

سنتز نانوزئولیت 4A برای آبزدایی سوخت مایع دی‌متیل‌آمینواتیل آزید و بررسی نفوذ آن در حفره‌های زئولیت

شهرام قنبری پاکدهی^{۱*}، سعید بابایی^۲ و حمیدرضا عزیزی^۳

- ۱- دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده‌ی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران
- ۲- دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده‌ی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران
- ۳- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشکده‌ی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

دریافت: آبان ۱۳۹۵، بازنگری: دی ۱۳۹۵، پذیرش: اسفند ۱۳۹۵

چکیده: سوخت مایع دی‌متیل‌آمینواتیل آزید (DMAZ)، سوختی نوین و غیرسرطان‌زا در صنایع فضایی دنیاست. به‌منظور رعایت استانداردهای فضایی در تهیه این سوخت، آب به‌دست آمده از فرایند باید حذف شود. فرایند مورد استفاده جذب سطحی است. در این پژوهش، نانوزئولیت 4A به‌منظور آبزدایی از سوخت مایع دی‌متیل‌آمینواتیل آزید با استفاده از روش آب‌گرمایی سنتز شد. به‌منظور تعیین ظرفیت جذب این زئولیت، داده‌های تجربی به‌دست آمده با هم‌دماهای متفاوت برازش شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد که هم‌دمای لانگمویر می‌تواند به‌خوبی رفتار جذبی را برای این زئولیت پیش‌بینی کند. هم‌چنین، به‌منظور بررسی نفوذ موکول‌های DMAZ به درون حفره‌های زئولیتی، ابتدا امکان نفوذ با نظریه کرش-سافر بررسی شد و سپس با استفاده از روش تجزیه گرمایی، اعتبارسنجی شد. نتایج نشان داد که موکول‌های DMAZ نمی‌توانند به درون حفره‌های زئولیت نفوذ کنند و این زئولیت برای آبزدایی به‌طور کامل مناسب است. این امر سبب عدم اتلاف این سوخت در طی فرایند خالص‌سازی در مقیاس صنعتی خواهد شد.

واژه‌های کلیدی: نانوزئولیت، آبزدایی، دی‌متیل‌آمینواتیل آزید، نفوذ، هم‌دم

مقدمه

استنشاق (986 mg/l)، غیرسرطان‌زا بودن و ایمنی فرایندی بالای آن مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۱ و ۲]. از آن‌جا که از لحاظ عملیاتی به هنگام سنتز سوخت دی‌متیل‌آمینواتیل‌آزید، نمی‌توان فرآورده‌ای با خلوص ۱۰۰٪ به‌دست آورد، لذا همواره این ماده با مقادیری ناخالصی تولید می‌شود. در بین انواع ناخالصی‌های همراه این ماده، آب آن (۳ الی ۵ درصد) از همه بارزتر است. وجود آب در این سوخت، موجب می‌شود که به هنگام استفاده از آن، بازده کاهش یافته و

در دو دهه‌ی اخیر سازمان‌های فضایی در کشورهای پیشرفته (به‌خصوص ایالات‌متحده) به دنبال یافتن جایگزین مناسبی برای سوخت‌های هیدرازینی هستند. این امر به‌دلیل لزوم لحاظ عوامل ایمنی مرتبط با آلودگی‌های زیست‌محیطی و تهدیدات سلامت انسانی است. یکی از موارد جایگزین، سوخت مایع دی‌متیل‌آمینواتیل آزید است که به‌دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد شیمی - فیزیکی، سمیت کم (حد مجاز

4A به دلیل داشتن حفره‌های کوچک‌تر از ۴ آنگستروم و همچنین سادگی سنتز آن می‌تواند جاذبی مناسب برای نم‌زدایی از محلول سوخت مایع DMAZ باشد.

یکی از مهم‌ترین روش‌های تولید زئولیت‌ها، روش آب‌گرمایی است که در آن می‌توان با استفاده از کنترل عامل دما و انتخاب ماده پیش‌ساز مناسب، ذرات پودری با اندازه دلخواه سنتز کرد [۸]. در این پژوهش، نانوزئولیت 4A به روش آب‌گرمایی سنتز شد و با روش‌های متفاوتی چون فلورسانس پرتو ایکس (XRF)، پراش پرتو ایکس (XRD)، و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین مشخصه شد. هم‌دما جذب در آب‌زدایی از سوخت مایع DMAZ برای آن به‌دست آمد. سپس امکان نفوذ موکول‌های حلال در حفره‌ها و ساختار زئولیت با استفاده از یک روش ریاضی بررسی شد و در نهایت با تجزیه گرمایی اعتبارسنجی شد.

