دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده مهندسی شیمی

طراحی، شبیه‌سازی و کنترل فرآیندها

رساله برای دریافت درجه دکتری در رشته مهندسی شیمی

ساخت غشا غربال مولکولی کربنی نانو ساختار جهت جداسازی CO_2 از جریانات گازی

نگارش:

وحید پیروزفر

اساتید راهنما:

دکتر عبدالصمد زرین‌قلم مقدم

دکتر محمدرضا امیدخواه

شهریورماه ۱۳۹۲

بسم الله الرحمن الرحیم

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

مقدمه: 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

امضاء

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 شیمی (طراحی، شبیه‌سازی و کنترل فرآیندها) است که در سال ۹۲ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر عبدالصمد زرین قلم و جناب آقای دکتر محمدرضا امیدخواه، مشاوره جناب آقای دکتر سید سعید حسینی 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 را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت‌مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت 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 شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب وحید پیروزفر دانشجوی رشته مهندسی شیمی(طراحی، شبیه‌سازی و کنترل فرآیندها) مقطع دکتری تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی

تاریخ و امضا: ۹۲/۹/۲۹

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده مهندسی شیمی

رساله برای دریافت درجه دکتری در رشته مهندسی شیمی

ساخت غشا غربال مولکولی کربنی نانو ساختار جهت جداسازی CO_2 از جریانات گازی

نگارش:

وحید پیروزفر

اساتید راهنما:

دکتر عبدالصمد زرین‌قلم مقدم – دکتر محمدرضا امیدخواه

استاد مشاور:

دکتر سید سعید حسینی

شهریورماه ۱۳۹۲

تقدیم به ساحت مقدس منجی منتظر **مهدی صاحب العصر** (ارواحنا لتراب مقدمه الفداء)

تو را غایب نامیده‌اند، چون « ظاهر » نیستی، نه اینکه « حاضر » نباشی.

آمدنت که در انتظار آنیم به معنای « ظهور » است، نه « حضور » و دلشدگانت که هرصبح و شام تو را می‌خوانند، ظهورت را از خدا می‌طلبند نه حضورت را، وقتی ظاهر می‌شوی همه انگشت حیرت به دندان می‌گزند و با تعجب می‌گویند که تو را پیش از این هم دیده‌اند و راست می‌گویند، چرا که تو در میان مایی زیرا امام مایی.

و تقدیم به روح پاک **پدرم**

به پاس رنج هایی که هرگز فراموش نخواهم کرد و محبتی که هرگز فروکش نخواهد کرد.

و قلب پر مهر **مادرم**

همانکه با فرسودن شمع وجود خویش وجودم را پرنور گرداند.

و تقدیم به **همسر** عزیز و مهربانم

او که با صبر و فداکاری، مرا در تمام مراحل انجام این پروژه یاوری مهربان بود.

و تقدیم به فرزند دلبندم **ستیا**

و تقدیم به **برادر و خواهرانم**

آنانکه همیشه مرهون محبت و لطفشان، هستم.

