



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

## اثرات حلالها بر اصلاح زئولیت SAPO-34 با استفاده از 3-آمینوپروپیل

تریدتروفسی سیلان برای تهیه غشای ماتریس مخلوط پلی سولفون نامتقارن

### در استفاده از جداسازی CO<sub>2</sub>

#### چکیده

زئولیت SAPO-34 پرکننده ایده آل متخلخل در غشای ماتریکس مخلوط (MMMs) برای جداسازی CO<sub>2</sub> است زیرا دارای رابطه قوی با CO<sub>2</sub> و اندازه منافذ (0.38 نانومتر) است که تقریباً شبیه به اندازه مولکولی گازهای مختلف در گاز طبیعی است. با این حال، سازگاری ضعیف بین زئولیت و ماتریس پلیمری باعث تشکیل حفره های غیر فشرده ای غیر انتخابی می شود که منجر به جدایی ضعیف گازها می شود. در این کار، 3-آمینوپروپیل تریدتروفسی سیلان (APMS) برای تغییر زئولیت SAPO-34 قبل از اضافه شدن به MMM های پلی سولفون نامتقارن (PSf) آماده شده از طریق چرخش فاز خشک - تر پیشنهاد شده است. اثرات حلال (اتانول یا ایزوپروپانول) در واکنش پیوند مورد مطالعه قرار گرفته است. تغییرات در طیف FTIR هر دو نمونه های زئولیتی SAPO-34 اصلاح شده نشان داد که مولکول های سیلان بیشتری در هنگام استفاده از اتانول پیوند می شوند. زئولیت SAPO-34 پس از اصلاح به طور مساوی در ماتریس PSF پراکنده شده است که در تجزیه و تحلیل EDX نشان داده شده است. اگرچه نشان دادن طیف و مورفولوژی مشابه FTIR، بهبود قابل توجهی در انتخاب و نفوذ CO<sub>2</sub> توسط MMM / SAPO-34E / PSM با زئولیت اصلاح شده با استفاده از APMS در اتانول نشان داده شده است. بیشترین انتخاب CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> از 28، انتخاب CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> از 31 و رطوبت نسبی CO<sub>2</sub> 706 GPU به دست آمده اند. علاوه بر کاهش تجمع پرکننده (فیلر)، بهبود می تواند با کاهش خازن های بین فاز ارتباط داشته باشد، زمانی که زئولیت SAPO-34 با استفاده از APMS در اتانول اصلاح شود.

## 1. مقدمه

ژئولیت ها مواد آلومینوسیلیکات غیر معدنی هستند که در جداسازی گاز غشا با توجه به ساختارهای منفرد تکرار شده خود پتانسیل بالایی را نشان داده اند. اندازه گیری دقیق و تمیز شکل از یک توزیع منحنی باریک، انتخاب برتر در جداسازی گاز را تضمین می کند [1]. ژئولیت SAPO-34 به ویژه برای جداسازی گاز مناسب است زیرا ساختار چابازیت آن (CHA) دارای اندازه منفذی 0.38 نانومتر است؛ که تقریباً شبیه به اندازه مولکولی گازهای مختلف است، به ویژه در یک برنامه کاربردی گاز طبیعی. بنابراین، ژئولیت SAPO-34 به عنوان پرکننده های انتخابی در غشاهای ماتریکس مخلوط (MMMs)<sup>1</sup> برای جداسازی دی اکسید کربن [2] (CO<sub>2</sub>)، [3] اضافه شده است. به طور کلی MMM ها از پلیمر به عنوان فاز پیوسته و پرکننده معدنی به عنوان فاز پراکنده تشکیل شده اند. MMM ها ویژگی های ترکیب شده برتر هر دو پرکننده معدنی و پلیمر را برای دستیابی به عملکرد جداسازی گاز عالی نشان می دهند [4]. با این حال، فضاهای غیر انتخابی دورویه در MMM به علت سازگاری ضعیف بین پلیمر و پرکننده های معدنی شکل می گیرند، که تاثیر عمیقی بر عملکرد جداسازی دارد [5]. عوامل اتصال سیلان برای بهبود سازگاری ژئولیت در ماتریکس پلیمری پیشنهاد شده است. عوامل اتصال سیلان عبارتند از: مواد شیمیایی مبتنی بر سیلیکون که شامل دو نوع گروه واکنشی، یعنی گروه های غیر آلی و ارگانیک در یک مولکول است. فرمول کلی یک عامل اتصال سیلان، R-(CH<sub>2</sub>)-n-Si-X<sub>3</sub> است که در آن X یک گروه قابل هیدرولیز است مانند متاکسی، اتاکسی یا استاکسی، در حالی که R یک گروه اصلی از اعضای بدن است، مانند آمینو، متاکریلوسکی و اپوکسی. پس از پیوند ژئولیت، عامل اتصال سیلان به عنوان یک رابط موثر عمل می کند که یک تعامل پیچیده از عوامل شیمیایی و فیزیکی مانند گرادیان غلظت، ضریب انبساط و چسبندگی است.

خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی عامل اتصال سیلان می تواند حتی در طی فرسودگی کامپوزیت از قطع اتصال جلوگیری کند [6].

<sup>1</sup> Mixed matrix membrane

پچر و همکارانش [7] استفاده از 3-آمینوپروپیل تریمتوکسیسیلان<sup>۲</sup> (APTMS) را برای تغییر زئولیت ZSM-2 قبل از ترکیب با غشاهای پلیمید اعلام کردند. اگر چه میکروگراف های SEM و TEM نشان دهنده عدم وجود حفره هاست، MMMها از لحاظ انتخاب و نفوذپذیری CO<sub>2</sub> به دلیل انسداد زاویه روی زئولیت ZSM-2 عملکرد ضعیفی را نشان داده اند. [8]. پچر و همکارانش برای استفاده از MMIM های پلیمید، از پلی اتیل مینرال سیلان شده با فرمول 3-آمینوپروپیلتری اکسیدیزان (APTES) اصلاح شده استفاده کردند. هم انتخاب و هم نفوذپذیری سیگنال MMM اصلاح شده نسبت به غشای شسته شده و تمیز کاهش یافته است. کاهش جذب CO<sub>2</sub> نشان داده که منافذ زئولیت نیز توسط APTES مسدود شده اند. به جای استفاده از تولوئن به عنوان حلال در اصلاح سیلان، اسماعیل و همکاران. [6] زئولیت A 4 اصلاح شده با استفاده از APTES در اتانول را اصلاح کردند. علاوه بر سازگاری خوبی بین غشاء زئولیت اصلاح شده و پلی اترسولون (PES) مشاهده شده، پیشرفت خوبی در انتخاب CO<sub>2</sub> بدست آمده است. با این حال، نفوذ پذیری CO<sub>2</sub> تقریباً 80٪ در مقایسه با غشای PES شسته شده کاهش یافته است. کاهش نفوذ پذیری را تنها می توان توسط استحکام پلیمر توضیح داد [9].

