



A Review on Modification of Zeolite Membranes by Immersion Method in Polymer Solution: Improvement of Carbon Dioxide Separation Performance

H. Javadi¹, M. J. Vaezi^{2*}, A. A. Babaluo³

1- M. Sc. in Chemical Engineering, Sahand University of Technology

2- Assistant Professor of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

3- Professor of Chemical Engineering, Sahand University of Technology

Email: m_vaezi@sut.ac.ir

Abstract

In this review article, the necessity of carbon dioxide separation, and its separation methods are introduced. Membrane technology is considered as the best method in carbon dioxide separation. Among the membranes, SSZ-13, Si-CHA, SAPO-34 and DD3R zeolite membranes have the best performance in carbon dioxide separation. Meanwhile, the DD3R membrane is the best target for future research, but the formation of non-zeolite pores causes a decrease in their performance. The methods of carbonaceous components deposition and creating coke, silane coupling agents, chemical vapor deposition, chemical liquid deposition and dip-coating are the important methods for zeolite membrane modification. The dip-coating is an effective method for a wide range of materials in surface modification due to the simplicity of the process. Among the different materials used for modification, polymers have performed well due to their favorable processability. Among the polymers, poly dimethyl siloxane (PDMS) has shown better performance in modification of zeolite layers, and has been able to significantly increase the performance of DD3R zeolite membrane. The important effective parameters in the modification process of the zeolite membranes by dip-coating method include polymer glass transition temperature (T_g), cross-linking property, type of solvent and dissolution temperature, concentration of polymer solution, permeability and selectivity of the polymer material over to the target gases. The study of these parameters shows that plastic polymers such as cellulose acetate (CA), polycarbonate (PC) and thermoplastic elastomer polyether block amide (PEBA) are effective polymers in the surface modification of zeolite membranes with the aim of separating carbon dioxide.

Received: 22 July 2022
Accepted: 9 January 2023
Page Number: 27-42

Keywords:

Carbon Dioxide Separation;
Zeolite Membrane,
Non-zeolite Pores,
Surface Modification of
Membrane Layer,
Immersion Method,
Polymer Materials

Please Cite this Article Using:

Javadi, H., Vaezi, M. J., Babaluo, A. A. (2024). A Review on Modification of Zeolite Membranes by Immersion Method in Polymer Solution: Improvement of Carbon Dioxide Separation Performance. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(130), 27-42, [In Persian].



مروری بر اصلاح غشاهای زئولیتی با روش غوطه‌وری در محلول بسپاری: بهبود عملکرد جداسازی دی‌اکسیدکربن

حسن جوادی^۱، محمدجواد واعظی^{۲*}، علی اکبر بابالو^۳

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

پیام نگار: m_vaezi@sut.ac.ir

چکیده

در این مقاله مروری ضرورت جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن بیان و روش‌های جداسازی آن معرفی شده‌است. فناوری غشایی به‌عنوان روش مناسب در جداسازی دی‌اکسیدکربن مطرح است. از میان غشاهای زئولیتی *SAPO-34 Si-CHA*، *SSZ-13* و *DD3R* بهترین عملکرد را در جداسازی دی‌اکسیدکربن دارند. در این بین غشای *DD3R* بهترین هدف برای تحقیقات آتی است؛ ولی تشکیل حفره‌های غیرزئولیتی در غشاهای زئولیتی باعث کاهش عملکرد می‌شود. روش‌های رسوب ترکیبات کربن‌دار و ایجاد کک، استفاده از عوامل‌های جفت‌شونده سیلانی، رسوب شیمیایی در فاز بخار، رسوب شیمیایی در فاز مایع و غوطه‌وری مهم‌ترین روش‌های اصلاح غشاهای زئولیتی هستند. روش غوطه‌وری به‌علت سادگی فرایند و قابلیت استفاده برای طیف گسترده‌ای از مواد، روش مؤثری در اصلاح سطح است. از بین مواد مختلف مورد استفاده برای انجام عملیات اصلاح، بسپارها به‌دلیل فرایندپذیری مطلوب، عملکرد مناسبی داشته‌اند. از بین بسپارها، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (*PDMS*) عملکرد بهتری در اصلاح لایه‌های زئولیتی نشان داده و توانسته عملکرد غشای زئولیتی *DD3R* را به‌طور چشم‌گیری افزایش دهد. مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فرایند اصلاح سطح غشاهای زئولیتی با روش غوطه‌وری شامل دمای انتقال شیشه‌ای بسپار (*Tg*)، خاصیت اتصال عرضی، نوع حلال و دمای انحلال، غلظت محلول بسپاری، عبوردهی و انتخابگری ماده بسپاری نسبت به گازهای مورد نظر است. بررسی این متغیرها نشان می‌دهد که بسپارهای پلاستیکی از جمله سلولز استات (*CA*)، پلی‌کربنات (*PC*) و بسپار ترموپلاستیک الاستومر پلی‌اتر بلاک‌امید (*PEBA*) به‌عنوان بسپار مؤثر بر اصلاح سطح غشاهای زئولیتی با هدف جداسازی دی‌اکسیدکربن هستند.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۳۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۹

شماره صفحات: ۲۷ تا ۴۲

کلیدواژه‌ها:

جداسازی دی‌اکسیدکربن،

غشای زئولیتی،

حفره‌های غیرزئولیتی،

اصلاح سطح لایه غشایی،

روش غوطه‌وری،

مواد بسپاری

* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار

استناد به مقاله:

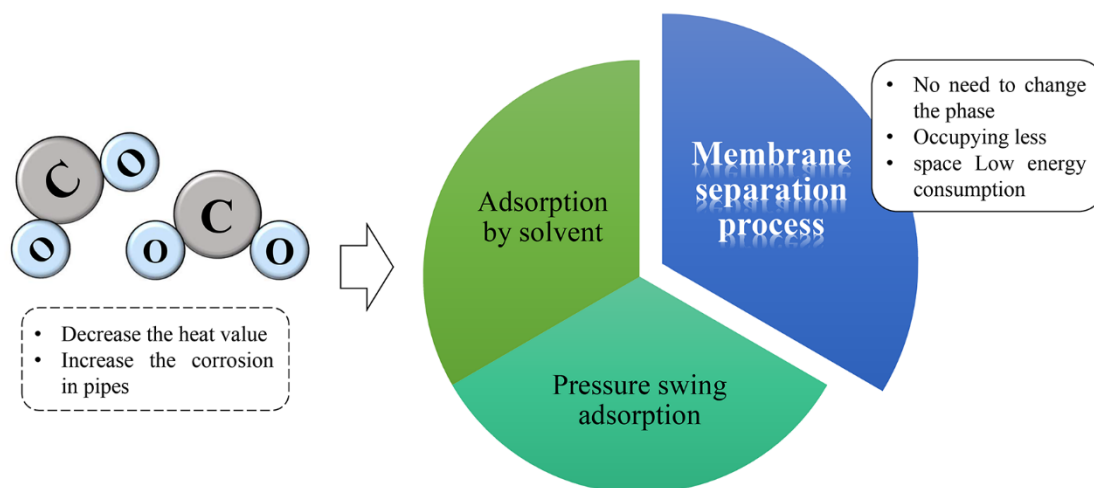
جوادی، حسن، واعظی، محمدجواد، و بابالو، علی‌اکبر. (۱۴۰۲). مروری بر اصلاح غشاهای زئولیتی با روش غوطه‌وری در محلول بسپاری: بهبود عملکرد جداسازی دی‌اکسیدکربن، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۲(۱۳۰): ۲۷-۴۲.

۱. مقدمه

روش‌ها ترجیح داده می‌شود؛ ولی این روش هزینه سرمایه‌گذاری بالایی دارد. از طرف دیگر روش جذب با حلال به‌عنوان یک فرایند معمول برای جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن به‌شمار می‌رود، ولی این فرایند مصرف انرژی بالایی دارد و خوردگی زیادی ایجاد می‌کند [۲]. بنابراین فناوری غشایی با داشتن برتری‌هایی مثل مصرف انرژی کم، هزینه سرمایه‌گذاری کلی کمتر، ساده‌بودن فرایند، نیاز به فضای کم، افت فشار پایین، میزان اتلاف انرژی پایین و جداسازی در دمای محیط به‌عنوان یکی از روش‌های کارآمد در این زمینه مطرح است [۳]. شکل (۱) خلاصه‌ای از دلایل و ضرورت جداسازی دی‌اکسیدکربن را به‌همراه روش‌های مطرح در جداسازی آن نشان می‌دهد.

