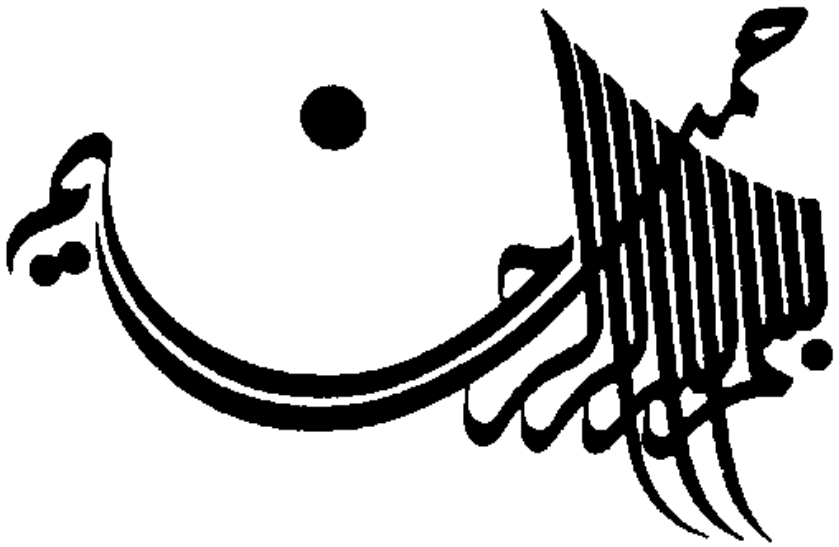

بسم الله الرحمن الرحيم

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

خانم مژگان آهنگر داودی رساله ۲٤ واحدی خود را **با عنوان ساخت غشای نانو ساختار کربنی برای جداسازی دی اکسیدکربن از گاز طبیعی** در تاریخ ۱۳۹۲/۲/۳۱ ارائه کردند.

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

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر جعفر توفیقی داریان	استاد	
استاد ناظر	دکتر محمدرضا امیدخواه نسرین	استاد	
استاد ناظر	دکتر مهرداد منطقیان	استاد	
استاد ناظر	دکتر یداله مرتضوی	استاد	
استاد ناظر	دکتر علیمراد رشیدی	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر محمدرضا امیدخواه نسرین	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 پایان نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد 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 پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

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 در 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 **مژگان آهنگر داودی** دانشجوی رشته **مهندسی شیمی** ورودی سال تحصیلی **۱۳۸۶** مقطع **دکتری** دانشکده **مهندسی شیمی** متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار 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:

تاریخ:

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 رساله دکتری نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان از آن دفاع شده است.»

ماده ۳- به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند 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 می‌کند 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 **مژگان آهنگر داودی** دانشجوی رشته **مهندسی شیمی**، مقطع **دکتری** تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

مژگان آهنگر داودی

۱۳۹۲/۲/۳۱

دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری مهندسی شیمی

ساخت غشای نانوساختار کربنی برای جداسازی دی اکسید کربن از متان

مژگان آهنگر داودی

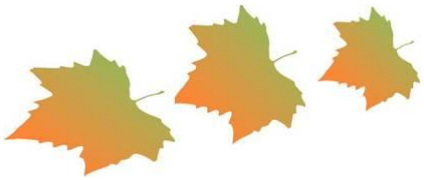
استاد راهنما:

دکتر جعفر توفیقی داریان

اردیبهشت ۱۳۹۲

تقدیم به قلب نازنین هستی

به امید آن که شاید برسد به خاک پایش ...



تشکر و قدردانی

اکنون که در سایه الطاف الهی رساله دکتری خود را به اتمام رسانده‌ام، لازم می‌دانم که مراتب سپاس و قدردانی خویش را به محضر سرورانی که در انجام این پژوهش یاری رسانده‌اند، تقدیم دارم.