در آماده سازی PES MMMS، Li و همکاران. [10] زئولیت A3، A 4 و A 5 را با استفاده از 3-آمینوپروپیل متیل دیوتروکسی سیلان (APMDES) در تولوئن اصلاح کردند. این اصلاح باعث کاهش استحکام زنجیره پلیمری و انسداد منافذ جزئی شده که با ماتریس پلیمری القا شده اند. در نتیجه، هم انتخاب و هم نفوذپذیری CO<sub>2</sub> از طریق MMM مخلوط شده با زئولیت اصلاح شده، بیشتر از MMM حاوی زئولیت بدون تغییر بوده اند. بهبود مشابه در جداسازی گاز توسط هیلاک و همکارانش [9] گزارش شده است، که MMMها را با استفاده از زئولیت SSZ-13 اصلاح شده با (3-آمینوپروپیل) (APDMES) -dimeethyl-ethoxysilane در تولوئن نیز ساخته اند. گروهی از محققان دانشگاه لویول [11] نیز MDA MMF 6 را با استفاده از زئولیت فوجازی رشد با هم و فیزیکی (EMT / FAU) EMC-2 با APMDES پیوند دادند. آنها اعلام کردند که MMM با 25 درصد وزنی از زئولیت پیوندی در شرایط پیوند بهینه (85، 24 و 0.35 میلی مولاری / APMDES میلی لیتر ایزوپروپانول (IPA) بهبود قابل توجهی را هم در انتخاب و

<sup>2</sup> aminopropyltrimethoxysilane

هم نفوذ پذیری CO<sub>2</sub> در مقایسه با غشای شسته شده پلیمید نشان داده است. با این حال MMM های اصلاح شده دارای نفوذ پذیری پایین ترند، اما در مقایسه با MMM بدون تغییر انتخاب بیشتری دارند. افزایش مقدار APMDDES زنجیره ای روی ساختار زئولیت منجر به ایجاد فاز دو رویه محکم می شود [11]. علاوه بر این، کاهش سطح و حجم میکروپور زئولیت ها نشان می دهد که منافذ زئولیت نیز توسط بخشی از سیلان ایجاد شده اند. در مطالعات بعدی شان [5]، زئولیت FAU / EMT با APTES، APMDDES و APDMES در حلالهای با قطبیت متنوع پیوند داده شد. نتیجه نشان داد که تمام MMM های اصلاح شده، به ویژه MMMS حاوی زئولیت اصلاح شده با استفاده از APTES با IPA به عنوان حلال پیوند، دارای انتخاب و نفوذ پذیری بالاتر CO<sub>2</sub> نسبت به MMM های تغییر نیافته و غشاهای پلیمری مرتب هستند. علاوه بر بهبود رابط پرکننده / پلیمر، واکنش پیوند بیشتر از رسوب گذاری پرکننده جلوگیری می کند و باعث پخش پراکندگی همگن ذرات زئولیت در ماتریکس پلیمری می شود. استفاده از حلال قطبی، مانند IPA، در واکنش پیوند می تواند توزیع یکنواخت بیشتر از محل های پیوند را با افزایش تحرک مولکول های آمینوسیله تولید کند. علاوه بر این، سطح منطقه BET به شدت تحت تاثیر تغییرات در میزان آمینوسیلان پیوند شده قرار نمی گیرد.

برای اطلاع بیشتر ما، کار تحقیقاتی زیادی بر اصلاح سیلان از زئولیت SAPO برای آماده سازی MMM برای جداسازی CO<sub>2</sub> تمرکز نمی کند. بر اساس بررسی نوشته های دقیق، اصلاح SAPO زئولیت با استفاده از سیلان دارای پتانسیل زیادی برای افزایش جداسازی CO<sub>2</sub> از MMM ها است. در این کار، 3-آمینوپروپیل تریدتروفسی سیلان (APMS) به عنوان عامل اتصال سیلان انتخاب شده، زیرا متاکسی سیلان ها در واکنش هیدرولیز نسبت به گروه های اتوسیکی راحت تر هستند [12]. علاوه بر این، اثرات IPA و اتانول به عنوان حلال برای پیوند سیلان به منظور دستیابی به جداسازی CO<sub>2</sub> رضایت بخش مقایسه شده است.

## 2. تجربی

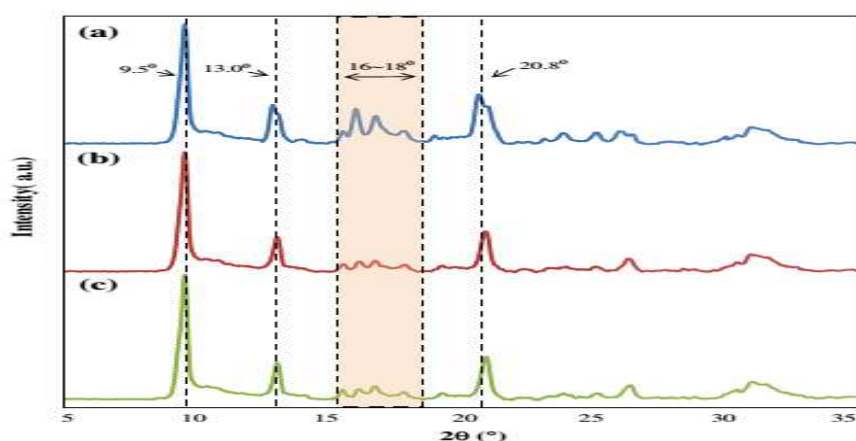
### 2.1. سنتز (ترکیب)، اصلاح و خصوصی سازی زئولیت SAPO-34

زئولیت SAPO-34 به روش اعلام شده توسط لی و همکاران ارائه شده است [13]. یک ژل با ترکیب مولی  $Al_2O_3$ : 56  $P_2O_5$ : 0.6  $SiO_2$ : 1.0 TEAOH:  $H_2O$  (i-، wt85٪، مرک، محلول آبی) با مخلوط کردن  $H_3PO_4$  (مرک، محلول آبی) به مخلوط محلول قالب، هیدروکسید تتراپاتل آمونیوم (TEAOH)، (35 sigma-Aldrich درصد وزنی در محلول آبی) به مخلوط اضافه شده و به مدت 30 دقیقه مخلوط شده است. پس از هم زدن، محلول سیلیس کلوئیدی (Ludox AS4، 40 درصد وزنی در محلول آبی) اضافه شده و محلول 18 ساعت به شدت تکان داده شده است. سپس، محلول در دمای 200 درجه سانتی گراد به مدت 24 ساعت به راکتور پارس ضد زنگ برای سنتز هیدروترمال منتقل شد. پس از اتمام سنتز، رسوب هایی که حاوی بلورهای زئولیت بودند، با استفاده از آب دی اکسید کربن و چندین بار به مدت 24 ساعت در دمای 100 درجه سانتیفریوژ شدند. سپس بلورهای زئولیت شده خشک شده به مدت 5 ساعت در دمای 500 درجه سانتیگراد برای حذف قالب از چارچوب زئولیت خشک شدند.

در آماده سازی اصلاح سیلان، محلول واکنش مطابق با نوشته های برنامه ریزی شده بود [14، 15]. 0.1 میلی لیتر APMS (Merck) با مخلوط کردن با حلال (IPA (Merck) یا اتانول (Merck))، DI آب و اسید هیدروکلریک (Merck، 37٪ fuming HCl) با نسبت حجم 19 حلال هیدرولیز شد:  $H_2O$ : 0.02 HCl. محلول به مدت 15 دقیقه در دمای اتاق با هم مخلوط شد. SAPO-34 زئولیت اصلاح شده با استفاده از APMS در محلول IPA به عنوان SAPO-34I نامگذاری شد، در حالی که زئولیت پیوند شده SAPO-34 با استفاده از APMS در محلول اتانول، به عنوان SAPO-34E تعیین شد. سپس 1 گرم زئولیت خشک SAPO-34 به محلول هیدرولیز شده اضافه شد و در دمای 50 درجه سانتیگراد به مدت 40 دقیقه مخلوط شد. محلول به ظرف پتری منتقل شد و به مدت یک شب در مخزن سوختگی قرار گرفت تا مانع تبخیر حلال فرار شود. سپس، محلول درون ظرف قرار داده شد تا آب اضافی را که در داخل زئولیت SAPO-34 قرار دارد را بگیرد.