در بین غشاهای مختلف، غشاهای ژئولیتی با مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا، اندازه حفره‌های یک‌نواخت و میکرومتخلخل^۴ با قطر کانال کمتر از ۱/۰ نانومتر، ظرفیت بالایی در جداسازی نشان داده‌است [۴]. براساس مطالعات پیشین، ژئولیت‌های SSZ-13، Si-CHA، SAPO-34 و DD3R با اندازه حفره کوچک بیشترین توانایی را در جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن از گاز طبیعی دارند. در این میان، غشاهای ژئولیتی DD3R بیشترین انتخاب‌پذیری و غشای ژئولیتی SAPO-34 بیشترین عبوردهی را در نمودار Trade-off نشان می‌دهند [۵]. انتخاب‌پذیری و عبوردهی غشاهای ژئولیتی به

عملیات جداسازی در صنایع مختلفی از جمله صنایع پالایشگاهی، غذایی، دارویی و تصفیه آب نقش مؤثری ایفا می‌کند. بیشتر هزینه‌های موجود در صنعت، مربوط به عملیات جداسازی است. بنابراین انتخاب یک روش جداسازی که حداقل هزینه عملیاتی و سرمایه‌گذاری را داشته باشد و از طرف دیگر عملکرد مناسبی در جداسازی از خود نشان دهد، بسیار ضروری است. انتخاب روش جداسازی از عوامل مختلفی مانند تفاوت در خواص شیمیایی یا فیزیکی (مانند ابعاد و هندسه مولکول، جرم مولکولی، ماهیت شیمیایی) بین اجزای مخلوط تأثیرپذیر است [۱]. یکی از عملیات جداسازی گازی که بسیار طرفدار دارد، جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن از گاز طبیعی است. رشد روزافزون استفاده از گاز طبیعی و بالا بودن میزان گاز دی‌اکسیدکربن در آن (۵۰٪-۴٪) استفاده از روش جداسازی مناسب را بیش از پیش ضروری می‌کند. حضور این گاز در جریان گاز طبیعی باعث کاهش ارزش حرارتی آن و ایجاد خوردگی در خطوط لوله می‌شود. از جمله روش‌های مورد استفاده در جداسازی مخلوط گازها می‌توان به فرایند جذب سطحی^۱، جذب با حلال^۲ و فرایند جداسازی غشایی^۳ اشاره کرد. جذب سطحی زمانی که غلظت بالایی از دی‌اکسیدکربن در جریان وجود دارد و خلوص پایینی از محصول لازم است، نسبت به بقیه



شکل ۱. ضرورت و انواع روش‌های جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن [۲].

Figure 1. Necessity and types of separation methods of carbon dioxide [2].

1. Pressure Swing Adsorption

2. Adsorption by Solvent

3. Membrane Separation Process

4. Micro Porous

عوامل مختلفی وابسته است. برای پی‌بردن به چگونگی تأثیر آن‌ها و نحوه ارتباط با همدیگر، مطالعه سازوکارهای جداسازی در این نوع غشاها ضرورت دارد. سازوکارهای اساسی که در جداسازی گاز در غشاهای میکرومتخلخل حضور دارند؛ شامل نفوذ سطح، انتقال فعال شده و غربال مولکولی است. در این سازوکارها، نیروی محرکه باید به صورت عبارتی از اختلاف پتانسیل شیمیایی بیان شود که با استفاده از ایزوترم‌های جذب به فشار جزئی ارتباط داده می‌شود. درحقیقت، چندین سازوکار می‌توانند به طور همزمان با در نظر گرفتن فرض‌های ساده‌کننده عمل کنند. نفوذ سطح در دماهای پایین و انتقال فعال شده در دماهای بالا، دو سازوکار عمده هستند که برای جداسازی گاز با استفاده از غشاهای میکرومتخلخل مثل ژئولیت‌ها استفاده می‌شوند. در صورتی که قطر سینتیکی مولکول‌ها نزدیک اندازه حفره‌ها باشد، اثر غربال مولکولی نیز مشاهده می‌شود [۶]. در غشاهای میکرومتخلخل که حفره‌های باز نسبت به اندازه مولکول‌های نفوذکننده به طور قابل جزئی کوچک هستند، نیروهای دفع‌کننده غالب است و مولکول‌ها نیازمند انرژی فعال‌سازی برای عبور از گلوگاه‌ها هستند. در این حالت از نفوذ فعال شده، مولکول‌ها تنها با اختلافی کوچک در اندازه می‌توانند به طور مؤثر از همدیگر با غربال مولکولی جدا شوند. اگر مولکول‌هایی در مخلوط وجود داشته باشند که برای وارد شدن به حفره غشا بزرگ باشند، در این صورت جداسازی با سازوکار غربال مولکولی انجام می‌شود. با این حال، یک درجه آزادی برای مولکول‌ها و برای حفره‌های ژئولیت‌ها وجود دارد که باید آن را نیز مد نظر قرار داد؛ زیرا شبکه ژئولیت یک ساختار سخت ندارد [۷]. اگر همه اجزا از غشا عبور کنند، جداسازی می‌تواند به دلایل مختلف نظیر اختلاف در میزان قطبیت اجزا، میزان جذب و سرعت‌های نفوذ اتفاق بیافتد و در برخی شرایط محیطی، توانایی یک جزء در خوراک برای جلوگیری از وارد شدن دیگر اجزا به داخل حفره، می‌تواند منجر به جداسازی اجزا شود [۸].

باتوجه به نوع و میزان جذب مواد مختلف بر روی غشاهای ژئولیتی، می‌توان مخلوط‌هایی را که با سازوکار جذب و نفوذ از غشاهای میکرومتخلخل ژئولیتی عبور می‌کنند، به چهار گروه دسته‌بندی کرد. دسته اول مخلوط‌هایی با اجزای غیر جذب‌شونده هستند. در این حالت، رژیم غربال مولکولی ایده‌آل حاکم است و برهمکنش بین اجزای عبور کرده و ژئولیت، کمترین میزان است و جداسازی به طور ساده در اثر اختلاف در اندازه و شکل مولکول‌ها اتفاق می‌افتد.

در این حالت جذب اهمیت ندارد و انتخاب‌پذیری واقعی با انتخاب‌پذیری ایده‌آل برابر خواهد بود. دسته دوم، مخلوط‌هایی با اجزای جذب‌شونده آلی هستند؛ زمانی که همه مواد در مخلوط بر روی جایگاه‌های جذب ژئولیت جذب می‌شوند، جداسازی به صورت جذب رقابتی بین اجزای عبورکننده بیان می‌شود. این جذب در درجه بالایی از پوشش^۱ به نسبت فوگاسیته اجزا، گرمای جذب و اندازه مولکول‌ها بستگی دارد. دسته سوم جداسازی مخلوط گازی از بخار مواد مختلف است. در این مخلوط‌ها، بخار یا جزء آلی می‌تواند به طور ترجیحی جذب حفره‌های ژئولیتی شود یا به صورت چگالش یافته، وارد حفره‌های با قطر کوچک شود و غشا را برای اجزای دیگر مخلوط مسدود کند. جذب انتخابی برای مولکول‌های مسدودکننده با افزایش دما کاهش می‌یابد؛ زیرا جذب با افزایش دما کم می‌شود. دسته آخر جداسازی آب یا مولکول‌های قطبی از اجزای آلی است. این جداسازی معمولاً با تراوش تبخیری یا عبوردهی بخار انجام می‌شود. این سازوکارها در حالت فاز گازی خوراک بر روی غشاهای آب‌دوست یا آلی دوست انجام می‌شود. در غشاهای آب‌گریز عبوردهی اجزای آلی یا اجزای با قطبیت پایین، بیشتر است و برعکس در غشاهای آب‌دوست عبوردهی اجزای قطبی مطلوب است [۶]. در حالت کلی، سازوکارهای انتقال از میان غشاهای ژئولیتی به مشخصه‌های مختلفی بستگی دارد. این مشخصه‌ها می‌توانند شرایط عملیاتی مخصوصاً دما و فشار، توزیع اندازه حفره‌های غشا، مشخصات سطح حفره‌ها و شبکه کانالیزه ژئولیت مثل آب‌دوستی و آب‌گریزی، مشخصات مرزی بلورها، مشخصات مولکول‌های عبورکننده مثل قطر سینتیکی، جرم مولکولی، فشار بخار و انتالپی جذب و هم‌چنین برهمکنش بین مولکول‌ها در مخلوط باشند. در واقع غشاهای ژئولیتی باید پیوسته باشد و ارتباط خوبی بین بلورها وجود داشته باشد و هیچ‌گونه حفره و شکافی در بین بلورها وجود نداشته باشد [۶].

ژئولیت‌ها و غشاهای ژئولیتی با روش‌های مختلفی مثل روش هیدروترمال^۲، روش ژل-خشک^۳، روش تبدیل فاز-بخار^۴، روش بدون حلال^۵، روش سبز^۶، روش ماکروویو^۷، روش سلووترمال^۸ و روش

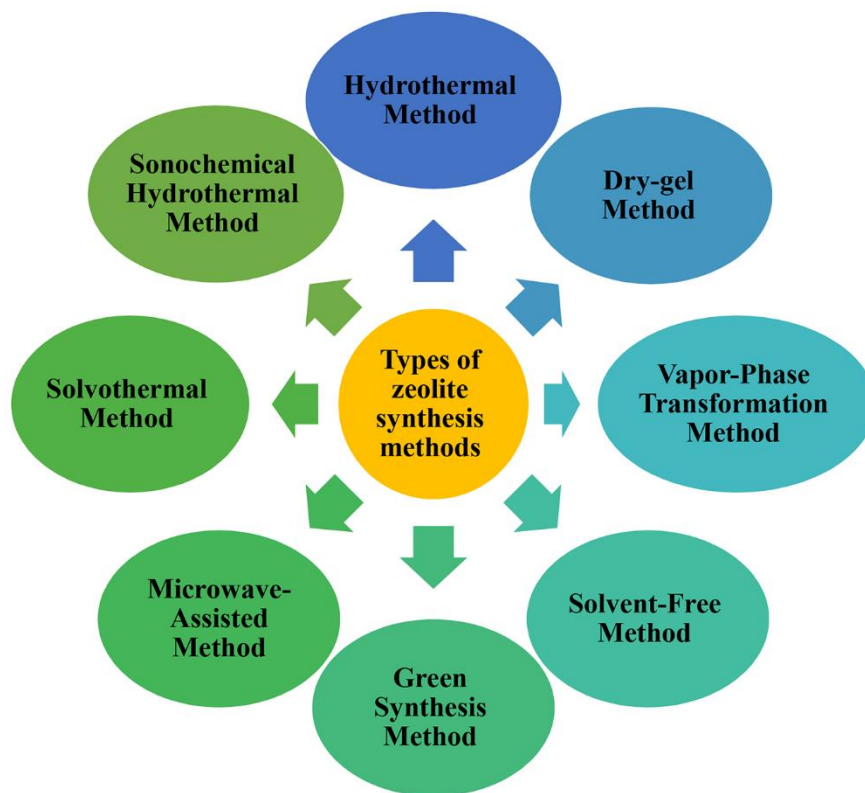
1. Coverage
2. Hydrothermal Method
3. Dry-gel Method
4. Vapor-Phase Transformation Method
5. Solvent-Free Method
6. Green Synthesis Method
7. Microwave-Assisted Method
8. Solvothermal Method

باعث افزایش عملکرد جداسازی غشاهای زئولیتی و استفاده عملی از آن‌ها در بسیاری از کاربردها می‌شود [۱۰].

