بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله رب العالمين الرحمن الرحيم مالك يوم الدين
اهدنا الصراط المستقيم صراط الذين
انعمت عليهم غير المغضوب عليهم
ولا الضالين

دانشگاه کاشان

پژوهشکده علوم و فناوری نانو

پایان‌نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته علوم و فناوری نانو

گرایش نانو مهندسی شیمی

عنوان:

مطالعه تجربی فرایند جذب و دفع مجدد گاز متان بر روی مونولیتهای نانو متخلخل کربنی فعال شده به روش شیمیایی در دمای محیط

استاد راهنما:

دکتر ابراهیم نعمتی لای

توسط:

سعید اسمعیلی زینی

شهریور ماه ۱۳۹۲

تقدیم به

همسر عزیز و فداکارم

تشکر و سپاس از

مادر و پدر عزیزم دریای بیکران عشق و فداکاری که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر.

بر خود لازم می‌دانم از استاد بزرگوار و دلسوزم، **جناب آقای دکتر ابراهیم نعمتی لای**، که راهنمایی این پروژه را به‌عهده گرفته و اینجانب را از راهنمایی‌های خردمندانه خود بهره‌مند کردند، کمال تشکر را داشته باشم. از **جناب آقای دکتر رضایی** و **جناب آقای دکتر گل حسینی** به‌عنوان داوران داخل دانشگاه که مطالعه‌ی پایان‌نامه‌ی اینجانب را بر عهده گرفته و در جلسه‌ی دفاع شرکت نمودند بسیار سپاسگزارم .در پایان از تمامی دوستانی که مرا یاری رساندند سپاسگزارم.

زندگی صحنه‌ی یکتای هنرمندی ماست

هر کسی نغمه‌ی خود خواند و از صحنه رود

صحنه پیوسته بجاست...

خرم آن نغمه که مردم بسپارند به یاد

چکیده

در کار پژوهشی حاضر، فرآیند فعال سازی شیمیایی بر روی پودر کربن گرانولی ، با استفاده از نسبت های مختلف ۱، ۱/۵ ،۲ و ۲/۵ از پتاسیم هیدروکسید به عنوان عامل فعال کننده انجام گردید. سپس مونولیت های مختلف نانو حفره با استفاده از ترکیب کربن فعال شده و رزین فنولیک به عنوان چسبنده ساخته شد.

فرآیند جذب و دفع گاز متان و نیز استفاده مجدد از مونولیت ها در عمل جذب و دفع گاز متان، برای نسبت های وزنی عامل فعال کننده ۱، ۱/۵ ،۲ و ۲/۵ و نیز مونولیت های کربن بدون فعال سازی در۱۰ سیکل مداوم انجام شد و میزان جذب و دفع گاز متان با استفاده از روش حجم سنجی در شرایط دمای محیط اندازه گیری شد.

از نتایج به دست آمده در این تحقیق مشخص شد که خواص فیزیکی جاذب ها نقش موثری در میزان جذب، دفع و فرآیند استفاده مجدد دارند. همچنین مشخص گردید مونولیت نانو متخلخل با نسبت فعال سازی ۲ با توجه به مساحت سطحی بالا در میان سایر جاذب های ساخته شده داری بهترین عملکرد جذب و دفع گاز متان و همچنین فرآیند استفاده مجدد را دارا می باشد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، دفع سطحی، فرآیند استفاده مجدد، فعال سازی شیمیایی، نانوحفره، ذخیره سازی، مونولیت

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: فن آوری های انتقال و ذخیره سازی گاز طبیعی

