





دانشکده فنی مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی گرایش پیشرفته

عنوان پایان نامه
سنتز زئولیت نوع NaA برای جداسازی دی اکسید کربن از متان در فرآیند جذب سطحی

استاد راهنما :
دکتر شهرام شریف نیا

نگارش :
افسانه عارفی پور

اسفند ماه 1392

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



دانشکده فنی مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی مهندسی شیمی گرایش پیشرفته

نگارش: افسانه عارفی پور

تحت عنوان

سنتز زئولیت نوع NaA برای جداسازی دی اکسید کربن از متان در فرآیند جذب
سطحی

در تاریخ 1392/12/13 توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

- | | | | |
|-------|------------------------|---------------------|-------------------------|
| امضاء | با مرتبه علمی دانشیار | دکتر شهرام شریف نیا | 1- استاد راهنما |
| امضاء | با مرتبه علمی استادیار | دکتر فرشاد رحیم پور | 2- استاد داور داخل گروه |
| امضاء | با مرتبه علمی استادیار | دکتر امید بختیاری | 3- استاد داور داخل گروه |

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

از استاد گرامیم جناب آقای دکتر شهرام شریف‌نیا بسیار سپاسگذارم که همواره راهنما و راه‌گشای اینجانب در اتمام واکمال پایان نامه بوده است و برای ایشان از درگاه خداوند متعال سلامتی و توفیق روزافزون را خواستارم.

هم چنین از جناب آقای مهدی قدرتی جهت همکاری بی دریغ ایشان در پیشبرد این پایان نامه، تشکر می‌نمایم.

تقدیم به:

پدر و مادر بسیار عزیز ، دلسوز و فداکارم، که پیوسته

جرعه نوش جام تعلیم و تربیت ، فضیلت و انسانیت آنها بوده ام و همواره چراغ وجودشان

روشنگر راه من در سختی ها و مشکلات بوده است.

چکیده

دی اکسید کربن یکی از آلاینده‌های اصلی گاز طبیعی است و به دلیل طبیعت خورنده‌اش منجر به ایجاد مشکلاتی در ذخیره و انتقال گاز طبیعی می‌گردد. به همین دلیل، حذف دی اکسید کربن از متان به منظور بهبود کیفیت گاز طبیعی به یک فرآیند صنعتی مهم تبدیل شده است. از میان روش‌هایی که برای جداسازی مخلوط گازی دی اکسید کربن-متان به کار برده شده‌اند جذب سطحی یک روش اقتصادی و آسان می‌باشد. در این فرآیند، انتخاب یک جاذب مناسب به منظور حذف موثر دی اکسید کربن از متان دارای اهمیت ویژه‌ای است در این میان جاذب‌های زئولیتی به دلیل مزایایی از قبیل کم هزینه بودن، مساحت سطح بالاتر توجیهات زیادی را به خود جلب نموده‌اند. در این مطالعه، زئولیت NaA، به عنوان یک جاذب مناسب برای جداسازی گاز طبیعی به روش هیدروترمال سنتز گردید و تأثیر پارامترهایی از قبیل دما و زمان تبلور روی بلورینگی و مورفولوژی زئولیت NaA، سنتزی بررسی شد. محصولات سنتز شده به وسیله‌ی آنالیزهای XRD، FTIR، SEM و BET شناسایی شدند. نتایج نشان دادند که بلورینگی و اندازه ذرات نمونه‌های سنتز شده با افزایش زمان تبلور از 8h به 20h افزایش می‌یابد. همچنین بلورینگی نمونه‌ها با افزایش دمای تبلور از 363 K به 393 K کاهش یافت. در نهایت، دما و زمان بهینه برای سنتز NaA به ترتیب 363K و 20h بودند. در گام بعدی، عملکرد بهترین نمونه برای حذف دی اکسید کربن از مخلوط گازی دی اکسید کربن-متان در فرآیند جذب سطحی بررسی گردید و با زئولیت NaA تجاری مقایسه شد. آزمایش‌های جذب سطحی در سه دمای 277K، 290K و 310K و در فشارهای بالا تا 10bar انجام شدند. ظرفیت جذب سطحی دی اکسید کربن روی زئولیت‌های NaA تجاری و سنتزی در دمای 277K و فشار 10bar به ترتیب برابر با 6/03 mmol/gr و 6/42 mmol/gr بودند. سپس داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از مدل‌های لانگمیر و سیپس توصیف شدند. در نهایت، مدل سیپس برازش بهتری از داده‌های تجربی را ارائه نمود. حرارت جذب سطحی دی اکسید کربن و متان روی زئولیت‌ها از معادله‌ی وانت هوف تعیین گردید.