۱-۱ حفره‌های غیرزئولیتی

حفره‌های غیرزئولیتی از لحاظ اندازه به سه دسته ماکرو، مزو و میکرو طبقه‌بندی می‌شوند. دسته نخست (حفره‌های ماکرو) ترک‌ها و سوراخ‌هایی هستند که بیشتر در مرحله سنتز لایه زئولیتی ایجاد می‌شوند. دسته دوم و سوم معمولاً به دلیل رشد نامناسب بلورهای زئولیتی در طول فرایند سنتز در مرزهای بین بلوری ایجاد می‌شوند. علاوه بر حفره‌های بین بلوری، حفره‌های درون بلوری هم در اثر شکستن پیوندهای Si-O-Si ایجاد می‌شوند که در دسته حفره‌های میکرو قرار می‌گیرند. حفره‌های غیرزئولیتی در فصل مشترک بین غشا و زیرلایه^۲، در درون لایه غشایی، سطح غشا و حفره‌های متصل از سطح به زیر لایه نیز می‌توانند وجود داشته باشند [۱۱ و ۱۰]. شکل (۳) طرحواره انواع حفره‌های غیرزئولیتی را نشان می‌دهد.

ترکیبی سونوکیماکال-هیدروترمال^۱ سنتز می‌شوند (شکل (۲)). در بین این روش‌ها، روش هیدروترمال معمول‌ترین روش سنتز زئولیت‌ها است. این روش شامل دو مرحله می‌شود؛ مرحله اول تشکیل ژل آلومینوسیلیکات هیدراته و مرحله دوم بلورینگی است. مرحله بلورینگی شامل چهار مرحله است: (الف) چگالش پلی‌سیلیمات و آنیون‌های آلومینات، (ب) هسته‌زایی زئولیت، (ج) رشد هسته‌ها و (د) رشد بلورهای زئولیت. با این روش انواع زئولیت‌ها سنتز می‌شود و با استفاده از مشخصه‌های تأثیرگذار در سنتز مثل ترکیب درصد سیلیکا و آلومینا، ماهیت مواد اولیه و نحوه آماده‌سازی آن‌ها، دما و زمان واکنش و pH امکان کنترل کیفیت زئولیت و غشای زئولیتی سنتز شده، وجود دارد [۹]. با این حال اغلب، غشاهای زئولیتی با وجود پتانسیل بالا، در حین فرایند سنتز دچار نواقص ساختاری، ترک و حفره‌های غیرزئولیتی^۲ می‌شوند که وجود این حفره‌ها و ترک‌ها در لایه غشایی باعث افت عملکرد آن‌ها می‌شود. کاهش حفره‌های غیرزئولیتی با استفاده از روش‌های مختلف



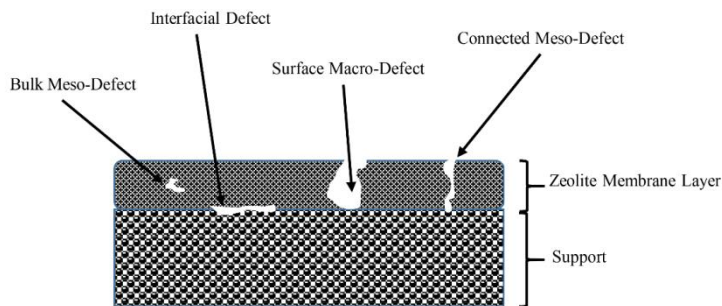
شکل ۲. انواع روش‌های زئولیت‌ها [۹].

Figure 2. Types of zeolite synthesis methods [9].

1. Sonochemical Hydrothermal Method

2. Non-Zeolite Pore

3. Substrate

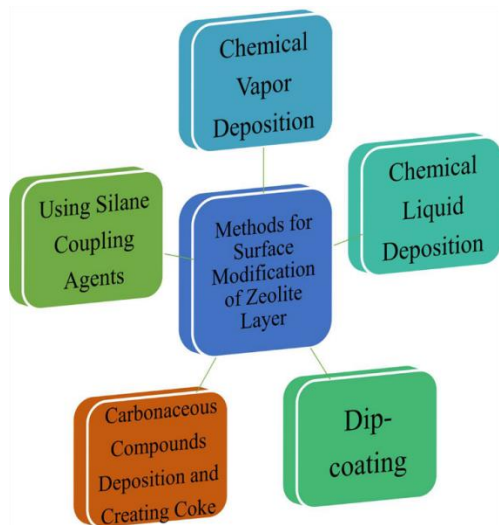


شکل ۳. انواع حفره‌های غیرزئولیتی در لایه غشای زئولیتی [۱۲].
Figure 3. Types of non-zeolite pores in zeolite membrane layer [12].

۲. روش‌های اصلاح سطح لایه غشای زئولیتی

باتوجه به این که وجود حفره‌های غیرزئولیتی در لایه‌های غشای زئولیتی تقریباً اجتناب‌ناپذیر است، بنابراین بررسی انواع روش‌های اصلاح سطح^۳ لایه غشاهای زئولیتی و مسدود کردن^۴ آن‌ها برای افزایش عملکرد ضروری است. پنج نوع روش برای اصلاح لایه غشای زئولیتی وجود دارد که در هر کدام از مواد مختلف برای مسدود کردن حفره‌های غیرزئولیتی استفاده شده است (شکل (۴)). در ادامه به معرفی و بررسی سازوکار^۵ اصلاح لایه غشاهای زئولیتی و مسدود کردن حفره‌های غیرزئولیتی به وسیله هر کدام پرداخته می‌شود.

عوامل مختلفی در ایجاد حفره‌های غیرزئولیتی نقش ایفا می‌کنند؛ حذف قالب^۱ موجود در لایه زئولیتی برای فعال‌سازی غشا یکی از عوامل مهم است که به دلیل نیاز به دمای بالا، باعث وارد شدن شک حرارتی^۲ و بروز حفره غیرزئولیتی می‌شود. ایجاد شدن حفره‌های غیرزئولیتی را می‌توان به ماهیت مواد شیمیایی و مقدار مواد به کاررفته در مرحله سنتز غشا، اندازه حفره‌های موجود در زیرلایه و جنس آن ارتباط داد. برای جلوگیری از به وجود آمدن حفره‌های غیرزئولیتی یا کاهش آن‌ها می‌توان شرایط سنتز را به نحوی انتخاب کرد تا ایجاد حفره‌های غیرزئولیتی در لایه زئولیتی به حداقل برسد. در صورت ایجاد این حفره‌ها، با استفاده از روش‌های اصلاحی مختلف، می‌توان حفره‌های غیرزئولیتی را مسدود کرد و در نهایت کارایی غشای زئولیتی را افزایش داد [۱۲].



شکل ۴. روش‌های اصلاح سطح لایه غشای زئولیتی.
Figure 4. Methods for surface modification of zeolite layer.

مسدود شدن حفره‌ها می‌شود [۱۷-۱۵]. برای نفوذ بهتر ماده سیلانی و جهت‌دهی مناسب برای حضور آن در داخل حفره‌های غیرزئولیتی از خلأ نیز استفاده شده است [۱۸]. یکی از برتری‌های روش استفاده از عامل‌های جفت‌شونده سیلانی، کنترل اندازه حفره‌های زئولیت است. با این وجود در صورتی که ساختار زئولیت فاقد جایگاه‌های اسیدی فعال باشد، برای انجام واکنش لازم باید دمای بالایی اعمال شود [۱۰].

۲-۳ رسوب شیمیایی در فاز بخار

روش رسوب شیمیایی در فاز بخار^۵ کاربردهای زیادی در اصلاح مواد دارد؛ از آن جمله می‌توان به اصلاح مواد غیرآلی، غشاهای میکرومخلخل و فیلم‌های نازکی از SiO₂ اشاره کرد. این روش به دو راه یک‌طرفه و دوطرفه برای اصلاح و پر کردن حفره‌های غیرزئولیتی انجام می‌شود (شکل (۵)). در روش یک‌طرفه، واکنش‌های لازم برای رسوب لایه سیلیکای آمورف^۶ در یک طرف غشا انجام می‌شود. در این روش، علاوه بر تشکیل سیلیکای آریخت در داخل حفره‌های غیرزئولیتی، سطح بسیاری از حفره‌های زئولیتی نیز مسدود می‌شود؛ بنابراین، این روش برای اصلاح غشاهای زئولیتی مناسب نیست. در روش دوطرفه، مواد واکنش‌دهنده برای مسدود کردن حفره‌های غیرزئولیتی از دو طرف غشا (جریان نفوذ کرده و جریان خوراک) وارد می‌شوند و در داخل حفره‌های غیرزئولیتی واکنش می‌دهند. با توجه به این که در این روش فقط نفوذ به داخل حفره‌های غیرزئولیتی رخ می‌دهد، بنابراین فقط حفره‌های غیرزئولیتی مسدود می‌شوند. با تنظیم و تغییر اندازه و مقدار مواد مورد استفاده، امکان کنترل اندازه حفره‌ها با این روش قابل انجام است [۲۰ و ۱۹].