بخش تجربی

مواد و روش سنتز

در این پژوهش، زئولیت 4A با استفاده از روش آب‌گرمایی سنتز شد [۹]. بلوری‌شدن زئولیتی در یک سامانه ژلی شامل منابعی از سیلیکا و آلومینا صورت گرفت. از سدیم سیلیکات (44% NaOH, 28% SiO₂) به‌عنوان منبع سیلیکا و سدیم مت‌آلومینات (44.5% Na₂O, 54.3% Al₂O₃) به‌عنوان منبع آلومینا استفاده شد. ابتدا محلول‌های دو مولار از ترکیبات بالا آماده شدند. سپس ۳۵ میلی‌لیتر از محلول سدیم سیلیکات با ۵۰ میلی‌لیتر از محلول سدیم مت‌آلومینات باهم مخلوط شدند. مخلوط به‌دست آمده به مدت ۱ ساعت با سرعت ۱۰۰ rpm هم‌زده شد و سپس به یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد. اتوکلاو در درون آونی با دمای ۱۵۰°C به مدت ۵ ساعت قرار داده شد. پس از گذشت زمان لازم و سردشدن، فرآورده از درون اتوکلاو بیرون آورده شد و با کاغذ صافی، صاف شد. رسوب به‌دست آمده چندین بار با آب مقطر شسته و سپس در درون آون با دمای ۱۶۰°C به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شد تا خشک شود.

موتور آسیب ببیند. از این رو، لازم است تا حد امکان آب این سوخت را کاهش داد.

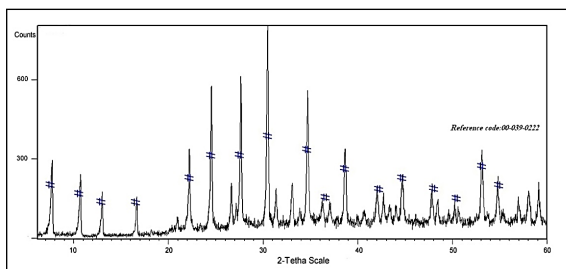
با وجود آن که روش‌های متنوعی به‌منظور آب‌زدایی از ترکیبات متفاوت وجود دارد؛ اما یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین آن‌ها، روش جذب سطحی است. محبوبیت بالای این فرایند به دلیل سادگی تجهیزات، طرز کار آسان، گزینش‌پذیری بالا، سازگاری با محیط‌زیست و دست‌یابی به ماده‌ای با خلوص بالا و با صرف هزینه‌ی کمتر از لحاظ اقتصادی است [۳ تا ۴].

برای آب‌زدایی از یک مایع آلی می‌توان به جاذب‌های متفاوتی از خانواده‌هایی چون آلومینا، سیلیکا، زئولیت‌ها، نمک‌های معدنی آبدوست و بسپارهای جاذب اشاره کرد [۵]. به‌منظور انتخاب جاذب بهتر در این فرایندها، در نظر گرفتن عامل‌هایی چون ظرفیت، گزینش‌پذیری، احیاپذیری، سینتیک و سرعت جذب، سازگاری با محیط کاربرد، هزینه و همچنین آگاهی از سطح مطلوب هر عامل می‌تواند راه‌گشا باشد [۴ تا ۶]. همچنین، ذکر این نکته الزامی است که به‌ندرت می‌توان جاذبی تولید کرد که تمام موارد مطلوب ذکرشده را دارا باشد. یکی از محبوب‌ترین و پرکاربردترین جاذب‌های آب‌زدا در صنعت، غربال‌های مولکولی نوع A هستند. شبکه و ساختار آن‌ها از کنار هم قرار گرفتن دو واحد چهاروجهی AIO₄ و SiO₄ پیوسته به هم از طریق اتم‌های اکسیژن ساخته شده است. در این جاذب‌ها، شبکه‌های بلوری بسیار متخلخلی با کانال‌های باز در اندازه‌هایی یکسان در اثر اشتراک‌گذاری اتم اکسیژن به طرق متفاوت بین این دو واحد تشکیل شده است که می‌تواند در جذب یک مولکول خاص با اندازه‌ی معین، گزینش‌پذیری بالایی داشته باشد [۴ تا ۷].

در جذب آب از ترکیبات آلی به‌دلیل این‌که موکول‌های آب، قطبی و کوچک هستند، جاذب‌های مورداستفاده باید قطبی و دارای ساختاری با حفره‌های بسیار منظم و ریز باشند تا مانع از جذب موکول‌های بزرگ‌تر از آب شوند. زئولیت‌های نوع A با داشتن اندازه حفره‌های کوچک‌تر (کمتر از ۵ آنگستروم) و قطبیت بالا نسبت به سایر زئولیت‌ها یکی از مناسب‌ترین جاذب‌ها برای نم‌زدایی از ترکیبات آلی هستند. در خانواده زئولیت‌های A، نوع