از استاد گرانقدر، جناب آقای دکتر جعفر توفیقی که راهنمایی این پژوهش را به عهده داشتند و علم و اخلاق را تؤاماً به بنده آموختند، کمال تشکر و امتنان را دارم. از جناب آقای دکتر علیمراد رشیدی که مرا با دنیای شگفت‌انگیز نانوساختارهای کربنی آشنا کردند و امکان انجام کارهای عملی این رساله را در پژوهشگاه صنعت نفت فراهم نمودند، متشکرم. همچنین از استاد محترم، جناب آقای دکتر تورج محمدی و رهنمودهای ارزنده ایشان قدردانی می‌نمایم.

از کلیه همکاران گرامی‌ام در پژوهشگاه صنعت نفت، به ویژه خانم دکتر مهشاد علایی، آقای مهندس احمد صادقیان، خانم دکتر زینب طلایی، خانم مهندس نصرت ایزدی و آقای دکتر محمد مهدی اسکندری که در شاخه‌های تخصصی خود مرا کمک و راهنمایی نمودند، سپاسگزارم.

در نهایت از پدر عزیز و مادر مهربانم که همواره مشوق و حامی بنده در علم‌آموزی بوده‌اند، نهایت سپاس و امتنان را دارم.

چکیده

نانولوله کربنی (CNT) پیشتاز اکتشافات بی‌نظیر کربنی در دو دهه اخیر است. بسیاری از پژوهشگران امید دارند که با کمک این ساختار شگفت‌انگیز نانومتری، غشاهای جدیدی بسازند که بتواند مشکلات غشاهای موجود را برطرف نماید. آنچه استفاده از غشاهای CNT را به تأخیر انداخته است، این است که عمده روش‌های موجود برای ساخت این غشاها دشوار و پرهزینه و غیر قابل افزایش مقیاس هستند و مهمتر اینکه در جداسازی گاز کارایی مناسبی ندارند. هر چند مزیت اصلی آن‌ها افزایش تراوایی است.

در این رساله روش‌های مختلفی برای ساخت غشا از نانولوله‌های کربنی و قابلیت‌های این ماده در ساخت مورد بررسی قرار گرفت و روش‌های نوینی ارائه گردید. برای انجام آزمایش‌های غشایی، دو جزئی مهم CO_2/CH_4 انتخاب شد که با توجه به منابع عظیم گازی کشور، جداسازی آن در ایران از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. ابتدا برای بررسی رفتار CNTها در جداسازی گاز، غشای لوله‌ای CNT عامل‌دار (گروه کربوکسیل) با چسباننده نسبتاً خنثای پلی‌استایرن بر پایه استیل متخلخل ساخته شد. در روش ساخت آن از ترکیب روش ساخت باکی‌پیپر و ماتریس‌های مخلوط استفاده شد. میزان تراوایی گازهای CO_2 و CH_4 از این غشاها ۳۰ تا ۶۰ برابر بیش از غشای پلی استایرن و تقویت شده آن با نانولوله کربنی است. میزان گزینش پذیری این نمونه در جداسازی CO_2/CH_4 ۰/۶۶ است که از گزینش پذیری نودسن بیشتر است. این افزایش به تمایل بیشتر CNTها در جذب CO_2 نسبت به متان ارتباط دارد. با توجه به اینکه به کمک فیلتراسیون تحت خلأ نمی‌توان اتصالات مناسبی برای CNTها ایجاد نمود، این غشاها در اثر فشار گاز و افزایش حرکت CNTها بتدریج کارایی خود را در جداسازی از دست می‌دهند.

در مرحله بعد، غشاهای نامنظم نانوساختار کربنی (نانولوله‌کربنی، نانوفیبرکربنی و میکروکویل-کربنی) در یک مرحله CVD ساخته شد. برای این منظور از زیرلایه ارزان قیمت و قابل حل در آب

NaCl استفاده گردید. این غشاها حالت اسفنجی دارند، اما با قرار دادن توزیع کننده در مقابل کاتالیست به هنگام واکنش، تراکم بیشتری در ساختارشان ایجاد می‌گردد که منجر به شکننده شدن آن‌ها می‌شود. اثر پارامترهای ساخت بر استحکام مکانیکی غشاهای تولیدی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های ساخته شده پس از اکسیداسیون، فقط ۵/۵٪ ناخالصی دارند. این غشاهای نامنظم به دلیل دارا بودن حفرات درشت قادر به جداسازی گاز نیستند. غشاهای میکروکویل کربنی در مقطع عرضی ساختاری منعطف دارند اما نسبت به خم شدن آسیب پذیر هستند.