با روش رسوب شیمیایی در فاز بخار می‌توان لایه‌هایی با ضخامت بسیار نازک پوشش داد. لایه پوشش داده‌شده با این روش اتصال بسیار قوی با زیرلایه خود دارد. از طرف دیگر، فرایند رسوب شیمیایی در فاز بخار در خلأ بسیار بالا انجام می‌شود و دمای عملیاتی بالایی باید اعمال شود. با استفاده از این روش، امکان پوشش دادن هر ماده‌ای بر روی سطح مورد نظر وجود ندارد و سطح مورد نظر حتماً باید از هرگونه آلودگی تمیز باشد. در این روش، افزایش سطح پوشش‌دهی مشکل است و امکان ماسک کردن بخشی

۲-۱ رسوب ترکیبات کربن‌دار و ایجاد کک^۱

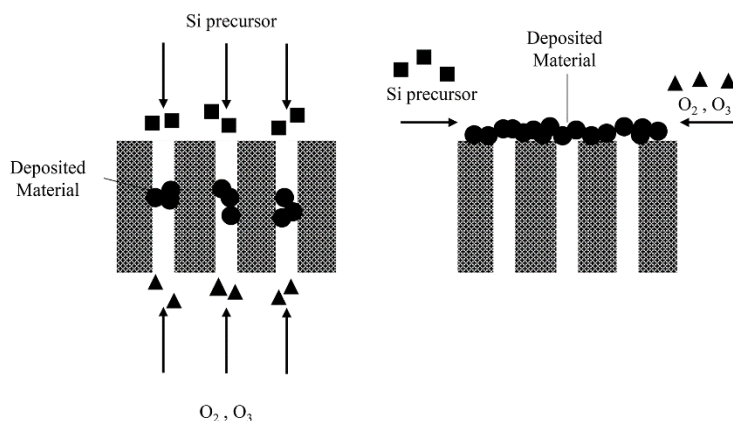
از مواد هیدروکربنی برای مسدود کردن حفره‌های غیرزئولیتی می‌توان استفاده کرد [۱۳]. برای ورود مواد هیدروکربنی (منع کک) به داخل حفره‌های غیرزئولیتی، غشای زئولیتی در دما و مدت مشخص در تماس با هیدروکربن‌ها قرار می‌گیرند. سپس غشا به وسیله کوره در معرض دمای بالا قرار داده می‌شود، بعد از رسیدن به بالاترین دما، برای مدت زمان مشخص در دمای مورد نظر نگاه‌داشته می‌شود. بعد از سرد کردن و خارج کردن غشا، این حفره‌ها تا جای ممکن مسدود می‌شوند و انتخابگری^۲ غشا افزایش می‌یابد. با استفاده از این روش، اندازه حفره‌های غیرزئولیتی با تغییر زمان و دمای لازم برای کک‌سازی قابل کنترل است. با این وجود، نیازی به دمای بالا برای انجام فرایند ایجاد کک یکی از کاستی‌های عمده این روش است [۱۴].

۲-۲ استفاده از عامل‌های جفت‌شونده سیلانی

برای کاهش حفره‌های غیرزئولیتی با استفاده از عامل‌های جفت‌شونده سیلانی^۳، غشا به مدت مشخص در داخل محلول آب و اتانول قرار داده می‌شود تا علاوه بر فعال شدن گروه‌های هیدروکسیل در آن، سطح غشا تمیز شود. سپس غشا تحت عملیات حرارتی خشک می‌شود. برای اتصال جفت‌شونده‌های سیلانی، غشا در یک محلول محتوی گروه سیلانی (اکتیل تری‌کلروسیلان، اکتادسیل تری‌کلروسیلان، تری‌اتوکسی فلئورسیلان و غیره) قرار می‌گیرد. در ادامه، سطح غشا چندین مرتبه با حلال آلی شست‌وشو داده می‌شود تا گروه‌های سیلانی موجود در سطح غشا حذف شود. بعد از خشک کردن، عملیات آهکینگی^۴ در دمای بالا و زمان مشخص با نرخ پایین انجام می‌شود تا شک حرارتی به غشا وارد نشود. با توجه به این که گروه‌های سیلانی پیوند قوی با سطح غشا برقرار می‌کنند، بنابراین غشاهای اصلاح‌شده با گروه‌های سیلانی پایداری دمایی بالایی دارند. این روش بازده بالایی در مسدود شدن حفره‌های غیرزئولیتی نشان داده است. گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح حفره‌های غیرزئولیتی غشا با گروه‌های سیلانی که به وسیله محلول وارد حفره‌ها شده‌اند، واکنش می‌دهد. در اثر این واکنش گروه ROH تشکیل و عنصر سیلیسیم موجود در غشا با گروه SiF منجر به رفع یا

1. Carbonaceous Components Deposition and Creating Coke
2. Selectivity
3. Silane Coupling Agents
4. Calcination

5. Chemical Vapor Deposition
6. Amorphous Silica



شکل ۵. طرحواره فرایند اصلاح سطح با روش رسوب شیمیایی در فاز بخار: یک طرفه (سمت راست) و دوطرفه (سمت چپ) [۲۰].
Figure 5. Schematic of the surface modification process by chemical vapor deposition: one-side (right) and two-side (left) [20].

پوشش‌دهی با روش غوطه‌وری در مواد مختلف مسدود کرد. این روش در سه مرحله غوطه‌وری، خیس کردن و بیرون آوردن انجام می‌شود. در این روش، غشای آهکینه شده در داخل محلول پوشش‌دهی در دما و مدت زمان مشخص غوطه‌ور می‌شود. غشای پوشش داده شده از محلول خارج و خشک می‌شود. در مواردی که نیاز به عملیات حرارتی باشد، غشا به مدت مشخص در کوره تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرد. روش پوشش‌دهی با روش غوطه‌وری روش ساده‌ای نسبت به سایر روش‌ها است و در شرایط معمول عملیاتی انجام می‌شود. میزان تماس مواد مسدودکننده با حفره‌های غیرژئولیتی در این روش زیاد است و منجر به مسدود شدن بیشتر این حفره‌ها می‌شود [۲۶ و ۲۷]. در روش غوطه‌وری، برای افزایش تراکم مواد مسدودکننده سطح حفره‌های غیرژئولیتی مانند صفحات نانومتری WS₂ از خلأ نیز در مدت زمان طولانی استفاده شده است [۲۸]. در استفاده از خلأ، ترفندهای مختلفی می‌شود به کار گرفت؛ به طوری که اعمال خلأ قبل از تماس ماده مسدودکننده حفره‌های غیرژئولیتی انجام شود و بعد از اتمام فرایند، با استفاده از صفحه تمیزکننده‌ای شبیه سمباده، مواد باقی مانده بر روی سطح غشا را پاک کرد. در این صورت فقط حفره‌های غیرژئولیت مسدود می‌شوند و از افت عبوردهی حفره‌های ژئولیتی جلوگیری می‌شود. شکل (۶) طرحواره‌ای از مراحل مختلف روش غوطه‌وری را نشان می‌دهد [۲۹].

از سطح برای عدم پوشش‌دهی وجود ندارد [۲۱]. با استفاده از این روش امکان مسدود کردن حفره‌های با اندازه بزرگ وجود ندارد؛ زیرا به مقادیر زیادی از ماده اولیه نیاز خواهد بود [۵].

۲-۴ رسوب شیمیایی در فاز مایع

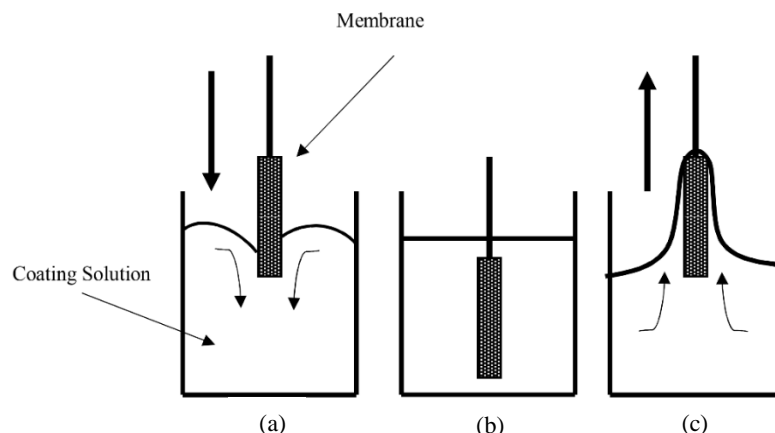
رسوب شیمیایی در فاز مایع^۱ فرایندی است که از نظر عملیاتی مثل روش دوطرفه در فرایند رسوب شیمیایی در فاز بخار است. در این روش، سطح غشای ژئولیتی در معرض یک مایع سیلانی قرار می‌گیرد و از طرف زیرلایه، آب دیونیزه وارد حفره‌های غیرژئولیتی می‌شود. با توجه به این که حفره‌های غیرژئولیتی دارای اندازه‌های بزرگتری از حفره‌های ژئولیتی هستند، عامل‌های سیلانی به دلیل اندازه بزرگ ذراتشان امکان ورود به حفره‌های غیرژئولیتی را پیدا نمی‌کنند. در اثر واکنش آبکافت عامل‌های سیلانی، سیلیکای آریخت تشکیل می‌شود. این امر باعث مسدود شدن حفره‌های غیرژئولیتی می‌شود [۲۲ و ۲۳]. در این روش شرایط عملیاتی سخت حاکم نیست و دمای آهکینگی نسبتاً پایینی دارد [۲۴]. تجهیزات مورد استفاده در این روش ساده است و هزینه پایینی دارد. یکی از کاستی‌های این روش، امکان تشکیل مقدار زیادی سیلیکای آریخت بر روی سطح، مسدود شدن حفره و کاهش عملکرد است [۲۵].