تجزیه و تحلیل پراش (انکسار) اشعه ایکس (XRD) با استفاده از یک پراش سنج (Bruker AXS D8 Advance) 61، آلمان) برای شناسایی ساختار بلوری از زئولیت SAPO-34 صورت گرفته است. این سیستم با یک لوله ی اشعه

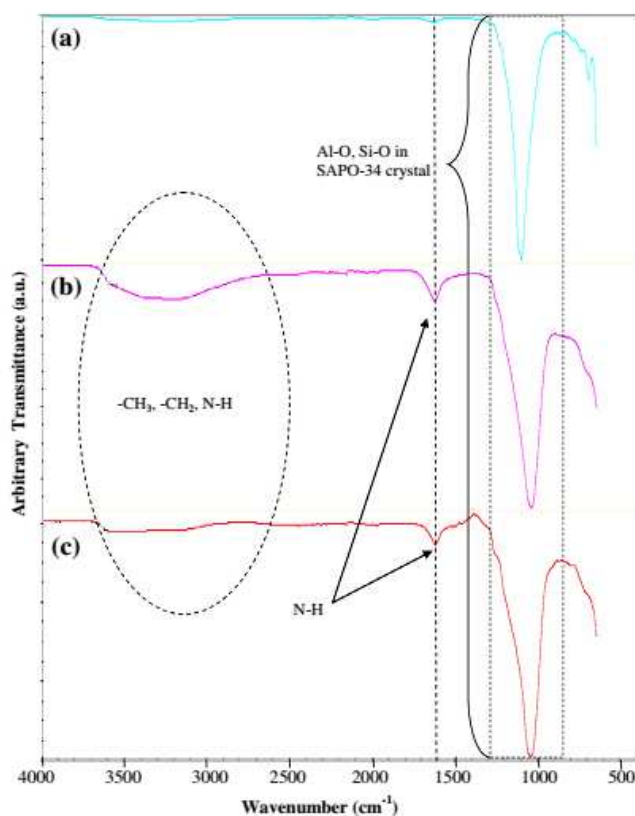
ایکس Cu (18 کیلو وات تشعشع کا  $k = 0.15418$  نانومتر) و یک آشکارساز LynxEye در هندسه تکتا تکتا در 60 و 80 میلی آمپر مجهز شده است. اسکن از 5 تا 35 (2 ساعت) با عرض گام 0.02 و زمان نمونه برداری 0.3 ثانیه در هر مرحله انجام شد. نمونه های زئولیت با استفاده از یک اسپکترومتر فوریر مادون قرمز (Nicolet iS10) (FT-IR، USA، Thermo Scientific) همچنین برای تعیین گروه های عملکردی احتمالی و پیوندهای فعال شده آمین موجود در زئولیت SAPO-34 مشخص شد. تمام طیف های FTIR با 32 اسکن با وضوح 4.00 سانتی متری به دست آمد. سطح و حجم منافذ نمونه های زئولیت خشک شده به روش جذب / واجذبی N2-Dynamic با استفاده از روش Brunauer-Emmett-Teller ASAP 2020 Micromeritics بدست آمد. سطح منطقه با استفاده از روش (BET) محاسبه شد در حالیکه حجم منافذ با استفاده از روش میکروپور t-Plot حساب شد.



شکل 1. الگوهای انکسار اشعه ایکس از الف) SAPO-34 (ب) SAPO-34 E و ج) SAPO-34 I

### جدول 1: داده های مشخصه BET

Zeolite	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Reference
SAPO-34	535	0.24	[16]
SAPO-34	498	0.25	This work
SAPO-34E	492	0.24	This work
SAPO-34I	331	0.15	This work



شکل 2. طیف FTIR (الف) SAPO-34 (ب) SAPO-34 E و (ج) SAPO-34 J.

## 2.2 ترکیب و مشخصات غشا PSf و PSf / SAPO-34 MMMs

پودر زئولیت های SAPO-34 و پلی سولفون (PSf) (Sigma-Aldrich) ، MW 35 ، (000 در یک فر در دمای 120 درجه سانتیگراد در 24 ساعت خشک شدند. راه حل ریخته گری PSf شفاف شامل 25 درصد وزنی PSf ، 47 درصد وزنی از 1 متیل-2-پیرولیدینون (NMP) ، (Merck) ، 18 درصد وزنی تتراهیدروفوران (THF) ، (Reidel-de Haën) و 10 درصد وزنی از اتانول . پالت PSf و اتانول در محلول NMP-THF در دمای محیط به مدت 5 ساعت مخلوط شدند. محلولهای MMMs با اولین بار کریستال زئولیتی SAPO-34 (SAPO-34 SAPO-34 ، SAPO-34E یا SAPO-34) (34) در محلول NMP-THF-ethanol به مدت 2 ساعت و سپس خنک سازی برای 15 دقیقه، تهیه شده اند. سپس PSf به محلول اضافه شد و به مدت 1 روز مخلوط شد. قبل از ریخته گری، محلول به مدت 2 ساعت خالص شده تا میکرو حباب های گیر افتاده در داخل محلول از بین بروند. غشاها از طریق روش معکوس فاز خشک - تر تهیه می



شوند. محلول ریخته گری به یک صفحه شیشه ای تمیز صاف ریخته می شود تا لایه نازکی ایجاد شود که با استفاده از یک چاقوی ریخته گری با 0.2 میلیمتر فاصله در دمای محیط شکل گرفته شده است. محلول به مدت 90 ثانیه برای مرحله خشک برداشته می شود و سپس در حمام انعقاد قرار گرفته تا غشای ورقه ای صافی شکل بگیرد که در طول شب قرار گرفته بود. غشای ساخته شده به مدت 2 ساعت با متانول (Merck) محلول مبادله شده و سپس با خشک شدن در دمای 100 درجه سانتیگراد به مدت 1 روز در اجاق ادامه می یابد.

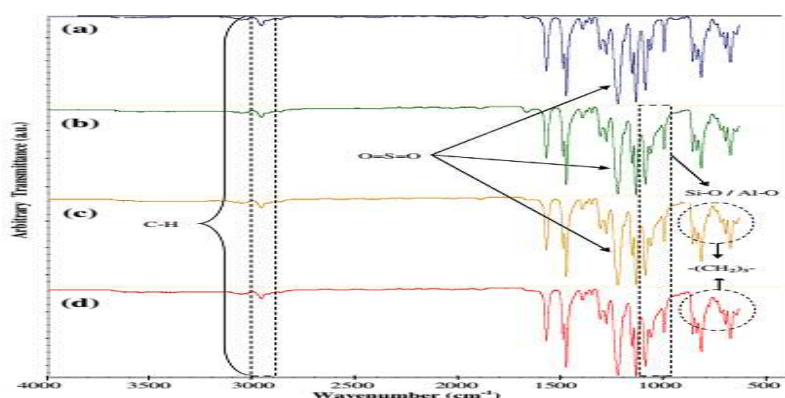
علاوه بر اسکن FTIR بر روی نمونه های غشایی، همانطور که پیشتر گفته شد، میکروسکوپ الکترونی اسکن (SEM) (Quanta FEG 450 Oxford Instrument، هلند) برای مشاهده سطح بالا و مورفولوژی بخش مقطعی غشاء استفاده شده است. همه نمونه های غشایی با استفاده از نیتروژن مایع قبل از اسکن، شکسته می شوند. نمونه های غشایی بر روی نگهدارنده های نمونه نصب شده و تحت شرایط خلاء بالا در پتانسیل 10.0 kv مشاهده می شوند.

