بسم الله الرحمن الرحيم

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

خانم بتول نادری بنی پایان نامه ٦ واحدی خود را با عنوان **بررسی خواص فوتوکاتالیستی غشای نانو متخلخل سیلیکا - تیتانیا جدا کننده ی گاز CO_2 از گاز طبیعی** در تاریخ ١٣٩١/١٢/٦ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی مواد - سرامیک پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر احسان طاهری نساج	دانشیار	
استاد مشاور	مهندس یعقوب فرهنگ		
استاد ناظر	دکتر رسول صراف مأموری	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر کاووس فلامکی	دانشیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر رسول صراف مأموری	دانشیار	

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی

دانشگاه تربیت مدرس

با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین نامه های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می شود.

نام و نام خانوادگی: بتول نادری بنی

تاریخ و امضا: ۹۱/۱۲/۲۲

آیین نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی- پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه،دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته **مهندسی مواد-سرامیک** است که در سال **۹۱-۹۰** در دانشکده **فنی و مهندسی** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی **جناب آقای دکتر احسان طاهری نسّاج** و مشاوره **جناب آقای مهندس یعقوب فرهنگ** از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت‌چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواندخسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده‌نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **بتول نادری بنی** دانشجوی رشته **مهندسی مواد-سرامیک** مقطع **کارشناسی ارشد** تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: بتول نادری بنی

تاریخ و امضا: ۹۱/۱۲/۲۲

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی و مهندسی

پایان‌نامه دوره‌ی کارشناسی ارشد

بخش مهندسی مواد-گروه سرامیک

عنوان پایان نامه:

بررسی خواص فتوکاتالیستی غشاء نانومتخلخل سیلیکا- تیتانیا جداکننده CO_2 از گاز طبیعی

نگارش:

بتول نادری بنی

استاد راهنما:

دکتر احسان طاهری نساج

استاد مشاور:

مهندس یعقوب فرهنگ

اسفند ۱۳۹۱

تقدیم به

خدایی که آفرید عشق را

و به کسانی که عشقشان را در وجودم دمید

به پدر

به مادر

و دیگر عزیزانم

تقدیر و تشکر:

سپاس پروردگار متعال، بزرگترین امید و یاور در لحظه لحظه‌ی زندگی‌ام که هستی‌ام بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونم شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخر ساخت و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیم نمود.

یارب دل ما را تو به رحمت جان ده　　درد همه را به صابری درمان ده

این بنده چه داند که چه می باید جست　　دانندهٔ تویی هر آنچه دانی آن ده

اکنون که حاصل همه‌ی تلاش‌ها مثمر ثمر واقع شد، بر خود لازم می‌دانم که با بضاعت اندک در کمال ادب و احترام مراتب سپاس خالصانه و صمیمانه را از تمامی کسانی که مرا در این امر یاری نموده‌اند ابراز نمایم.

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» از استاد فرهیخته و فرزانه خود **جناب آقای دکتر احسان طاهری نساج** که در کمال سعه صدر با حسن خلق و فروتنی در این عرصه از هیچ کمکی بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

معلا مقامت ز عرش برتر باد　　همیشه تو سن اندیشه‌ات مظفر باد

شایسته است از زحمات استاد محترم مشاور **آقای مهندس یعقوب فرهنگ** سپاسگزاری نمایم که در مراحل به انجام رساندن پایان نامه از راهنمایی‌های بی‌دریغ ایشان بهره‌مند شدم.

از **سرکار خانم مهندس راه حق** که سمت مشاور صنعتی این پروژه را برعهده داشتند، کمال تشکر را دارم.

از **یکایک اعضای خانواده ام** که حضور آنها همواره برایم سبب آرامش است، صمیمانه تشکر می‌کنم و همواره قدردان زحمات بی دریغ آن‌ها خواهم بود.

همچنین از **جناب آقای دکتر رسول صراف مامودی، دکتر مهدیار فر، سرکار خانم دکتر بیتا آیتی، آقای مهندس صابر شجری، آقای مهندس محمد صامعی، آقای مهندس فضلی، خانم مهندس شجاعی و آقای مهندس احمد صیادی** به خاطر کمک‌های صمیمانه در طول تحقیق تشکر می‌نمایم.