در این رساله برای اولین بار غشای نامتقارن CNT در واکنش یک مرحله‌ای CVD ساخته شد. این نمونه پایه‌ای متخلخل از CNTهای همراستای عمودی دارد که در سطح بالایی آن لایه‌ای نازک از CNTهای نامنظم قرار گرفته‌اند. چنین نمونه‌ای را می‌توان به عنوان پایه‌ای مستقل به کار گرفت، شکنندگی غشاهای کربنی را ندارد و به دلیل دارا بودن ساختار خالصی از CNT چند دیواره تا دمای ۵۰۰ °C پایداری حرارتی دارد. به علاوه پیوند میان سطح بالایی و قالب متخلخل پایینی از طریق عاملدار شدن برقرار نشده و بنابراین اثر معکوس میان واکنش پذیری و پایداری حرارتی CNTها در آن حذف شده است. این نمونه پیش از انجام هرگونه عملیات خالص سازی دارای ۱۰٪ ناخالصی است. علیرغم این که تراوایی گاز از این نمونه عالی است، هنوز برای ایجاد کارایی جداسازی، در لایه جداکننده نیاز به بهینه‌سازی دارد.

کلمات کلیدی: غشای نانولوله کربنی، غشای کامپوزیت، غشای جداسازی CO_2/CH_4، غشای نامتقارن

