، بافندگی و رنگریزی) :** تصفیه پساب های صنعتی ناشی از دیگ های

رنگریزی و ماشین آلات بافندگی

### ۱-۳- روند انجام پژوهش

در این پژوهش برای ساخت غشاء زئولیتی لایه نازک ZSM-5، ابتدا به روش سنتز دو دمایی، نانو ذرات خانواده MFI (Silicalite-1) در مقیاس نانومتر سنتز نموده، پس از حصول اطمینان از تشکیل فاز زئولیتی مورد نظر، پایه های آلفا آلومینا را با استفاده از این نانو پودرهای زئولیتی، جوانه نشانی کرده و با استفاده از روش رشد ثانویه غشاء زئولیتی ZSM-5 را روی این پایه های جوانه نشانی شده سنتز کردیم. در نهایت عملکرد غشاء با استفاده از دستگاه تست گازی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

فصل ۲ به بیان توضیحاتی راجع به انواع غشاها، تقسیم بندی آنها و فرآیندهای جداسازی غشایی پرداخته است. به منظور آشنایی با زئولیت ها و روش های سنتز آنها مطالبی در فصل ۳ آمده است. در فصل ۴ در مورد روش های تولید گاز سنتز و جداسازی هیدروژن توضیح داده شده است. در فصل ۵ نحوه انجام آزمایشات تجربی، سنتز پودر و تهیه غشاء و تست های جداسازی گازی بیان شده است. در نهایت در فصل ۶ نتایج حاصل از آزمایشات و بحث پیرامون آنها و در فصل ۷ نتیجه گیری و پیشنهادات ارائه شده است.

## فصل دوم

### مبانی جدا سازی توسط غشاء

توجهی که در دهه های اخیر به صرفه جویی در میزان مصرف انرژی صنایع معطوف شده، در مهندسی شیمی جایگاه ویژه ای یافته است. در موضوع مورد بحث یعنی فرایندهای جداسازی، این انگیزه در طراحی فرایندها تقویت شده است که تا حد امکان از تشکیل فاز دوم در جداسازی اجتناب شود و به این صورت در مصرف انرژی صرفه جویی به عمل آید.

بدین ترتیب توجه به گروهی از فرایندها معطوف گردیده که جداسازی را بدون تغییر فاز انجام می دهد. عنصر اصلی در این نوع فرایندها یک سد است که بین دو فاز قرار گرفته و عملکرد انتخابی دارد. فرایندی از این دست که قادر است جداسازی ذرات را در ابعاد کوچک انجام دهد، جداسازی توسط غشاء می باشد که برخی از فرایندهای وابسته به این تکنولوژی، توانایی جداسازی در ابعاد مولکولی و یونی را دارند.

تکنولوژی جداسازی غشائی در دهه های اخیر از رشد چشمگیری برخوردار بوده و با بهره گیری از ویژگیها و تواناییهای خاص خود توانسته است رقیب قدرتمندی برای بسیاری از فرایندهای کلاسیک و رایج جداسازی در صنایع شیمیایی به شمار آید.

## ۲-۱- تعریف غشاء

غشاء لایه نازکی است که می‌تواند اجزاء یک سیال را به طور انتخابی از آن جدا نماید و عموماً این جداسازی را بر اساس اندازه مولکول‌ها ممکن می‌سازد، البته عوامل دیگری نیز در این جداسازی دخالت دارند. در یک فرایند غشایی عموماً دو فاز وجود دارد که به وسیله فاز سوم (غشاء) به طور فیزیکی از یکدیگر جدا شده‌اند. فازها به صورت مخلوطی از اجزاء بوده و غشاء انتقال جرم بین دو فاز را کنترل می‌کند. یکی از اجزاء موجود در مخلوط بیش از سایرین انتقال می‌یابد و به اصطلاح غشاء نسبت به یکی از اجزاء انتخابگر<sup>۱</sup> است. در این صورت انتقال آن جزء از یک فاز به فاز دیگر توسط غشاء انجام خواهد گردید و به این ترتیب یکی از فازها غنی از آن جزء و دیگری از آن تهی می‌گردد.