تعیین مشخصه زئولیت سنتز شده

را برای این زئولیت ارائه داد که بیان کننده‌ی نوع A بودن زئولیت سنتزی است. نسبت Si/Al تعیین کننده ویژگی آب دوستی در زئولیت هاست به طوری که هر قدر این نسبت کمتر از ۲ باشد آن زئولیت آب دوستی بیشتری دارد [۷ و ۱۰]. نسبت بسیار پایین Si/Al در این نمونه که برابر با ۰٫۷ است، به خوبی نشان می‌دهد که این نمونه می‌تواند بسیار آب دوست باشد. تاکنون دلیل ویژه‌ای برای توضیح این پدیده ارائه نشده است. یکی از دلایلی که به آن می‌توان اشاره کرد این است که وقتی Si(OH)_4 از طریق آب کافت منبع آن تولید می‌شود، بی‌درنگ طی یک واکنش سریع با آلومینا واکنش می‌دهد و آلومینا سیلیکات تولید می‌شود که حلالیت بسیار کمی دارد. این امر باعث مصرف اکثر آلومینا شده و نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ به شدت پایین می‌آید [۱۱]. همچنین، در زئولیت‌های نوع A، نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ باید برابر یک باشد. اما بنا به دلایلی ممکن است کمی بالاتر یا پایین‌تر از مقدار واحد باشد که این پدیده را می‌توان به مرحله شست و شوی رسوب به دست آمده نسبت داد. اگر رسوب به حد کافی شسته نشود مقدار سدیم اضافی در رسوب باقی خواهد ماند ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$) و اگر رسوب بیش از حد لازم شسته شود تبادل یونی بین اتم‌های هیدروژن و سدیم صورت می‌گیرد ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$) [۱۲]. به منظور اطمینان کافی از این که ماده سنتزی، زئولیت A است، پراش پرتو ایکس آن گرفته شد. با مقایسه‌ی الگوی ساختاری به دست آمده (شکل ۱) با الگوهای ارائه شده در سایر منابع معلوم شد که ساختار بلوری این ماده با الگوی بلوری زئولیت 4A همخوانی کامل دارد [۹ تا ۱۳].



شکل ۱ الگوی XRD زئولیت سنتز شده به روش آب گرمایی

برای تعیین مشخصه زئولیت سنتز شده از دستگاه‌های متفاوتی استفاده شد. مقادیر و نوع ترکیبات زئولیت سنتزی با استفاده فلورسانس پرتو ایکس (مدل Rigaku D/MAX 2500) مورد ارزیابی قرار گرفت. ساختار و نوع زئولیت 4A با تجزیه پراش پرتو ایکس (مدل Rigaku D/MAX 2500) صورت گرفت. ریخت‌شناسی ذرات پودر زئولیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی-رویشی (مدل Cambridge S-360) بررسی شد. رفتار گرمایی نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه تجزیه گرمایی (TGA) (مدل Rheometric Scientific 1500) مورد ارزیابی قرار گرفتند.

روش تعیین ظرفیت جذب

برای به دست آوردن ظرفیت جاذب در حالت‌های متفاوت، مقدار ۱۰ میلی‌لیتر محلول DMAZ با مقدار آب اولیه مشخص به درون ظرف‌های نمونه ۲۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد. پس از افزودن مقدار مشخصی جاذب به نمونه‌ها، ظرف‌ها بر روی یک لرزاننده با سرعت ۱۵۰ rpm قرار داده شدند. پس از گذشت ۸ ساعت و به تعادل رسیدن سامانه، مقدار آب باقی‌مانده در هر نمونه با استفاده از دستگاه تیتراکننده کارل-فیشر اندازه‌گیری شد. ظرفیت جذب با استفاده از معادله‌ی ۱ محاسبه شد.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_i) V}{m_{ads}} \quad (1)$$

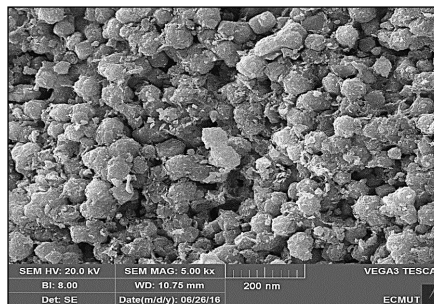
در این معادله، q_e ظرفیت جذب (mg/g)، C_0 غلظت اولیه‌ی آب در محلول (mg/l)، C_i غلظت تعادلی آب در محلول (mg/l)، V حجم محلول (l) و m_{ads} جرم جاذب (g) است.

نتایج و بحث

ارزیابی ویژگی‌های زئولیت

مقادیر و نوع ترکیبات زئولیت سنتزی با استفاده فلورسانس پرتو ایکس مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به دست آمده از این روش، فرمولی به شکل $2.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

همچنین، به منظور ریخت‌شناسی این پودر، از میکروسکوپ الکترونی- روبشی (SEM) بهره گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۲ می‌توان مشاهده کرد، ذرات این پودر دارای شکل‌های یکسان و به تقریب کروی هستند. با استفاده از نرم‌افزار دیجی‌مایزر و تصویر SEM گرفته شده میانگین اندازه‌ی ذرات این پودر ۸۸ نانومتر تخمین زده شد.