۲-۵ غوطه‌وری

نواقص موجود در سطح غشاهای ژئولیتی را می‌توان با استفاده از

2. Dip-Coating Method

1. Chemical Liquid Deposition



شکل ۶. طرحواره‌ای از سه مرحله روش پوشش‌دهی غوطه‌وری: (a) غوطه‌وری، (b) خیس‌کردن و (c) بیرون‌آوردن [۳۰].
 Figure 6. A schematic of the three stages of the dip-coating method: (a) immersion, (b) dwelling and (c) withdrawal [30].

عملیاتی است، می‌توان انواع مواد بسیاری با پایه‌های مختلف را از جمله سیلیکونی یا آلی ارزیابی کرد. از جمله بسیاری از پایه‌سیلیکون که برای اصلاح سطح غشاهای زئولیتی استفاده شده، می‌توان از بسیار PDMS و لاستیک‌های سیلیکونی نوع KE45 و KE108 نام برد. این مواد به دلیل اندازه بزرگی که دارند، به داخل حفره‌های غیر زئولیتی نفوذ نمی‌کنند و با پوشش سطح حفره‌های غیرزئولیتی از تأثیر نامطلوب آن‌ها در عملکرد غشا جلوگیری می‌کنند [۳۱]. در جدول (۱) مواد بسیاری استفاده‌شده در اصلاح لایه‌های مختلف زئولیتی و میزان توانایی آن‌ها در افزایش عملکرد غشاهای زئولیتی آمده‌است.

یکی از مواد قابل استفاده در عملیات اصلاح لایه زئولیتی، مواد بسیاری است. این مواد علاوه بر مسدود کردن حفره‌های غیرزئولیتی برای گازهای نامطلوب، با داشتن گروه‌های عاملی^۱ مختلف، باعث افزایش میزان عبور گازهای مطلوب از حفره‌های غیرزئولیتی پر شده بر اساس سازوکار حلالیت-نفوذ^۲ می‌شوند. کارهای اندکی که با استفاده از مواد بسیاری در اصلاح غشاهای زئولیتی انجام گرفته، توانسته عملکرد غشاهای زئولیتی را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشد [۳۵-۳۱].

۳. اصلاح سطح لایه غشایی زئولیتی با استفاده از روش غوطه‌وری در محلول بسیاری

باتوجه به این که روش غوطه‌وری یک روش بسیار ساده از لحاظ

جدول ۱. مواد بسیاری مورد استفاده در اصلاح لایه زئولیتی و میزان توانایی آن‌ها در افزایش عملکرد غشاهای زئولیتی.

Table 1. Polymer materials used in the modification of zeolite layer and their ability to increase the performance of zeolite membranes.

Polymer	Zeolite Layer	Selectivity Before Modification	Selectivity After Modification	Ref.
PDMS	DD3R by Exter Method	CO ₂ /CH ₄ = 0.77	CO ₂ /CH ₄ = 294	[32]
PDMS	DD3R by Tomita Method	CO ₂ /CH ₄ = 0.6	CO ₂ /CH ₄ = 10.8	[32]
PDMS	DD3R	CO ₂ /CH ₄ = 5-10	CO ₂ /CH ₄ = 120-250	[34]
PDMS	Y	CO ₂ /N ₂ = 0.93	CO ₂ /N ₂ > 1000	[33]
Silicon Type KE108	MFI	Ethanol/Water = 51	Ethanol/Water = 125	[31]
Silicon Type KE45	MFI	Ethanol/Water = 26	Ethanol/Water = 71	[31]

1. Functional Group

2. Solution-Diffusion

در کار ماتسودا^۱ و همکارانش غشای زئولیتی سیلیکالیت^۲ با استفاده از روش هیدروترمال بر روی پایه فولاد ضد زنگ سنتز شده است. نتایج نشان داده که در فرایند آهکینگی، حفره‌های غیرانتخابی^۳ یا حفره‌های بین بلوری ایجاد شده است. تعدادی ترک نیز در اثر اختلاف در ضریب انبساط حرارتی پایه فولاد ضد زنگ و لایه زئولیتی سیلیکالیت ایجاد شده و منجر به کاهش عملکرد غشا شده‌اند. برای بهبود عملکرد غشا، آن را در محلول بسپاری سیلیکون لاستیکی نوع KE108 غوطه‌ور می‌کنند. محلول مورد استفاده شامل ۳ درصد وزنی بسپار سیلیکون لاستیکی در هگزان است. غشای زئولیتی سیلیکالیت در محلول مورد نظر به مدت ۱۰ ثانیه قرار گرفته، سپس در مدت ۲ روز در دمای اتاق خشک شده است. انتخابگری برای جداسازی اتانول از آب، قبل و بعد از عملیات اصلاح به ترتیب ۵۱ و ۱۲۵ است که نشان‌دهنده افزایش چشم‌گیر انتخابگری است. نتایج عبوردهی^۴ نشان می‌دهد که استفاده از روش غوطه‌وری با استفاده از این نوع لاستیک تأثیر بسیار کمی در عبوردهی غشای زئولیتی بعد از عملیات اصلاح داشته است [۳۱].

در کار چیو^۵ و همکارانش غشای زئولیتی Y با استفاده از روش هیدروترمال ثانویه^۶ بر روی پایه آلفا آلومینا سنتز شده است. برای اصلاح سطح غشای زئولیتی سنتز شده، محلول حاوی بسپار PDMS، رزین و هپتان تهیه شده است. محلول مورد نظر با استفاده از کاغذ صافی با اندازه حفره‌های ۲ میکرون صاف شده و عملیات پوشش‌دهی آن بر روی سطح غشای زئولیتی انجام شده است. انتخابگری گاز دی‌اکسیدکربن نسبت به نیتروژن، قبل و بعد از عملیات اصلاح در دمای ۳۰ درجه سلسیوس به ترتیب برابر ۰/۹۳ و ۱۰۰۰ است. در نتایج عبوردهی نیز تغییر محسوسی مشاهده نشده است [۳۳]. این مهم نشان‌دهنده تأثیر به‌سزای استفاده از ترکیب بسپاری تهیه شده بر پایه بسپار PDMS در مسدود کردن حفره‌های غیرزئولیتی و افزایش انتخابگری غشاست.

در کار ژو و نایر^۷ غشای زئولیتی DD3R با استفاده از روش هیدروترمال^۸ بر روی پایه آلفا آلومینا (لوله‌ای و دیسکی) به مدت زمان ۳۶ ساعت سنتز شده است. برای مسدود کردن حفره‌های غیرزئولیتی

1. Matsuda
2. Silicalite
3. Non-Selective Pore
4. Permeation
5. Chiu
6. Secondary Growth Method
7. Zhou and Nair
8. Hydrothermal Method

موجود در لایه زئولیتی از روش غوطه‌وری به‌همراه خلأ استفاده شده است. محلول مورد استفاده شامل ۵ درصد وزنی PDMS در نرمال هپتان است. غشای زئولیتی DD3R در دمای اتاق و به مدت ۲۰-۵ دقیقه درون محلول پوشش‌دهی غوطه‌ور شده است. نتایج عبوردهی گاز نشان می‌دهد که انتخابگری غشا برای جداسازی نیتروژن از متان، قبل و بعد از عملیات اصلاح به ترتیب ۱/۱ و ۶/۷ و برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان، قبل و بعد از اصلاح برابر ۱۰-۵ و ۱۲۰-۲۵۰ است که نشان‌دهنده تأثیر مطلوب استفاده از محلول بسپاری به‌همراه خلأ برای مسدود کردن حفره‌های غیرزئولیتی است [۳۴].

واعظی و همکارانش غشای زئولیتی DD3R را با استفاده از روش اکستر^۹ و تومیتا^{۱۰} بر روی پایه آلفا آلومینا سنتز کردند. برای کاهش تأثیر نامطلوب حضور حفره‌های غیرزئولیتی در عملکرد جداسازی لایه غشایی از روش غوطه‌وری در غیاب فشار خلأ استفاده شده است. محلول مورد استفاده برای اصلاح سطح لایه زئولیتی شامل ۱۵ درصد وزنی PDMS بوده است. غوطه‌وری غشای زئولیتی در محلول پوشش‌دهی به مدت ۳۰ ثانیه و در دمای اتاق انجام گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که انتخابگری برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان در فشار ۱ bar برای غشای سنتز شده به روش اکستر، از ۰/۷۷ به ۲۹۴ و برای غشای سنتز شده به روش تومیتا، از ۰/۶ به ۱۰/۸ افزایش یافته است. این مهم نشان می‌دهد که کیفیت لایه زئولیتی در میزان افزایش عملکرد بعد از اصلاح تأثیر بسیار زیادی دارد، به طوری که لایه غشایی با انسجام و درهم‌فرورفتی بالاتر بلورها رشد عملکردی بهتری با اصلاح سطح از خود نشان می‌دهد [۳۲].

باتوجه به مطالب گفته شده توانایی بسپار PDMS و لاستیک‌های سیلیکونی نوع KE108 و KE45 در کاهش حفره‌های غیرزئولیتی و افزایش عملکرد آن‌ها بسیار مناسب است. با این حال، بررسی برتری‌ها و کاستی‌های غشاهای هیبریدی به‌دست‌آمده برای تعیین غشای مطلوب برای جداسازی دی‌اکسیدکربن با هدف تولید و بهره‌برداری از آن ضرورت دارد. کاستی‌های غشاهای زئولیتی شامل هزینه بالا، تکرارپذیری پایین در سنتز، شکنندگی و حساسیت به نرخ بالای تغییرات دماست. زئولیت‌های DD3R و MFI به دلیل

9. Exter
10. Tomita

در انتخاب بسپار مناسب در اصلاح سطح لایه‌های ژئولیتی و همچنین ظرفیت بسپارهایی مانند سلولز استات، پلی‌کربنات و پلی‌اتر بلاک آمید- که می‌توانند به‌عنوان مواد بسپاری اصلاح‌کننده استفاده شوند- پرداخته می‌شود.