به طور خلاصه دو عمل اصلی که توسط غشاء انجام می‌شوند عبارت‌اند از:

نفوذپذیری یا تراوش<sup>۲</sup>

انتخابگری یا گزینش پذیری<sup>۳</sup>

فرایندهایی که بر اساس استفاده از غشاء‌ها پایه گذاری شده‌اند ممکن است در کاربرد و نیز نیروی محرکه لازم برای انجام جداسازی کاملاً متفاوت باشند اما همگی دارای یک خصیصه کلی هستند و آن این است که غشاء مورد استفاده در آن‌ها، مواد مختلف را به طور انتخابی از خود عبور می‌دهد. انتقال جرم در طول یک غشاء ممکن است به وسیله نفوذ و یا جابجایی حاصل شود که این جابجایی می‌تواند در اثر اختلاف پتانسیل الکتریکی، غلظت، فشار یا درجه حرارت باشد [۱].

---

<sup>1</sup> Selective

<sup>2</sup> Permeability

<sup>3</sup> Selectivity

## ۲-۲- تاریخچه استفاده از غشاءها

توماس گراهام اولین کسی بود که در زمینه عبور گاز و بخار در غشاءهای پلیمری آزمایشاتی انجام داد و در سال ۱۸۶۶ میلادی در مورد مکانیزم انحلال - نفوذ<sup>۱</sup> در ارتباط با چگونگی نفوذ گازها در غشاء مطالبی ارائه کرد. نتایج حاصل از تحقیقات فیک در سال ۱۸۵۵ در مورد چگونگی انتقال مواد در لایه های مرزی، همراه با مدل توماس گراهام زمینه لازم را برای فهم بهتر پدیده نفوذ گاز و بخار در غشاءها فراهم نمود. Benchol اولین کسی بود که به بررسی ارتباط بین کارکرد غشاءها و خصوصیات فیزیکی آنها همانند نقطه حباب، کشش سطحی و ابعاد حفره ها پرداخت و در سال ۱۹۰۷ نیز روشی برای تهیه غشاءهای نیترو سلولز ارائه کرد. بعد ها Karplus این روش را اصلاح نمود. پیشرفت علوم و تکنولوژی در مورد غشاءها، به گسترش و اصلاح پیاپی تئوری های قبلی انجامید [۳].

استفاده از فرایندهای غشایی در صنایع، عمر طولانی ندارد و در سال های اخیر توسعه یافته است. استفاده از غشاءها به اواخر سال ۱۹۲۰ میلادی بر می گردد که در کارهای آزمایشگاهی و باکتری شناسی از آنها استفاده می شد و غشاءهای مورد استفاده از نوع میکرو فیلتراسیون بودند. در سال های ۱۹۳۰ غشاءهای کلونیدی میکرو متخلخل<sup>۲</sup> وارد بازار شدند. در طول ۲۰ سال بعد پلیمرهای دیگری نظیر سلولز استات در ساخت غشاءهای میکرو فیلتراسیون آزمایش شدند و در اواخر سال های ۱۹۴۰، چنین غشاءهایی برای فیلتراسیون انواع آب های آشامیدنی مورد استفاده قرار گرفتند. در سال های ۱۹۶۰ علوم مربوط به غشاءها پیشرفت شایانی کرد و اطلاعات کافی در مورد ارتباط بین ساختار و عملکرد غشاءهای جداسازی گاز به دست آمد ولی در آن سال ها مسائلی نظیر گزینش پذیری پایین، شار کم و گرانی غشاءها، استفاده از آنها را در سطح وسیع محدود می کرد [۳]. استفاده از غشاءها در مقیاس بزرگ به صورت فرایندهای اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون، با ساخت غشاءهای نامتقارن عملی گردید. Loeb و Sourirajan در سال های اولیه دهه ۱۹۶۰ میلادی موفق به ساخت غشاءهای نامتقارن اسمز معکوس از جنس سلولز استات با استفاده از فرایند تغییر فاز گردیدند. مدت کوتاهی پس از آن Michaels غشاء نامتقارن دیگری برای فرایند اولترا فیلتراسیون تهیه نمود. همزمان با آن غشاءهای پلیمری به منظور جداسازی گازها توسط Barrer ساخته شد [۱].

از اواسط دهه ۱۹۶۰ میلادی از غشاءهای میکرو فیلتراسیون به طور گسترده به منظور استریل نمودن مایعات استفاده گردید و با ابداع الکترو دیالیز که فرایند جدیدی محسوب می گردید، کاربرد های صنعتی وسیعی برای غشاءها یافت شد. این در حالی بود که به علت برنامه ها و پژوهش های انجام شده توسط اداره امریکایی آب های شور، فرایند اسمز معکوس با سرعت بیشتری توسعه یافت. همین مسئله موجب شد تا کارخانه های امریکایی ساخت غشاءها،

<sup>1</sup> Solution - Diffusion

<sup>2</sup> Microporous Collodion