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه

۱-۱ ضرورت و اهمیت موضوع پژوهش ۲

۱-۲ اهداف پژوهش ۶

۱-۳ ساختار رساله ۶

فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین

۲-۱ مقدمه ۸

۲-۲ غشاهای جدا کننده دی اکسیدکربن- متان ۹

۲-۳ مکانیسم‌های انتقال گاز در غشاهای متخلخل ۱۲

۲-۴ نانولوله کربنی ۱۶

۲-۴-۱ روش‌های تولید نانولوله کربنی ۱۷

۲-۴-۲ مکانیسم رشد ۱۸

۲-۵ روش رسوبدهی بخار شیمیایی (CVD) ۱۹

۲-۶ غشاهای نانولوله کربنی ۲۱

۲-۶-۱ غشای نامنظم نانولوله کربنی ۲۲

۲-۶-۲ غشای نانولوله کربنی ساخته شده در قالب آماده ۲۳

۲-۶-۳ فیلتر نانولوله کربنی ۲۵

۲-۶-۴ غشای منظم از نانولوله کربنی همراستای عمودی ۲۶

۲-۶-۵ غشای ماتریس مخلوط نانولوله کربنی ۳۰

۲-۷ جداسازی گاز با غشاهای نانولوله کربنی ۳۳

۲-۸ جمع بندی ۴۰

فصل سوم: فعالیتهای آزمایشگاهی

۳-۱ ساخت غشا ۴۲

۳-۱-۱ ساخت غشای کامپوزیت نانولوله کربنی بدون پایه ۴۲

۳-۱-۱-۱ روش ساخت کاتالیست ۴۳
۳-۱-۱-۲ تولید نانولوله کربنی همراستا بر پایه قابل حل در آب ۴۳
۳-۱-۱-۳ ساخت غشای کامپوزیت از نانولوله کربنی همراستا ۴۴
۳-۱-۲ ساخت غشای کامپوزیت نانولوله کربنی با پایه لوله‌ای ۴۵
۳-۱-۲-۱ سیستم آزمایشگاهی برای ساخت غشای لوله‌ای ۴۶
۳-۱-۳ ساخت غشای خالص و مستقل نانولوله کربنی ۴۸
۳-۱-۳-۱ ساخت کاتالیست ۴۸
۳-۱-۳-۲ تعیین مشخصات کاتالیست ۴۹
۳-۱-۳-۳ ساخت سیستم آزمایشگاهی برای انجام واکنش CVD ۵۰
۳-۱-۳-۴ ساخت غشای نامنظم نانولوله کربنی ۵۲
۳-۱-۳-۵ ساخت غشای نامتقارن نانولوله کربنی ۵۳
۳-۲ تعیین مشخصات غشاهای ساخته شده ۵۷
۳-۲-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۵۷
۳-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۵۷
۳-۲-۳ طیف سنجی رامان ۵۸
۳-۲-۴ بررسی پایداری حرارتی ۵۸
۳-۲-۵ آزمایش ASAP ۵۸
۳-۳ بررسی جذب متان و دی اکسیدکربن بر نانولوله‌های کربنی ۵۹
۳-۴ ارزیابی تراوایی غشاهای ساخته شده ۵۹
۳-۴-۱ ساخت سیستم آزمایشگاهی ارزیابی غشا ۵۹
۳-۴-۲ ساخت سل برای غشای لوله‌ای ۶۰
۳-۴-۳ ساخت سل برای غشای دیسکی ۶۱

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه ۶۴
۴-۲ غشای کامپوزیت نانولوله کربنی بدون پایه ۶۴
۴-۳ غشای کامپوزیت نانولوله کربنی با پایه لوله‌ای ۶۶
۴-۳-۱ تعیین مشخصات ۶۷

۴-۳-۲ ارزیابی جداسازی دی اکسید کربن- متان ۷۱
۴-۴ ساخت غشای خالص نانولوله کربنی با ساختار نامنظم ۸۳
۴-۴-۱ تعیین مشخصات ۸۳
۴-۴-۲ بررسی پارامترهای رشد ۸۷
۴-۴-۲-۱ اثر پایه کلرید سدیم ۸۷
۴-۴-۲-۲ اثر پیشگام کاتالیست ۸۸
۴-۴-۲-۳ اثر گاز حامل ۹۱
۴-۴-۲-۴ اثر شدت جریان خوراک ۹۲
۴-۴-۲-۵ اثر زمان واکنش ۹۳
۴-۴-۳ ارزیابی تراوایی ۹۴
۴-۵ ساخت غشای نامتقارن نانولوله کربنی ۹۵
۴-۵-۱ تعیین مشخصات ۹۹
۴-۵-۲ چگونگی تشکیل صفحات نانولوله کربنی ۱۰۴
۴-۵-۳ ارزیابی تراوایی ۱۰۵
۴-۵-۴ بهینه سازی روش ساخت ۱۰۶
۴-۵-۴-۱ افزایش درصد فلز در کاتالیست ۱۰۶
۴-۵-۴-۲ تغییر پیشگام کاتالیست ۱۰۷
۴-۵-۴-۳ استفاد از دو پیشگام کاتالیست ۱۰۹
۴-۵-۴-۴ استفاده از دو پیشگام کربنی ۱۱۰
۴-۵-۴-۵ شدت جریان پله‌ای استیلن ۱۱۳
۴-۵-۴-۶ پرس کردن ۱۱۴
۴-۶- جمع بندی ۱۱۵

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها

۵-۱ نتیجه‌گیری ۱۱۸
۵-۲ پیشنهادها برای پژوهش‌های آتی ۱۲۱
مراجع ۱۲۳
چکیده انگلیسی ۱۳۲

فهرست جداول

جدول (۲-۱) گزینش پذیری برخی از ماتریس‌های مخلوط CNT در جداسازی CO_2/CH_4 ..... ۳۹
جدول (۳-۱) مشخصات غشاهای لوله‌ای ۴۷
جدول (۳-۲) مشخصات کاتالیست‌های ساخته شده ۴۹
جدول (۳-۳) پارامترهای ساخت غشای نانولوله/ نانوفیبر کربنی ۵۳
جدول (۳-۴) پارامترهای ساخت غشای نامتقارن نانولوله کربنی ۵۴
جدول (۴-۱) مقایسه گزینش پذیری CO_2/CH_4 در حالت‌های خالص و مخلوط از TBP1 ..... ۷۹