۴. متغیرهای مؤثر در انتخاب بسپار برای اصلاح سطح لایه ژئولیتی

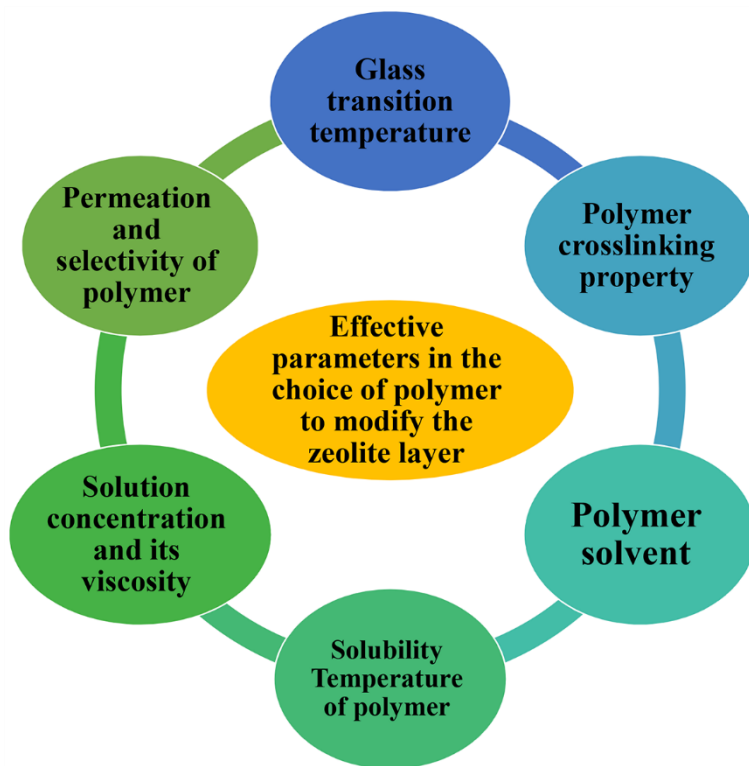
متغیرهای مؤثر در انتخاب بسپار برای اصلاح سطح لایه ژئولیتی در شکل (۷) نشان داده شده‌است. دمای انتقال شیشه‌ای مواد بسپاری و تعیین بسپار پلاستیکی و لاستیکی از جمله مهم‌ترین عوامل در انتخاب بسپار برای انجام فرایند اصلاح است. به‌دلیل ساختار زنجیره‌ای صلب در بسپارهای پلاستیکی، حرکت زنجیرهای بسپاری در آن‌ها بسیار محدود است. میزان عبوردهی در این بسپارها به‌طور مستقیم به قطر سینتیکی^۳ گازها ارتباط دارد [۳۵]. قطر سینتیکی معیاری است که برای نشان دادن اندازه اتم‌ها و مولکول‌ها اعمال می‌شود و احتمال برخورد یک مولکول را در گاز با مولکول دیگر بیان می‌کند. قطر سینتیکی یک مولکول گاز، عامل اصلی برای عبوردهی گاز است؛ به‌طوری‌که یک رابطه معکوس بین این دو وجود دارد. هرچه قطر سینتیکی کمتر باشد، مقدار عبوردهی افزایش خواهد یافت [۳۷]. بسپارهای شیشه‌ای در جداسازی گازهایی با تفاوت اندازه مولکولی زیاد، خواص غربال مولکولی از خود نشان می‌دهند و انتخابگر عمل می‌کنند [۳۵]. در بسپارهای لاستیکی، زنجیرها قابلیت انعطاف دارند و می‌توانند حرکت قابل توجهی انجام دهند. عبوردهی و انتخابگری در بسپارهای لاستیکی از سازوکار حلالیت-نفوذ پیروی می‌کند. حلالیت بسپارهای لاستیکی به‌طور قوی به مشخصه‌هایی از قبیل چگالش‌پذیری، دمای جوش و دمای بحرانی وابسته است. میزان حلالیت این بسپارها با افزایش مشخصه‌های بیان‌شده افزایش می‌یابد و نفوذپذیری بیشتر می‌شود [۳۸]. در حالت کلی، غشاهای بسپاری لاستیکی دارای نفوذپذیری بهتری درمقایسه با بسپارهای پلاستیکی هستند، ولی انتخاب‌پذیری در آن‌ها کمتر است [۳۹]. وجود خاصیت اتصال عرضی^۴ در بسپار، می‌تواند انسجام و عبورپذیری بسپار در درون حفره غیرژئولیتی را کاهش و عملکرد جداسازی را افزایش دهد. لازم

استفاده از قالب‌های آلی هزینه بالاتری نسبت به ژئولیت Y دارند. این ژئولیت‌ها حساسیت دمایی بیشتری نیز درمقایسه با ژئولیت Y نشان می‌دهند. میزان ترک یا نقص‌های ایجادشده در حین سنتز این نوع ژئولیت‌ها نیز بالاتر از ژئولیت Y خواهد بود؛ زیرا برای خارج کردن مولکول‌های آلی قالب استفاده‌شده، باید تحت عملیات حرارتی قرار بگیرند. با این حال، این ژئولیت‌ها با داشتن ساختاری با پایداری شیمیایی (نسبت سیلیسیم به آلومینیوم بسیار بالا) بیشتر نسبت به ژئولیت Y، می‌توانند در شرایط عملیاتی سخت‌تری کار کنند. همچنین، ژئولیت‌های DD3R و MFI به‌دلیل داشتن سیلیسیم بسیار بالا، آب‌گریزند و در جریان‌های حاوی مقداری بخار آب عملکرد خود را از دست نمی‌دهند؛ ولی ژئولیت Y به‌دلیل آب‌دوستی بالا، سریع عملکرد جداسازی را با پرشدن حفره‌ها به‌وسیله مولکول‌های آب از دست می‌دهد و مناسب استفاده در جداسازی مولکول‌های گازی نیست. مقایسه ژئولیت‌های DD3R و MFI نیز نشان می‌دهد که تکرارپذیری سنتز غشای ژئولیتی MFI و تعداد مقالات علمی چاپ‌شده در مورد آن بسیار بالاتر از غشای ژئولیتی DD3R است؛ ولی قالب لازم برای سنتز غشای ژئولیتی MFI گران قیمت است. از طرف دیگر، پژوهش واعظی [۳۶] در مورد سنتز غشای ژئولیتی DD3R و کاربرد آن برای جداسازی نیتروژن و دی‌اکسیدکربن از متان نشان می‌دهد که قالب مورد نیاز برای ژئولیت DD3R را می‌توان از مواد ارزان قیمت به‌دست آورد. باتوجه به مطالب فوق، در صورت افزایش میزان تکرارپذیری سنتز غشای ژئولیتی DD3R می‌توان آن را به‌عنوان غشای ژئولیتی هدف برای جداسازی دی‌اکسیدکربن معرفی کرد. مطالعات آلجیری^۱ و دیریولی^۲ [۵] نیز نشان می‌دهد که غشای ژئولیتی DD3R بهترین غشای ژئولیتی شناخته‌شده برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از گاز طبیعی است؛ بنابراین، آینده پژوهشی این غشای ژئولیتی را می‌توان مثبت ارزیابی و آن را به‌عنوان یکی از اهداف پژوهشی در تحقیقات جدید معرفی کرد.

باتوجه به کارایی بالای روش غوطه‌وری در بهبود عملکرد غشاهای ژئولیتی، پایین‌بودن دمای عملیاتی و ساده‌بودن روش انجام فرایند، این روش می‌تواند به‌عنوان یکی از بهترین روش‌ها برای اصلاح غشاهای ژئولیتی معرفی شود. در ادامه به بحث در مورد عوامل مؤثر

3. Kinetic Diameter
 4. Cross Linking

1. Algieri
 2. Drioli



شکل ۷. متغیرهای مؤثر در انتخاب بسپار برای اصلاح لایه زئولیتی.

Figure 7. Effective parameters in the choice of polymer to modify the zeolite layer.

منجر به نتیجه مطلوب و مسدود شدن مناسب حفره‌های غیرزئولیتی نشود [۳۴ و ۳۲]. عبوردهی و انتخابگری ماده بسپاری از جمله مهم‌ترین مشخصه‌های تأثیرگذار بر روی بهبود عملکرد جداسازی غشاهای زئولیتی بعد از اصلاح سطح است. حضور ماده بسپاری با عبوردهی و انتخابگری مناسب در داخل حفره‌های غیرزئولیتی، می‌تواند حفره نامطلوب را که منجر به عملکرد پایین غشا می‌شود، به حفره‌ای با توان جداسازی تبدیل کند. البته این تغییر نسبت به عملکرد حفره‌های زئولیتی در جداسازی مورد نظر چشم‌گیر نخواهد بود و پایین بودن عبوردهی مواد بسپاری باعث بیشتر شدن نقش مسدودکنندگی ماده بسپاری در حفره غیرزئولیتی است [۳۲]. زمانی که عبوردهی و انتخابگری ماده بسپاری برای اصلاح سطح لایه زئولیتی بالاست، تشکیل لایه بسپاری بر روی لایه زئولیتی منجر به کاهش عملکرد بسیار زیاد نخواهد شد. از طرف دیگر، در صورت پایین بودن انتخابگری و عبوردهی ماده بسپاری، باید اصلاح سطح به گونه‌ای انجام پذیرد تا ماده بسپاری فقط به داخل حفره‌های غیرزئولیتی نفوذ کند و لایه بسپاری بر روی سطح لایه زئولیتی تشکیل نشود.