چکیده

در این تحقیق، غشاهای غربال مولکولی کربنی پیشرفته از ترکیب PBI و چند پلی‌ایمید (کاپتون، یوآی‌پی و پی۸۴) به منظور کاربردهای جداسازی گاز ساخته شد. پیش‌ماده‌های پلیمری به عنوان فیلم‌های متراکم تخت و در سه ترکیب (یعنی، ۲۵/۷۵، ۵۰/۵۰، ۷۵/۲۵ درصد وزنی) تهیه شدند. غشاهای غربال ملکولی کربنی از پیرولیز این پیش‌ماده‌های پلیمری با پروتکل‌های معین و مجزا بدست آمدند. با تعیین سه پروتکل، پیرولیز با دماهای نهایی (۵۸۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد) و شرایط متفاوت خلا (Torr $۱۰^{-۳}$ و Torr $۱۰^{-۷}$) انجام و در نتیجه به بررسی حصول غشاهای کربنی با کارآمدی بالا در این شرایط متفاوت و بهبود عملکرد آن پرداخته شد. در بخش دیگری از این تحقیق با استفاده از تجزیه و تحلیل آماری و با توجه به طراحی آزمایش‌ها با چهار متغیر، شامل نوع پیش ماده(X_1)، ترکیب درصد پیش‌ماده و پلیمر اصلی(X_2)، دمای نهایی پیرولیز (X_3) و درجه خلا در محیط پیرولیز (X_4) طراحی انجام شده و متغیرهای پاسخ، شامل نفوذ پذیری گازهای CH_4، CO_2، O_2 و N_2 و همچنین گزینش-پذیری CO_2/CH_4، CO_2/N_2، N_2/CH_4 و O_2/N_2 با چند جمله‌ای‌های درجه دوم و سوم بر حسب متغیرهای طراحی (متغیرهای مستقل X_1، X_2، X_3 و X_4)، مدل‌سازی شده است. در این مطالعه، برای بررسی مواردی چون محاسبه Tg تک‌تک پلیمرها و ترکیب پیش‌ماده‌ها از تجزیه و تحلیل DSC، به منظور بررسی روند تغییرات در کاهش وزن در مدت پیرولیز و همچنین تعیین میزان پایداری حرارتی نمونه‌ها از تجزیه و تحلیل TGA و برای مطالعه خصوصیات ساختاری غشاها و همچنین میانگین d-spacing از تجزیه و تحلیل XRD استفاده و شناسایی مرفولوژی با تجزیه و تحلیل SEM انجام شده است. همچنین نفوذپذیری و گزینش‌پذیری گازهای خالص هیدروژن، دی-اکسیدکربن و متان، برای تمامی غشاهای ساخته شده با توجه به پارامترهای مطرح شده، اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان می‌دهند، اثر افزایش دمای پیرولیز بر روی نفوذپذیری گاز، منفی (کاهش می‌دهد) و بر روی گزینش-پذیری گاز، مثبت است. همچنین افزایش دمای پیرولیز منجر به افزایش فشردگی، افزایش چگالی، افزایش خاصیت بلورین غشا کربنی و کاهش فاصله متوسط بین لایه‌های گرافیتی کربن نیز می‌گردد. همچنین در قسمت دیگری از این رساله، مدل ریاضی ارائه شده برخلاف سایر مدل‌های دیگر، کلیه شرایط موجود در یک غشا را مدنظر قرارداده و به این ترتیب مدل‌سازی غشاهای کربنی را منطبق بر واقعیت می‌سازد.

واژه‌های کلیدی:

غشا غربال مولکولی کربنی، جداسازی گاز، پیرولیز، نفوذپذیری، گزینش‌پذیری، پیش‌ماده پلی‌ایمیدی، مدل-سازی ریاضی، الگریتم ژنتیک، مدل‌سازی آماری و بهینه‌سازی

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

فصل ۱ پیش‌گفتار ۱
۱-۱ مقدمه ۲
۱-۲ تعریف مسئله ۳
۱-۳ سوالات اصلی تحقیق ۵
۱-۴ اهداف ۵
۱-۵ ضرورت انجام تحقیق ۶
۱-۶ روش انجام تحقیق ۷
۱-۷ مراحل انجام آزمایش‌ها ۸
۱-۸ جنبه‌های نوآوری ۱۰

فصل ۲ مروری بر تحقیقات گذشته ۱۱
۲-۱ مقدمه و تاریخچه ۱۲
۲-۱-۱ ساخت غشا غربال مولکولی کربنی ۱۳
۲-۱-۱-۱ انتخاب پلیمر اولیه ۱۴
۲-۱-۱-۲ ساخت غشا پلیمری ۱۷
۲-۱-۱-۳ عملیات اولیه برای تهیه غشا ۱۷
۲-۱-۱-۴ فرآیند پیرولیز ۱۸
۲-۱-۱-۵ عملیات ثانویه (عملیات تصفیه نهایی) ۲۰
۲-۱-۲ پارامترهای عملیاتی ۲۱
۲-۱-۳ طرح اولیه دستگاه آزمایش ۲۱
۲-۲ مبانی نظری انتقال گاز و مدل ۲۳
۲-۲-۱ مقدمه ۲۳
۲-۲-۲ انتقال مولکول‌ها در فاز گاز ۲۳
۲-۲-۳ جریان سطحی ۲۵

فصل ۳ مواد، روشها و تجهیزات ۲۷
۳-۱ مقدمه ۲۸
۳-۲ مواد اولیه مورد نیاز برای تحقیق(انتخاب، مشخصات و تهیه) ۲۸
۳-۲-۱ پلی بنزیمیدازول ۲۸
۳-۲-۲ حلال نرمال متیل پیرولیدن ۲۸
۳-۲-۳ کاپتون ۲۹
۳-۲-۴ یو آی پی ۲۹
۳-۲-۵ پی۸۴ ۲۹