### **2.3/اندازه گیری نفوذ گاز**

آزمایش نفوذ گاز تنها برای هر نمونه غشایی با استفاده از گازهای CO<sub>2</sub>، N<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> با خلوص بیش از 99٪ انجام شده است. آزمون نفوذ گاز در دمای محیط و فشار تغذیه ای 4.48 باری انجام شد. دیسکهای غشایی ورقه ای صاف با قطر 4 سانتیمتر و محدوده غشایی موثر 12.6 سانتی متر مورد آزمایش قرار گرفتند. برای اندازه گیری میزان جریان حجمی گاز نشت کرده، از جریان سنج حباب صابون استفاده شده است. هر مجموعه از داده های اندازه گیری به طور متوسط 3 تکرار را نشان می دهد. واحد اندازه گیری نفوذ گاز استفاده شده واحد نفوذ گاز<sup>3</sup> است (GPU)، جایی که 1 GPU برابر با 106 cm<sup>3</sup> (STP) / cm<sup>2</sup> s cmHg است. انتخاب ایده آل برای CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> و گاز CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> با نسبت نفوذ گاز تعیین شده است.

---

<sup>3</sup> Gas Permeation Unite



شکل 3. طیف FTIR (الف) غشای PSF (ب) PSF/SAPO-34 MMM (ج) PSF/SAPO-34E MMM و (د) PSF/SAPO-34I MMM.

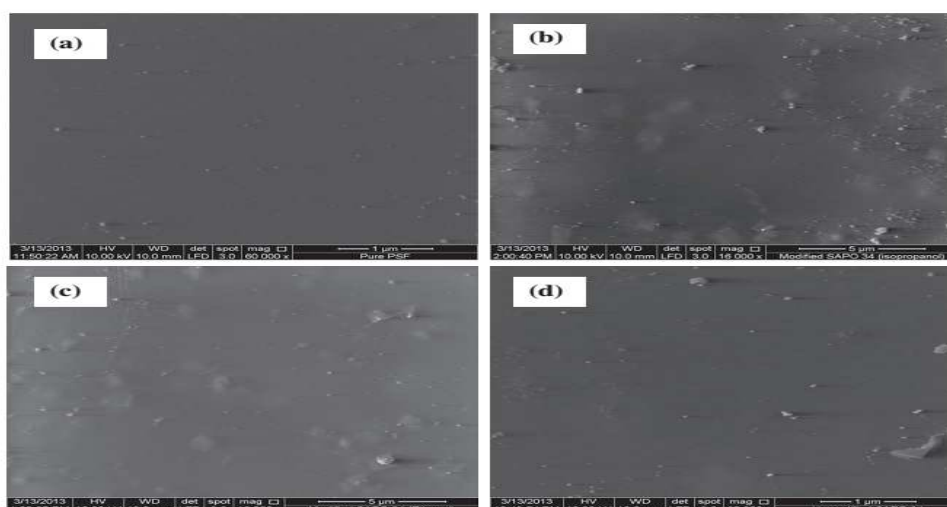
### 3. نتایج و بحث

#### 3.1 خصوصیات تغییرات ژئولیتی SAPO-34 تغییر شکل داده شده و APMS و تغییر داده نشده

مدل های XRD ژئولیت های SAPO-34 قبل و بعد از اصلاح سیلان با استفاده از حلال های مختلف در شکل 1 ارائه شده است. همه نمونه ها دارای پیک های تقریباً یکسان هستند که مطابق با ساختار CHA ژئولیت-SAPO است [16]. به طور کلی، نمونه های ژئولیتی SAPO-34 دارای تقریباً 9.5 درجه میباشند که مربوط به انعکاس (110) با شدت زیاد است. تعداد کمی از پیک های مهم در 13، 16.1 و 20.8 نیز همراه با اوج اصلی در 9.5 برای تایید درجه رطوبت بالا ساختار CHA در SAPO-34 ژئولیت های غیر تغییر یافته و اصلاح شناسایی شده اند [17]. با استفاده از اتانول یا ایزوپروپانول به عنوان حلال در اصلاح سیلان، کاهش شدت پیک در محدوده 16-18 بدست آمده که نشان دهنده نمونه های SAPO-34E و SAPO-34I است. ساختار بلوری ژئولیت SAPO34 ممکن است در هنگام معرفی APMS کمی مختل شود، و در نتیجه کاهش اندکی از بلورینگی ایجاد می شود.

طیف FTIR از SAPO-34 بدون تغییر و دو نمونه SAPO-34 اصلاح شده در شکل 2 نشان داده شده است. تمام طیف های FTIR لرزش زیاد در محدوده 1200-850 سانتی متر را نشان می دهند. این گروه جذب قوی که عدم تقارن درونی چهار وجهی گروه Al-O یا Si-O در کریستال SAPO-34 را نشان می دهد [14]. طیف FTIR از کریستال

های اصلاح شده SAPO-34 افزایش شدت و عرض باند اعم از  $cm^{-1}$  3600 به  $cm^{-1}$  2800 در مقایسه با کریستال SAPO-34 تغییر نیافته را نشان می دهد. چندین نوار همپوشانی (یعنی -OH ، -N-H ، -Si-OH ، -CH<sub>3</sub> ، -CH<sub>2</sub>) در این منطقه قرار گرفته است [8]. افزایش شدت و پهنای باند در  $cm^{-1}$  3370 و  $cm^{-1}$  3290 مربوط به ارتعاش کششی N-H در سیلان بود، که نشان دهنده وجود APMS است. علاوه بر این، حداکثر جذب در 2950 سانتی متر به ارتعاشات آلیفاتیک C-H ، -CH<sub>3</sub> و -CH<sub>2</sub> مربوط می شود [18،6]. شدت این پیک نسبت به ورود سیلان به SAPO-34 افزایش می یابد، به این ترتیب هر مولکول APMS شامل سه گروه -CH<sub>3</sub> و -CH<sub>2</sub> بود. ارتعاش خمشی N-H از آمین اولیه معمولی نیز در تعداد نمونه های  $cm^{-1}$  1620 در هر دو نمونه کریستال SAPO-34 اصلاح شده (SAPO-34E و SAPO34) قابل توجه است، اما این نقطه اوج نبودن در طیف FTIR از کریستال SAPO-34 غیر تغییر یافته است. علاوه بر این، نوار مشخصه SAPO34 از  $cm^{-1}$  1104 به  $cm^{-1}$  1046 پس از اصلاح سیلان تغییر کرده است. این انتقال ویژه پیک جذب به پایین ترین عدد موج به معنای کیفی تعامل بین عامل اتصال (APMS) و زئولیت SAPO-34 برای ایجاد پیوندهای Si-O-C است. مشاهدات مشابه توسط کلاریزیا و همکاران گزارش شده است [19] هنگامی که از آمینوپروپیل پروتئین اتیل سیلان (APDEMS) برای تغییر زئولیت (LTA) NaA استفاده می کردند. علاوه بر این، افزایش شدت پیک در محدوده 680-750 سانتی متر برای هر دو کریستال اصلاح شده SAPO-34 با توجه به چرخش و ارتعاش مختلف در داخل - 3 (CH<sub>2</sub>) گروه قابل توجه بود. بنابراین وجود گروه - 3 (CH<sub>2</sub>) بیشتر می تواند وجود APMS را در سطح SAPO-34 تایید کند. مشاهدات مشابه توسط وهاب و همکاران در پیوند زئولیت A4 با استفاده از APTES گزارش شده است [20].