۱ –۱- مقدمه ۲

۱-۲ - گاز طبیعی جذب شده ANG ۵

۱-۳- فعال سازی جاذب ها ۸

فصل دوم: فرآیند جذب سطحی و معرفی جاذب های صنعتی

۲-۱- مقدمه ۱۱

۲-۲- بررسی مشخصات طبیعی جاذب های معدنی ۱۳

۲-۲-۱- کربن فعال ۱۳

۲-۲-۱-۱- ساختار حفره ها در کربن فعال.....۱۵

۲-۲-۱-۲- ویژگی های کربن فعال.....۱۵

۲-۲-۱-۳- تاثیرات کاهش دما و افزایش فشار در میزان جذب.....۱۶

۲-۲-۱-۴- عوامل موثر در میزان جذب فیزیکی گازها بر روی کربن های فعال.....۱۷

۲-۲-۲- شبکه های آلی – فلزی ۱۹

۲-۲-۲-۱- ویژگی های شبکه های آلی – فلزی.....۲۰

۲-۲-۲-۲- راههای افزایش میزان جذب در شبکه های آلی – فلزی.....۲۱

۲-۲-۲-۳- انواع قفسه های شبکه های آلی – فلزی.....۲۲

۲-۲-۲-۴- عوامل موثر در میزان جذب گاز در شبکه های – آلی فلزی.....۲۴

۲-۲-۳- زئولیت.....۲۵

۲-۲-۳-۱- ویژگی های زئولیت.....۲۶

۲-۲-۴- سیلیکاژل..... ۲۸

۲-۲-۵- نانو لوله کربنی..... ۲۹

۲-۲-۵-۱- ویژگی های نانو لوله کربنی..... ۲۹

۲-۲-۵-۲- عوامل موثر در میزان جذب گاز متان در نانو لوله های کربنی..... ۳۰

۲-۲-۵-۳- اثر فعال سازی شیمیایی بر روی نانو لوله های کربنی..... ۳۱

۲-۲-۵-۴- آیا نانو لوله های کربنی برای جذب گاز متان مناسب اند؟..... ۳۲

۲-۲-۵-۵- انواع سایت های نانو لوله های کربنی..... ۳۲

۲-۲-۵-۶- عیوب نانو لوله های کربنی.....۳۳

۲-۲-۶- نانو اسکرول های کربنی ۳۴

۲-۲-۷- گرافن های ستون زده شده..... ۳۵

۲-۲-۸- غربال های مولکولی..... ۳۵

۲-۲-۸-۱- ویژگی های غربال مولکولی..... ۳۵

۲-۲-۹- هیدرید ها..... ۳۶

۲-۲-۹-۱- مهمترین خواص فیزیکی هیدریدها..... ۳۶

۲-۲-۹-۲- عیوب هیدرید ها..... ۳۷

۲-۴- انواع نانو ساختارهای کربنی..... ۳۷

۲-۵- دلایل توجه زیاد به جاذب های نانو ساختار کربنی..... ۳۸

۲-۶- مقایسه کربن فعال با سایر جاذب های صنعتی موجود..... ۳۸

۲-۷- محدوده ی افزایش فشار در جذب گاز برروی جاذب ها..... ۴۰

۲-۸- فعال سازی جاذب ها..... ۴۰

۲-۸-۱- انواع روش های فعال سازی..... ۴۰

۲-۸-۲- تفاوت فعال سازی فیزیکی و شیمیایی..... ۴۲

۲-۸-۳- عوامل موثر در روش فعال سازی شیمیایی..... ۴۲

۲-۹- عوامل موثر در افزایش میزان جذب گاز متان..... ۴۳

۲-۱۰- عوامل مهم در ساخت جاذب برای جذب گاز متان..... ۴۴

۲-۱۱- ویژگی های یک جاذب مناسب برای فرآیند ANG ۴۵

۲-۱۲- فرآیند استفاده مجدد..... ۴۶

فصل سوم: روش های آزمایشگاهی در فرآیند جذب سطحی

۳-۱- روش های آزمایشگاهی..... ۵۰

۳-۱-۱- روش حجم سنجی..... ۵۰

۳-۱-۲- روش وزن سنجی..... ۵۱

۳-۲- روش انجام آزمایشات..... ۵۲

۳-۲-۱- آماده سازی مونولیت..... ۵۲

۳-۲-۲- اجزای اصلی دستگاه تست میزان جذب گاز متان به روش حجم سنجی..... ۵۶

۳-۲-۳- مواد شیمیایی مورد آزمایش..... ۵۸