در بخش بعدی، عملکرد جذب سطحی زئولیت‌های 13X و کلینوپتیلولیت طبیعی، به عنوان جاذب، برای حذف دی اکسید کربن از مخلوط گازی دی اکسید کربن-متان مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها مشابه با روند ذکر شده برای زئولیت NaA در شرایط مطالعه قبلی انجام شدند (دمای 277K، 290K و 310K و در فشارهای بالا تا 10bar). ظرفیت جذب سطحی زئولیت‌های 13X و کلینوپتیلولیت طبیعی در دمای 277K و فشار 10bar به ترتیب برابر 7/39 mmol/gr و 2/80 mmol/gr بودند. به طور مشابهی، داده‌ها با مدل سیپس بهتر برازش شدند. بیشترین انتخاب‌گری ایده‌آل دی اکسید کربن روی متان برای زئولیت‌های 13X و کلینوپتیلولیت، دوباره، در فشار اتمسفریک به دست آمده بودند.

واژه‌های کلیدی: زئولیت NaA، سنتز هیدروترمال، جذب سطحی دی اکسید کربن، کلینوپتیلولیت، زئولیت 13X، خالص سازی گاز طبیعی.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه‌ای بر گاز طبیعی و زئولیت.

2	1-1- مقدمه.....
3	2-1- تئوری‌هایی درباره نحوه‌ی تشکیل گاز طبیعی.....
4	3-1- خواص فیزیکی و شیمیایی گاز طبیعی.....
4	4-1- ترکیب درصد گاز طبیعی.....
5	5-1- اثر ناخالصی‌های موجود در گاز طبیعی.....
5	6-1- فرآیندهای اصلی در فرآوری گاز طبیعی.....
6	1-6-1- تفکیک کننده میعانات گازی.....
6	2-6-1- واحد حذف گازهای اسیدی.....
6	3-6-1- استخراج نیتروژن یا واحد حذف نیتروژن.....
7	7-1- فن آوری‌های موجود برای حذف گازهای اسیدی.....
7	8-1- عوامل اثرگذار در انتخاب فرآیند.....
7	9-1- اصول جداسازی فرآیند جذب سطحی.....
10	1-9-1- تعامل‌های جاذب- جذب شونده.....
12	10-1- جذب سطحی نوسانی دما.....
12	11-1- جذب سطحی نوسانی فشار.....
13	12-1- زئولیت.....
14	1-12-1- تاریخچه زئولیت.....
15	2-12-1- زئولیت طبیعی.....
15	3-12-1- زئولیت مصنوعی و تاریخچه سنتز زئولیت.....
16	4-12-1- روش تبدیل خاک رس.....
17	5-12-1- روش سنتز هیدروترمال زئولیت‌ها.....
17	1-5-12-1- ویژگی واکنش‌های هیدروترمال.....
18	2-5-12-1- دستگاه هیدروترمال.....
18	3-5-12-1- عوامل مهم مؤثر بر سنتز.....
18	4-5-12-1- منابع Si و Al.....
19	5-5-12-1- نسبت Si/Al.....
19	6-5-12-1- قلیائیت.....