این پایان نامه با حمایت

شرکت نفت و گاز پارس

انجام شده است.

چکیده

هدف از پژوهش حاضر، ساخت و بررسی خاصیت فتوکاتالیستی غشای نانومتخلخل سیلیکا- تیتانیا و کاربرد آن در شیرین سازی گاز طبیعی می‌باشد. به همین منظور غشاء نانومتخلخل سیلیکا-تیتانیا به روش سل-ژل با استفاده از تتراتیل اورتوتیتانات و تتراتیل اورتوسیلیکات با لایه‌ی میانی تیتانیای کلوئیدی بر روی دیسک آلفا آلومینایی به عنوان پایه‌ی نگهدارنده، ساخته و تعیین مشخصات شد. سل‌های ساخته شده از مواد اولیه به روش غوطه‌وری بر روی پایه پوشش و پس از هر بار اعمال پوشش تا دمای ۲۰۰ °C حرارت داده شدند. پوشش‌های هر لایه پس از سه مرتبه تکرار در دمای ۵۰۰°C کلسینه شدند. در ادامه جهت ارزیابی غشاء تهیه شده از تکنیک‌های DLS، FTIR، XRD، FESEM، AFM، جذب و دفع نیتروژن استفاده شد. علاوه بر این فعالیت فتوکاتالیستی غشاء تهیه شده در تجزیه‌ی متیل نارنجی تحت نور UV (۶۰W و λ_{max}=۲۵۶ nm) و آزمون نفوذ گازهای متان و دی‌اکسیدکربن مورد بررسی قرار گرفت. تکنیک FTIR حضور پیوندهای Si-O-Si، Ti-O-Si و Ti-O-Ti را که بیانگر تکمیل واکنش‌های آبکافت و چگالش و حلالیت یون‌های Ti^{4+} در شبکه Si-O-Si می‌باشد، نشان داد. الگوهای XRD حضور فاز آمورف در سیلیکا-۳۰٪ تیتانیا را تا دمای ۸۰۰ °C تایید نمود که این نتایج در تطابق با پیش‌بینی FTIR بود. سطح ویژه و اندازه تخلخل پودر فوق طبق منحنی جذب و دفع نیتروژن که مطابق با مواد میکرومتخلخل بود، به ترتیب ۵۰۷ m^2/g و ۱۹/۸ A گزارش شد. بررسی تصاویر FESEM از سطح پوشش‌های نهایی، حاکی از سطح هموار و بدون عیب با ضخامت لایه میانی ۴۶۰ و لایه نهایی ۱۶۹ نانومتر بود. آنالیز نتایج AFM با تایید یکنواختی سطح، زبری ۳/۲۲ nm را نشان داد. این پوشش پس از مدت زمان ۶ ساعت مقدار ۹۱/۴٪ از آلاینده را تجزیه نمود. با استفاده از غشاء فتوکاتالیست تهیه شده، فرآیند جدایش CO_2 از CH_4 با فاکتور گزینش‌پذیری ایده‌آل ۱۱/۰۷و۶/۲۲ به ترتیب در فشار ۲ و ۸ بار صورت گرفت.