۳-۳ ساخت غشای پلیمری (آماده کردن پیش ماده) ۳۰
۳-۳-۱ غلیظ‌سازی پیش‌ماده‌های پلیمری ۳۱
۳-۳-۲ تهیه فیلم‌های پلیمری ۳۲
۳-۳-۳ دمای گذر شیشه‌ای ۳۳
۳-۳-۴ تحلیل حجم آزاد ۳۵
۳-۳-۵ پیرولیز ۳۶
۳-۴ دیگر پارامترهای موثر در ساخت غشا ۳۷
۳-۵ تجهیزات لازم برای ساخت غشا ۳۸
۳-۶ محاسبات مربوط به ساخت غشا ۳۹
۳-۷ بررسی فازهای مختلف به منظور طراحی آزمایش‌ها ۳۹
۳-۸ روش‌های تعیین ویژگی‌های عملیاتی غشا (نفوذپذیری- گزینش‌پذیری) ۴۲
۳-۸-۱ تعیین نفوذپذیری به روش انتگرالی ۴۲
۳-۸-۲ موازنه جرم تجهیز جداسازی غشایی ۴۳
۳-۹ سیستم حجم ثابت - فشار متغیر (طراحی، تجهیزات و عملکرد) ۴۳
۳-۹-۱ سل غشایی ۴۴
۳-۹-۲ آون ۴۷
۳-۹-۳ مخزن حجم ثابت ۴۷
۳-۹-۴ سیستم خلا (پمپ خلا) ۴۸
۳-۹-۵ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ۴۹
۳-۹-۶ کنترل‌کننده دبی جرمی و غیر کنترلی، فشارسنج، شیر کنترل ۴۹
۳-۹-۷ لوله‌ها و اتصالات و کپسول‌های گازی ۴۹
۳-۹-۸ آزمایش نفوذپذیری در سیستم حجم ثابت - فشار متغیر ۵۰
۳-۹-۸-۱ آزمایش نفوذپذیری گاز خالص در سیستم حجم ثابت- حجم متغیر ۵۰
۳-۹-۸-۲ تعیین ضریب نفوذ گاز در سیستم حجم ثابت- حجم متغیر ۵۱
۳-۹-۸-۳ آزمایش نفوذپذیری مخلوط‌های گازی در سیستم حجم ثابت- حجم متغیر ۵۲
۳-۱۰ سیستم فشار ثابت – حجم متغیر (طراحی، تجهیزات و عملکرد) ۵۲
۳-۱۰-۱ آزمایش نفوذپذیری در سیستم فشار ثابت - حجم متغیر ۵۳
۳-۱۱ مقایسه سیستم‌های فشار ثابت - حجم متغیر و حجم ثابت - متغیر ۵۳
۳-۱۲ طراحی و ساخت سامانه اندازه‌گیری نفوذپذیری حجم ثابت- فشار متغیر ۵۴
۳-۱۲-۱ تجهیزات خریداری شده به منظور طراحی و ساخت سامانه ۵۵
۳-۱۲-۱-۱ حسگرهای فشار و دما ۵۵
۳-۱۲-۱-۲ شیرهای کنترل کننده جریان، لوله‌ها و اتصالات دوگانه و سه گانه ۵۶
۳-۱۲-۱-۳ شیر برقی و سامانه رگولاتور فشار برگشتی طراحی شده توسط شیر برقی ۵۷
۳-۱۲-۱-۴ رگولاتور خطی جریان ۵۷
۳-۱۲-۱-۵ شیر برقی و تبدیل کننده فشار با قابلیت تنظیم دستی، در بخش پسماند ۵۷
۳-۱۲-۱-۶ پمپ خلا ۵۸
۳-۱۲-۱-۷ کپسول‌های گاز و رگولاتورهای مورد استفاده ۵۸

۳-۱۲-۱-۸ کنترل‌کننده دبی جرمی ۵۸
۳-۱۲-۱-۹ آون فندار ۶۰
۳-۱۲-۱-۱۰ کروماتوگراف گازی ۶۰
۳-۱۲-۲ تجهیزات طراحی و ساخته شده در سامانه اندازه‌گیری نفوذ پذیری ۶۱

فصل ۴ نتایج و بحث ۶۴
۴-۱ مقدمه ۶۵
۴-۲ نتایج تجزیه و تحلیل دستگاهی ۶۵
۴-۲-۱ بررسی تغییرات مرفولوژی و ساختار غشاها ۶۵
۴-۲-۲ تجزیه و تحلیل عملیات گرمادهی و تخریب ۶۷
۴-۲-۳ تجزیه و تحلیل میکرو ساختار غشا ۶۸
۴-۳ نتایج و بحث (خواص عملکردی در حالت گاز خالص) ۶۸
۴-۳-۱ اندازه‌گیری نفوذپذیری و گزینش‌پذیری در حالت گاز خالص ۶۸
۴-۳-۲ خواص فیزیکی و انتقالی پلیمرها و پیش‌ماده‌های مخلوط ۶۹
۴-۳-۳ اثر پروتکل پیرولیز بر عملکرد جداسازی غشاهای کربن ۷۱
۴-۳-۴ اثر پروتکل دما بر تکامل غشاهای غربال مولکولی کربنی ۷۳
۴-۳-۵ اثر ترکیب پیش‌ماده‌ها بر عملکرد جداسازی غشاهای کربنی حاصل ۷۶
۴-۳-۶ تاثیر ترکیب درصد اجزای ترکیب بر روی ویژگی‌های غشاهای کربن ۷۹
۴-۴ نتایج و بحث (خواص عملکردی در حالت گاز مخلوط) ۸۴
۴-۴-۱ آزمایش‌های تراوایی غشا در حالت گاز مخلوط ۸۴
۴-۴-۲ تاثیر ترکیب درصد اجزای ترکیب بر روی ویژگی‌های غشا ۸۴
۴-۴-۳ اثر پروتکل پیرولیز بر عملکرد جداسازی غشاهای کربن ۸۶
۴-۴-۴ اثر ترکیب پیش‌ماده‌ها بر عملکرد جداسازی غشاهای کربنی حاصل ۸۷
۴-۵ نتیجه‌گیری ۸۸