فهرست شکل‌ها

شکل (۲-۱) نمایی از مولکول‌های دی‌اکسیدکربن و متان ۸

شکل (۲-۲) نمایی از مکانیسم‌های انتقال گاز در غشاهای متخلخل ۱۳

شکل (۲-۳) تصویری نمادین از (الف) صفحه گرافن، (ب) نانولوله‌های ۱۷

شکل (۲-۴) مکانیسم رشد پذیرفته شده برای CNT: (الف) مدل رشد کلاهکی، (ب) مدل رشدپایه‌ای ۱۹

شکل (۲-۵) انواع غشاهای نانولوله کربنی: (الف) غشای نامنظم CNT، (ب) ۲۲

شکل (۲-۶) روش تولید ساختار نامتقارن از لوله کربنی در قالب AAO به صورت نمادین ۲۴

شکل (۲-۷) (الف) تراکم و (ب) انتقال آرایه CNT بر زیرلایه سیلیکونی جدید..... ۳۰

شکل (۳-۱) تصویری از ویفرهای کلرید سدیم ۴۳

شکل (۳-۲) تصویری از جدا شدن غشای کامپوزیت CNT و پلی استایرن در آب از پایه NaCl ۴۴

شکل (۳-۳) نمایی از سیستم آزمایشگاهی برای ساخت غشای لوله‌ای ۴۶

شکل (۳-۴) تصویری از غشای کامپوزیت لوله‌ای نانولوله کربنی و پلی استایرن ۴۷

شکل (۳-۵) کریستالوگرافی XRD از نانوذرات اکسید نیکل در کاتالیست‌های ساخته شده ۵۰

شکل (۳-۶) نمایی از سیستم آزمایشگاهی برای انجام واکنش رسوبدهی بخار شیمیایی ۵۱

شکل (۳-۷) تصویری از غشای نانولوله کربنی ساخته شده ۵۲

شکل (۳-۸) فرایند ساخت غشای نامتقارن نانولوله کربنی: (الف) تهیه، (ب) کلسیناسیون، (ج) ۵۵

شکل (۳-۹) نمایی از سیستم آزمایشگاهی ارزیابی تراوایی غشا ۶۰

شکل (۳-۱۰) سل غشای لوله‌ای ۶۱

شکل (۳-۱۱) سل غشای دیسکی ۶۲

شکل (۴-۱) تصاویر FESEM از نانولوله‌های کربنی همراستا بر روی ویفر NaCl ۶۵

شکل (۴-۲) تصویر SEM از سطح نمونه کامپوزیت بدون پایه CNT و پلیمر ۶۶

شکل (۴-۳) طیف IR از (الف) نانولوله کربنی (الف) اولیه و (ب) عاملدار شده با گروه کربوکسیل ۶۸

شکل (۴-۴) تصویر FESEM از نانولوله کربنی چند دیواره با گروه عاملی کربوکسیل ۶۸

شکل (۴-۵) تصاویر FESEM از مقطع عرضی نمونه TBP1 در بزرگنمای‌های مختلف ۶۹

شکل (۴-۶) توزیع اندازه حفرات در (الف) نانولوله کربنی عامل‌دار، (ب) TBP1 و (ج) TBP2 ..... ۷۰