کلمات کلیدی: غشاء سرامیکی، سیلیکا-تیتانیا، سل ژل، جداسازی، شیرین‌سازی

فهرست مطالب.....شماره صفحه

فصل ۱- مقدمه ۱

فصل ۲- مروری بر منابع مطالعاتی ۵

۲-۱- پیشگفتار ۵

۲-۲- مقدمه‌ای بر انواع روش‌های جداسازی گاز طبیعی ۵

۲-۳- معرفی انواع غشاءهای جداسازی در صنایع گازی ۷

۲-۳-۱- غشاءهای پلیمری ۸

۲-۳-۲- غشاءهای سرامیکی ۸

۲-۴- ساختمان غشاءهای سرامیکی ۱۰

۲-۵- روش‌های ساخت غشاءهای سرامیکی ۱۲

۲-۵-۱- روش تهیه زیرلایه ۱۲

۲-۵-۲- روش‌های تهیه لایه‌ی جدایشگر ۱۳

۲-۶- روش سل-ژل ۱۴

۲-۶-۱- فیزیک سل- ژل ۱۵

۲-۶-۲- شیمی سل- ژل ۱۶

۲-۶-۳- انواع سل ۱۸

۲-۶-۴- پارامترهای فرآیند سل- ژل ۲۰

۲-۶-۴-۱- نوع پیش ماده‌ی مصرفی ۲۰

۲-۶-۴-۲- نسبت آبکافت ۲۰

۲-۶-۴-۳- ممانعت کننده‌ها ۲۱

۲-۶-۴-۴- حلال ۲۱

۲-۷- تشکیل لایه‌ی غشایی با فرآیند غوطه‌وری سل-ژل ۲۲

۲-۷-۱- مسیر سل-ژل در تهیه‌ی غشاء سیلیکای آمورف ۲۴

۲-۷-۲- غشاء ترکیبی سیلیکا- تیتانیا ۲۷

۲-۸- انتقال گاز در غشاء ۲۸

۲-۹- فعالیت فتوکاتالیستی غشاء ۳۱

فصل ۳- فعالیت‌های تجربی ۳۶

۳-۱- مواد اولیه ۳۶

۳-۲- ساخت زیرلایه ۳۶

۳-۳- لایه‌ی میانی ۳۶

۳-۴- لایه‌ی نهایی ۳۷
۳-۴-۱- تهیه سل سیلیکا ۳۷
۳-۴-۲- تهیه سل تیتانیا ۳۸
۳-۴-۳- تهیه سل سیلیکا- تیتانیا ۳۹
۳-۵- پوشش‌دهی ۴۰
۳-۶- عملیات خشک وکلسینه کردن ۴۰
۳-۷- روش‌های ارزیابی ۴۱
۳-۷-۱- ارزیابی زیرلایه ۴۱
۳-۷-۱-۱-آزمایش تخلخل ظاهری ۴۱
۳-۷-۱-۲-آزمایش زبری سنجی ۴۱
۳-۷-۲- ارزیابی غشاء ۴۲
۳-۷-۲-۱-تکنیک پراش نوری دینامیک (DLS) ۴۲
۳-۷-۲-۲-آنالیز طیف سنجی عبوری مادون قرمز (FT-IR) ۴۲
۳-۷-۲-۳-شناسایی فاز توسط الگوی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) ۴۳
۳-۷-۲-۴-آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ۴۳
۳-۷-۲-۵-آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ۴۳
۳-۷-۲-۶-آزمایش نفوذپذیری غشاء ۴۴
۳-۷-۲-۷-فعالیت فتوکاتالیستی غشاء ۴۴
۳-۷-۲-۸-ایزوترم جذب و دفع نیتروژن ۴۵

فصل ۴- نتایج و بحث ۴۷

۴-۱- بررسی مشخصات زیر لایه آلومینایی ۴۷
۴-۲- بررسی لایه میانی ۵۰
۴-۲-۱- بررسی اندازه ذرات سل ۵۰
۴-۲-۲- بررسی فازی لایه‌ی میانی ۵۱
۴-۲-۳- بررسی مورفولوژی و ضخامت پوشش لایه‌ی میانی ۵۲
۴-۲-۴- بررسی توپوگرافی سطح لایه‌ی میانی ۵۵
۴-۳- بررسی لایه‌ی جدایشگر ۵۸
۴-۳-۱- بررسی خواص سل سیلیکا- تیتانیا ۵۸
۴-۳-۱-۱-آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ۶۶
۴-۳-۱-۲-فازشناسی پودر سیلیکا- تیتانیا ۶۸
۴-۳-۲- بررسی مورفولوژی سطحی و سطح مقطع لایه‌ی جدایشگر ۶۹
۴-۳-۳- بررسی توپوگرافی سطح لایه‌ی جدایشگر ۷۰
۴-۴- بررسی فعالیت فتوکاتالیستی پوشش سیلیکا- تیتانیا ۷۲

۴-۵- بررسی سطح ویژه و توزیع اندازه تخلخل ۷۳
۴-۶- آزمایش نفوذ پذیری گازهای منفرد ۷۶
فصل ۵- نتیجه‌گیری نهایی و پیشنهادها ۸۱
۵-۱- نتیجه‌گیری نهایی ۸۲
۵-۲- پیشنهادها ۸۳