فصل ۵ مدل‌سازی آماری بر روی غشاهای کربنی حاصل ۸۹
۵-۱ مقدمه ۹۰
۵-۲ بررسی تاثیر متغیرهای عملیاتی با کمک طراحی آزمایش‌ها ۹۰
۵-۳ ارزیابی مدل‌های آماری پیش‌بینی پاسخ ۹۳
۵-۴ بهینه‌سازی ۹۷

فصل ۶ مدل‌سازی ریاضی انتقال جرم درغشاهای متخلخل کربنی ۹۸
۶-۱ مقدمه ۹۹
۶-۲ مدل‌سازی غشا متخلخل ۹۹
۶-۳ تعیین پارامترهای مجهول مدل ۱۰۱
۶-۴ نتیجه‌گیری ۱۰۶

فصل ۷ نتیجه‌گیری نهایی و پیشنهادها ۱۰۷
۷-۱ نتیجه‌گیری ۱۰۸
۷-۲ پیشنهادها برای پژوهشهای آتی ۱۱۰
ضمیمه - مقادیر نفوذپذیری و گزینش‌پذیری ۱۱۱
مراجع و منابع ۱۱۹
واژه نامه‌ی انگلیسی به فارسی ۱۲۳

فهرست علایم و نشانه‌ها

عنوان	علامت اختصاری
ضریب نفوذ دو جزیی ($m^2 s^{-1}$)	D_{ij}
ثابت گازها ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	R
دما(K)	T
جزء مولی	x
تخلخل	ε
گرانروی ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)	η
چگالی غشا ($kg.m^{-3}$)	ρ
پیچش و خمش	τ
ضریب جداسازی	α
فشار(Pa)	P
تعداد مولکول‌های جذب شده	q
تعداد مولکول‌های جذب شده در حالت اشباع	q_s
شعاع حفره(m)	r_p
وزن مولکولی ($g.mol^{-1}$)	M
ثابت جذب تعادلی (Pa^{-1})	b
انحراف استاندارد	σ
مسیر آزاد پویش مولکولی گاز	λ
عدد آووگادرو	N
فشار متوسط در طول غشا	$\overline{p}$
مقدار گاز جذب شده در هر کیلو گرم از ماده غشا	X
مساحت سطح مقطع منافذ	A_p
مساحت سطح داخلی منافذ غشا	S
ثابت اشباع حفره‌ها	q_s
ضریب وابستگی	b
ضریب مقاومت در مقابل انتقال مولکول‌های جذب شده	C_R
اندازه نسبی شعاع منافذ	r
قطر مولکول‌های گاز	d
سرعت متوسط مولکول‌های گاز	$\overline{C}$
دبی گاز منتقل شده توسط جذب سطحی	N_{Su}