شکل (۴-۷) نمایی از ساختار غشاهای لوله‌ای با پایه TBP1، TBP2 و PSt ۷۱

شکل (۴-۸) ایزوترم جذب CO_2 و CH_4 در MWCNT-COOH در ۲۹۳ K ۷۲

شکل (۴-۹) ایزوترم جذب متان در MWCNT-COOH در دماهای ۲۰ و ۵۰ °C ۷۳
شکل (۴-۱۰) نمودار تراوایی CO_2 و متان از غشای PSt ۷۴
شکل (۴-۱۱) گزینش پذیری ایده‌آل غشای PSt ۷۵
شکل (۴-۱۲) تصویر FESEM از مقطع عرضی TBP2 برای تعیین ضخامت غشا ۷۵
شکل (۴-۱۳) مقایسه تراوایی CO_2 و CH_4 از غشاهای TBP2 و PSt ۷۶
شکل (۴-۱۴) مقایسه گزینش پذیری غشاهای PSt و TBP2 ..... ۷۷
شکل (۴-۱۵) مقایسه تراوایی غشاهای TBP1، TBP2 و PSt ۷۷
شکل (۴-۱۶) مقایسه گزینش پذیری غشاهای TBP1 و TBP2 ..... ۷۸
شکل (۴-۱۷) تصاویر FESM از سطح نمونه TBP1 پس از انجام آزمایش‌های تراوایی ۸۰
شکل (۴-۱۸) تصاویر SEM از (الف) پشت صفحه نانولوله/ نانوفیبر کربنی... ..... ۸۴
شکل (۴-۱۹) نمودار TGA صفحه نانولوله کربنی (الف) پیش و (ب) پس از اکسیداسیون ۸۵
شکل (۴-۲۰) طیف رامان نمونه‌های CP1، CP2 و CP6 ..... ۸۶
شکل (۴-۲۱) تصاویر TEM از نانولوله‌های کربنی چند دیواره در CP1، CP2 و CP6 و... ..... ۸۸
شکل (۴-۲۲) تصویری نمادین از تأثیر پیشگام‌های معدنی و آلی- فلزی بر... ..... ۸۹
شکل (۴-۲۳) تصاویر TEM از (الف) CNT بر SNP و (ب) CNF بر SacacP ۹۰
شکل (۴-۲۴) توزیع اندازه حفرات برای CP4 و CP6 حاصل از اطلاعات دفع BJH ۹۱
شکل (۴-۲۵) تصاویر SEM و FESEM از باندلهای CNF در CP5 ..... ۹۲
شکل (۴-۲۶) ضخامت CP2 و CP3 به ترتیب با یکساعت و سه ساعت زمان واکنش ۹۳
شکل (۴-۲۷) ایزوترم جذب CO_2 و CH_4 در غشای نامنظم نانولوله کربنی ۹۵
شکل (۴-۲۸) نمایی از غشای نامتقارن نانولوله کربنی ۹۸
شکل (۴-۲۹) نمایی از امکان حرکت در پایه غشای نامتقارن CNT. لوله‌های خط چین ۹۹
شکل (۴-۳۰) ساختار شیمیایی نفتالن ۱۰۰
شکل (۴-۳۱) تصاویر FESEM از (الف) و (ب) مقطع عرضی و (ج) سطح ACP1 ..... ۱۰۱
شکل (۴-۳۲) نمودار اثر شدت جریان استیلن بر ساختار غشای نامتقارن نانولوله کربنی ۱۰۲
شکل (۴-۳۳) نمودار آنالیز حرارتی TGA از ACP1 ..... ۱۰۳
شکل (۴-۳۴) طیف رامان نمونه ACP1 ..... ۱۰۳
شکل (۴-۳۵) تصاویر TEM از نانولوله‌های موجود در غشاهای نامتقارن ۱۰۴
شکل (۴-۳۶) نمایی از تشکیل غشای نامتقارن نانولوله کربنی ۱۰۵

شکل (۴-۳۷) تصاویر TEM از لایه اولیه تشکیل شده بر سطح کاتالیست ۱۰۵
شکل (۴-۳۸) تصاویر FESEM از (الف- ج) مقطع عرضی در سه بزرگنمایی و (د) سطح ACP2 ..... ۱۰۷
شکل (۴-۳۹) تصاویر FESEM از صفحه میکروکویل کربنی (ACP3) در دو بزرگنمایی ۱۰۸
شکل (۴-۴۰) تصاویر FESEM از (الف) – (ج) مقطع عرضی و (ب) سطح غشای ACP4 ..... ۱۱۰
شکل (۴-۴۱) تصاویر FESEM از سطح نمونه ACP5 در بزرگنمایی‌های مختلف ۱۱۱
شکل (۴-۴۲) تصاویر FESEM از (الف) و سطح و (ب) مقطع عرضی غشای ACP6 ..... ۱۱۲
شکل (۴-۴۳) تصاویر FESEM از (الف) مقطع عرضی، (ب) سطح و (ج) ضخامت غشای ACP7..... ۱۱۳
شکل (۴-۴۴) تصاویر FESEM از (الف- ج) مقطع عرضی و (د) سطح نمونه ACP1 پرس شده ۱۱۵