- 19.....12-1-7-5- محتوای آب
12-1-8-5- دما و زمان
- 19.....تبلور
12-1-9-5- کاتیون‌های
- 20.....غیرآلی
12-1-10-5- قالب سازهای
- 21.....آلی
12-1-11-5-
- 21.....حلال
12-1-12-5- پیر
- 22.....شدن
12-1-13-5-
- 22.....همزدن
- 13-1-13- مقایسه زئولیت طبیعی و مصنوعی
- 14-1-14- طبقه‌بندی زئولیت‌ها
- 14-1-1- زئولیت با سیلیکا کم یا غنی از آلومینیوم
- 14-1-2- زئولیت با سیلیکا متوسط
- 14-1-3- زئولیت با سیلیکا بالا
- 15-1-15- ساختارهای زئولیت
- 16-1-16- انواع چارچوب زئولیت
- 17-1-17- واحدهای ساختمانی برای چارچوب‌های زئولیت
- 18-1-18- منافذ، کانال‌ها، قفس‌ها، حفره‌ها
- 19-1-19- خواص فیزیکی زئولیت‌ها
- 20-1-20- خواص شیمیایی زئولیت‌ها
- 20-1-1- واکنش زئولیت‌ها با اسیدهای قوی
- 20-1-2- واکنش زئولیت‌ها با بازهای قوی
- 20-1-3- تعویض یون در زئولیت‌ها
- 21-1-21- ترکیب شیمیایی زئولیت
- 22-1-22- زئولیت LTA، ساختار و کاربردها
- 23-1-23- زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت
- 24-1-24- زئولیت X
- 25-1-25- کاربردهای زئولیت
- 25-1-1- کاربرد زئولیت در جداسازی گاز
- 25-1-2- کاربرد زئولیت در تبادل یون

- 36.....1-25-3 کاربرد زئولیت در فرآیند کاتالیستی.....
 36.....1-25-4 کاربرد زئولیت‌ها در حذف فلزات سنگین.....

فصل دوم : مروری بر پیشینه تحقیق

- 38.....1-2-1 مطالعات صورت گرفته در زمینه سنتز زئولیت NaA.....
 43.....2-2-2 مطالعات صورت گرفته در زمینه جذب سطحی دی اکسید کربن روی زئولیت‌ها.....

فصل سوم : مواد و روش‌ها

- 49.....1-3-1 مواد و تجهیزات آزمایشگاهی.....
 49.....1-1-3-1 مواد.....
 49.....2-1-3-2 تجهیزات.....
 50.....2-3-2 آنالیزهای شیمیایی به منظور شناسایی و تعیین ساختمان زئولیت سنتزی.....
 50.....1-2-3-1 پراش سنجی اشعه X.....
 50.....2-2-3-2 فلورانس اشعه X.....
 50.....3-2-3 اندازه‌گیری سطح ویژه.....
 50.....4-2-3 آنالیز اسپکتروسکوپی مادون قرمز فوریه FTIR.....
 50.....5-2-3 آنالیز ریخت شناسی (مورفولوژی نمونه).....
 51.....3-3-3 مراحل سنتز زئولیت.....
 51.....1-3-3-1 مرحله آماده سازی ژل برای سنتز زئولیت.....
 51.....2-3-3-2 مرحله پیر شدن.....
 51.....3-3-3-3 مرحله تبلور.....
 52.....4-3-4 تولید دانه‌های زئولیتی.....
 52.....5-3-5 مواد مورد نیاز برای تولید دانه های زئولیتی.....
 53.....6-3-6 ارزیابی میزان جذب دی اکسید کربن توسط دانه‌های زئولیت.....
 53.....1-6-3-1 ویژگی های ستون جذب.....
 55.....2-6-3-2 فعال سازی جاذب و انجام آزمایش‌های جذب سطحی.....
 55.....7-3-3-7 جذب سطحی تعادلی و ایزوترم‌های جذب سطحی.....
 55.....1-7-3-1 ایزوترم فرندلیچ.....
 56.....2-7-3-2 مدل ایزوترم لانگمیر.....
 57.....3-7-3-3 مدل ایزوترم BET.....

- 57-4-7-3- مدل ایزو ترم سیپس (لانگمیر- فرندلیچ).....
- 58-5-7-3- مدل ایزو ترم
- 58..... تات
- 58-6-7-3- مدل Dubinin.....
- 8-3- شکل ایزو ترم جذب سطحی
- 59..... گاز
- 59-1-8-3- طبقه بندی ایزو ترم جذب سطحی گاز.....
- 60-2-8-3- طبقه بندی حلقه های هیستریزس جذب - دفع.....
- 61-9-3- ثابت قانون هنری.....
- 62-10-3- حرارت جذب سطحی.....
- 11-3- انتخاب گری
- 63..... تعادلی
- 63-12-3- منحنی شکست.....
- 65-13-3- تراکم کاتیونی جاذب (نسبت Si/Al).....