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱ قطر سینتیکی تعدادی از گازها و بخارات ۴
جدول ۱-۲ روش و مدت زمان اجرای فازهای مختلف تحقیق ۸
جدول ۲-۱ غشاهای کربنی مورد استفاده در جداسازی گازها ۱۳
جدول ۲-۲ برخی از خصوصیات مواد پلیمری پرکاربرد در ساخت غشا کربن ۱۵
جدول ۲-۳ پارامترهای موثر در عملیات پیرولیز ۲۰
جدول ۳-۱ دمای گذر شیشه‌ای (تجربی و با استفاده از رابطه فاکس) ۳۴
جدول ۳-۲ اثر ترکیب درصد بر روی خواص فیزیکی و حجم آزاد غشا ۳۵
جدول ۳-۳ سطوح متغیرها با مقدار واقعی و مقدار کدگذاری شده بدون بعد ۴۰
جدول ۳-۴ شرایط غشاهای ساخته شده به همراه کدهای مربوطه ۴۱
جدول ۳-۵ مقادیر ضریب تبدیل برای گازهای مختلف ۵۹
جدول ۳-۶ مشخصات تجهیزات خریداری شده به منظور ساخت سامانه اندازه‌گیری نفوذپذیری ۶۳
جدول ۴-۱ دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها و پیش‌ماده‌های ترکیبی ۷۰
جدول ۴-۲ نفوذپذیری و گزینش‌پذیری غشاها خالص ۷۱
جدول ۴-۳ اثر پروتکل پیرولیز بر عملکرد جداسازی غشاهای کربن ۷۲
جدول ۴-۴ اثر ترکیب پیش‌ماده‌ها بر عملکرد جداسازی غشاهای کربنی حاصل ۷۷
جدول ۴-۵ نفوذپذیری گازی و قابلیت انتخاب غشاهای کربنی ساخته شده از هر پلیمر ۷۷
جدول ۴-۶ نفوذپذیری و گزینش‌پذیری گاز در سه ترکیب درصد اجزای سازنده ۷۹
جدول ۴-۷ نفوذپذیری و گزینش‌پذیری غشاهای پلیمری و کربنی در مخلوط گازی ۸۵
جدول ۴-۸ تاثیر درجه خلا و دمای نهایی پیرولیز بر روی نفوذپذیری و گزینش‌پذیری ۸۶
جدول ۴-۹ تاثیر درجه خلا و دمای نهایی پیرولیز بر روی پیش‌ماده‌های ترکیبی در مخلوط گازی ۸۷
جدول ۴-۱۰ تاثیر نوع پیش‌ماده بر روی نفوذپذیری و گزینش‌پذیری در مخلوط گازی ۸۷
جدول ۵-۱ مقادیر واقعی متغیرها در هر آزمایش و نتایج آزمایشگاهی پیش‌ماده کاپتون ۹۱
جدول ۵-۲ مقادیر واقعی متغیرها در هر آزمایش و نتایج آزمایشگاهی پیش‌ماده یو آی پی ۹۲
جدول ۵-۳ مقادیر واقعی متغیرها در هر آزمایش و نتایج آزمایشگاهی پیش‌ماده پی۸۴ ..... ۹۲
جدول ۵-۴ پاسخ‌ها و مدل‌های آماری بدست آمده برای گازهای مختلف ۹۳
جدول ۵-۵ نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری مدل آماری نفوذپذیری CH_4 با روش فاکتوریل کامل ۹۴
جدول ۵-۶ نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری مدل آماری گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 ..... ۹۴
جدول ۵-۷ نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل آماری تأثیر پارامترهای آزمایش فاکتوریل کامل ۹۵
جدول ۵-۸ مقادیر مربوط به حد پایینی و بالایی فاکتورها و اهمیت هر کدام از آن‌ها ۹۷
جدول ۵-۹ مقادیر پاسخ‌های بهینه پیش‌بینی شده بر اساس مدل‌های موجود ۹۷

جدول ۶-۱ خصوصیات گازهای استفاده شده در مدل‌سازی ۱۰۲
جدول ۶-۲ انحراف پارامترهای مدل بر مبنای بهینه‌سازی برای غشاهای مختلف ۱۰۳