فصل اول

مقـــدمـــه

۱-۱- ضرورت و اهمیت موضوع پژوهش

در کشور ما، ایران، روزانه نزدیک به ۶۰۰ میلیون مترمکعب گاز تولید می‌شود که ۵۰۰ میلیون مترمکعب آن به مصرف صنایع و منازل مسکونی می‌رسد و نزدیک به ۱۰۰ میلیون متر مکعب نیز به داخل چاه‌های گاز تزریق می‌شود. آخرین رتبه بندی که در ابتدای سال ۲۰۱۲ گزارش شده است، مربوط بـه اطلاعـات سال ۲۰۱۰ است که طبق آن، مقدار گاز مصرفی ایران ۱۳۷/۵ میلیارد متـر مکعـب در سـال اسـت [۱]. بنابراین، ایران بعد از روسیه و امریکا و کانادا چهارمین تولید کننده گاز و بعد از امریکا و روسـیه سـومین مصرف کننده بزرگ گاز طبیعی در جهان است. با توجه به ایـن کـه ایـران، دومـین دارنـده ذخـایر گـاز طبیعی در جهان به شمار می‌رود و از نظر مصرف انرژی وابسته بـه انـرژی‌هـای فسـیلی اسـت، طبیعـی است که بیش از دیگران به دنبال راه‌هایی برای بهبود روش‌هـای پـالایش گـاز طبیعـی باشـد کـه از آن جمله جداسازی دی‌اکسید کربن از گاز طبیعی است.

گاز دی‌اکسیدکربن هیچ ارزش حرارتی نـدارد و در حضـور آب، اسـید کربونیـک تشـکیل مـی‌دهـد کـه موجب خوردگی تجهیزات می‌شود. از این رو باید مقدار آن را در گـاز طبیعـی بـه کمتـر از ۱٪ حجمـی رساند [۲]. فرایند غالب برای جداسازی دی‌اکسیدکربن در اکثر مناطق و همچنین در کشور مـا، فراینـد جذب آمین است که در حدود ۷۰٪ از فرایندهای پالایش گاز طبیعی را پوشش می‌دهد [۳]. ایـن روش،

روشی مفید است که به خوبی با تغییرات ترکیب درصد گاز سازگار می‌شود اما در جهت حرکت دنیای امروز به سمت کوچک و سبک شدن و مصرف کم انرژی قرار ندارد. از مشکلات واحدهای جذب آمین می‌توان به بزرگ و سنگین بودن آن‌ها، نیاز به نگهداری، مصرف انرژی زیاد و خطر آتش‌گیری احیا کننده آمین در ایستگاه‌های ساحلی اشاره نمود. حال چنانچه غشاها بتوانند در حضور چنین خوراک خورنده‌ای کارایی خود را حفظ نمایند، نه تنها وارد عرصه رقابت با فرایند آمین می‌شوند، ممکن است به دلیل دارا بودن ویژگی‌های مورد توجه دنیای امروز به آن‌ها ترجیح داده شوند.

در دو دهه اخیر غشاها برای کاربردهای جداسازی صنعتی مختلفی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. سود سالیانه صنعت غشا در جهان بیش از یک بیلیون دلار تخمین زده شده است [۴]. نرخ رشد سالیانه این صنعت در حدود ۱۰٪ پیش‌بینی می‌شود. برای افزایش قابلیت رقابت سیستم‌های غشایی و افزایش توانایی آن‌ها در جداسازی تجاری گازها عواملی چون استحکام مکانیکی، بازده جداسازی بالا و مقاومت در برابر ناخالصی‌های موجود در جریان خوراک دارای اهمیت بسیار است.