شکل 4. تصاویر SEM (روی سطح الف) غشای PSF (ب) PSF/SAPO-34 MMM (ج) PSF/SAPO-34E MMM

(د) PSF/SAPO-34I MMM

SAPO-34E در مقایسه با SAPO-34I نسبت به نمونه های اصلاح شده شدت بیشتری در هر دو منطقه 1620 و  $cm^1$  2800-3600 نسبت به SAPO-34I نشان داده است. این تفاوت به سادگی نشان می دهد که بیشتر مولکول های APMS به طور موثر بر روی سطح زئولیت SAPO-34 با استفاده از اتانول به عنوان حلال در واکنش تراکم ارائه شده اند.

زئولیت SAPO-34 با اندازه ذرات متوسط 0.661 لیتر [21] در این کار استفاده شده است. سطح و حجم منافذ نمونه های زئولیت کالسیفیک پس از پیوند سیلان در جدول 1 خلاصه شده است. در این کار، SAPO-34 بدون تغییر سطح  $BET\ 498\ m^2 / g$  را نشان می دهد که کمی کمتر از کار گزارش شده توسط Chew و همکاران است [16]. با این حال، حجم بیشتر منافذ نسبت به مقادیر نوشته ها [16] ثبت شده، که باعث افزایش تخلخل زئولیت سنتز شده است [13]. از سوی دیگر، SAPO-34E اصلاح شده را در مقایسه با SAPO-34 ناحیه سطح پایین و حجم منافذ را نشان می دهد. به همین ترتیب، نیک و همکاران [11] با کاهش مشابه در سطح محدوده و حجم منافذ زئولیت FAU EMT / به علت اصلاح APMDDES در سطح بلوک زئولیت در منافذ زئولیت مواجه شدند. در ضمن، اصلاح APMS در SAPO-34 با استفاده از IPA، کاهش شدید در سطح (331 مترمربع بر گرم) و همچنین حجم منافذ نسبت به SAPO-34E و SAPO-34 غیر اصلاح شده ساخته شده در این کار را نشان می دهد. منافذ زئولیت SAPO-34

ممکن است به طور مؤثر توسط اصلاح APMS با استفاده از IPA به عنوان حلال مسدود شوند، که منجر به کاهش بی رحمانه و شدید سطح مؤثر می شود و ممکن است اختلال در توانایی جداسازی گاز را ایجاد کند. توضیح واضح تجزیه و تحلیل BET از APMS تغییر SAPO-34 با استفاده از اتانول به دلیل کاهش قابل توجهی در سطح BET، به جای SAPO-34، که IPA مناسب تر است که به عنوان حلال واکنش استفاده می شود.

### 3.2 خصوصیات غشاء PSF خالص و MMM ساخته شده

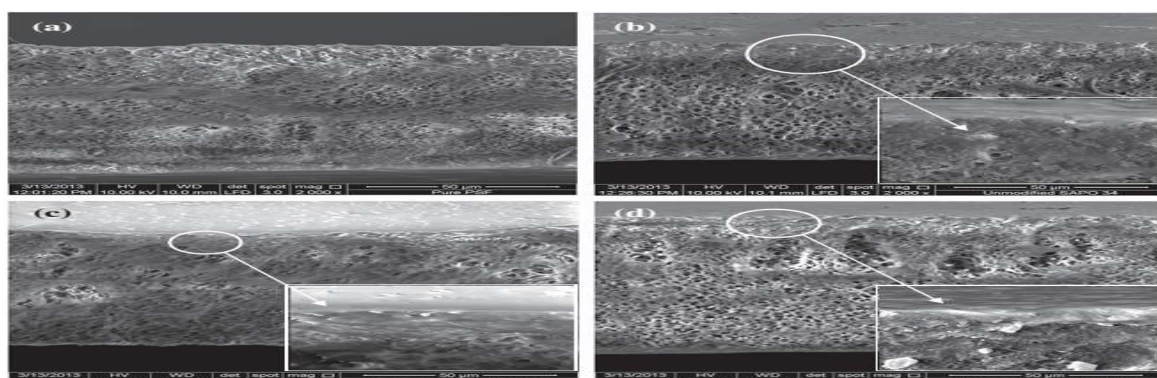
طیف FTIR از غشاء PSF خالص، PSf / SAPO-34، PSf / SAPO34E، و PSf / SAPO-34I در شکل 3 نشان داده شده است. طیف FTIR غشاء PSF خالص که نوار در  $1290\text{ cm}^{-1}$  و  $1325\text{ cm}^{-1}$  را نشان می دهد نشان دهنده حضور O @ S @ O ارتعاش کشش است. حداکثر جذب در  $2960\text{ cm}^{-1}$  و  $1380\text{ cm}^{-1}$  مطابق با ارتعاشات کشش و خمش C-H بود. در ضمن، C-C هم زدن کشش از حلقه های بنزن در  $1565$  سانتی متر [22،23] تشخیص داده شد. تمام نمونه های MMM اصلاح شده و بدون تغییرات، طیف های FTIR مشابه و قابل قیاس را به غشاء PSF خالص نشان دادند. با این حال، اوج پیک در محدوده  $900-1200$  سانتی متر مشاهده شده و این قله ها مطابق با ارتعاش نامتقارن از Si-O یا Al-O چهار وجهی در پرکننده SAPO-34 شبیه هستند [14،24]. هر دو MMM اصلاح شده (PSf / SAPO-34I و PSf / SAPO-34E) نسبت به MMM بدون تغییر PSf / SAPO-34I در منطقه باند  $600$  تا  $1220$  سانتیمتر باند دو طرفی را نشان داده اند.

در محدوده  $680-760$  سانتی متر، قله ها با توجه به چرخش های مختلف و ارتعاش در داخل - 3 (CH<sub>2</sub>) - گروه سیلان مشاهده شده اند. در همین حال، شکل گیری اتصال Si-O-C به حداکثر سرعت  $1015$  سانتی متر منجر شده است. با این حال، غلظت کم سیلان (1 wt %) موجب افزایش شدید کشش غیر قابل کشف کششی C-N و ارتعاش خمشی N-H در طیف FTIR شده است.