شکل ۲ تصویر SEM زئولیت سنتزی به روش آب‌گرمایی

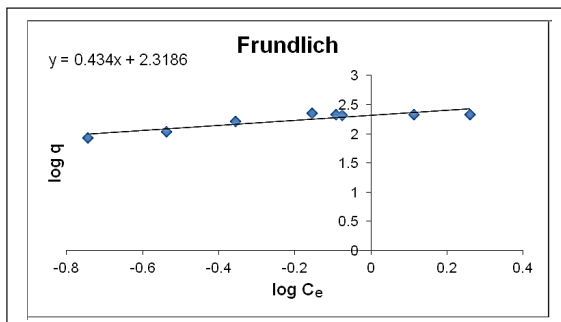
هم‌دما جذب

برای یک سامانه جاذب - جذب‌شونده، تعادل جذبی تابعی از فشار (غلظت برای مایعات) و دمای سامانه است. اگر جذب در شرایطی انجام شود که دمای سامانه تغییر نکند، آن را جذب هم‌دما و اگر در شرایطی انجام شود که فشار سامانه ثابت باشد، آن را جذب هم‌فشار^۱ می‌نامند. از آن‌جا که مطالعه‌ی جذب در دمای ثابت آسان‌تر است، به‌طور معمول به‌صورت هم‌دما انجام می‌شود. داده‌های مربوط به هم‌دماها در یک دمای ثابت، هنگامی که سامانه موردنظر به تعادل می‌رسد، به‌دست می‌آیند. هم‌دماها به‌صورت نمودار یا جدول‌هایی که در آن‌ها ظرفیت یا مقدار بارگذاری جاذب برحسب غلظت در فاز مایع یا فشار جزیی در فاز گازی است، رسم می‌شوند [۱۴].

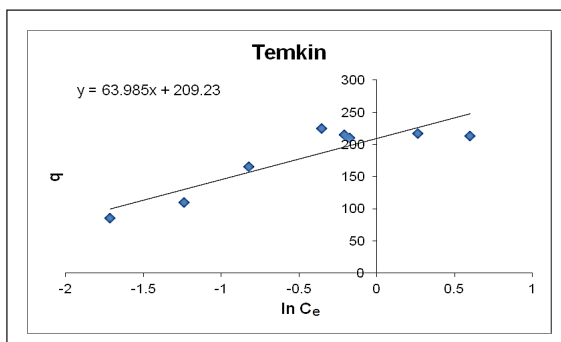
جدول ۱ معادله‌های هم‌دما و تعریف ثابت‌های آن‌ها [۱۵ تا ۱۷]

هم‌دما	معادله	توضیحات
معادله لانگمویر	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bQ_m C_e} + \frac{1}{Q_m}$	C_e (mg.l ⁻¹): غلظت تعادلی محلول q_e (mg.g ⁻¹): مقدار جذب‌شونده در تعادل Q_m (mg.g ⁻¹): ثابت مربوط به ظرفیت جذب b (l.mg ⁻¹): ثابت مربوط به انرژی جذب
معادله فرندلیچ	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	q_e (mg.g ⁻¹): مقدار جذب‌شونده بر واحد جرم جاذب C_e (mg.l ⁻¹): غلظت تعادلی K_f : مقادیر ثابت مربوط به درجه جذب n : مقادیر ثابت و برآوردی آزمایشی از شدت جذب
معادله تمکین	$q_e = K_1 \ln K_2 + K_1 \ln C_e$	C_e (mg.l ⁻¹): غلظت تعادلی جذب‌شونده q_e (mg.l ⁻¹): مقدار جذب‌شونده در تعادل K_1 (mg.l ⁻¹): وابسته به گرمای جذب (RT/b) K_2 (l.mg ⁻¹): ثابت اتصال تعادلی
معادله دوینین-راداشکویچ (DR)	$\ln q_e = \ln Q_m - B_{DR} \varepsilon^2$	Q_m (mg.g ⁻¹): ظرفیت اشباع تئوری تک لایه‌ای B_{DR} (mol ² .kJ ⁻²): ثابت مدل DR E : پتانسیل پولانی برابر با $\varepsilon = RT \ln [1 + (1/C_e)]$ R : ثابت جهانی گازها (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹) T : دما (K)

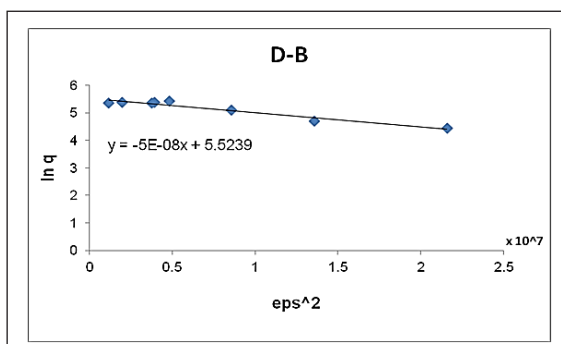
1. Isobar



شکل ۴ نمودار برازش داده‌های تجربی با معادله هم‌دما فروندلیچ



شکل ۵ نمودار برازش داده‌های تجربی با معادله هم‌دما تمکین



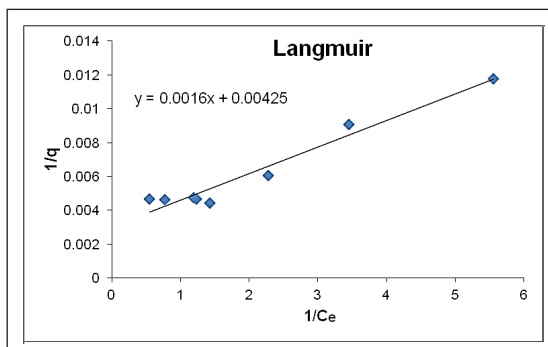
شکل ۶ نمودار برازش داده‌های تجربی با معادله هم‌دما دابنین-رادشکوویچ