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱ نمایی از ساختار غشاهای معدنی ۴
شکل ۲-۱ نمایی از مراحل ۵ گانه ساخت غشا کربن ۱۴
شکل ۲-۲ ساختار مواد پلی‌ایمیدی ۱۶
شکل ۲-۳ نمایی از ساختار ایده‌آل برای یک حفره غشا کربنی ۱۸
شکل ۲-۴ نمایی از تاثیر دمای پیرولیز بروی ساختار نهایی غشا کربن ۱۹
شکل ۲-۵ نمایی ساده از دستگاه پیرولیز (در شرایط استفاده از یک گاز بی اثر). ۱۹
شکل ۲-۶ تاثیر دمای عملیاتی بر روی گزینش‌پذیری گاز مخلوط ۲۱
شکل ۲-۷ طرح اولیه دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده در آزمایش‌ها نفوذپذیری و جداسازی ۲۲
شکل ۲-۸ مکانیسم‌های انتقال در غشاهای متخلخل ۲۳
شکل ۳-۱ نمایش مراحل ساخت غشای پلیمری ۳۰
شکل ۳-۲ تجهیزات مهیا شده به منظور آزمون انحلال‌پذیری مناسب پودرهای پلیمری ۳۱
شکل ۳-۳ استفاده از تبخیرکننده روتاری و منتل ۳۱
شکل ۳-۴ نمونه‌ای از فیلم‌های پلیمری تشکیل شده بر روی شیشه ۳۲
شکل ۳-۵ آون و پمپ خلا ۳۲
شکل ۳-۶ صفحات مخصوص به منظور تشکیل فیلم و ساخت غشا ۳۳
شکل ۳-۷ نمونه‌ای از فیلم‌های مناسب پلیمری تشکیل شده ۳۳
شکل ۳-۸ طراحی دماهای پیرولیز و نرخ حرارت‌دهی در فرآیند آن ۳۷
شکل ۳-۹ نمایی از کوره خلا برای انجام پیرولیز ۳۷
شکل ۳-۱۰ سیستم اندازه‌گیری نفوذپذیری حجم ثابت – فشار متغیر ۴۴
شکل ۳-۱۱ نمایش سل غشایی ۴۵
شکل ۳-۱۲ نمایش سل غشایی از زوایای مختلف ۴۶
شکل ۳-۱۳ سطح مقطع فیلم پلیمری پوشش‌دهی شده توسط فویل آلومینیومی ۴۶
شکل ۳-۱۴ سیستم اندازه‌گیری حجم مخزن و اتصالات ۴۸
شکل ۳-۱۵ سامانه ساخته شده به منظور تعیین حجم بخش تراوا در این تحقیق ۴۸
شکل ۳-۱۶ نمایش تغییرات فشار مخزن نسبت به زمان و محاسبه زمان تاخیر. ۵۱
شکل ۳-۱۷ دیاگرام جریان فرآیندی سیستم اندازه‌گیری نفوذپذیری حجم ثابت- فشار متغیر ۵۴
شکل ۳-۱۸ دیاگرام تجهیزات و اتصالات سیستم اندازه‌گیری نفوذپذیری حجم ثابت- فشار متغیر ۵۵
شکل ۳-۱۹ حسگرهای دما و فشار و نرم‌افزار ترسیم فشار مخزن بر حسب زمان ۵۶
شکل ۳-۲۰ کنترل‌کننده دبی جرمی و منبع تغذیه آن ۵۹
شکل ۳-۲۱ آون فن‌دار ۶۰

شکل ۳-۲۲ دستگاه کروماتوگراف گازی ۶۱
شکل ۳-۲۳ نماهای مختلف سل طراحی و ساخته شده ۶۲
شکل ۳-۲۴ سامانه اندازه‌گیری نفوذپذیری طراحی و ساخته شده ۶۳
شکل ۴-۱ تصاویر SEM غشا پلی‌ایمید (کاپتون) خالص a) برش عرضی و b) سطح ۶۶
شکل ۴-۲ تصاویر SEM از سطح غشا کربن تهیه شده از پیش‌ماده پلی‌ایمیدی ۶۷
شکل ۴-۳ اثر تغیرات دمای پیرولیز روی ساختار غشا با استفاده از تجزیه و تحلیل X-ray diffraction ۷۳
شکل ۴-۴ نتایج TGA با نرخ حرارت‌دهی 10 °C/min و پروتکل C ۷۵
شکل ۴-۵ درصد کاهش وزنی پیش‌ماده‌های مختلف بر حسب دما از روی داده‌های DSC ۷۵
شکل ۴-۶ درصد کاهش وزنی پیش‌ماده‌های مختلف بر حسب زمان از روی داده‌های DSC ۷۶
شکل ۴-۷ اثر نوع پیش ماده بر روی ساختار غشا با استفاده از تجزیه و تحلیل X-ray diffraction ۷۸
شکل ۴-۸ نفوذپذیری غشا ترکیبی در پروتکل‌های مختلف پیرولیز به منظور جداسازی CO_2/CH_4 ..... ۸۰
شکل ۴-۹ کارایی غشا ترکیبی در پروتکل‌های مختلف پیرولیز به منظور جداسازی N_2/CH_4 ..... ۸۱
شکل ۴-۱۰ کارایی غشا ترکیبی در پروتکل‌های مختلف پیرولیز به منظور جداسازی O_2/N_2 ..... ۸۲
شکل ۴-۱۱ کارایی غشا ترکیبی در پروتکل‌های مختلف پیرولیز به منظور جداسازی CO_2/N_2 ..... ۸۳
شکل ۴-۱۲ کارایی غشا ترکیبی در پروتکل‌های مختلف پیرولیز به همراه خط رابسون ۸۳
شکل ۵-۱ تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل تجربی روش آزمایش فاکتوریل کامل ۹۵
شکل ۵-۲ (a) نمودار سه بعدی و (b)کانتور نفوذپذیری CH_4 ..... ۹۶
شکل ۵-۳ (a) نمودار سه بعدی و (b)کانتور گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 ..... ۹۶
شکل ۶-۱ شمایی از غشا و مدار مقاومت الکتریکی معادل ۱۰۰