به ذکر است که در صورت تشکیل لایه بسپاری بر روی لایه زئولیتی، اتصال عرضی بسپار می‌تواند باعث اثرات نامطلوب و پایین آمدن عملکرد غشای نهایی شود [۴۰]. نوع حلال مورد استفاده در تهیه محلول بسپاری و دمای انحلال بسپار نیز از عوامل بسیار مهم در بهبود عملکرد غشای زئولیتی بعد از اصلاح سطح آن است. در مواردی که حلالیت بسپار مورد استفاده نیاز به شرایط سخت دارد و دمای لازم بالاست، امکان استفاده از آن میسر نخواهد بود؛ زیرا شرایط سخت و دمای بالا، می‌تواند باعث ایجاد ترک در ساختار لایه غشایی در هنگام غوطه‌وری شود [۳۴ و ۳۳]. یکی دیگر از مؤلفه‌های بسیار تأثیرگذار در اصلاح لایه‌های غشایی زئولیتی، غلظت محلول بسپاری و گرانروی آن است. غلظت مورد استفاده برای محلول بسپاری به میزان وارد شدن آن به داخل حفره‌های غیرزئولیتی و مسدود کردن آن‌ها بستگی دارد. در مواردی که گرانروی محلول بالاست، امکان تشکیل لایه بسپاری بر روی لایه غشای زئولیتی با غلظت‌های بالا بیشتر می‌شود و می‌تواند میزان عملکرد را به طور نامطلوب کاهش دهد. در مواردی که گرانروی پایین است، استفاده از غلظت‌های پایین می‌تواند

خنثی، هیدروکربن‌های آلیفاتیک و الکل‌ها دارد، می‌توان از غشای زئولیتی اصلاح‌شده با پلی‌کربنات برای جداسازی‌هایی که در شرایط سخت کار خواهند کرد، استفاده کرد [۴۴]. بسپار پلی‌اتر بلاک آمید انتخاب‌گری و نفوذپذیری نسبتاً متوسطی در جداسازی گازهای اسیدی و خالص‌سازی گاز طبیعی داشته‌است [۴۵]. این بسپار ترموپلاستیک الاستومری درمقابل مواد شیمیایی مقاوم است. این بسپار خاصیت آب‌گریزی بالا و ترشوندگی پایین دارد. بخش پلی‌اتری بسپار پلی‌اتر بلاک آمید منجر به افزایش انعطاف‌پذیری و بخش پلی‌آمیدی آن باعث افزایش مقاومت مکانیکی در بسپار می‌شود. این بسپار تراوایی مناسبی برای انواع گازهای قطبی و غیرقطبی دارد [۴۶ و ۴۷]. باتوجه به این‌که این بسپار در ترکیب‌های مختلفی از محلول اتانول و آب حل می‌شود، به‌آسانی برای انجام غوطه‌وری غشاهای زئولیتی و اصلاح سطح آن‌ها استفاده می‌شود. عبوردهی بالا و انتخاب‌پذیری خوب این بسپار برای گازهایی مثل دی‌اکسیدکربن باعث می‌شود تا حضور این ماده بسپاری در داخل حفره غیرزئولیتی منجر به تبدیل یک حفره غیرانتخابگر به یک حفره با عملکرد بالا در جداسازی گاز مورد نظر شود. این امر باعث افزایش عملکرد غشای زئولیتی اصلاح‌شده می‌شود [۵۰-۴۶].

۵. نتیجه‌گیری

فناوری غشای زئولیتی می‌تواند به‌عنوان یک راهکار مناسب در جداسازی ناخالصی‌های گاز طبیعی به‌کار رود. باتوجه به اجتناب‌ناپذیر بودن حضور حفره‌های غیرزئولیتی در ساختار لایه غشای زئولیتی، استفاده از روش‌های اصلاح سطح لایه غشای زئولیتی

در جدول (۲) تعدادی از مواد بسپاری با توانایی اصلاح سطح لایه زئولیتی به‌همراه ویژگی‌های آن‌ها آمده‌است. سلولز استات یکی از بسپارهای پلاستیکی است که انتخاب‌گری و نفوذپذیری مناسبی در جداسازی ناخالصی‌های موجود در گاز طبیعی دارد. این بسپار با دمای انتقال شیشه‌ای ۸۰ درجه سلسیوس در بسیاری از حلال‌های مرسوم آلی قابل حل است. استون و استیک اسید از حلال‌های بسیار مناسب برای انحلال این بسپار هستند [۴۱]. باتوجه به این‌که این بسپار در حلالی مثل استون به‌آسانی در دمای اتاق حل می‌شود و دمای جوش حلال استون پایین است؛ بنابراین ظرفیت خوبی برای استفاده در اصلاح سطح غشاهای زئولیتی دارد. زیرا با استفاده از این بسپار، اصلاح سطح غشای زئولیتی در دمای محیط و بدون ایجاد شوک حرارتی به غشا انجام می‌شود. از طرف دیگر، فرار بودن استون باعث می‌شود تا فرایند خشک‌کردن غشای اصلاح‌شده در دمای محیط انجام شود [۴۲]. پلی‌کربنات از جمله بسپارهای پلاستیکی است که با دمای انتقال شیشه‌ای ۱۴۷ درجه سلسیوس عملکرد مناسبی در جداسازی ناخالصی‌های گاز طبیعی داشته‌است [۴۳]. باتوجه به این‌که در حلالی مثل کلروفرم با دمای جوش پایین حل می‌شود، فرایند آماده‌سازی محلول اصلاح‌کننده سطح غشا و هم‌چنین فرایند خشک‌کردن غشای اصلاح‌شده به‌سادگی انجام می‌شود. این بسپار باتوجه به این‌که دمای انتقال شیشه‌ای بالایی دارد و از مقاومت مکانیکی و حرارتی خوبی برخوردار است، می‌تواند در اصلاح غشاهای زئولیتی که در دماهای بالا کار می‌کنند، استفاده شود. هم‌چنین باتوجه به این‌که پلی‌کربنات مقاومت خوبی در برابر انواع اسیدها، مواد روغنی، محلول نمک‌های

جدول ۲. مواد بسپاری با توانایی اصلاح سطح لایه زئولیتی و ویژگی‌های آن‌ها.

Table 2. Polymer materials with the ability to modify the surface of the zeolite layer and their properties.

Polymer	Tg (°C)	Solvent (°C)	Solubility Temperature	Permeation and Selectivity
Cellulose acetate	80	Acetone-Acetic Acid	25	Low
Polycarbonate	147	Chloroform	Room Temperature	Low
Polyether block amide	80	Ethanol-Water	80	Medium

- and Practice, *Studies in Surface Science and Catalysis* (2nd ed.). Elsevier.
- [8] Coronas, J., & Santamaria, J. (2008). Separations using zeolite membranes. *Separation and Purification Methods*, 28, 127-177.
- [9] Derbe, T., Temesgen, Sh., & Bitew, M. (2021). A short review on synthesis, characterization, and applications of zeolites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 6637898.
- [10] Maghsoudi, H. (2016). Defects of zeolite membranes: Characterization, modification and post-treatment techniques. *Separation & Purification Reviews*, 45(3), 169-192.
- [11] Verweij, H., Lin, Y. S., & Dong, J. (2006). Microporous silica and zeolite membranes for hydrogen purification. *MRS bulletin*, 31(10), 756-764.
- [12] Wang, L., Zhang, Ch., Gao, X., Peng, L., Jiang, J., & Gu, X. (2017). Preparation of defect-free DDR zeolite membranes by eliminating template with ozone at low temperature. *Journal of Membrane Science*, 539, 152-160.
- [13] Sakai, M., Hori, H., & Matsukata, M. (2022). Alkaline-treatment with pore-filling agent for defect-healing of zeolite membrane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 336, 111901.
- [14] Yan, Y., Davis, M. E., & Gavalas, G. R. (1997). Preparation of highly selective zeolite ZSM-5 membranes by a post-synthetic coking treatment. *Journal of membrane science*, 123(1), 95-103.
- [15] Sano, T., Hasegawa, M., Ejiri, Sh., Kawakami, Y., & Yanagishita, H. (1995). Improvement of the pervaporation performance of silicalite membranes by modification with a silane coupling reagent. *Microporous Materials*, 5(3), 179-184.
- [16] Kosinov, N., Sripathi, V. G. P., & Hensen, E. J. M. (2014). Improving separation performance of high-silica zeolite membranes by surface modification with triethoxyfluorosilane. *Microporous and Mesoporous Materials*, 194, 24-30.
- [17] Aydani, A., Maghsoudi, H., Brunetti, A., & Barbieri, G. (2021). Silica sol gel assisted defect patching of SSZ-13 zeolite membranes for CO₂/CH₄ separation. *Separation and Purification Technology*, 277, 119518.
- [18] Mu, Y., Chen, H., Xiang, H., Lan, L., Shao, Y., Fan, X., & Hardacre, Ch. (2019). Defects-healing of SAPO-34 membrane by post-synthesis modification using organosilica for selective CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 575, 80-88.
- [19] Choi, J., Jeong, H. K., Snyder, M. A., Stoeger, J. A., Masel, R. I., & Tsapatsis M. (2009). Grain boundary defect elimination in a zeolite membrane by rapid thermal processing. *Science*, 325(5940), 590-593.
- (رسوب ترکیبات کربن دار و ایجاد کک، استفاده از عامل‌های جفت‌شونده سیلانی، رسوب شیمیایی در فاز بخار، رسوب شیمیایی در فاز مایع و غوطه‌وری) ضرورت دارد. از میان روش‌های مطرح، روش غوطه‌وری در داخل مواد بسیاری یک روش مؤثر، کارآمد و ساده با اطمینان عملکردی بالا و تماس بیشتر با حفره‌های غیرزئولیتی است. در بین مواد بسیاری، بسپار PDMS ماده‌ای مناسب برای اصلاح سطح لایه‌های زئولیتی است. بسپارهای پلاستیکی نیز می‌توانند در فرایند اصلاح سطح لایه‌های زئولیتی استفاده شوند. از جمله مهم‌ترین عوامل مؤثر در اصلاح سطح لایه زئولیتی به روش غوطه‌وری در محلول بسیاری، دمای انتقال شیشه‌ای بسپار، خاصیت اتصال عرضی بسپار، نوع حلال و دمای انحلال، غلظت محلول بسپاری و عبوردهی و انتخابگری ماده بسپاری نسبت به گازهای مورد نظر است. براساس این عوامل، بسپارهای پلاستیکی مانند سلولز استات و پلی‌کربنات و بسپار ترموپلاستیک الاستومر پلی‌اتر بلاک آمید، ظرفیت بالایی برای استفاده در عملیات اصلاح سطح لایه زئولیتی برای خالص‌سازی گاز طبیعی دارند.