با توجه به جدول ۲، مقدار R^2 برای هم‌دما لانگمویر بیشتر از سایر مدل‌های هم‌دما است. در نتیجه، آب‌زدایی از این سامانه با هم‌دما لانگمویر بهترین همخوانی را دارد. همخوانی با هم‌دما لانگمویر نشان می‌دهد که جذب سطحی

در انتخاب فرم معادله‌ی هم‌دما باید با احتیاط رفتار کرد، چون دارای تأثیری مستقیم بر فرایند بوده و نقش اصلی را در محاسبات مربوط به آن ایفا می‌کند. باید دانست که شکل دقیق یک هم‌دما و اثر گرما، عامل‌هایی هستند که بر شکل نمودارهای شکست (BTC) اثر مستقیمی دارند که گاهی به اشتباه به انتقال جرم نسبت داده می‌شود. در این بخش، چندین مدل هم‌دما مشهور همچون لانگمویر، فروندلیچ، تمکین و دابنین-رادشکوویچ برای انتخاب بهترین مدل برای رفتار جذب این ژئولیت پیش‌بینی شده است (جدول ۱). با توجه به داده‌های تجربی و نیز ضریب همبستگی (R^2)، بهترین مدل انتخاب شده است. پس از به‌دست آوردن داده‌های لازم در شرایط هم‌دما و محاسبه‌ی ظرفیت جذب برای هر حالت، این داده‌ها با هریک از معادلات ارائه‌شده در جدول ۱ برازش شدند. نتایج به‌دست آمده در نمودارهای ۳-۷ ارائه شده‌اند. همچنین، مقادیر عامل‌ها و ضریب رگرسیون مربوط به هر هم‌دما در جدول ۲ گزارش شده‌اند.

جدول ۲ مقادیر عامل‌ها و ضریب همبستگی هم‌دماهای همبسته شده

مدل هم‌دما	R^2	ثابت‌ها
لانگمویر	۰٫۹۹۲۵	b ۲٫۶۵۶
		Q_m ۲۳۵٫۲
فروندلیچ	۰٫۸۸۵۶	n ۲٫۳۱
		K_f ۲٫۲۰۸
تمکین	۰٫۸۶۱۶	K_1 ۳٫۲۷
		K_2 ۲۶٫۳۲
D-R	۰٫۹۴۴۳	B_{DR} -5×10^{-8}
		Q_m ۲۵۰٫۵۸



شکل ۳ نمودار برازش داده‌های تجربی با هم‌دما لانگمویر

حاضر، نظریه کرش-سافر^۱ است [۵]. در این بخش، با استفاده از این روش قطر بحرانی مولکولی برای سوخت مایع DMAZ محاسبه شده و نفوذ یا عدم نفوذ مولکول DMAZ در خلل و فرج زئولیت 4A به چالش کشیده خواهد شد.

نظریه کرش-سافر با استفاده از حجم مولی و دیگر داده‌های رایج شیمی فیزیکی محلول‌ها به تعیین قطر بحرانی مولکول‌های مواد مایع که شکل مولکولی آن‌ها غیردایره‌ای است، می‌پردازد. قطر بحرانی برای مولکول DMAZ با تکیه بر این روش به صورت زیر محاسبه می‌شود:

محاسبه حجم مولکولی از معادله ۳:

$$V_T = \frac{M}{\rho N_A} \quad (3)$$

که در این معادله، M جرم مولی، ρ چگالی محلول، V_T حجم مولکول و N_A عدد آووگادرو است. فضای خالی بین مولکول‌ها با استفاده از مدل Dense Sphere Packing به صورت معادله ۴ محاسبه شد.

$$V_{T,DP} = V_T \cdot \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \quad (4)$$

در این معادله $V_{T,DP}$ حجم فضای خالی بین مولکولی است. حال با فرض دو حالت برای شکل مولکول‌های DMAZ، قطر بحرانی مولکولی برای آن محاسبه می‌شود:

الف) به صورت استوانه‌ای با سطح مقطع دایره‌ای:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 + \pi r^2 l = V_{T,DP} \quad (5)$$

در این معادله r شعاع استوانه (مولکول) و l طول محاسبه شده برای مولکول با استفاده از طول پیوندهای شیمیایی است.

ب) به صورت بیضوی:

$$\frac{4}{3}\pi a b = V_{T,DP} \quad (6)$$

در این رابطه a قطر کوچک و b طول قطر بزرگ بیضی (مولکول) خواهد بود.

آب بر روی این جاذب به صورت تک‌لایه صورت می‌گیرد و مکان‌های فعال، مشابه و یکسان بوده است. لانگمویر به جذب همگن اشاره دارد. هر مولکول دارای آنتالپی و انرژی فعال‌سازی جذب ثابت است (به بیان دیگر، تمام مکان‌ها تمایل یکسان برای جذب دارند). همچنین، هیچ‌گونه تعامل جانبی بین مولکول‌های جذب‌شونده حتی در مکان‌های مجاور رخ نمی‌دهد [۱۷].