سطح و برش مقطعی از غشاء PSF شسته و MMM در شکل های 4 و 5 نشان داده شده است. در شکل 4 (a)، هیچ لکه ای بر روی سطح لایه پوست غشاء PSF خالص قابل توجه نیست. شکل گیری ساختار اسفنجی زیر شاخه هایی که

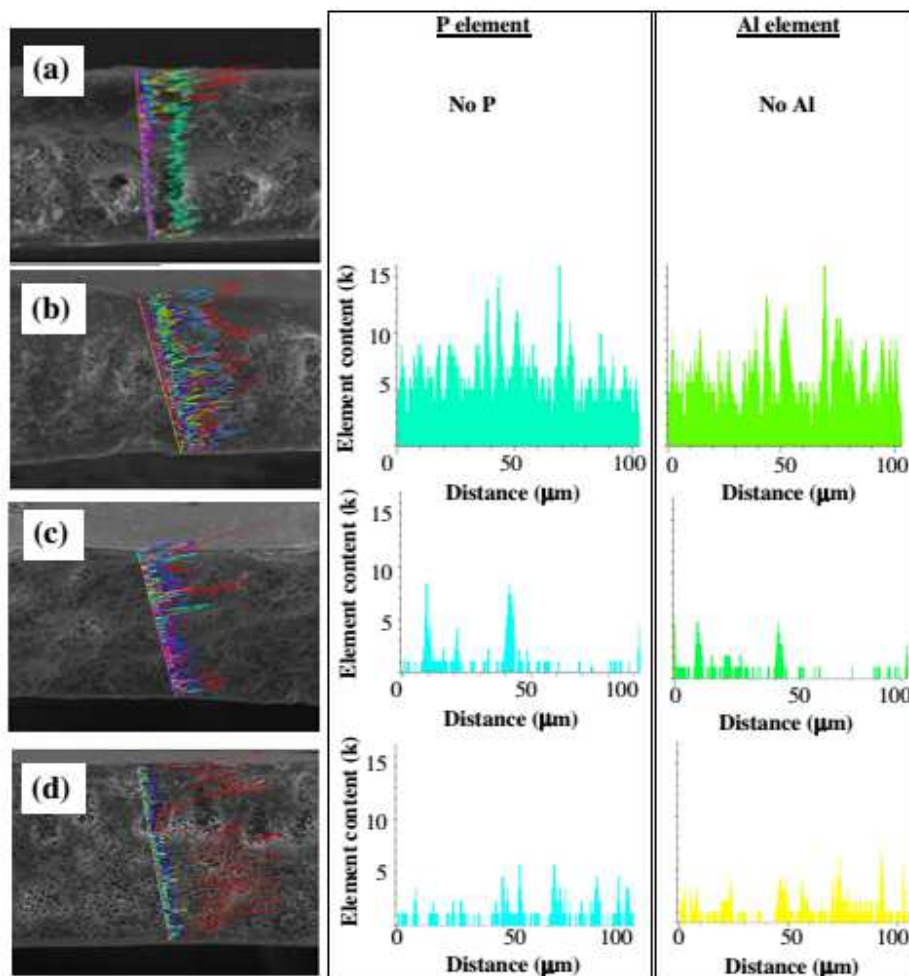
از لایه های چرب پوست نازک استفاده می کنند (شکل 5 (a)) مشاهده شده و این مشاهده شبیه به سایر کارهای مشابه بود [22،25]. زیرلایه های شبیه اسفنجی عمدتاً با تخلیه مایع - مایع معلق به واسطه فاز معکوس در حمام غیر حل کننده کمک می کنند [26]. به علت کمبود متقابل حلال و غیر حلال و تعامل قوی بین پلیمر و پلیمر [27]، لایه پوستی نوپا در طول مرحله خشک تشکیل شده و به عنوان مقاومت به مهار انتقال جرم حلالها در محلول ریخته گری و غیر حلال در حمام انعقاد عمل می کند. این پدیده منجر به نفوذ آهسته غیر حلال به محلول ریخته گری می شود و بارش زیر لایه ها به سرعت کاهش می یابد. از این رو، ساختار اسفنج مانند زیر لایه ها شکل می گیرد [28].

MMM شبیه به غشای PSf شسته و رفته پوست لایه پوست بدون نقص را بر روی سطوح نشان می دهد که در شکل 4 (d) - (b) نشان داده شده است. با این حال، زیرلایه های شبیه به نمونه هایی از MMM نشان دادند که ماکروویو نسبتاً بزرگتر نسبت به پوسته های PSf شسته شده است. علاوه بر این، معرفی SAPO-34 اصلاح شده به نمونه های MMM احتمالاً باعث بی ثباتی ترمودینامیک در محلول، به این ترتیب منجر به مخلوط شدن سریع فاز و شکل گیری توده بزرگتر شود [24]. علاوه بر این، وجود ماکروویدهای انگشتی در SAPO-34 / PSf شکل 5 (d) قابل مشاهده است. شکل گیری ماکروویید انگشت احتمالاً به دلیل تعامل قوی افزودنی های حلال و تعامل ضعیف پلیمر حلال و افزودنی پلیمر بوده است [29]، [30]. SAPO-34 بدون تغییر، اثر متقابل با ماتریس PSf را نشان داده، که باعث تشکیل توده می شود (شکل 5 (b)). (طبق تصاویر مقطعی) شکل 5 (b) و (c)، تجمع کمتر در لایه موثر پوست به ویژه PSf SAPO-34E MMM / شکل گرفته است. تشکیل مقادیر بزرگ می تواند بر عملکرد گاز MMM ها تاثیر بگذارد، همانطور که بعداً توضیح داده می شود.



شکل 5. تصاویر SEM روی برش مقطعی الف) غشای PSF (ب) PSF/SAPO-34 MMM و (ج) PSF/SAPO-34I MMM

34I MMM



شکل 6. تحلیل EDX الف) غشای PSF (ب) PSF/SAPO-34 MMM (ج) PSF/SAPO-34E MMM و (د) PSF/SAPO-34I MMM

PSF/SAPO-34I MMM

جدول 2: نفوذ / جریان گاز خالص و انتخاب های ایده ال PSF خالص و MMM های حاوی زئولیت SAPO-34

تغییر کرده و تغییر نکرده

Membranes	Gas permeance/flux (GPU)			Ideal selectivity	
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
PSf	105	8	7	13	15
PSf/SAPO-34	459	22	17	21	27
PSf/SAPO-34E	706	25	23	28	31
PSf/SAPO-34I	775	35	28	22	28

**جدول 3:** عملکرد تفکیک CO<sub>2</sub> از MMM های نامتقارن اعلام شده در نوشته های اخیر [40-20,22,36].

Asymmetric membranes	$J_{CO_2}$ (GPU)	$\alpha(CO_2/CH_4)$	$\alpha(CO_2/N_2)$	References
PSf/Silica (0.1 wt.%)	90.04	32.74	-	[20]
PSf/Silica (3 wt.%)	88.06	24.64	-	[20]
PSf/Silica (10 wt.%)	87.69	7.43	-	[20]
PSf/SAPO-44 (5 wt.%)	81.93	25.8	22.3	[22]
PSf/SAPO-44 (10 wt.%)	338.33	10.6	8.2	[22]
PSf/SAPO-44 (20 wt.%)	351.07	1.5	1.2	[22]
Matrimid <sup>®</sup> /Cu <sub>2</sub> (BTC) <sub>2</sub> (3 wt.%)	65	8	6	[36]
Matrimid <sup>®</sup> /Cu <sub>2</sub> (BTC) <sub>2</sub> (6 wt.%)	37	9	6	[36]
Matrimid <sup>®</sup> /ZIF-8 (10 wt.%)	17	22	25	[37]
Matrimid <sup>®</sup> /ZIF-8 (20 wt.%)	22	22	25	[37]
Matrimid <sup>®</sup> /ZIF-8 (30 wt.%)	23	23	27	[37]
Ultem <sup>®</sup> /ZIF-8 (25 °C)	18	-	44	[38]
Ultem <sup>®</sup> /ZIF-8 (30 °C)	21	-	39	[38]
Ultem <sup>®</sup> /ZIF-8 (35 °C)	26	-	36	[38]
Ultem <sup>®</sup> /ZIF-7	6.2	44	30	[39]
Pebax <sup>®</sup> /ZIF-7 (8 wt.%)	291	23	68	[40]
Pebax <sup>®</sup> /ZIF-7 (22 wt.%)	137	30	97	[40]
Pebax <sup>®</sup> /ZIF-7 (34 wt.%)	39	44	105	[40]