فهرست شکل‌ها.....شماره صفحه

شکل ۲-۱ تصویر SEM و شماتیک غشاء کامپوزیتی نامتقارن[۵].....۱۲
شکل ۲-۲ ارتباط بین انرژی بین ذره‌ای سوسپانسیون و ساختار سوسپانسیون[۲۷].....۱۶
شکل ۲-۳ تصویر شماتیک از واکنش‌های آبکافت و چگالش [۲۹]. ۱۷
شکل ۲-۴ انواع مسیر در روش سل- ژل[۳۱]. ۱۹
شکل ۲-۵ تاثیر درجه شاخه‌ای شدن بر اندازه تخلخل[۳۱].....۱۹
شکل ۲-۶ پارامترهای موثر بر مکانیزم‌های پوشش‌دهی فیلم و فیلتراسیون کلوییدی موبینگی[۳]. ۲۳
شکل ۲-۷ تصویر شماتیک تخلخل‌های درون و بین ذره‌ای برای سیلیکای آمورف متخلخل[۱۸].....۲۵
شکل ۲-۸. تاثیر نوع کاتالیست بر شکل و اندازه تخلخل[۳۷].....۲۶
شکل ۲-۹ تصویر شماتیک از تخلخل‌های بین ذره‌ای در ساختار کریستالی تیتانیا[۱۸]. ۲۸
شکل ۲-۱۰ مکانیزم‌های مختلف انتقال مولکول و جدایش گاز [۶].....۳۰
شکل ۲-۱۱ شماتیک فرآیندهای فتوشیمیایی-فوتوفیزیکی نیمه‌هادی فعال شده با فوتون (p) تشکیل جفت الکترون-حفره (q) ترکیب مجدد در سطح (r) ترکیب مجدد حجمی (s) نفوذ پذیرنده و احیا در سطح (t) اکسیداسیون دهنده در سطح[۵۲]. ۳۳
شکل ۳-۱ شماتیک روش تهیه سل کلوئیدی. ۳۷
شکل ۳-۲ مراحل تهیه سل تیتانیا به روش سل- ژل ۳۹
شکل ۳-۳ تصویر شماتیک تهیه سل سیلیکا- تیتانیا. ۳۹
شکل ۳-۴ دستگاه پوشش‌دهی غوطه‌وری.....۴۰
شکل ۳-۵ سیکل عملیات حرارتی پوشش‌های تهیه شده. ۴۱
شکل ۳-۶ شماتیک اتاقک غشاء بکار گرفته شده برای انجام آزمایش نفوذ گازها. ۴۴
شکل ۴-۱ تصویر FESEM زیرلایه‌ی آلومینایی سینتر شده در ۱۴۰۰ °C ۴۸
شکل ۴-۲ اندازه و توزیع اندازه تخلخل پایه آلومینایی سینتر شده در ۱۴۰۰°C[۵۵].....۴۸
شکل ۴-۳ توزیع اندازه و حجم تخلخل پایه آلومینایی سینتر شده ۱۴۰۰°C[۵۵]. ۴۹
شکل ۴-۴ منحنی زبری سنجی زیرلایه قبل از پولیش.....۴۹
شکل ۴-۵ منحنی زبری سنجی زیرلایه بعد از پولیش. ۵۰
شکل ۴-۶ نمودار توزیع اندازه ذرات سل کلوئیدی تیتانیا به صورت بدون چسب و به همراه چسب. ۵۱
شکل ۴-۷ الگوی پراش اشعه ایکس ژل کلوئیدی کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C. ۵۲
شکل ۴-۸ الگوی پراش اشعه ایکس ژل کلوئیدی کلسینه شده در دمای ۶۰۰ °C. ۵۲
شکل ۴-۹ تصویر FESEM از سطح و سطح مقطع لایه‌ی میانی تهیه شده با سل کلوئیدی تیتانیا بدون استفاده از چسب به همراه آنالیز EDS. ۵۳

شکل ۴-۱۰ تصویر FESEM از سطح و سطح مقطع لایه‌ی میانی تهیه شده با سل کلوئیدی تیتانیا با درصد ماده‌ی جامد بیشتر و بدون چسب به همراه آنالیز EDS. ۵۴
شکل ۴-۱۱ تصویر FESEM از سطح و سطح مقطع لایه‌ی میانی تهیه شده با سل کلوئیدی تیتانیا به همراه PVA به همره آنالیز EDS. ۵۵
شکل ۴-۱۲ تصویر دو بعدی و سه بعدی AFM از لایه‌ی میانی تهیه شده با تیتانیای کلوئیدی به همراه PVA. ۵۶
شکل ۴-۱۳ منحنی زبری سنجی خطی و سطحی لایه‌ی میانی تهیه شده با سل تیتانیای کلوئیدی (به همراهPVA) حاصل از AFM. ۵۷
شکل ۴-۱۴ نحوه‌ی پایدارسازی TEOT. ۵۸
شکل ۴-۱۵ توزیع اندازه ذرات سل‌های آزمون طراحی آزمایش تاگوچی. ۶۱
شکل ۴-۱۶ تحلیل نتایج آزمون‌های تاگوچی در بهینه سازی سل پلیمری تیتانیا. ۶۳
شکل ۴-۱۷ نمودار توزیع اندازه ذرات سل بهینه شده‌ی تیتانیا. ۶۵
شکل ۴-۱۸ نمودار توزیع اندازه ذرات سل سیلیکا. ۶۵
شکل ۴-۱۹ نمودار توزیع اندازه ذرات سل سیلیکا، تیتانیا و سیلیکا- ۱۰٪ تیتانیا. ۶۵
شکل ۴-۲۰ آنالیز FTIR مربوط به ژل‌های ۱۰، ۳۰ و ۴۰٪ حجمی سل سیلیکا- تیتانیا خشک شده در دمای محیط. ۶۶
شکل ۴-۲۱ آنالیز FTIR مربوط به ژل‌های ۳۰، ۴۰ و ۵۰٪ حجمی سل تیتانیا- سیلیکا کلسینه شده در°C ۵۰۰. .....۶۸
شکل ۴-۲۲ الگوی پراش اشعه ایکس ژل سیلیکا- ۳۰٪ تیتانیای کلسینه شده در دماهای مختلف. ۶۸
شکل ۴-۲۳ تصویر FESEM پوشش سیلیکا- ۳۰٪ حجمی تیتانیا بر روی لایه‌میانی تیتانیای کلوئیدی در بزرگنمایی (الف) ۱۵۰۰۰برابر (ب) ۲۵۰۰۰ برابر (ج) ۵۰۰۰۰ برابر (د) سطح مقطع. ۶۹
شکل ۴-۲۴ آنالیز EDS از سطح پوشش سیلیکا- ۳۰٪حجمی تیتانیا. ۷۰
شکل ۴-۲۵ تصویر دو بعدی (الف) و سه بعدی (ب) AFM از سطح پوشش سیلیکا- ۳۰٪ حجمی تیتانیا. ۷۰
شکل ۴-۲۶ منحنی زبری‌سنجی خطی خطوط ۲،۱ و ۳ به همراه نتایج گزارش شده‌ی میزان زبری در خطوط و سطح. ۷۱
شکل ۴-۲۷ منحنی تغییرات فعالیت فوتوکاتالیستی (میزان آلاینده‌ی باقی مانده) توسط پوشش فوتوکاتالیست سیلیکا- ۱۰، ۲۰، ۳۰٪ تیتانیا و بدون لایه‌ی فوتوکاتالیست. ۷۲
شکل ۴-۲۸ نمودار درصد تجزیه آلاینده توسط پوشش فوتوکاتالیست سیلیکا- ۱۰، ۲۰، ۳۰٪ تیتانیا و بدون لایه‌ی فوتوکاتالیست. ۷۳
شکل ۴-۲۹ منحنی جذب و دفع فیزیکی گاز نیتروژن ۷۷ K بر روی پودر سیلیکا- ۳۰٪تیتانیا. ۷۴
شکل ۴-۳۰ انواع ایزوترم جذب طبق دسته بندی IUPAC. [۶۲] ۷۵

شکل ۴-۳۱ توزیع اندازه تخلخل BJH بر حسب حجم تخلخل حاصل از ایزوترم دفع نیتروژن پودر سیلیکا-۳۰٪تیتانیا.....۷۵
شکل ۴-۳۲ توزیع اندازه تخلخل BJH بر حسب سطح تخلخل حاصل از ایزوترم دفع نیتروژن پودر سیلیکا-۳۰٪تیتانیا.....۷۶
شکل ۴-۳۳ تغییرات میزان نفوذ بر حسب فشار در غشاء سیلیکا- ۳۰٪ تیتانیا (ST30).....۷۷
شکل ۴-۳۴ تغییرات میزان نفوذ بر حسب فشار در غشاء سیلیکای خالص(S). ۷۸
شکل ۴-۳۵ فاکتور گزینش‌پذیری ایده‌آل غشاء سیلیکا (S) و سیلیکا- ۳۰٪ تیتانیا (ST30). ۷۹
شکل ۴-۳۶ مقایسه تغییرات نفوذ گاز CO_2 و CH_4 از میان غشاء سیلیکا و سیلیکا-۳۰٪ تیتانیا. ۷۹

فهرست جدول‌ها.....شماره صفحه

جدول ۲-۱ بازار غشاء جداسازی گاز در آمریکا[۸]. ۶
جدول ۲-۲ کاربردهای غشاءهای غیرآلی در جدایش گازی[۱۸]. ۱۰
جدول ۲-۳ انواع روش‌های ساخت لایه‌های غشاء برای مواد مختلف[۲۲]. ۱۴
جدول ۲-۴ تاثیر روش هیدرولیز بر روی بافت متخلخل ژل پلیمری سیلیکایی مشتق شده از TEOS [۱۷]. ۲۷
جدول ۳-۱ طراحی تاگوچی برای بهینه سازی سل پایدار تیتانیا. ۳۸
جدول ۴-۱ پارامترهای انتخابی برای این پژوهش به همراه سطوح آنها. ۶۰
جدول ۴-۲ جدول نتایج کمی حاصل از آزمون تاگوچی. ۶۱
جدول ۴-۳ مقدار pH اندازه گیری شده برای هر یک از نمونه های جدول تاگوچی. ۶۲
جدول ۴-۴ خلاصه‌ی نتایج منحنی BJH ۷۶
جدول ۴-۵ مشخصات گاز متان و دی‌اکسید کربن ۷۸

فصل اول

مقدمه

فصل ۱- مقدمه

اقتصاد پررونق جهان، نیاز به منابع انرژی دارد و از طرفی مطالعات متعدد نشان می‌دهد که منابع هیدروکربنی تا سال ۲۰۵۰ به عنوان منابع عمده‌ی انرژی خواهند بود. گاز طبیعی به عنوان یکی از این هیدروکربن‌ها در اقتصاد بسیاری از کشورها از جمله ایران سهم بسزایی دارد. چراکه ایران با مقدار ۱/۰۶۴ تریلیون فوت مکعب گاز، پس از روسیه با ۱/۶۸ تریلیون فوت مکعب، دارای رتبه‌ی دوم ذخایر گازی در جهان می‌باشد. با وجود این واقعیت که ایران مقدار ۱۵/۸٪ از کل منابع گازی جهان را داراست، تنها چهارمین تولیدکننده و نوزدهمین صادرکننده گاز طبیعی در میان سایر کشورهای جهان است که این امر می‌تواند به کیفیت پایین گاز صادراتی ایران باز گردد. در واقع باید گفت که ارزش حرارتی گاز ایران چیزی در حدود kJ/m^2 ۳۷۹۳۰ می‌باشد، که پایین‌تر از میانگین جهانی بوده و لذا با این شرایط، امروزه صادرات گاز ایران دارای وضعیت خوبی در بازار رقابتی گاز نمی‌باشد[۱].

گازی که در خطوط لوله جریان دارد، گاز شهری نامیده می‌شود که در واقع گاز طبیعی تصفیه شده است. چیزی در حدود ۸۰٪ از گاز طبیعی را هنگامی که از چاه‌های گاز یا همراه نفت از چاه‌های نفتی استخراج می‌شود، متان تشکیل می‌دهد. وجود ناخالصی‌های مختلف در کنار گاز متان موجب خوردگی خطوط لوله و افت خواص حرارتی گاز می‌گردد. علاوه بر این، در گاز طبیعی ترکیبات سنگینی وجود دارد که در نتیجه‌ی میعان، موجب تغییر جریان کل گاز خواهد شد. بنابراین ضروریست برای تبدیل گاز طبیعی به گاز شهری می‌بایست این ترکیبات از گاز طبیعی جدا گردد. علاوه بر این، عدم تصفیه گاز طبیعی می‌تواند سلامت مصرف‌کنندگان را نیز تا حدودی در معرض خطر قرار دهد. به طور کلی تصفیه گاز شامل حذف ناخالصی‌ها از گاز طبیعی است[۲].

در مقایسه‌ی راهکارهای مختلف برای دستیابی به گازی با مشخصات منطبق با الزامات استاندارد، استفاده از غشاء[1] به عنوان مانعی نیمه-تراوا[2] که اجازه عبور ترجیحی برخی اجزاء را از ساختار خود می‌دهد، به دلایلی از جمله ابعاد کوچک، راندمان بالا و مصرف پایین انرژی به همراه قابلیت انعطاف پذیری بالا در این فرآیند، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است[۳, ۴].

غشاءهای مورد استفاده جهت جداسازی گازها از نظر جنس به دو دسته‌ی سرامیک‌های متخلخل و مواد پلیمری تقسیم‌بندی می‌گردد. گرچه سالیان بسیاری است که غشاءهای پلیمری به عنوان غشاء تجاری در دسترس بوده و در عملیات صنعتی بزرگ استفاده می‌شود، تحقیقات نشان داده که غشاءهای سرامیکی از مزایایی همچون پایداری مکانیکی بالاتر با امکان کاربرد در فشار بیشتر به همراه پایداری شیمیایی فوق‌العاده و لذا شار بالا در فشارهای کم برخوردار بوده و علاوه بر این، دارای رسوب گذاری[3] کمتری نسبت به نوع پلیمری می‌باشند[۵]. اگرچه غشاءهای سرامیکی خواص مطلوبی برای جداسازی انواع گازها دارند، اما در مقایسه با غشاءهای پلیمری، تمیز نمودن این نوع از غشاها دشوار بوده که برای غلبه بر این مشکل می‌توان از خاصیت فتوکاتالیستی مواد سرامیکی بهره گرفت.

باید گفت که اولین مساله در طراحی هر فرآیند غشایی انتخاب جنس غشاء است. مهم‌ترین انواع غشاءهای سرامیکی شامل غشاءهای زئولیتی، کربنی و سیلیکایی می‌باشد. با توجه به اینکه غشاءهای سیلیکایی دارای مزایای زیادی از جمله ساخت آسان، قابلیت کنترل ضخامت، میزان و ساختار تخلخل‌ها و همچنین دستیابی به شار نفوذپذیری[4] همراه با گزینش‌پذیری[5] بالا نسبت به سایر غشاءها هستند، در این تحقیق از غشاءهای سرامیکی به عنوان غشای پایه جدایشگر استفاده شده است. از طرفی، همان‌طور که گفته شد جهت دست‌یابی به غشاء با فعالیت فتوکاتالیستی مناسب، به بررسی اثر افزودن تیتانیا به سیلیکا پرداخته شد. با توجه به سرعت آبکافت بالای تیتانیا ابتدا سل تیتانیا با استفاده از عامل پایدارساز بهینه و

[1] Membrane
[2] Semi-Permeable
[3] Fouling
[4] Permeability
[5] Selectivity

سپس در مقادیر مختلف به سل سیلیکا اضافه گردید. پوشش حاصل از سل سیلیکا- تیتانیا بر روی لایه‌ی میانی مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از دستیابی به پوشش مناسب فعالیت فتوکاتالیستی و راندمان جدایش گازی غشاء تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت.

پایان نامه‌ی حاضر در پنج فصل به نگارش در آمده است که در ادامه و در فصل دوم به مروری بر منابع مطالعاتی پرداخته شده است. در این فصل پس از مطرح نمودن انواع روش‌های جداسازی گازی و بررسی روش جداسازی غشایی، تکنیک‌های مورد استفاده در تهیه‌ی غشاءهای سرامیکی با تاکید بر روش سل- ژل مورد برررسی قرار گرفت. در انتها نیز اصول فعالیت فتوکاتالیستی، چگونگی بررسی این فعالیت و مکانیزم‌های جدایش گازی مطرح گردید. در فصل سوم خلاصه‌ای از فعالیت‌های تجربی و پس از آن در فصل چهارم نتایج بدست آمده و تحلیل آنها ارائه شده است. در پایان جمع‌بندی کلی بر نتایج این تحقیق صورت گرفت و پیشنهادهایی ارایه گردید.