فصل ۱ پیشگفتار

۱–۱ مقدمه

غشا لایه‌ای است نازک که می‌تواند برخی از اجزاء یک سیال را به طور انتخابی جدا نماید. به عبارت دیگر غشا وسیله‌ای است که می‌تواند جداسازی مواد را بر اساس پارامترهای معینی ممکن سازد. در یک فرآیند غشایی، معمولاً دو فاز وجود دارد که بوسیله فاز سوم (غشا) به طور فیزیکی از هم جدا شده‌اند. فازها به صورت مخلوطی از اجزاء بوده و غشا انتقال جرم بین دو فاز را کنترل می‌نماید. در این فرایند یکی از اجزای موجود در مخلوط بیش از سایرین انتقال می‌یابد و یا به عبارت دیگر غشا نسبت به یکی از اجزاء انتخاب‌گر است و انتقال آن جزء از یک فاز به فاز دیگر توسط غشا انجام خواهد گردید و به این ترتیب یکی از فازها غنی از آن جزء و دیگری از آن رقیق می‌گردد. به طور خلاصه تمام موادی که به عنوان غشا عمل می‌کنند، یک خاصیت کلی دارند و آن این است که مواد مختلف را به طور انتخابی از خود عبور می‌دهند با بیان دقیق‌تر، دو عمل اصلی که توسط غشا انجام می‌شود عبارت است از:

- ✓ نفوذپذیری یا تراوش‌پذیری[1]
- ✓ گزینش‌پذیری یا انتخاب‌پذیری[2]

بطور کلی غشاهای جامد دارای سه ساختارند:

- ✓ غشاهای حفره‌دار یا متخلخل[3]
- ✓ غشاهای متراکم یا غیر متخلخل[4]
- ✓ غشاهای کامپوزیت[5] که ترکیبی از دو غشا ذکر شده می‌باشند.

قابل ذکر است که در غشاهای کامپوزیت قسمتی از ضخامت غشا متخلخل و قسمت دیگر آن متراکم (غیر متخلخل) است[۱]. همچنین اندازه حفره‌ها در انواع غشاهای متخلخل متفاوت است. حفره‌ها بر اساس اندازه به صورت زیر دسته‌بندی می‌شوند:

- ✓ حفره‌های بزرگ[6]: متوسط اندازه حفره‌ها بیش از ۵۰ نانومتر است.
- ✓حفره‌های متوسط: متوسط اندازه حفره‌ها کمتر از ۵۰ نانومتر و بیش از ۲ نانومتر است.
- ✓حفره‌های کوچک: متوسط اندازه حفره‌ها کمتر از ۲ نانومتر است.

1. *Permeability*
2. *Selectivity*
3. *Porous Membranes*
4. *Non-porous Membranes*
5. *Composite*
6. *Macropores*

بر اساس تعریف فوق غشاهای میکروفیلتراسیون (اندازه حفره‌ها بین ۰/۰۵ تا ۵ میکرون) دارای حفره‌های بزرگ، غشاهای اولترافیلتراسیون (اندازه حفره‌ها بین ۲ تا ۵۰ نانومتر) دارای حفره‌های متوسط، غشاهای نانوفیلتراسیون (اندازه حفره‌ها کمتر از ۲ نانومتر) دارای حفره‌های کوچک و غشاهای اسمز معکوس، بدون حفره می‌باشند. برای جداسازی گازها از غشاهایی با اندازه حفره‌های در حد میکرومتر یا نانومتر استفاده می‌گردد [۲]. همچنین غشاها را می‌توان از نظر مرفولوژی نیز به صورت زیر دسته‌بندی نمود:

- ✓غشاهای متقارن
- ✓غشاهای نامتقارن

غشاهای متقارن، غشاهایی هستند که قطر منفذها در بالادست و پایین‌دست آن‌ها یکسان است و می‌توان آن‌ها را از هر دو طرف به کار برد. این نوع غشاها می‌توانند همگن (همه نقاط غشاهای همگن مشابه است) یا ناهمگن باشند. انتقال جرم در طول یک غشا ممکن است بوسیله نفوذ و یا جابجایی بوده که این می‌تواند در اثر اختلاف پتانسیل الکتریکی، غلظت، فشار یا درجه حرارت باشد [۲].

جداسازی گاز به کمک فرآیندهای غشایی، می‌تواند در فرآیندهایی نظیر پالایش گاز طبیعی، جلوگیری انتشار آلاینده‌ها از نیروگاه‌های فسیلی و ... مورد استفاده قرار گیرد. در فرآیندهای جداسازی گازها، از سه جنس مختلف غشایی، آلی(پلیمری)، غیرآلی(معدنی) و هیبریدی(پلیمری- سرامیکی) استفاده می‌شود [۳].

۱-۲ تعریف مسئله

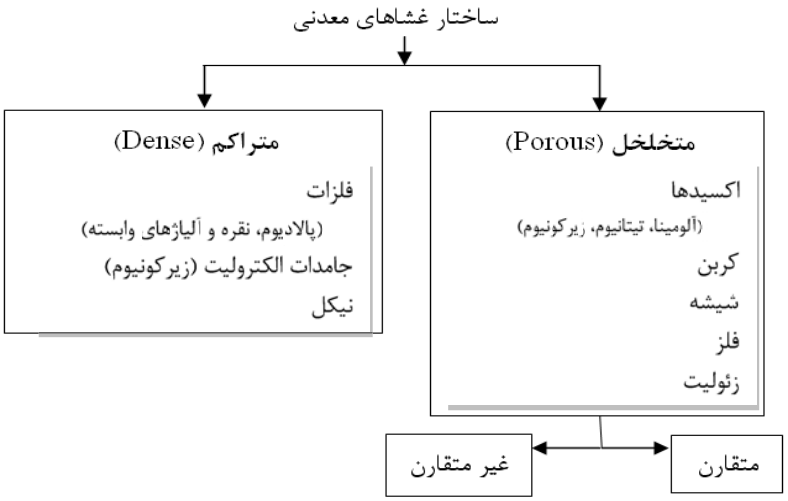
فرآیندهای غشایی در صنایع، عمر طولانی نداشته و در سال‌های اخیر توسعه یافته است. این فرآیندها دارای مزایای زیادی به لحاظ مصرف انرژی، هزینه، سادگی فرآیند و فضای مورد نیاز، نسبت به دیگر روش‌های جداسازی است. فناوری غشایی علاوه بر برطرف کردن مشکلات موجود در دیگر فرآیندهای جداسازی (از قبیل تماس مستقیم دو فاز و ایجاد پدیده‌های مختلف مانند طغیان)، نیاز به مرحله بازیافت حلال مصرفی و یا احیاء جاذب و غیره نداشته و از حجم عملیاتی بسیار پایینی بهره می‌برد که این موارد در فرآیندهای جداسازی بسیار حایز اهمیت هستند [۴].

غشا می‌تواند مخلوطهای گازی را بر اساس تفاوت در مقادیر جذب یا تفاوت نرخ‌های نفوذ و حتی بر اساس تفاوت اندازه مولکول‌ها (خاصیت غربال مولکولی) جدا کند. البته اندازه و شکل مولکول‌ها در اغلب جداسازی‌های غشایی دارای اهمیت ویژه‌ای است. در جدول ۱-۱، قطر سینتیکی تعدادی از گازها و بخارات رایج نشان داده شده است. لازم به ذکر است که قطر سینتیکی، کمترین مقدار قطر سطح مقطع در حالت تعادل است که توسط معادله پتانسیل لنارد-جونز بدست می‌آید [۵].

جدول ۱-۱ قطر سینتیکی تعدادی از گازها و بخارات [۵].

گاز	قطر سینتیکی(nm)
هلیم (He)	۰/۲۶۰
هیدروژن (H_2)	۰/۲۸۹
دی‌اکسید کربن (CO_2)	۰/۳۳۰
اکسیژن (O_2)	۰/۳۴۶
نیتروژن (N_2)	۰/۳۶۴
متان (CH_4)	۰/۳۸۰
نرمال بوتان ($n\text{-}C_4H_{10}$)	۰/۴۳۰

به دلیل کمبود تئوری انتقال گازها از درون غشاها و نیز محدودیت در خصوص موادی که به آسانی ساخته شده و خصوصیات پایدار و قابل اعتمادی داشته باشند، هنوز هیچ یک از غشاهای ساخته شده تجاری نگردیده‌اند. بنابراین پیشنهاد شده است تا روش‌های کنترل مرفولوژی غشاها برای بهبود عملکرد آن‌ها در جداسازی مخلوط‌های گازی توسعه یابد [۴]. شکل ۱-۱ نمایی از انواع زیر شاخه‌های غشاهای معدنی را نشان می‌دهد [۶]. همان‌گونه که در شکل نیز می‌توان مشاهده نمود در بین غشاهای معدنی متخلخل، موادی مانند سیلیکا، زئولیت، آلومینا و کربن قرار گرفته‌اند که این مواد توانایی بیشتری برای بالابردن نفوذپذیری و گزینش‌پذیری از خود نشان می‌دهند. از مهمترین مزایای غشاهای کربنی نسبت به دیگر غشاهای معدنی، می‌توان به گزینش‌پذیری بسیار خوب برای مولکول‌های مسطح، آب‌گریزی بالا، مقاومت گرمایی بالا و مقاومت بالا در برابر خوردگی شیمیایی اشاره نمود. که این امر موجب گسترش تحقیقات در زمینه غشاهای کربنی در سال‌های اخیر گردیده است[۲].



شکل ۱-۱ نمایی از ساختار غشاهای معدنی[۲].