افزون بر این، نظریه لانگمویر به کاهش سریع نیروهای بین‌مولکولی و افزایش فاصله مربوط می‌شود. عامل جدایی R_L برای مدل لانگمویر تعریف شده است. این عامل بیان‌کننده نوع و شکل هم‌دمای جذب است. اگر مقدار آن بزرگ‌تر از یک باشد بیانگر جذب نامطلوب است. اگر مقدار آن برابر یک باشد نشان‌دهنده جذب به صورت خطی است، اگر مقدار آن در گستره $0 < R_L < 1$ باشد، بیانگر جذب مطلوب و اگر صفر باشد، نشان‌دهنده جذب به صورت برگشت‌ناپذیر است. مقدار R_L برای سامانه جذب طبق معادله ۲ محاسبه می‌شود [۱۷]. مقدار به‌دست آمده (۰٫۱۱) نشان می‌دهد که جذب سطحی آب از محلول DMAZ بر این زئولیت مطلوب است.

$$R_L = \frac{1}{1+BC_0} = \frac{1}{1+2.656 \times 3} = 0.11 \quad (2)$$

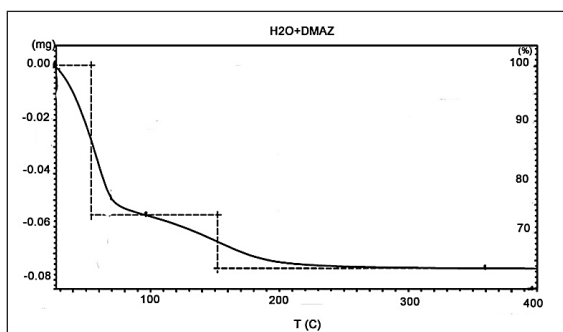
تعیین اندازه مولکول‌های DMAZ

به منظور بررسی نفوذ مولکول‌های متفاوت به درون حفره‌های جاذب‌های متخلخل، می‌توان از تعریف عاملی به نام قطر بحرانی مولکولی بهره برد. این عامل به صورت نظری و با استفاده از روابط ریاضی قابل محاسبه است. در منابع متفاوت قطر بحرانی مولکولی آب برابر ۲٫۶ آنگستروم گزارش شده است. برای مولکول‌های غیردایره‌ای، هیچ مقداری گزارش یا محاسبه نشده است. یکی از این مولکول‌ها، مولکول دی‌متیل‌آمینواتیل‌آزید است.

در مواردی که ماده موردنظر حالت گازی دارد، قطر بحرانی مولکولی را می‌توان با استفاده از روابط واندروالس (با استفاده از ضریب b) و یا نظریه سینتیکی محاسبه کرد. برای محاسبه‌ی این عامل در حالت مایع یکی از معتبرترین روش‌های ارائه‌شده در حال

به منظور بررسی و تأیید نظریه یادشده، ژئولیت سنتزی در سه محیط آب خالص، DMAZ خالص و مخلوط ۵ درصد آب و DMAZ در شرایط یکسان گرمایی با استفاده از روش تجزیه گرمایی مورد ارزیابی قرار گرفت. ابتدا مقدار کافی از پودر سنتزی در دمای °C ۳۰۰ به مدت دو ساعت احیا شد سپس مقادیر مساوی از این ژئولیت (۰/۳ گرم) به هر سه محیط، هر کدام با حجمی ۱۵ میلی لیتر، افزوده شد. نمونه‌ها به یک گرم‌خانه مجهز به لرزاننده با سرعت ۱۵۰ rpm و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انتقال داده شدند. پس از گذشت ۱۲ ساعت، ژئولیت پودری با استفاده از کاغذ صافی از محلول‌ها جدا شد و بی‌درنگ مورد ارزیابی TGA قرار گرفتند. شرایط تجزیه برای هر سه محیط یکسان در نظر گرفته شد (دمای ۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، سرعت گرمایش ۱ °C/min، فشار ۱ atm و تحت جو نیتروژن).

ابتدا ژئولیت قرار گرفته در محیطی که شامل مخلوطی از آب و DMAZ بود، مورد ارزیابی گرمایی قرار گرفت. با توجه به شکل ۷ که بیانگر رفتار گرمایی ژئولیت در این محیط است، می‌توان مشاهده کرد که در اثر افزایش دما، دو مرحله‌ی محسوس در کاهش وزن اتفاق می‌افتد. پله‌ی اول که در گستره دمایی °C ۸۰ تا ۱۰۰ اتفاق می‌افتد را می‌توان به واجذب یا تبخیر آب جذب‌شده از محیط با ژئولیت، نسبت داد. پله‌ی دوم که در دمایی بالاتر اتفاق افتاده را نیز می‌توان به خارج‌شدن و تبخیر آب ساختاری و درون‌بافتی ژئولیت نسبت داد.