فصل چهارم : نتایج و بحث

- 67-1-4- بخش اول : نتایج حاصل از سنتز زئولیت NaA.....
- 67-1-1-4- بررسی اثر زمان تبلور.....
- 67-1-1-1-4- تحلیل نتایج XRD.....
- 68-2-1-1-4- تحلیل نتایج FTIR.....
- 69-3-1-1-4- تحلیل نتایج SEM.....
- 71-2-1-4- بررسی اثر دمای تبلور.....
- 71-1-2-1-4- تحلیل نتایج XRD.....
- 72-2-2-1-4- تحلیل نتایج ایزو ترم های جذب- دفع نیترژن.....
- 74-2-4- بخش دوم: نتایج حاصل از آزمایش های جذب سطحی بر روی زئولیت NaA سنتزی و تجاری..
- 74-1-2-4- ایزو ترم های جذب سطحی.....
- 2-2-4- ثابت هنری و انتخاب-
- 79..... گری
- 80-3-2-4- جذب سطحی دینامیک.....
- 81-4-2-4- حرارت جذب سطحی.....
- 3-4- بخش سوم: نتایج حاصل از آزمایش جذب سطحی بر روی زئولیت 13X تجاری و زئولیت طبیعی.....
- 83-1-3-4- آنالیز شیمیایی و مینرالی زئولیت طبیعی.....
- 84-2-3-4- ایزو ترم های جذب سطحی.....

- 89.....3-3-4- ثابت هنری و انتخاب‌گری.....
- 91.....4-3-4- جذب سطحی دینامیک.....
- 92.....5-3-4- حرارت جذب سطحی.....

فصل پنجم: نتیجه‌گیری کلی و پیشنهادها

- 95.....1-5- جمع بندی مطالب و نتیجه‌گیری.....
- 96.....2-5- ارائه پیشنهادها.....

- 97.....منابع و ماخذ.....

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
	شکل (1-1): تعامل کاتیون سدیم با مولکول آب.....
20.....	شکل (2-1): روش‌های معمول نمایش واحدهای ساختمانی
	شکل (3-1): چند نمونه از واحدهای ساختمانی چند وجهی.....
25.....	شکل (4-1): منافذ -8 حلقه‌ای در چارچوب LTA.....
26.....	شکل (5-1): سیستم کانال‌ها (ب) قفس‌ها در LTA.....
27.....	شکل (6-1): سایت‌های کاتیونی در LTA.....
30.....	شکل (7-1): جهت‌گیری کانال‌های کلینوپتیلولیت.....
31.....	شکل (8-1): چارچوب زئولیت X.....
33.....	شکل (1-3): تصویر راکتور اتوکلاو.....
51.....	شکل (2-3): زئولیت‌های 13X و NaA و کلینوپتیلولیت.....
53.....	شکل (3-3): تصویر دستگاه کروماتوگراف گاز.....
54.....	شکل (4-3): سرنگ مخصوص تزریق گاز.....
54.....	شکل (5-3): سیستم مورد استفاده در جداسازی CO ₂ از مخلوط گازی CH ₄
54.....	شکل (6-3): طبقه‌بندی ایزوترم‌های جذب سطحی گاز.....
60.....	

- شکل (3-7): طبقه‌بندی حلقه‌های هیستریزیس جذب-دفع..... 61
- شکل (3-8): منحنی شکست..... 63
- شکل (4-1): الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های تبلور مختلف..... 68
- شکل (4-2): نمودار FTIR نمونه‌های سنتز شده در زمان‌های تبلور مختلف..... 69
- شکل (4-3): تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در 8 h تبلور..... 70
- شکل (4-4): تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در 15 h تبلور..... 70
- شکل (4-5): تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در 20 h تبلور..... 71
- شکل (4-6): تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده در 24 h تبلور..... 71
- شکل (4-7): الگوی XRD برای نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف..... 72
- شکل (4-8): ایزوترم‌های جذب-دفع N_2 برای نمونه‌های سنتز شده در دماهای تبلور مختلف..... 73
- شکل (4-9): ایزوترم‌های جذب CO_2 و CH_4 روی زئولیت NaA سنتزی..... 75
- شکل (4-10): ایزوترم‌های جذب سطحی CO_2 و CH_4 روی زئولیت NaA تجاری..... 76
- شکل (4-11): منحنی شکست CO_2 و CH_4 برای زئولیت‌های NaA..... 81
- شکل (4-12): $Ln(K_H)$ در مقابل $(1/T)$ برای جذب سطحی CO_2 و CH_4 در زئولیت‌های NaA..... 82
- شکل (4-13): الگوی XRD پودر زئولیت طبیعی..... 84
- شکل (4-14): ایزوترم‌های جذب سطحی CO_2 و CH_4 روی زئولیت کلینوپتیلولیت..... 86
- شکل (4-15): ایزوترم‌های جذب سطحی CO_2 و CH_4 روی زئولیت 13X..... 87
- شکل (4-16): انتخاب‌گری ایده‌آل CO_2 ($/CH_4$) در زئولیت‌های 13X و کلینوپتیلولیت..... 91
- شکل (4-17): منحنی شکست CO_2 و CH_4 برای زئولیت‌های 13X و کلینوپتیلولیت..... 92
- شکل (4-18): $Ln(K_H)$ در مقابل $(1/T)$ برای جذب CO_2 و CH_4 در زئولیت‌های 13X و کلینوپتیلولیت..... 93

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
76.....	جدول (1-4): مساحت سطح مخصوص، حجم میکرو حفره‌ها و حجم کل حفره‌ها برای نمونه‌های سنتز.....
81.....	جدول (2-4): پارامترهای مدل سیپس و لانگمیر در جذب روی زئولیت NaA سنتزی.....
81.....	جدول (3-4): پارامترهای مدل سیپس و لانگمیر در جذب CO_2 و CH_4 روی زئولیت NaA تجاری.....
83.....	جدول (4-4): ثابت هنری و انتخاب‌گری تعادلی CO_2 و CH_4 بر روی زئولیت‌های NaA.....
87.....	جدول (5-4): حرارت جذب سطحی در جذب CO_2 و CH_4 بر روی زئولیت‌های NaA.....
	جدول (6-4): ترکیب درصد شیمیایی زئولیت
87.....	طبیعی.....
92.....	جدول (7-4): پارامترهای مدل سیپس و لانگمیر در جذب CO_2 و CH_4 روی زئولیت کلینوپتیلولیت.....
	جدول (8-4): پارامترهای مدل سیپس و لانگمیر در جذب CO_2 و CH_4 روی زئولیت
93.....	13X.....
94.....	جدول (9-4): ثابت هنری و انتخاب‌گری تعادلی CO_2 و CH_4 روی زئولیت‌های 13X و کلینوپتیلولیت.....

جدول (4-10): حرارت جذب سطحی برای جذب CO_2 و CH_4 در زئولیت‌های 13X و کلینوپتیلولیت.....94

فصل اول

مقدمه‌ای بر گاز طبیعی و زئولیت

1-1- مقدمه

امروزه، گاز طبیعی یکی از کاربردی‌ترین و تمیزترین سوخت‌های موجود در مقایسه با دیگر منابع انرژی است [1]. گازی که از میدان‌های گازی جمع‌آوری می‌شود شامل مخلوطی از هیدروکربن‌های مختلف است که به طور عمده حاوی بیش از 70٪ متان می‌باشد اگر چه این درصد به دلیل ویژگی‌های زمین‌شناسی محیطی که گاز از آن استخراج می‌شود می‌تواند متغیر باشد اما به طور معمول شامل گستره‌ی وسیعی از ناخالصی‌ها از قبیل دی‌اکسید کربن، سولفید هیدروژن، نیتروژن و مقدار زیادی از دیگر هیدروکربن‌ها مانند اتان، پروپان، بوتان و پنتان می‌باشد [2-4]. حذف دی‌اکسید کربن از گاز طبیعی به این دلیل مورد توجه قرار گرفته که در میان آلاینده‌های موجود در گاز طبیعی دی‌اکسید کربن بیشترین سهم را به خود اختصاص داده است و همین‌طور ارزش حرارتی سوخت را کاهش می‌دهد و در حضور آب به گازی خورنده و اسیدی تبدیل می‌گردد و سبب خوردگی و آسیب رساندن به خطوط انتقال می‌شود [2-5]. جذب سطحی نوسانی فشار، تقطیر^۲، جذب^۳، جذب سطحی^۴ و فرآیندهای غشاء^۵ از جمله فرآیندهایی هستند که برای خالص‌سازی و حذف دی‌اکسید کربن از جریان گاز به کار می‌روند [7-10]. فن‌آوری رایج در جهت حذف دی‌اکسید کربن از گاز طبیعی فرآیند جذب آمین می‌باشد. جذب آمین قادر به حذف مقدار زیادی دی‌اکسید کربن است ولی انرژی مورد نیاز برای بازیابی جاذب زیاد است [11-12]. در سال‌های اخیر جذب سطحی دی‌اکسید کربن توجه محققان زیادی را به خود جلب کرده است. جذب سطحی، فرآیند انتقال مواد (از قبیل اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها) از فاز مایع یا گاز به فاز جامد است. در فرآیند جذب سطحی، جذب براساس میل ترکیبی بین فاز سیال با سطح جامد رخ می‌دهد. به عبارت دیگر، در ابتدا جزئی از فاز گاز یا مایع که میل ترکیبی بیشتری به طرف سطح جامد دارد جذب می‌گردد [13]. در میان روش‌های موجود حذف دی‌اکسید کربن، جذب سطحی به عنوان یک روش بسیار کارآمد معرفی شده است. مزایای جذب سطحی در مقایسه با دیگر روش‌ها به این ترتیب می‌باشد: سادگی فرآیند عملیاتی، پایین بودن هزینه مورد نیاز، سهولت کنترل فرآیند و کارایی بالای آن و اینکه در این فرآیند عملیات دی‌هیدراسیون و حذف گاز ممکن است به صورت همزمان رخ دهد [3، 14]. گام نخست در فرآیند جذب سطحی انتخاب یک

¹ Pressure-Swing Adsorption

² Distillation

³ Absorption

⁴ Adsorption

⁵ Membrane Separation

جاذب، با انتخاب گری بالا، ظرفیت جذب سطحی و مساحت سطح بالا است [5،12]. جاذب‌هایی که در فرآیند جذب سطحی دی اکسید کربن به کار می‌روند شامل اکسید فلزی، غربال‌های مولکولی از قبیل زئولیت‌ها، کربن فعال [3،6،9]، لیتیم سیلیکات و لیتیم زیرکونات [15]. زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های هیدراته سنتزی یا طبیعی از فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با چارچوب‌هایی از واحدهای تتراهیدرا AlO_4 و SiO_4 می‌باشند که با به اشتراک گذاشتن اتم‌های اکسیژن به یکدیگر متصل شده‌اند. بار منفی که در شبکه به دلیل حضور اتم‌های آلومینیوم ایجاد می‌گردد به وسیله کاتیون‌های Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Ba^{2+} جبران می‌شود. کاتیون‌های موجود در چارچوب به اندازه کافی متحرک هستند و می‌توانند به آسانی با دیگر کاتیون‌ها جایگزین شوند [20-16]. به دلیل بلورینگی بالا، دانسیته پائین و حجم بالای فضای خالی، پایداری حرارتی بالا، مساحت سطح و ظرفیت جذب بالا زئولیت‌ها کاندید مناسبی به عنوان جاذب در فرآیند جذب سطحی هستند [24-21]. بنابراین، هدف این تحقیق، سنتز زئولیت NaA و ارزیابی توانایی آن در حذف دی اکسید کربن از گاز طبیعی می‌باشد. دلیل انتخاب این زئولیت نسبت Si/Al کم (نزدیک به واحد) زیرا در این گروه از زئولیت‌ها کاتیون‌های بیشتری در ساختار حضور دارد و این کاتیون‌ها سطح را ناهمگن می‌سازد و سطح ناهمگن تمایل بیشتری برای جذب دی اکسید کربن از خود نشان می‌دهد [25].

در این فصل مقدمه‌ای بر نحوه‌ی تشکیل گاز طبیعی، فرآیندهای موجود جهت حذف دی اکسید کربن از گاز طبیعی و تعریف مقدماتی از زئولیت و کاربردهای آن در صنایع مختلف بیان گردیده است. در فصل دوم، مروری بر مطالعات آزمایشگاهی صورت گرفته در زمینه سنتز زئولیت و استفاده از آن جهت حذف دی اکسید کربن بیان شده است. در واقع هدف از فصل دوم، تجزیه و تحلیل نتایج به دست آمده از مطالعات سایر محققین و ارائه راهکار و افق‌های تازه می‌باشد. در فصل سوم، به مطالعه آزمایشگاهی برای سنتز زئولیت و ارزیابی توانایی این زئولیت در جذب سطحی دی اکسید کربن به عنوان جاذب پرداخته شده است. در فصل چهارم، به تحلیل نتایج به دست آمده از آزمایش‌های مذکور در فصل سوم پرداخته شده است. در پایان، در فصل پنجم یک نتیجه‌گیری کلی از تحقیق و پیشنهادهای مؤثر ذکر شده است.

1-2- تئوری‌هایی درباره نحوه‌ی تشکیل گاز طبیعی

گاز طبیعی به طور کلی به عنوان یک سوخت فسیلی تجدید ناپذیر¹ در نظر گرفته می‌شود. گاز طبیعی، سوخت فسیلی نیز نامیده می‌شود اگرچه تئوری‌های مختلفی درباره منشأ شکل‌گیری گاز طبیعی وجود دارد اما بیشتر دانشمندان بر این باورند که گاز طبیعی از بقایای جانوران ریز دریائی و گیاهان و میکروارگانیسم‌هایی که 200 تا 400 میلیون سال قبل از بین رفته‌اند، تشکیل شده است. گاز طبیعی در طبیعت، در سنگ‌های موجود در پوسته زمین تحت فشار قرار دارد و یا به صورت محلول در هیدروکربن‌های سنگین‌تر و آب

¹ Nonrenewable Fossil Fuel

یا همراه با نفت خام یافت می‌شود. گاز طبیعی از تجزیه مواد آلی که طی گذشت میلیون‌ها سال روی هم انباشته شده‌اند، تشکیل شده است. در روش دیگر، گاز طبیعی از کنش میکروارگانیسم‌های کوچک تولید کننده متان تشکیل می‌شود و آن را متان بایوژنیک¹ می‌نامند. در این روش، تشکیل متان به طور معمول در نزدیکی سطح زمین اتفاق می‌افتد و متان تشکیل شده درون اتمسفر پراکنده می‌شود. با این حال، در برخی موارد، این متان می‌تواند به صورت زیرزمینی به دام افتاده و به عنوان گاز طبیعی بازیافت گردد. به عنوان نظریه سوم گاز طبیعی به وسیله فرآیندهای بایوژنیک در عمق بی‌نهایت زیاد در زیر پوسته زمین، جایی که گازهای غنی از هیدروژن و مولکول‌های کربن، غالب هستند تشکیل شده است. این گازها با مواد معدنی موجود در زیر زمین در غیاب اکسیژن فعل و انفعال داشته و با گذشت زمان این گازها به تدریج به طرف سطح زمین حرکت می‌کنند. در جریان این فرآیندها واکنش‌هایی رخ می‌دهد و ترکیبات گازی شکل از قبیل نیتروژن، دی‌اکسید کربن، اکسیژن و آب و گازهای خنثایی مثل آرگون وارد جریان گاز می‌گردد. گاز خام طبیعی به طور عمده از سه نوع چاه به دست می‌آید.

- چاه نفت خام؛

- چاه گاز؛

- چاه میعانات گازی²؛

1-3- خواص فیزیکی و شیمیایی گاز طبیعی

گاز طبیعی گازی بی‌بو، بی‌رنگ، و بی‌شکل و از هوا سبک‌تر است. در طی فرآیند حمل و نقل و فرآوری یک ماده بودار به خاطر مسائل امنیتی و تشخیص نشت گاز به آن اضافه می‌شود. وزن مخصوص گاز طبیعی 0/6-0/8 می‌باشد و در صورت نشت به سرعت در هوا پراکنده می‌شود. دمای خود-احتراق³ گاز طبیعی (پائین‌ترین دمای ممکن که در آن خودبخود در یک فضای عادی بدون یک منبع خارجی از احتراق مانند یک شعله یا جرقه ماده مشتعل می‌شود) در محدوده 537°C تا 540°C می‌باشد.

1-4- ترکیب درصد گاز طبیعی

گازی که از چاه استخراج می‌گردد شامل گستره‌ی وسیعی از ترکیب درصدها می‌باشد. ترکیب درصد گاز استخراجی بسته به نوع، عمق و محل قرار گیری منابع زیرزمینی از چاهی به چاه دیگر متفاوت می‌باشد. براساس تنوع ترکیب درصد، گاز طبیعی را می‌توان به سه گروه مجزا تقسیم کرد.

- گاز غیرهمراه (غیرمرتبط) که در تماس با نفت نمی‌باشد.

¹ Biogenic

² Condensate Well

³ Self-ignition temperature

- گاز همراه (مرتبط) که در مخزن به صورت مجزا در بالای نفت قرار دارد.
- گاز همراه حل شده در نفت تحت شرایط مخزن (گاز محلول)
- گاز طبیعی خام به طور معمول شامل متان است. همینطور حاوی مقادیر مختلفی از:
 - هیدروکربن‌های گازی سنگین‌تر: اتان (C_2H_6)، پروپان (C_3H_8)، نرمال بوتان ($n-C_4H_{10}$)، ایزوبوتان ($i-C_4H_{10}$)، پنتان و حتی هیدروکربن‌هایی با وزن مولکولی بالاتر است که بعد از تصفیه و فرآوری به محصولات جانبی تبدیل می‌شوند.
 - گازهای اسیدی: دی اکسید کربن (CO_2)، سولفید هیدروژن (H_2S) و مرکاپتان‌ها از قبیل متان تیول (CH_3SH) و اتان تیول (C_2H_5SH)
 - گازهای دیگر: نیتروژن (N_2) و هلیم (He)
 - بخار آب و آب مایع
 - هیدروکربن‌های مایع: بعضی از میعانات گاز طبیعی بنزین یا نفت خام
 - جیوه: مقادیر بسیار کمی از جیوه به شکل کلریدها و گونه‌های دیگر در گاز طبیعی یافت می‌شود.

5-1- اثر ناخالصی‌های موجود در گاز طبیعی

عملیات فرآوری گاز طبیعی، به عنوان بخشی از مهندسی گاز طبقه‌بندی می‌شود و به طور کلی شامل:

- 1- حذف بخار آب، دی هیدراسیون
 - 2- حذف گازهای اسیدی (H_2S, CO_2)
 - 3- جداسازی هیدروکربن‌های سنگین
- هر دو گاز (H_2S) و (CO_2) از جمله گازهای خطرناک هستند، به خصوص (H_2S) که اگر سوزانده شود تولید SO_2 و SO_3 می‌کند. سولفید هیدروژن هنگامی که با آب ترکیب می‌شود تشکیل اسید سولفوریک ضعیف می‌دهد در حالی که دی اکسید کربن در حضور آب اسید کربنیک را تولید می‌کند به همین خاطر به آنها گاز اسیدی گفته می‌شود و می‌تواند به لوله‌ها، اتصالات و شیرهای چاه آسیب و خسارت وارد کند [3,4,26].

6-1- فرآیندهای اصلی در فرآوری گاز طبیعی

فرآوری گاز طبیعی استخراج شده از چاه و تبدیل آن به گاز طبیعی خشک با کیفیت بالا برای تحویل به خطوط انتقال فرآیندی بسیار پیچیده است. اغلب، تعداد مراحل عملیاتی مورد نیاز و نوع فنون مورد استفاده در ایجاد گاز طبیعی با کیفیت، برای تحویل به خطوط انتقال به منبع و آرایش جریان استخراجی از چاه وابسته می‌باشد.