تجزیه و تحلیل EDX از یک خط مقطع عرضی در غشا PSF خالص و MMMs با SAPO-34 اصلاح نشده یا اصلاح شده در شکل 6 خلاصه شده است. وجود SAO-34 زئولیت ها در نمونه های غشایی از طریق وجود عناصر آلومینیوم (آل) و فسفر (P) مشخص شده است. به استثنای غشا PSF خالص، تمام (MMM ها SAPO-34 / PSf، PSf / SAPO-34E و SAPO-34I و PSf / SAPO-34I) نشانگر وجود عناصر Al و P هستند. هر چند PSf / SAPO-34E و PSf / SAPO-34I با وجود داشتن همان ماده پرکننده، مقادیر P و Al بسیار پایین تر را نسبت به PSf / SAPO-34I نشان داده اند که حاوی پرکننده های غیر اصلاح شده است. این مشاهدات را تنها با عدم وجود آگلومره های (توده های) بزرگ زئولیت در PSM / SAPO-34 MMM می توان توضیح داد. همانطور که توسط سایر محققان [9] مشاهده شد، پرکننده در ماتریس پلیمری به علت نیروهای قوی الکترواستاتیک، استریک، و واندروالاس بین ذرات جمع می شود. استر زدن معمولاً برای به حداقل رساندن تراکم پرکننده های زئولیت و کاهش نقص سطحی استفاده می شود، در حالی که عوامل اتصال سیلان برای کاهش حفره های دو رویه و سطحی در MMM به اثبات رسیده اند [9]. همانند اصلاح APTES [5]، APMS حتی می تواند تراکم زئولیت در MMMs کاهش دهد.

### 3.3. تجزیه و تحلیل عملکرد گاز

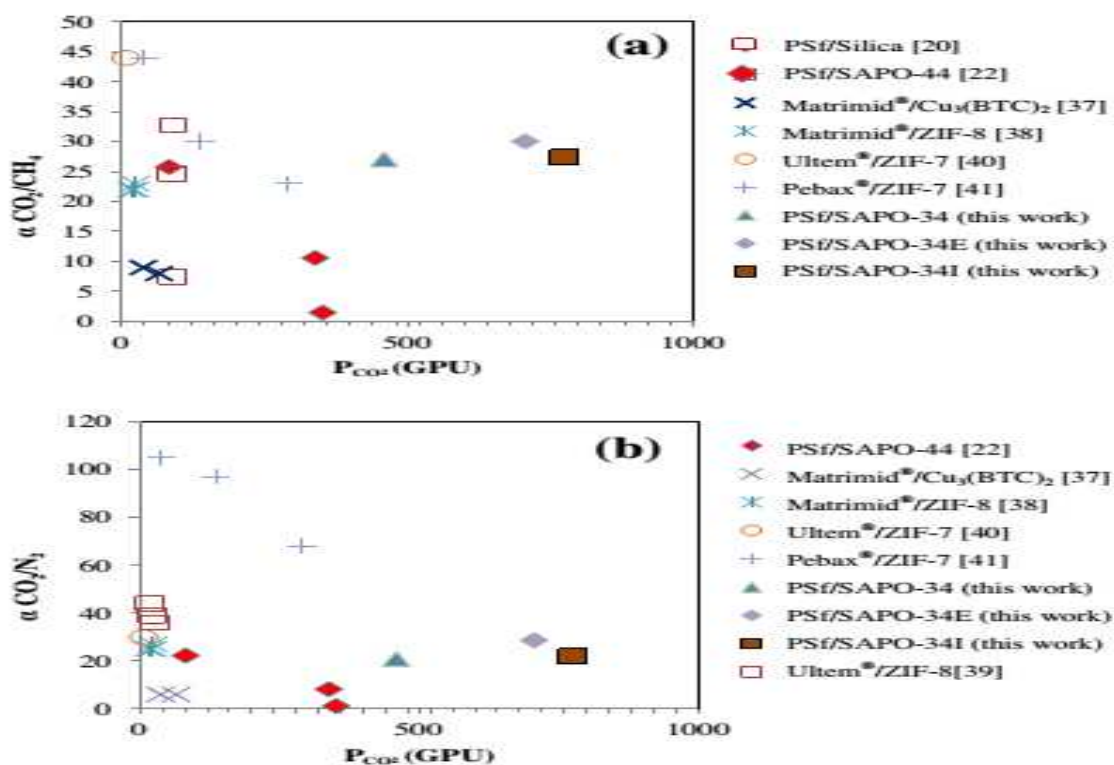
عملکرد جداسازی گاز از غشا PSf، PSf / SAPO-34، PSf / SAPO-34E و PSf / SAPO-34I MMM در جدول 2 جدول بندی شده است. غشا PSF خالص مقدار کمی از داده های مختلف نفوذ گاز نسبت به نوشته های [22،25]، را به دلیل تنوع در مدت زمان تبخیر حلال و شکاف ریخته گری را نشان می دهد. نفوذ تمام گازها از طریق



SAPO-34 MMMs به طور معنی داری نسبت به غشا PSF خالص افزایش یافته است. افزایش نفوذ  $N_2$  و  $CH_4$  می تواند به وجود حفره های سطحی مرتبط باشد. اما با افزودن SAPO-34 زئولیت، افزایش قابل ملاحظه ای از انتخاب های  $CO_2 / N_2$  و  $CO_2 / CH_4$  به ترتیب 71٪ و 101٪ صورت می گیرد. این افزایش می تواند نقش آثار تجزیه و جذب [31] SAPO-34، [32] باشد. سطح قطبی SAPO-34 که نسبت به  $CO_2$  قرابت و نزدیکی زیادی دارد [33]، که در مقایسه با psf خالص در این کار منجر به افزایش قابل ملاحظه شار  $CO_2$  تا 339 درصد می شود. با مقایسه آثار اخیر اعلام شده در MMM با SAPO-34 [32،34]، افزایش انتخاب  $CO_2 / CH_4$  در این کار بیشتر است که ممکن است به سبب انتخاب PSf به عنوان ماتریس پلی مریک و استفاده از مورفولوژی نامتقارن باشد.