مراجع

- [1] Behbahani, R. M., & Jomehkian, A. (2017). *Membrane separation process* (1st ed.). Ayez Publications. In Persian.
- [2] Mubashir, M., Fong, Y. Y., Keong, L. K., & Sharrif, M. A. B. (2012). Synthesis and performance of Deca-Dodecyl 3 Rhombohedral (DDR) type zeolite membrane in CO₂ separation—A Review. *Asean Journal of Chemical Engineering*, 14, 48-57.
- [3] Vo, P. N. X., Phan, P. D., Ngo, P. T., Le-Phuc, N., Tran, T. V., Luong, T. N., Wotzka, A., Seeburg, D., & Wohlrab, S. (2019). Memory effect in DDR zeolite powder and membrane synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 279, 142-152.
- [4] Zhang, Ch., Peng, L., Jiang, J., & Gu, X. (2017). Mass transfer model, preparation and applications of zeolite membranes for pervaporation dehydration: A review. *Chinese journal of chemical engineering*, 25(11), 1627-1638.
- [5] Algieri, C., & Drioli, E. (2021). Zeolite membranes: Synthesis and applications. *Separation and Purification Technology*, 278, 119295.
- [6] Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H., & Sastre, A. M. (2009). *Hand book of Membrane Separations* (1st ed.). CRC press, Taylor and Francis Group, Boca Raton.
- [7] Van Bekkum, H., Flanigan, E. M., Jacobs, P. A., & Jansen, J. C. (2001). *Introduction in Zeolite Science*

- [20] Nagasawa, H., Kanezashi, M., Yoshioka T., & Tsuru, T. (2016). Plasma-enhanced chemical vapor deposition of amorphous carbon molecular sieve membranes for gas separation. *RSC Advances*, 6(64), 59045-59049.
- [21] Sun, L., Yuan, G., Gao, L., Yang, J., Chhowalla, M., Gharahcheshmeh, M. H., Gleason, K. K., Choi, Y. S., Hong, B. H., & Liu, Zh. (2021). Chemical vapor deposition. *Nature Reviews Methods Primers*, 1, 5.
- [22] Hong, Zh., Zhang, Ch., Gu, X., Jin, W., & Xu, N. (2011). A simple method for healing nonzeolitic pores of MFI membranes by hydrolysis of silanes. *Journal of membrane science*, 366(1-2), 427-435.
- [23] Zhou, R., Wang, H., Wang, B., Chen, I., Li, Sh., & Yu, M. (2015). Defect-patching of zeolite membranes by surface modification using siloxane polymers for CO₂ separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(30), 7516-7523.
- [24] Eslami, A., Juibari, A. M., Hosseini, S. Gh., & Abbasi, M. (2017). Synthesis and Characterization of CuO Nanoparticles by the Chemical Liquid Deposition Method and Investigation of Its Catalytic Effect on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. *Central European Journal of Energetic Materials*, 14(1), 152-168.
- [25] Zhang, H., Shao, Sh., Luo, M., & Xiao, R. (2017). The comparison of chemical liquid deposition and acid dealumination modified ZSM-5 for catalytic pyrolysis of pinewood using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Bioresource Technology*, 244, 726-732.
- [26] Gibbons, W. T., Zhang, Y., Falconer, J. L., & Noble, R. D. (2010). Inhibiting crystal swelling in MFI zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 357(1-2), 54-61.
- [27] Karimi, S., Korelskiy, D., Yu, L., Mouzon, J., Khodadadi, A. A., Mortazavi, Y., Esmaili, M., & Hedlund, J. (2015). A simple method for blocking defects in zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 489, 270-274.
- [28] Zhang, Y., Du, P., Shi, R., Hong, Zh., Zhu, X., Gao, B., & Gu, X. (2020). Blocking defects of zeolite membranes with WS₂ nanosheets for vapor permeation dehydration of low water content isopropanol. *Journal of Membrane Science*, 597, 117625.
- [29] Li, Y., & Zhang, B. (2020). Defects reparation and surface hydrophilic modification of zeolite beta membranes with spherical polyelectrolyte complex nanoparticles via vacuum-wiping deposition technique. *Journal of Membrane Science*, 602, 117977.
- [30] Yimsiri, P., & Mackley, M. R. (2006). Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. *Chemical Engineering Science*, 61(11), 2496-3505.
- [31] Matsuda, H., Yanagishita, H., Negishi, H., Kitamoto, D., Ikegami, T., Haraya, K., Nakane, T., Idemoto, Y., Koura, N., & Sano, T. (2002). Improvement of ethanol selectivity of silicalite membrane in pervaporation by silicone rubber coating. *Journal of Membrane Science*, 210(2), 433-437.
- [32] Vaezi, M. J., Babaluo, A. A., & Maghsoudi H. (2018). Separation of CO₂ and N₂ from CH₄ using modified DD3R zeolite membrane: A comparative study of synthesis procedures. *Chemical Engineering Research and Design*, 134, 347-358.
- [33] Chiu, W. V., Park, I. S., Shqau, K., White, J. C., Schillo, M. C., Ho, W. S. W., Dutta, P. K., & Verweij, H. (2011). Post-synthesis defect abatement of inorganic membranes for gas separation. *Journal of membrane science*, 377(1-2), 182-190.
- [34] Zhou, Zh., & Nair, S. (2013). *US Pat. 2013/0064747 A1*, Georgia Tech Research Corporation.
- [35] Rufford, T. E., Smart, S., Watson, G. C. Y., Graham, B. F., Boxall, J., Diniz da Costa, J. C., & May, E. F. (2012). The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 94, 123-154.
- [36] Vaezi M. J. (2018). *DD3R Zeolite Membrane Preparation on Seeded Nanostructure Ceramic Support with the Synthesized Nanoparticles and Performance Evaluation in Separation of N₂/CH₄* [Unpublished doctoral dissertation]. Sahand University of Technology.
- [37] Tara, N., Shamair, Z., Habib, N., Craven, M., Bilad, M. R., Usman, M., Tu, X., & Khan, A. L. (2022). Simultaneous increase in CO₂ permeability and selectivity by BIT-72 and modified BIT-72 based mixed matrix membranes. *Chemical Engineering Research and Design*, 178, 136-147.
- [38] Li, N. N., Fane A. G., Winston Ho, W. S., & Matsuura, T. (2008). *Advanced membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.
- [39] Bernardo, P., Drioli, E., & Golemme, G. (2009). Membrane gas separation: a review/state of the art. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(10), 4638-4663.
- [40] Campbell, D., Pethrick, R. A., & White, J. R. (2000). *Polymer characterization: physical techniques* (2nd ed.). CRC press, Taylor & Francis Group.
- [41] Roberson, C. (2019). Cellulose Acetate: Properties, Uses and Preparation (Chemistry Research and Applications). *Nova Science Pub Inc*, 283.

- [42] *Lexan sheet technical manual* (PDF). SABIC. 2009. Archived from the original (PDF) on 2015-03-16. Retrieved 2015-07-18.
- [43] Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. (2nd ed.). Springer.
- [44] Legrand, D. G., & Bendler, J. T. (1999). *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*. (1st ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [45] Murali, R. S., Kumar, K. P., Ismail, A. F., & Sridhar, S. (2014). Nanosilica and H-Mordenite incorporated Poly (ether-block-amide)-1657 membranes for gaseous separations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 291-298.
- [46] Carson, C., & Sik, R. (2010). MATERIALS-Laser Machining Polyether Block Amide Tubing-Material and techniques to simplify catheter manufacture. *European Medical Device Technology*, 1(4), 24.
- [47] McKeen, L. W. (2010). *Fatigue and tribological properties of plastics and elastomers*. (2nd ed.). Elsevier.
- [48] Sole, B. B., Seshadri, G., Tyagi, A. K., & Rattan, S. (2018). Preparation of antibacterial and antifungal breathable polyether block amide/chloropropane diol membranes via solution casting. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(17), 46097.
- [49] Isanejad, M., Azizi, N., & Mohammadi, T. (2017). Pebax membrane for CO₂/CH₄ separation: Effects of various solvents on morphology and performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(9), 44531.
- [50] Sridhar, S., Suryamurali, R., Smitha, B., & Aminabhavi, T. M. (2007). Development of crosslinked poly (ether-block-amide) membrane for CO₂/CH₄ separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297(1-3), 267-274.