شکل ۷ دمانگاشت رفتار گرمایی ژئولیت سنتزی در محیط مخلوط آب و DMAZ

محاسبات مربوط به مولکول DMAZ:

۱- محاسبه جرم مولی DMAZ در فاز مایع

$$V_T = \frac{M}{\rho \times N_A} = \frac{114.15}{0.993 \times (6.022 \times 10^{23})} = 19.1 \times 10^{-23}$$

۲- محاسبه فضای خالی بین مولکول‌های DMAZ یا $V_{T,DP}$

$$V_{T,DP} = V_T \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 19.1 \times 10^{-23} \times \frac{3.14}{3\sqrt{2}} = 14.15 \times 10^{-23}$$

۳- محاسبه طول استوانه (اگر مولکول DMAZ به صورت

استوانه فرض شود):

طول مولکول DMAZ به صورت طول دو پیوند کربن-کربن، یک پیوند کربن-آزید و در نهایت طول پیوند آزیدی در نظر گرفته شده است:

$$l_{DMAZ} = 2(1.54) + 1.47 + 2(1.16) = 6.67 \text{ \AA}$$

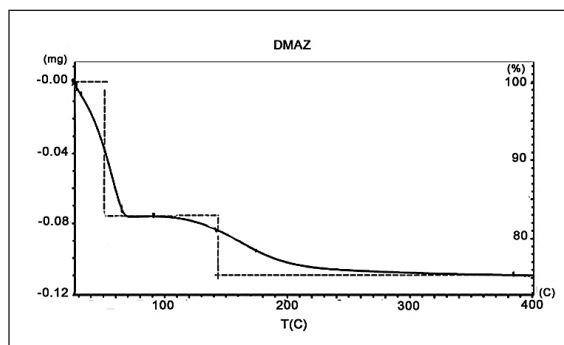
۴- محاسبه شعاع از معادله ۵:

با قرار دادن مقادیر فوق در معادله ۵ یک معادله درجه سه حاصل خواهد شد که دارای یک ریشه حقیقی و دو ریشه مختلط است که ریشه حقیقی آن شعاع مولکولی را خواهد داد.

$$4.17 r^3 + 20.95 r^2 - 14.15 \times 10^{-23} = 0$$

با حل معادله بالا و همچنین به طریق مشابهی برای حالت

بیضوی، مقدار شعاع متوسط بحرانی برای مولکول DMAZ در حالت استوانه‌ای برابر ۵,۲ آنگستروم و در حالت بیضوی برابر ۵,۵ آنگستروم به دست آمد. این مقادیر، کمی بزرگ‌تر از مقادیر گزارش شده برای مولکول ایزوپروپانول است که ساختاری شبیه DMAZ دارد [۵]. همچنین، اندازه‌ی این مولکول نیز با استفاده از نرم‌افزار محاسباتی گوسین در حدود ۷ آنگستروم تخمین زده شد. با توجه به قطر متوسط ژئولیت سنتزی که دارای مقادیر متوسط ۴ تا ۴,۲ آنگستروم است، می‌توان گفت که مولکول‌های DMAZ نمی‌توانند در این حفره‌ها نفوذ کنند.

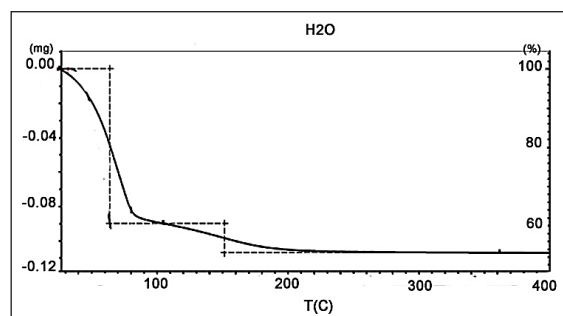


شکل ۹ دمانگاشت رفتار گرمایی زئولیت سنتزی در محیط حاوی DMAZ خالص

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوزئولیت 4A به روش آب‌گرمایی برای آب‌زدایی از سوخت مایع DMAZ سنتز شد. این زئولیت با روش‌های متفاوتی چون TGA, XRD/XRF و SEM مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از روش SEM بیانگر کروی و هم‌شکل بودن ذرات بود. همچنین، میانگین اندازه‌ی ذرات این نمونه ۸۸ نانومتر تخمین زده شد. در ادامه هم‌دهماهای متفاوت برای تعیین رفتار جذبی زئولیت در حذف آب از محلول DMAZ با داده‌های تجربی مطابقت داده شد. نتایج نشان داد که هم‌دهما لانگمویر می‌تواند رفتار جذبی این زئولیت را به‌خوبی پیش‌بینی نماید. به‌منظور تعیین اندازه‌ی موکول‌های محلول و نفوذ یا عدم نفوذ آن‌ها در ساختار زئولیت از نظریه کرش-سافر بهره گرفته شد. این نظریه با استفاده از داده‌های معمول شیمی-فیزیکی یک ماده به تعیین قطر بحرانی موکول‌های آن می‌پردازد. با استفاده از این نظریه میانگین شعاع بحرانی برای یک مولکول DMAZ مقداری در حدود ۵٫۲ آنگستروم تخمین زده شد که نشان‌دهنده عدم نفوذ این مولکول در ساختار و حفره‌های زئولیت است. به‌منظور تأیید این نتایج، از روش تجزیه گرمایی نیز بهره گرفته شد. نتایج به‌دست آمده، کاربرد این نظریه در تخمین صحیح اندازه موکول‌های DMAZ را اعتبار بخشید.

حال برای فهم این که آیا موکول‌های DMAZ در عمل توانسته‌اند به درون حفرات زئولیتی را بیابند یا نه، زئولیت موردنظر در دو محیط جدا از هم که یکی شامل آب خالص و دیگری فقط شامل DMAZ خالص است، مورد ارزیابی گرمایی قرار گرفت. دمانگاشت‌های هر کدام با دمانگاشت به‌دست آمده در محیط مخلوط مقایسه شدند. الگوی مربوط به رفتار گرمایی زئولیت در محیط خالص آبی در شکل ۸ ارائه شده است. کاهش وزن در پله‌ی اول (دمای 100°C) مربوط به از دست دادن مقادیر آب جذب‌شده بر روی جاذب است. پله دوم که از 100°C تا 250°C ادامه دارد مربوط به تبخیر آب ساختاری و درون حفره‌های زئولیت است.



شکل ۸ دمانگاشت رفتار گرمایی زئولیت سنتزی در محیط آبی خالص

دمانگاشت ارائه‌شده در شکل ۹ بیان‌کننده‌ی جذب سطحی DMAZ بر این زئولیت است که می‌تواند در دمای 70°C به‌طور کامل از سطح جاذب زدوده شود. پله دوم نیز مربوط به از دست دادن آب ساختاری زئولیت است که تصدیق‌کننده نتایج دمانگاشت قبلی است.

حال با مقایسه‌ی دمانگاشت‌های ۸ و ۹ با دمانگاشت ۷ می‌توان مشاهده کرد که دمانگاشت مربوط به محیط آب خالص با دمانگاشت مخلوط به‌طور کامل مشابهت دارد؛ پس می‌توان به‌راحتی پی برد که موکول‌های DMAZ نتوانسته‌اند به درون حفره‌های زئولیت راه یابند. بنابراین، نظریه یادشده به‌درستی اندازه‌ی مولکول DMAZ را تخمین زده است. همچنین، با توجه به دمانگاشت‌های بالا می‌توان بیان کرد که احیای جاذب با گرما به دمای بین 250°C تا 350°C نیاز دارد.

- [1] Choudhary, G. and H. Hansen; Chemosphere 37(5), 801-843, 1998.
- [2] Reddy, G.; Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 700(1), 26-31, 2010.
- [3] Ambrožek, B.; Nastaj, J. and Gabruś, E.; Drying Technology 30(10), 1072-1080, 2012.
- [4] Ruthven, D. M.; "Principles of adsorption and adsorption processes", John Wiley & Sons, 1984.
- [5] Pahl, C., et al.; J. Chem. & Eng. Data, 57(9), 2465-2471, 2012.
- [6] Knaebel, K. S.; A "How-To" Guide for Adsorber Design. Adsorption Research, Inc., Dublin, Ohio, 1990.
- [7] Chester, A.W. and Derouane, E.G.; "Zeolite characterization and catalysis", Springer, 2009.
- [8] Sharma, P.; Journal of Materials Chemistry 22(7), 2838-2843, 2012.
- [9] Sun, H. and Shen, B.; Adsorption 18(2), 103-111, 2012.
- [10] Castillo, J. M.; Phys. Chem. Chem. Phys., 15(40), 17374-17382, 2013
- [11] Perez-Pariente, J., Martens, J.A. and Jacobs, P.A.; Zeolites 8(1), 46-53, 1988.
- [12] Sanders, R.N. and S.M. Laurent, Method of making zeolites. 1983, Google Patents.
- [13] Gabruś, E.; Chem. Eng. J. 259, 232-242, 2015.
- [14] Roque-Malherbe, R. M.; "Adsorption and diffusion in nanoporous materials", CRC press, 2007.
- [15] Sharma, Y.C.; J. Chem. & Eng. Data 55(1), 435-439, 2009.
- [16] Shokrollahi, A.; J. Chem. & Eng. Data, 56(10), 3738-3746, 2011.
- [17] Duran, C.; J. Chem. & Eng. Data 56(5), 2136-2147, 2011.

Synthesis of 4A Nano Zeolite for dehydration of 2-Dimethylaminoethylazide liquid fuel and the feasibility of its penetrating in the pores of zeolite

Sh. Ghanbari^{1,*}, S. Babaei² and H.R. Azizi³

1. Associate Prof. of Chemical Engineering, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology (MUT), Tehran, Iran
2. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology (MUT), Tehran, Iran
3. PhD student in Applied Chemistry, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology (MUT), Tehran, Iran

Received: November 2016, Revised: January 2017, Accepted: March 2017

Abstract: Liquid fuel dimethyl amino ethyl azide (DMAZ) is a novel and carcinogenic fuel in space industries. To satisfy the space standards in the fuel production, the water from the process should be removed by adsorption. In this research, 4A nano-zeolite was synthesized using hydrothermal method for dehydration of liquid fuel dimethylaminoethylazide (DMAZ). In order to calculate the adsorption capacity, the experimental data were collected and fitted with various isotherms. The obtained results showed that the Langmuir isotherm describes well the adsorption behavior of 4A zeolite. Also, to investigate the penetrating of DMAZ molecules into pores of zeolite, firstly, the penetration was evaluated by Koresh-Soffer theory, and then, validated using the thermal analysis. The results reveal that the DMAZ molecules cannot penetrate into zeolite pores and the zeolite is perfectly suited for dehydration. This leads to no losses of the fuel during purification process in industrial scale.

Keywords: Nano zeolite, Dehydration, Dimethylaminoethylazide, Penetrating, Isotherm