غشاهای تجاری موجود در جداسازی گازها از جنس پلیمر هستند و در کل در حدود ۱۰ نوع پلیمر برای ساخت غشاهای تجاری استفاده می‌شود [۵]. غشاهای تجاری مناسب مورد استفاده در جداسازی CO_2 غشاهای پایه پلیمری مانند سلولز استات، پلی‌ایمیدها، پلی‌آمیدها، پلی‌سولفون‌ها، پلی‌کربنات‌ها و پلی‌اترایمید هستند [۶]. ماده‌ای که بیش از همه مورد آزمایش قرار گرفته است، سلولز استات است که در سیستم‌های غشایی UOP به کار می‌رود [۷]. پلیمرهای شیشه‌ای آروماتیک مانند پلی‌ایمیدها در جداسازی CO_2/CH_4 توانا هستند اما آزمایش‌های مناسبی برای کاربرد در مقیاس بزرگ بر روی آن انجام نشده است. پلی‌ایمیدها و دیگر پلیمرها را می‌توان برای افزایش کارایی آن‌ها اصلاح نمود. اما کارایی ذاتی پلیمرها در جداسازی گاز محدود است. در غشاهای پلیمری، میان تراوایی و گزینش پذیری غشا نسبت عکس وجود دارد که حد بالایی رابسون[1] بیانگر این رابطه است [۸]. این غشاها

[1] Robeson upper bound

معمولاً پایداری حرارتی خوبی ندارند. از سوی دیگر غشاهای پلیمری در حضور دی‌اکسیدکربن و هیدروکربن‌های سنگین (که در گاز طبیعی پالایش نشده نیز موجود است) در فشار یا غلظت بالا دچار نرم شدگی[1] می‌شوند. به این ترتیب به دلیل باز شدن زنجیره‌های پلیمری در فشار بالا و کاهش T_g در اثر جذب مولکول‌های CO_2، غشای پلیمری نرم و سست می‌شود و میزان تراوایی گاز از آن با گذشت زمان افزایش و گزینش پذیری آن کاهش می‌یابد [۹]. برای رفع مشکلات غشاها برخی به دنبال بهبود خواص پلیمرهای موجود هستند؛ اما راه دیگر استفاده از مواد غشایی جدیدی است که محدودیت‌های پلیمرها را در جداسازی نداشته باشد. در این راستا تحقیقات اخیر در زمینه ساخت غشاهای معدنی شتاب زیادی گرفته است؛ به طوری که نرخ رشد سالیانه مورد انتظار برای غشاهای معدنی در حدود ۳۰٪ عنوان شده است. یکی از مواد نوظهور در دسته مواد معدنی که انقلابی در تکنولوژی پدید آورده است، نانوساختارهای کربنی و در رأس آن‌ها نانولوله کربنی (CNT) است. این ماده شگفت که در سال ۱۹۹۱ توسط پروفسور ایجیما کشف شد [۱۰ و ۱۱]، به دلیل ویژگی‌هایی چون پایداری مکانیکی و حرارتی بالا، امکان خمش، نسبت طول به قطر زیاد، قطر نانومتری، رسانایی الکتریکی به سبب دارا بودن ساختار گرافنی و همچنین دارا بودن سطوح صاف و تقریباً بی‌اصطکاک گرافنی می‌تواند کاندیدای خوبی برای ساخت غشای جداکننده دی‌اکسیدکربن باشد. هر چند اولین پژوهش‌ها در زمینه ساخت غشا از نانولوله‌های کربنی به سال ۲۰۰۳ بازمی‌گردد، اما هنوز موفقیتی در زمینه جداسازی گاز به دست نیاورده است. بنابراین با این‌که پژوهش در این زمینه، با توجه به ویژگی‌های منحصر بفرد نانولوله‌های کربنی، آینده‌ای امیدوار کننده را در جداسازی گاز ترسیم می‌نماید؛ نباید از این موضوع غافل بود که این غشاها همچنان در مرحله جنینی خود به سر می‌برد و راه زیادی تا بلوغ در پیش دارد. با این وصف از دو دیدگاه می‌توان به این موضوع نگریست: اول اینکه با نیم نگاهی به بحث افزایش مقیاس، به طور کلی قابلیت CNT در ساخت غشا بررسی شود؛ دوم اینکه صرفاً با هدف جداسازی

[1] Placticization