هر دو نوع MMM با SAPO-34 اصلاح شده (SAPO-34E و SAPO-34) بر اساس انتخاب و جریان نفوذ نسبت به غشا PSF خالص در این کار نیز افزایش چشمگیری را نشان داده اند. بیشترین انتخاب  $CO_2 / N_2$  و  $CO_2 / CH_4$  در آزمایش های جداسازی با استفاده از MMO های SAPO-34E با اتانول به عنوان حلال برای پیوند سیلان شناخته شده اند. مقدار انتخاب در مقایسه با غشا PSF خالص SAPO-34E MMPOs  $CO_2$  به ترتیب به 28 (135٪ افزایش) و 31 (124٪ افزایش) افزایش یافته است. SAPO-34 MMMs نیز انتخاب بیشتر  $CO_2$  نسبت به MMM ها با SAPO-34 غیر تغییر یافته را با افزایش 37/5٪ انتخاب برای  $CO_2 / N_2$  و 11٪ برای انتخاب  $CO_2 / CH_4$  نشان داده است. افزایش می تواند به پراکندگی مناسب و خوب زئولیت مربوط باشد همان طور که در تجزیه و تحلیل EDX با معرفی APMS به سیستم نشان داده شده است. حضور عامل اتصال سیلان هم می تواند حمل و نقل گازها را از طریق حفره های غیر منتخب کاهش دهد [6]. MMF PSf / SAPO-34E. نشان دهنده افزایش قابل توجهی در نفوذ  $CO_2$  و تنها رشد نسبتاً کم در نفوذ  $N_2$  و  $CH_4$  در مقایسه با MMF PSf / SAPO-34 با همان مقدار پرکننده است. انتخاب حلال در پیوند سیلان مهم است و همچنین داده های بسیار نفوذی مختلفی را به دست می آورد. بر خلاف MMM PSM / SAPO-34E، MMM حاوی زئولیت SAPO-34 فقط افزایش کمی از انتخاب جداسازی گاز  $CO_2$  را در مقایسه با MMM حاوی زئولیت SAPO-34 غیر تغییر یافته نشان داده است. این تغییرات بین PSf SAPO-34E / و غشاهای PSf / SAPO-34 ممکن است به دلیل تفاوت در قطبیت حلال باشد. اتانول با شاخص

قطبیت 5.2 می تواند توزیع یکنواخت تر محل پیوند را در مقایسه با IPA با شاخص قطبیت تنها 3.9 افزایش دهد. استفاده از یک حلال قطبی بالاتر در پیوند APMS باعث افزایش تحرک مولکول های سیلان بر روی سطح SAPO-34E شده است، که منجر به نه تنها تجمع کمتر، بلکه چسبندگی بین فاز های پرکننده و PSf را بهبود می بخشد، که منجر به تشکیل خازن های سطحی کوچکتر می شود [5، 35].



شکل 7. بررسی تطبیقی غشاهای ساخته شده در این کار با MMM های نامتقارن از نوشته های [20,22,36]

[40] الف) برای CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> و ب) برای CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

نتایج نفوذ پذیری در این کار بیشتر با کارهای اخیر در مورد MMM های نامتقارن مقایسه شده است. داده های جمع آوری شده و مراجع در جدول 3 نشان داده شده است. شکل 7 (a) و (b) برای مقایسه مستقیم عملکرد گاز درست شده است. همانطور که در شکل 7 (a) و (b) نشان داده شده است، هر دو PSf / SAPO-34E و PSf / MMMs شده است. همانطور که در شکل 7 (a) و (b) نشان داده شده است، هر دو PSf / SAPO-34E و PSf / MMMs شده است. همانطور که در شکل 7 (a) و (b) نشان داده شده است، هر دو PSf / SAPO-34E و PSf / MMMs شده است. همانطور که در شکل 7 (a) و (b) نشان داده شده است، هر دو PSf / SAPO-34E و PSf / MMMs شده است.

داده اند. MMM ها در این کار همچنین انتخاب رضایت بخشی را در  $CO_2/CH_4$  و  $CO_2/N_2$  بعد از پیوند سیلان زئولیت SAPO-34 نشان می دهند. با این حال، هم APMS درمان شده PSF / SAPO-34E و هم غشاء PSF / SAPO-34E دارای انتخاب نسبتا کم  $CO_2 / N_2$  در مقایسه با [40] MMMs Pebax / ZIF-7 هستند. تمایز به خاطر انتخاب یک پلیمر شیشه ای در این کار است. در ادامه کار اصلاحات فاز پلیمری مطرح شده است.

#### 4. نتیجه گیری

APMS به عنوان عامل اتصال سیلان به جای سایر سیلان های مبتنی بر گروه اتاکسی در این کار انتخاب شده است، زیرا گروه متاکسی در برابر هیدرولیز آسیب پذیرتر است و در مقایسه با گروه اتاکسی ممانعت فضایی کمتری دارد. اثرات استفاده از دو حلال مختلف، یعنی اتانول و IPA در طی واکنش پیوند سیلان مورد مطالعه قرار گرفته است. الگوهای XRD هر دو نمونه اصلاح شده SAPO-34 روند مشابهی را نسبت به زئولیت SAPO-34 غیر تغییر یافته اما با کاهش شدت در محدوده خاصی نشان داده است. تجزیه و تحلیل BET نشان می دهد که اصلاح APMS SAPO-34 با استفاده از اتانول باعث کاهش چشمگیر در سطح BET SAPO-34E نسبت به SAPO-34 با IPA به عنوان حلال می شود. تغییرات در طیف FTIR هر دو نمونه اصلاح شده SAPO-34 زئولیت واکنش موفقیت آمیز APMS را بر روی سطح زئولیت SAPO-34 نشان داده است. مولکول های بیشتر سیلان به صورت موفقیت آمیز روی سطح زئولیت SAPO-34 با استفاده از اتانول به عنوان حلال در واکنش پیوند واکنش نشان داده اند. با این حال، تمام نمونه های غشایی دارای طیف های مشابه FTIR و مورفولوژی هستند همان طور که در میکروگرافی SEM نشان داده شده است. نفوذ گاز تنها به منظور بررسی اثرات پیوند سیلان بر عملکرد جداسازی این غشاها انجام شده است. هر دو غشاء PSPO / modified SAPO-34 با توجه به انتخاب و نفوذپذیری نسبت به غشاء PSF خالص در این کار، افزایش چشمگیری را نشان داده اند. بیشترین مقدار انتخاب  $CO_2 / N_2$  و  $CO_2 / CH_4$  در PSF / SAPO-34E MMMs با مقدار انتخاب به ترتیب تا 28 (135٪ افزایش) و 31 (124٪ افزایش) نسبت به غشا PSF خالص افزایش یافته است. علاوه بر این، MMMs PSF / SAPO-34E دارای نفوذ  $CO_2$  بالا GPU 706 است. افزایش انتخاب  $CO_2$  و

نفوذ پذیری می تواند به پراکندگی خوب و مناسب زئولیت SAPO-34 و کاهش حفره های سطحی بر اساس معرفی عامل جفت شدن به سیستم مرتبط باشد.

### سپاسگزاری و تقدیر و تشکر

نویسندگان می خواهند از MOSTI به خاطر تأمین صندوق علمی (SF057905-01-06-)، دانشگاه سینز مالزی به خاطر حمایت مالی از طریق گروه فناوری و علوم غشا (PSF / 8610013 / 1001)، کمک مالی RUI (1001 / 811194 / PJKMIA)، کمک هزینه (PRGS (1001 / PJKIMIA / 8035020)، و عضویت و همکاری USM تقدیر و تشکر کنند. نویسندگان مایل به تشکر از خانم لاو ای می و خانم نورفرهیا برای حمایت دلسوزانه شان هم هستند.

این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی