



دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری رشته مهندسی شیمی

ساخت و بررسی عملکرد غشا نانولوله کربنی برای جداسازی سولفید هیدروژن از متان

ندا گیلانی

استادان راهنما:

دکتر جعفر توفیقی داریان

دکتر علیمراد رشیدی

بهمن ماه ۱۳۹۱



دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری رشته مهندسی شیمی

ساخت و بررسی عملکرد غشا نانولوله کربنی برای جداسازی سولفید هیدروژن از متان

ندا گیلانی

استادان راهنما:

دکتر جعفر توفیقی داریان

دکتر علیمراد رشیدی

استادان مشاور:

دکتر محمدرضا امیدخواه



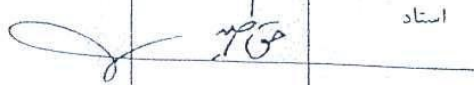



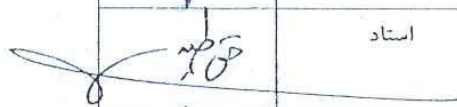
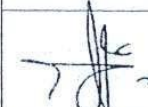
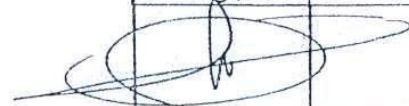
دکتر تورج محمدی

بهمن ماه ۱۳۹۱

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

خانم ندا گیلانی رساله ۲۴ واحدی خود را با عنوان ساخت و بررسی عملکرد غشا نانولوله کربنی برای جداسازی سولفید هیدروژن از متان در تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۱۵ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا برای اخذ درجه دکتری مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر جعفر توفیقی داریان	استاد	
استاد مشاور	دکتر محمدرضا امیدخواه نسرین	استاد	
استاد ناظر	دکتر علی حق طلب	استاد	
استاد ناظر	دکتر مجتبی صدر عاملی	استاد	
استاد ناظر	دکتر مجتبی شریعتی نیاسر	استاد	
استاد ناظر	دکتر یدالله مرتضوی	استاد	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر علی حق طلب	استاد	
استاد راهنمای دوم	دکتر علیمراد رشیدی	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر تورج محمدی	استاد	

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری 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 هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

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

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه های مصوب انجام شود.

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

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب ندا گیلانی دانشجوی رشته مهندسی شیمی ورودی سال تحصیلی ۱۳۸۷ مقطع دکتری دانشکده مهندسی شیمی متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان‌نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا: ندا گیلانی
تاریخ: ۹۰/۱/۱۵

آیین نامه چاپ پایان نامه (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 می شوند:

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

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

«کتاب حاضر، حاصل رساله دکتری نگارنده در رشته مهندسی شیمی گرایش کنترل و شبیه سازی فرآیند است که در سال ۱۳۹۱ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان، مشاوره جناب آقای دکتر محمدرضا امیدخواه و جناب آقای دکتر تورج محمدی از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

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

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

ماده ۶: اینجانب ندا گیلانی دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: ندا گیلانی



تاریخ و امضا: ۹۱، ۱۱، ۱۵

تقدیم به:

پدر و مادر مهربانم

و

همسر عزیزم

تشکر و قدرانی

سپاس خدای را که در طی مسیر برای رسیدن به اهدافم به من صبر، توانایی و قدرت یادگیری داد. بر خود لازم می‌دانم که از زحمات بی‌دریغ اساتید عزیز و گرامی‌ام جناب آقای دکتر جعفر توفیقی و جناب آقای دکتر علیمراد رشیدی که مرا در انجام رساله دکتری یاری نمودند، تشکر و قدرانی کنم. همچنین از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر محمدرضا امیدخواه و جناب آقای دکتر تورج محمدی کمال تشکر و امتنان را دارم. از خانواده‌ام به خاطر صبرشان و همسر عزیزم که مرا در مسیر تحصیلم از لحاظ فکری و تصمیم‌گیری‌های مهم زندگی یاری کردند، تشکر می‌کنم. همچنین از همیاری و هم‌فکری‌های سرکار خانم دکتر مهشاد علایی، خانم دکتر لیلا مرادی، جناب آقای دکتر علیزاده، مهندس احمد صادقیان و تمامی دوستان مرکز تحقیقات نانو تکنولوژی پژوهشگاه صنعت نفت، که مرا در انجام این رساله همراهی کردند، قدرانی می‌کنم.

شیشه پنجره را باران شست

از دل من اما...

چه کسی نقش شما را خواهد شست

چکیده

با توجه به اهمیت فرآیند شیرین‌سازی گاز طبیعی، در این رساله سنتز و بررسی عملکرد غشاهای نانولوله کربنی هم‌راستا به منظور جداسازی سولفید هیدروژن از مخلوط‌های دو جزئی سولفید هیدروژن/متان مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ساخت غشا با نانولوله‌های کربنی هم‌راستا، ابتدا پایه اکسید آلومینیم آندی ساخته شد و اثر پارامترهای کلیدی ولتاژ و غلظت محلول الکترولیت بر ساختار پایه، مورد بررسی قرار گرفت. نانولوله‌های کربنی در داخل حفرات پایه با استفاده از روش نشست بخار شیمیایی، رشد داده شد و اثر پارامترهای دما، نسبت مقدار منبع کربنی (گاز استیلن) به گاز حامل (آرگون) بر ساختار غشا مورد بررسی قرار گرفت. سپس غشاهایی از نانولوله‌های کربنی با قطر داخلی ۲۳، ۱۵ و ۸ نانومتر ساخته شد و اثر دو عامل فشار و غلظت سولفید هیدروژن در خوراک، بر میزان تراوایی اجزای خوراک و همچنین گزینش‌پذیری غشاها بررسی گردید. نتایج نشان داد در غشایی که قطر داخلی نانولوله‌های کربنی، ۸ نانومتر است، میزان تراوایی و گزینش‌پذیری در مقایسه با دو غشا دیگر به ترتیب کمتر و بیشتر است. بررسی اثرات فشار و غلظت سولفید هیدروژن در خوراک نشان داد که با افزایش فشار، تراوایی دو گاز متان و سولفید هیدروژن افزایش یافته در حالی که با افزایش غلظت، تراوایی سولفید هیدروژن و متان به ترتیب افزایش و کاهش یافته است. همچنین افزایش دو عامل مذکور منجر به افزایش گزینش‌پذیری غشاها گردیده است. بیشترین مقدار گزینش‌پذیری، متعلق به غشا با قطر داخلی نانولوله‌های کربنی ۸ نانومتر و حدوداً ۲/۱-۱/۳۴ برابر غشاهایی است که قطر داخلی نانولوله‌های کربنی آنها ۱۵ و ۲۳ نانومتر است. به منظور افزایش جداسازی سولفید هیدروژن، غشا فوق با استفاده از گروه‌های آمینی بوتیل نوع اول، دوم و سوم، دودسیل آمین، اکتا دسیل آمین، آمونیاک، مونواتانول آمین و دی‌اتانول آمین عامل‌دار شد. نتایج نشان داد که اثر فشار و غلظت سولفید هیدروژن خوراک ورودی بر رفتار تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای عامل‌دار، همانند غشا بدون عامل است. علاوه بر این، گزینش‌پذیری و تراوایی سولفید هیدروژن در غشاهای عامل‌دار شده با آمین نوع اول در مقایسه با غشاهای عامل‌دار شده با آمین‌های نوع دوم و سوم، بیشتر است. نتایج نشان داد که غشا عامل‌دار شده با آمونیاک دارای بیشترین مقدار گزینش‌پذیری و تراوایی سولفید هیدروژن است. این مقادیر برای غشا عامل‌دار شده با آمونیاک، به ترتیب ۳/۶ و ۲/۹ برابر غشا بدون عامل است. در ادامه ضرایب جذب برای گازهای متان و سولفید هیدروژن در غشا با قطر داخلی نانولوله‌های کربنی ۸ نانومتر، قبل و بعد از عامل‌دار شدن با آمونیاک، در فشارها و غلظت‌های خوراک مختلف محاسبه و ارائه شد.

کلمات کلیدی: جداسازی گاز، مخلوط سولفید هیدروژن/متان، غشا نانولوله کربنی هم‌راستا، گروه عاملی آمین.

فهرست مطالب

فصل اول

مقدمه

- ۱-۱- ضرورت و اهمیت موضوع تحقیق ۱
- ۲-۱- اهداف تحقیق ۲
- ۳-۱- ساختار رساله ۳

فصل دوم

مروری بر حذف سولفید هیدروژن از جریان‌های گازی با استفاده فرآیندهای غشائی

- ۱-۲- انواع روش‌های جداسازی سولفید هیدروژن از جریان‌های گازی ۵
- ۲-۲- استفاده از فرآیندهای غشائی برای جداسازی سولفید هیدروژن ۵
- ۳-۲- غشاهای معدنی ۱۱
- ۱-۳-۲- غشاهای نانولوله کربنی همراستا ۱۳
- ۴-۲- جمع‌بندی مطالعات ۱۶
- ۵-۲- نوآوری‌های تحقیق حاضر ۱۸

فصل سوم

مواد، دستگاه‌ها و روش آزمایشگاهی

- ۱-۳- ساخت سیستم آزمایشگاهی برای تهیه پایه اکسید آلومینیوم آندی ۱۹
- ۲-۲- ساخت سیستم رشد نانولوله‌های کربنی ۱۹
- ۳-۲- طراحی و ساخت سیستم ارزیابی غشا ۲۰
- ۱-۳-۳- طراحی و ساخت محفظه غشا ۲۱
- ۲-۳-۳- اندازه‌گیری غلظت سولفید هیدروژن در جریان تراوا ۲۴
- ۴-۲- ساخت پایه متخلخل اکسید آلومینیوم آندی ۲۵
- ۵-۲- طراحی آزمایش جهت ساخت پایه و ارائه نتایج ۲۷
- ۱-۵-۲- بررسی تاثیر متغیرهای طراحی روی قطر و ضخامت پایه ۳۰
- ۶-۲- محاسبه دانسیته حفره‌ها و تخلخل پایه ۳۶
- ۷-۲- سنتز نانولوله‌های کربنی در حفره‌های پایه ۳۸
- ۸-۲- بررسی مشخصات نانولوله‌های کربنی همراستا در قطرهای مختلف پایه ۴۱

۹-۳ جمع‌بندی ۴۹

فصل چهارم

آزمایش‌ها و ارائه نتایج

۱-۴ ساخت غشاهای نانولوله‌کربنی هم‌راستا با قطر داخلی متفاوت ۵۱

۲-۴ محاسبه ضریب نفوذ نیتروژن برای غشاهای نانولوله‌کربنی با قطرهای مختلف و مقایسه با ضریب نفوذ نودسون ۵۴

۳-۴ تراوایی و گزینش‌پذیری مخلوط‌های H_2S/CH_4 برای غشاهای نانولوله‌کربنی با قطرهای مختلف ۵۷

۴-۴ ساخت غشاهای نانولوله‌کربنی هم‌راستای عامل‌دار ۶۶

۱-۴-۴ کربوکسیل دار نمودن غشاهای نانولوله‌کربنی هم‌راستا ۶۶

۲-۴-۴ کلره کردن غشاهای نانولوله‌کربنی هم‌راستا ۶۹

۵-۴ آمیددار کردن غشا با استفاده از بوتیل‌آمین نوع اول و نتایج آزمایش‌های ارزیابی آن در جداسازی H_2S/CH_4 ۷۰

۶-۴ آمیددار کردن غشا با استفاده از بوتیل‌آمین نوع دوم و نتایج آزمایش‌های ارزیابی آن در جداسازی H_2S/CH_4 ۷۴

۷-۴ آمیددار کردن غشا با استفاده از بوتیل‌آمین نوع سوم و نتایج آزمایش‌های ارزیابی آن در جداسازی H_2S/CH_4 ۷۶

۸-۴ مقایسه غشاهای عامل‌دار شده با آمین نوع اول، دوم و سوم ۷۸

۹-۴ آمیددار کردن غشا با استفاده از دودسیل‌آمین و نتایج آزمایش‌های ارزیابی آن در جداسازی H_2S/CH_4 ۷۹

۱۰-۴ آمیددار کردن غشا با استفاده از اکتادسیل‌آمین و نتایج آزمایش‌های ارزیابی آن در جداسازی H_2S/CH_4 ۸۱

۱۱-۴ آمیددار کردن غشا با استفاده از آمونیاک و نتایج آزمایش‌های ارزیابی آن در جداسازی H_2S/CH_4 ۸۴

۱۲-۴ آمیددار کردن غشا با استفاده از مونواتانول‌آمین و نتایج آزمایش‌های ارزیابی آن در جداسازی H_2S/CH_4 ۸۷

۱۲-۴ آمیددار کردن غشا نانولوله‌کربنی با استفاده از دی‌اتانول‌آمین و نتایج آزمایش‌های ارزیابی آن در جداسازی

H_2S/CH_4 ۸۹

۱۴-۴ مقایسه غشاهای نانولوله‌کربنی عامل‌دار ۹۲

۱۵-۴ محاسبه تراوایی و ضریب نفوذ نیتروژن در غشاهای نانولوله‌کربنی هم‌راستای عامل‌دار ۱۰۰

۱۶-۴ محاسبه ضریب جذب سولفیدهیدروژن و متان در غشا نانولوله‌کربنی هم‌راستا ۱۰۳

۱۶-۹ جمع‌بندی ۱۰۹

فصل پنجم

نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱-۵ نتیجه‌گیری ۱۱۱

۲-۵ پیشنهادها ۱۱۳

نمادها

A : مساحت سطح غشاء، m^2

b : پارامتر معادله جذب لانگمیر، 1/bar

d : قطر حفره، m

D : ضریب نفوذ در غشاء، m^2/s

J : شار عبوری از غشاء، mol/m^2s

l : ضخامت غشاء، m

M_w : وزن مولکولی، $kg/kgmol$

p : فشار، Pa

P : تراوایی، $mol/m^2s Pa$

q : گاز جذب شده، $mmol/g$

Q_p : شدت جریان حجمی تراوایی، ml/min

r : شعاع، m

R : ثابت جهانی گازها، $J/molK$

T : دما، K

X : جزء مولی

نمادهای یونانی

α : گزینش پذیری

\mathcal{E} : تخلخل

ρ : چگالی، m^3/kg

η : ویسکوزیته، Pa.s

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲ تحقیقات انجام شده در زمینه جداسازی سولفیدهای پروژن از جریان گازی با استفاده از غشاهای پلیمری ۹
- جدول ۲-۲ تحقیقات انجام شده در زمینه استفاده از غشاهای نانولوله کربنی هم‌راستا ۱۶
- جدول ۱-۲ آزمایش‌های طراحی شده برای ساخت پایه و نتایج آنها ۲۸
- جدول ۲-۲ اندازه حفره‌ها، دانسیته حفره‌ها و تخلخل پایه‌های اکسید آلومینیوم آندی سنتز شده ۲۷
- جدول ۲-۲ شرایط سنتز نانولوله‌های کربنی ۲۸
- جدول ۴-۲ نسبت I_{G/I_D} طیف رامان نانولوله‌های کربنی سنتز شده ۳۹
- جدول ۵-۲ نام غشاهای نانولوله کربنی/اکسید آلومینیوم آندی سنتز شده (زمان رشد نانولوله‌های کربنی دو ساعت است). ۴۲
- جدول ۶-۲ ابعاد نانولوله‌های کربنی سنتز شده در پایه‌های مختلف اکسید آلومینیوم آندی ۴۴
- جدول ۷-۲ مساحت سطح و حجم تخلخل نانولوله‌های غشاهای M_{20} تا M_{60} ۴۸
- جدول ۱-۴ مشخصات ساختاری نانولوله‌های غشاهای سنتز شده در زمان‌های مختلف (ضخامت دیواره و قطر داخلی نانولوله‌ها، بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری بدست آمده است) ۵۲
- جدول ۲-۴ تاثیر تغییرات فشار خوراک بر روی تراوایی گاز نیتروژن ۵۴
- جدول ۳-۴ مقادیر ضرایب نفوذ گاز نیتروژن و فاکتور افزایش برای غشاهای M_{22} ، M_{40} ، M_{40} و M_{40} ۵۵
- جدول ۴-۴ فرمول مولکولی آمین‌های استفاده شده ۶۹
- جدول ۵-۴ مقادیر کربن، هیدروژن و نیتروژن با استفاده از تجزیه عنصری، برای غشاهای ساخته شده ۹۷
- جدول ۶-۴ مقادیر ضرایب نفوذ گاز نیتروژن و فاکتور افزایش برای غشاهای عامل‌دار ۱۰۲
- جدول ۷-۴ پارامترهای معادله جذب لاتگمیر برای غشاهای M_{40} و $M-NH_2$ ۱۰۷
- جدول ۸-۴ ضرایب جذب متان و سولفیدهای پروژن برای غشا M_{40} ، در سه غلظت خوراک متفاوت ۱۰۸
- جدول ۹-۴ ضرایب جذب متان و سولفیدهای پروژن برای غشا $M-NH_2$ ، در سه غلظت خوراک متفاوت ۱۰۸

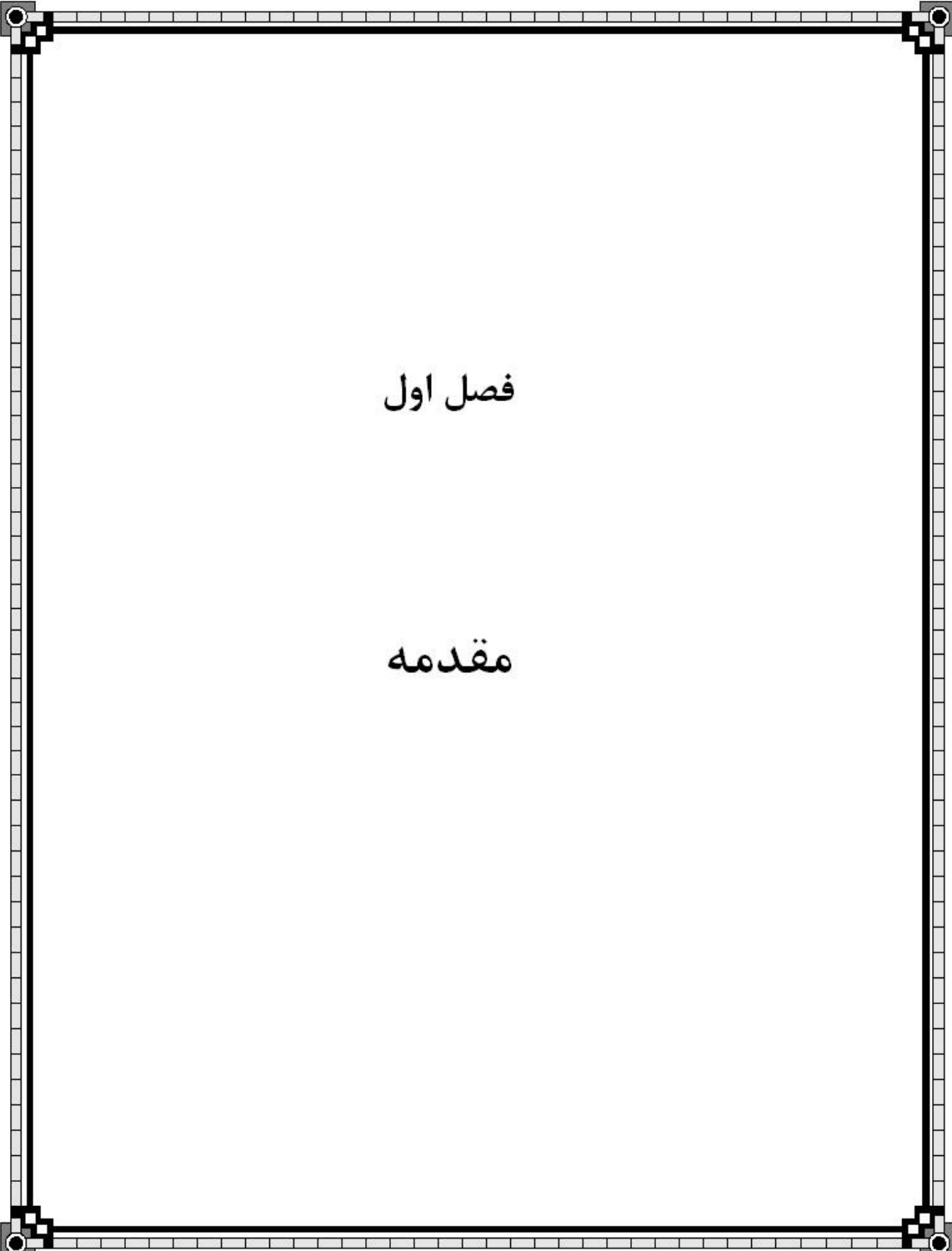
فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲ تاریخچه تکامل فرآیندهای جداسازی گاز با استفاده از غشاهای
۶
- شکل ۱-۲ تصویر سیستم ساخت پایه متخلخل اکسید آلومینیوم آندی
۲۰
- شکل ۲-۲ تصویر سیستم رشد نانولوله‌های کربنی به روش رسوب‌گذاری بخار شیمیایی
۲۱
- شکل ۲-۲ نقشه محفظه غشا
۲۲
- شکل ۴-۲ تصویر سیستم غشایی فشار ثابت
۲۳
- شکل ۵-۲ تصویر دستگاه پتانسیومتر
۲۴
- شکل ۶-۲ تصویر حرکت یون‌ها در فرآیند تشکیل لایه اکسید آلومینیوم آندی
۲۶
- شکل ۷-۲ نمودار مقادیر پیش‌بینی شده بر اساس مقادیر واقعی برای قطر پایه
۲۹
- شکل ۸-۲ نمودار مقادیر پیش‌بینی شده بر اساس مقادیر واقعی برای ضخامت پایه
۲۹
- شکل ۹-۲ (الف) تغییرات قطر حفره‌ها پایه آلومینا با تغییر ولتاژ آندایز
۳۰
- شکل ۹-۲ (ب) تغییرات ضخامت پایه آلومینا با تغییر ولتاژ آندایز
۳۱
- شکل ۹-۲ (ج) تغییرات قطر حفره‌ها پایه آلومینا با تغییر غلظت الکترولیت
۳۲
- شکل ۹-۲ (د) تغییرات ضخامت پایه آلومینا با تغییر غلظت الکترولیت
۳۲
- شکل ۱۰-۲ (ب) منحنی سه‌بعدی تغییرات قطر پایه بر اساس تغییرات ولتاژ آندایز و غلظت
۳۳
- شکل ۱۰-۲ (ج) منحنی دوبعدی تغییرات ضخامت پایه با تغییر ولتاژ آندایز و غلظت الکترولیت
۳۴
- شکل ۱۰-۲ (د) منحنی سه‌بعدی تغییرات ضخامت پایه با تغییر ولتاژ آندایز و غلظت الکترولیت
۳۴
- شکل ۱۱-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از سطح و مقطع پایه‌های ساخته شده در ولتاژ ۴۰ ولت و غلظت
الف) ۰/۳ مولار (ب) ۰/۴ مولار (ج) ۰/۵ مولار از اسید اگزالیک (مقیاس تصاویر ۵۰۰ nm است).
۲۶
- شکل ۱۲-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی پایه‌های سنتز شده در ولتاژهای الف) ۲۰۷ (ب) ۳۰۷ (ج) ۴۰۷
۳۷
- د) ۵۰۷ (ه) ۶۰۷ (مقیاس تصاویر ۵۰۰ nm است).
۳۷
- شکل ۱۲-۲ طیف رامان نانولوله‌های کربنی سنتز شده
۳۹

- شکل ۲-۱۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربنی سنتز شده در دماهای ۵۵۰، ۶۵۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت شدت جریان استیلن به آرگون ۰/۰۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۰۵
- ۴۱
- شکل ۲-۱۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی نانولوله‌های کربنی هم‌راستا (الف) قبل از حذف پایه (ب) پس از حذف پایه
- ۴۲
- شکل ۲-۱۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربنی غشاهای (الف) M۲۰ (ب) M۲۰ (ج) M۴۰ (د) M۵۰ (ه) M۶۰
- ۴۳
- شکل ۲-۱۷ (الف) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی لایه سدی اکسید آلومینیوم آندی ساخته شده در ۴۰ ولت (ب) نمودار پراکندی اندازه کره‌های لایه سدی (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از سطح مقطع کانال‌های پایه
- ۴۶
- شکل ۲-۱۸ (الف) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی لایه سدی پایه اکسید آلومینیوم آندی ساخته شده در ۶۰ ولت (ب) نمودار پراکندی اندازه کره‌های لایه سدی (ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از سطح مقطع کانال‌های پایه
- ۴۷
- شکل ۴-۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی غشاهای (با بزرگنمایی ۱۵۰K معادل ۲۰۰ نانومتر) (الف) M۴۰-۲۲ (ب) M۴۰-۱۵ (ج) M۴۰-۸ (د) تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی نانولوله‌های M۴۰-۲۲ (ه) M۴۰-۱۵ (د) M۴۰-۸
- ۵۱
- شکل ۴-۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانولوله‌های کربنی در غشاهای (الف) M۴۰-۲۴ (ب) M۴۰-۱۵ (ج) M۴۰-۸
- ۵۲
- شکل ۴-۳ طیف رامان نانولوله‌های کربنی غشاهای ساخته شده در زمان‌های مختلف
- ۵۳
- شکل ۴-۴ (الف) بازتاب پخشی در سطوح زبر (ب) بازتاب آینه‌ای در سطوح صاف
- ۵۶
- شکل ۴-۵ تغییرات تراوایی (الف) H₂S و (ب) CH₄ در غشا M۴۰-۲۲ بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک
- ۵۷
- شکل ۴-۶ تغییرات تراوایی (الف) H₂S و (ب) CH₄ در غشا M۴۰-۱۵ بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک
- ۵۹
- شکل ۴-۷ تغییرات تراوایی (الف) H₂S و (ب) CH₄ در غشا M۴۰-۸ بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک
- ۶۰
- شکل ۴-۸ تغییرات گزینش‌پذیری در غشاهای M۴۰-۱۲، M۴۰-۱۵ و M۴۰-۱۸ بر اساس تغییرات فشار و غلظت
- ۶۲
- شکل ۴-۹ (الف) درصد افزایش تراوایی H₂S (ب) درصد افزایش تراوایی CH₄ به ازای افزایش فشار از ۱ تا ۵ بار در غلظت‌های ۶۰۰۰ ppm، ۱۲۰۰۰ ppm و ۲۵۰۰۰ ppm سولفید هیدروژن
- ۶۳

- شکل ۴-۱۰ الف) درصد افزایش تراوایی H_2S (ب) درصد کاهش تراوایی CH_4 به ازای افزایش غلظت سولفید هیدروژن از ۶۰۰۰ ppm تا ۲۵۰۰۰ ppm در فشارهای ۱ تا ۵ بار ۶۴
- شکل ۴-۱۱ الف) درصد افزایش گزینش پذیری H_2S/CH_4 به ازای افزایش فشار از ۱ تا ۵ بار در غلظت‌های مختلف سولفید هیدروژن ب) درصد افزایش گزینش پذیری H_2S/CH_4 به ازای افزایش غلظت سولفید هیدروژن از ۶۰۰۰ ppm تا ۲۵۰۰۰ ppm در فشارهای مختلف ۶۵
- شکل ۴-۱۲ طیف فرو سرخ فوریه غشا نانولوله کربنی قبل از عمل‌دار کردن ۶۷
- شکل ۴-۱۳ طیف فرو سرخ فوریه غشا نانولوله کربنی بعد از عمل‌دار کردن با گروه‌های کربوکسیل ۶۸
- شکل ۴-۱۴ شکل نمادین واکنش‌های انجام شده بر روی نانولوله‌های کربنی غشا به منظور آمیددار کردن ۷۰
- شکل ۴-۱۵ طیف فرو سرخ فوریه غشا نانولوله کربنی عمل‌دار شده با بوتیل آمین نوع اول ۷۱
- شکل ۴-۱۶ تغییرات تراوایی (الف) H_2S و (ب) CH_4 بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک در غشا M-BUT ۷۲
- شکل ۴-۱۷ تغییرات گزینش پذیری بر اساس فشار و غلظت خوراک در غشا M-BUT ۷۳
- شکل ۴-۱۸ طیف فرو سرخ فوریه غشا نانولوله کربنی عمل‌دار شده با بوتیل آمین نوع دوم ۷۴
- شکل ۴-۱۹ تغییرات تراوایی (الف) H_2S و (ب) CH_4 بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک در غشا M-Sec-BUT ۷۵
- شکل ۴-۲۰ تغییرات گزینش پذیری بر اساس فشار و غلظت خوراک در غشا M-Sec-BUT ۷۶
- شکل ۴-۲۱ طیف فرو سرخ فوریه غشا نانولوله کربنی عمل‌دار شده با بوتیل آمین نوع سوم ۷۷
- شکل ۴-۲۲ طیف فرو سرخ فوریه غشا نانولوله کربنی عمل‌دار شده با دودسیل آمین ۷۹
- شکل ۴-۲۳ الف) تغییرات تراوایی H_2S بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک در غشا M-dda ۸۰
- شکل ۴-۲۴ ب) تغییرات تراوایی CH_4 بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک در غشا M-dda ۸۱
- شکل ۴-۲۵ طیف فرو سرخ فوریه غشا نانولوله کربنی عمل‌دار شده با اکتادسیل آمین ۸۲
- شکل ۴-۲۶ تغییرات تراوایی (الف) H_2S و (ب) CH_4 بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک در غشا M-oda ۸۳
- شکل ۴-۲۷ تغییرات گزینش پذیری بر اساس فشار و غلظت خوراک در غشا M-oda ۸۳
- شکل ۴-۲۸ طیف فرو سرخ فوریه غشا نانولوله کربنی عمل‌دار شده با آمونیاک ۸۴
- شکل ۴-۲۹ تغییرات تراوایی (الف) H_2S و (ب) CH_4 بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک در غشا M-NH₃ ۸۵

- شکل ۴-۲۰ تغییرات گزینش پذیری بر اساس فشار و غلظت خوراک در غشا $M-NH_3$ ۸۶
- شکل ۴-۲۱ طیف فرو سرخ فوریه غشا نانولوله کربنی عامل دار شده با مونواتانول آمین ۸۷
- شکل ۴-۲۲ تغییرات تراوایی (الف) H_2S و (ب) CH_4 بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک در غشا M-MEA ۸۸
- شکل ۴-۲۳ تغییرات گزینش پذیری بر اساس فشار و غلظت خوراک در غشا M-MEA ۸۹
- شکل ۴-۲۴ طیف فرو سرخ فوریه غشا نانولوله کربنی عامل دار شده با دی اتانول آمین ۸۹
- شکل ۴-۲۵ تغییرات تراوایی (الف) H_2S و (ب) CH_4 بر اساس تغییرات فشار و غلظت خوراک در غشا M-DEA ۹۱
- شکل ۴-۲۶ تغییرات گزینش پذیری بر اساس فشار و غلظت خوراک در غشا M-DEA ۹۱
- شکل ۴-۲۷ (الف) درصد افزایش تراوایی H_2S به ازای افزایش فشار از ۱ تا ۵ بار در غلظت‌های ۶۰۰۰ ppm ۹۲
- ۱۲۰۰۰ ppm و ۲۵۰۰۰ ppm سولفید هیدروژن
- شکل ۴-۲۷ (ب) درصد افزایش تراوایی CH_4 به ازای افزایش فشار از ۱ تا ۵ بار در غلظت‌های ۶۰۰۰ ppm ۹۲
- ۱۲۰۰۰ ppm و ۲۵۰۰۰ ppm سولفید هیدروژن
- شکل ۴-۲۸ (الف) درصد افزایش تراوایی H_2S به ازای افزایش غلظت سولفید هیدروژن از ۶۰۰۰ ppm تا ۲۵۰۰۰ ppm در ۹۲
- فشارهای ۱ تا ۵ بار
- شکل ۴-۲۸ (ب) درصد کاهش تراوایی CH_4 به ازای افزایش غلظت سولفید هیدروژن از ۶۰۰۰ ppm تا ۲۵۰۰۰ ppm در ۹۲
- فشارهای ۱ تا ۵ بار
- شکل ۴-۲۹ (الف) درصد افزایش گزینش پذیری H_2S/CH_4 به ازای افزایش فشار از ۱ تا ۵ بار در غلظت‌های مختلف ۹۴
- سولفید هیدروژن (ب) درصد افزایش گزینش پذیری H_2S/CH_4 به ازای افزایش غلظت سولفید هیدروژن از ۶۰۰۰ ppm تا ۲۵۰۰۰ ppm در فشارهای مختلف ۹۵
- شکل ۴-۴۰ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، (ب) طیف رامان نانولوله‌های کربنی پس از کربوکسیل دار کردن غشا ۱۰۱
- شکل ۴-۴۱ طرح نمادین سیستم آزمایشگاهی تعیین ظرفیت جذب ۱۰۴
- شکل ۴-۴۲ منحنی جذب لانگمیر برای غشا M۴-۱۸ (الف) گاز سولفید هیدروژن (ب) گاز متان ۱۰۵
- شکل ۴-۴۳ منحنی جذب لانگمیر برای غشا M-NH₃ (الف) گاز سولفید هیدروژن (ب) گاز متان ۱۰۶



فصل اول

مقدمه

۱-۱ ضرورت و اهمیت موضوع تحقیق

از آنجایی که کشور ما دارای ذخایر غنی گاز طبیعی است، فرآیندهای پالایش گاز دارای اهمیت فراوانی هستند. استفاده از گاز طبیعی در صنایع پتروشیمی، تولید انرژی و غیره به صورت طبیعی امکان پذیر نیست، زیرا آنچه همراه گاز طبیعی از مخازن بالا می‌آید، گازهای اسیدی مانند سولفید هیدروژن، دی‌اکسید کربن، بخار آب و هیدروکربن‌های سنگین هستند. این اجزاء مشکلاتی را در فرآورش گاز طبیعی ایجاد می‌کنند که از آن جمله می‌توان به خوردگی، دو فازی شدن، کاهش ارزش حرارتی گاز و سمی بودن برخی از ترکیبات اشاره نمود. سولفید هیدروژن گازی بسیار سمی است که حتی تنفس مقادیر بسیار پایین آن، مرگ‌آور است. وجود سولفید هیدروژن در جریان گاز طبیعی موجب کاهش حجم گاز انتقال یافته، کاهش ارزش حرارتی آن، تشدید خوردگی و تولید گازهای سمی مانند دی‌اکسید گوگرد (در هنگام سوختن) می‌شود.

روش‌های سنتی شیرین‌سازی گاز، مانند فرآیندهای رایج آمین، دارای مشکلاتی نظیر مصرف بالای انرژی، اتلاف حلال و غیره هستند. از این رو فرآیندهای غشایی به دلیل مصرف انرژی کمتر، سادگی نصب و استفاده، انجام عملیات در دمای محیط و همچنین عدم نیاز به مواد شیمیایی در دهه اخیر و در صنعت شیرین‌سازی گاز طبیعی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. به طور کلی غشاها را می‌توان به دو دسته غشاهای معدنی و پلیمری تقسیم نمود. اگرچه غشاهای معدنی در مقایسه با غشاهای پلیمری ساخته شده از مواد آلی، گرانتر هستند ولی دارای مزایایی مانند مقاوم بودن در برابر دما و سایش، پایداری مناسب ساختار حفره‌ها و مقاوم بودن در برابر تغییرات شیمیایی، هستند. این ویژگی‌ها بسیاری از محققین را ترغیب نموده‌است تا از این غشاها (به طور ویژه، نوع متخلخل) در جداسازی‌های گازی، استفاده نمایند. امروزه تمایل به رشد و تکامل غشاهای معدنی متخلخل مانند: سیلیکا، زئولیت‌ها و کربن که برای فرآیندهای جداسازی گازی مناسب هستند، بسیار مورد توجه است.

دسته‌ای از غشاهای کربنی، غشاهای نانولوله کربنی هستند که ساخت و استفاده از آنها در سال‌های اخیر مورد توجه محققین بوده‌است. مطالعات نظری نشان داده‌است که جریان مولکولی در داخل نانولوله‌های کربنی به مراتب سریعتر از پیش‌بینی تئوری نودسون است. چنانچه نانولوله‌های کربنی به صورت هم‌راستا با یکدیگر ساخته شوند و فضاهای خالی بین آنها با ماتریسی پیوسته پر شود، می‌توان از آنها به عنوان غشاهایی که دارای شار انتقال

بالایی هستند، استفاده نمود. با این وجود ساخت یک ساختار ماکروسکوپیک با هندسه قابل کنترل و منظم از غشاهای نانولوله کربنی، همچنان به صورت یک چالش باقی مانده است.

۱-۲ اهداف تحقیق

در این رساله تلاش بر این است که بتوان به دانش جدیدی در زمینه ساخت و استفاده از غشاهای نانولوله کربنی همراستا، به منظور جداسازی مخلوطهای دوجزئی سولفید هیدروژن و متان، دست یافت. بدین منظور، با استفاده از روش رسوب گذاری بخار شیمیایی و تکنیک میهمان- میزبان، غشاهای نانولوله کربنی همراستا با قطر کنترل شده، ساخته شده است. همچنین کاربرد غشاهای نانولوله کربنی همراستا در جداسازی مخلوطهای دوجزئی سولفید هیدروژن و متان مورد بررسی قرار گرفته است. در نهایت سعی شده تا با عامل دار نمودن غشا، میزان تراوایی سولفید هیدروژن و همچنین گزینش پذیری آن، افزایش یابد. بطور کلی مراحل انجام تحقیق حاضر عبارت است از:

۱. ساخت و انجام آزمایشهای تعیین مشخصات غشا نانولوله کربنی همراستا

۲. تعیین و بررسی پارامترهای طراحی موثر بر تخلخل غشا

۳. استفاده از غشاهای نانولوله کربنی همراستا به منظور جداسازی سولفید هیدروژن از مخلوط دوجزئی

سولفید هیدروژن و متان

۴. بررسی اثر متغیرهای عملیاتی فشار و ترکیب خوراک ورودی بر میزان تراوایی گازهای متان و سولفید هیدروژن

و گزینش پذیری غشا

۵. بررسی استفاده از گروههای عاملی آمین در افزایش کارایی غشا