۳-۲-۴- تعیین فضای خالی ((V void (cc)) با استفاده از گاز هلیوم..... ۶۴

۳-۳- روش تعیین جذب..... ۶۵

۳-۴- فرآیند دفع سطحی..... ۶۸

۳-۵- فرآیند استفاده مجدد..... ۶۹

۳-۶- آزمایشات انجام شده..... ۷۰

فصل چهارم: نتایج آزمایشگاهی

۴-۱- مقدمه..... ۷۲

۴-۲- نتایج آزمایشگاهی..... ۷۲

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱- نتیجه گیری.....۸۵

۵-۲- پیشنهادات.....۸۷

فهرست مراجع.....۸۹

فهرست جدول ها

عنوان **صفحه**

جدول (۱-۱): مقایسه ظرفیت ذخیره گاز طبیعی در شرایط متفاوت.....۶

جدول (۲-۱): مشخصات تعدادی از کربن فعال های متداول.....۱۸

جدول (۲-۲): مشخصات زئولیت های جاذب تجاری متداول.....۲۷

جدول(۳-۱): خواص فیزیکی کربن های فعال با نسبت های وزنی مختلف. ۵۹

جدول (۳-۲): مشخصات نانو لوله کربنی..... ۶۰

جدول(۴-۱): میزان جذب گاز متان برای مونولیت های بدون فعال سازی و فعال شده در نسبت های مختلف.....۸۲

جدول(۴-۲): میزان دفع گاز متان برای مونولیت های بدون فعال سازی و فعال شده در نسبت های مختلف.....۸۳

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل(۲-۱): انواع قفسه های موجود در شبکه های آلی-فلزی.....۲۲

شکل(۲-۲): ساختار نمونه هایی از انواع شبکه های آلی-فلزی ۲۴

شکل(۲-۳): شبکه مولکولی زئولیت ها ۲۶

شکل (۲-۴): انواع سایت های جذبی در نانو لوله های کربنی.....۳۳

شکل (۲-۵): میزان جذب گاز متان در نانو لوله های کربنی در فشار ۱۰۰بار و دماهای ۲۹۳، ۱۷۵، ۷۷ K°.....۳۴

شکل (۳-۱): دستگاه اندازه گیری میزان جذب و دفع گاز متان.....۵۸

شکل (۴-۱): میزان جذب گاز متان برروی مونولیت های کربن G1 بدون فعال سازی و کربن فعال با نسبت وزنی عامل فعال کننده ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ در دمای ۲۵ $^{\circ}C$.....۷۳

شکل (۴-۲): میزان دفع گاز متان برروی مونولیت های کربن G1 بدون فعال سازی و کربن فعال با نسبت وزنی عامل فعال کننده ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ در دمای ۲۵ $^{\circ}C$.....۷۴

شکل (۴-۳): نمودار استفاده مجدد از مونولیت کربن G1 بدون فعال سازی در فرآیند جذب گاز متان در دمای ۲۵ $^{\circ}C$ ۷۶

شکل(۴-۴): نمودار استفاده مجدد از مونولیت کربن فعال G1 با نسبت وزنی عامل فعال کننده ۱/۵ در فرآیند جذب گاز متان در دمای ۲۵ $^{\circ}C$ ۷۷

شکل(۴-۵): نمودار استفاده مجدد از مونولیت کربن فعال G1 با نسبت وزنی عامل فعال کننده ۲ در فرآیند جذب گاز متان در دمای ۲۵ °C ۷۷

شکل(۴-۶): نمودار استفاده مجدد از مونولیت کربن فعال G1 با نسبت وزنی عامل فعال کننده ۲/۵ درفرآیند جذب گاز متان در دمای ۲۵ °C ۷۸

شکل(۴-۷): نمودار استفاده مجدد از مونولیت کربن G1 بدون فعال سازی در فرآیند دفع گاز متان در دمای ۲۵ °C ۷۹

شکل(۴-۸): نمودار استفاده مجدد از مونولیت کربن فعال G1 با نسبت عامل فعال کننده ۱/۵در فرآیند دفع گاز متان در دمای ۲۵ °C ۸۰

شکل(۴-۹): نمودار استفاده مجدد از مونولیت کربن فعال G1 با نسبت عامل فعال کننده ۲ در فرآیند دفع گاز متان در دمای ۲۵ °C ۸۰

شکل(۴-۱۰): نمودار استفاده مجدد از مونولیت کربن فعال G1 با نسبت عامل فعال کننده ۲/۵ در فرآیند دفع گاز متان در دمای ۲۵ °C..... ۸۱

فهرست علائم و نشانه ها

پتانسیل جذب (J/mol)	A
جرم مولکولی (g)	M
جرم جاذب (g)	m_{adsorb}
مول گاز متان حبس شده (mol)	$n_{sorption}$
مول گاز متان جذب شده (mol)	$n_{adsorption}$
مول	n
فشار تعادلی (psi)	P*
فشار بخار اشباع (bar)	P_o
فشار بحرانی (bar)	P_c
فشار کاهشی (bar)	P_r
ثابت گازها (j/mol.K)	R
دما (K)	T
دمای مرجع (K)	T_0
دمای جوش نرمال (K)	T_b
دمای بحرانی (K)	T_c
دمای کاهشی (K)	T_r
حجم (cm^3)	V

فصل اول

فن آوری های انتقال و ذخیره سازی گاز طبیعی

۱-۱- مقدمه

یکی از بحران های جهانی، کاهش مداوم منابع سوخت های فسیلی و اثرات زیست محیطی مثل تغییر وضعیت آب و هوایی، آزادکردن گازهای گلخانه ای و در پی آن افزایش دمای کره زمین و آلودگی محیط زیست است. یکی از اهدافی که برای جلوگیری و کاهش این مشکل و بحران می تواند بکار رود، توسعه و تحقیق در مورد موادی است که توانایی ذخیره کردن گازهایی را که این مشکلات را ندارند مانند متان را دارند [۱].

از بین سوخت های جایگزین، گاز طبیعی بهترین گزینه برای کشور ما ایران است، زیرا فراوان و در دسترس است، ارزش حرارتی مناسب داشته و به دلیل احتراق کامل تر و نیز عاری بودن از ترکیبات گوگردی و نیتروژن، آلودگی کمتری نیز تولید می کند که دلیل آن اختلاط بهتر سوخت گازی با هوا، نسبت اندک سوخت به هوا و فقدان بهبود دهنده های احتراق می باشد [۲]. با وجود افزایش آلودگی هوا در جهان این ویژگی گاز طبیعی بخصوص در نواحی شهری که آلودگی هوا یک مسئله مهم عمومی است، بسیار مورد توجه است، همچنین گاز طبیعی به عنوان سوختی مقرون به صرفه برای تولید الکتریسیته و حرارت شناخته شده است [۳]، در حالی که به منظور انتقال انرژی به مصرف کننده، گاز طبیعی هزینه های بیشتری را نسبت به سوخت های مرسوم در بر خواهد داشت. یکی از مهمترین دلایل استفاده از این سوخت، انتشار بسیار کم دی اکسید کربن در تولید الکتریسیته به میزان کمتر از نصف، نسبت به سوخت های مرسوم دیگر می باشد، که این موضوع عامل بسیار مهمی برای کاهش انتشار گازهای گلخانه ای بوده که امروزه به طور فزاینده ای در جهان رو به رشد می باشد [۴].

گسترش وسایل نقلیه گاز سوز می تواند کمک بزرگی به کاهش آلودگی محیط زیست کند. چون قسمت عمده از گاز طبیعی را متان تشکیل می دهد؛ پس ذخیره سازی متان به عنوان اصلی ترین عامل در تهیه سوخت مورد نیاز این وسایل است.

چون که دمای بحرانی گاز متان خیلی پایین تر از محیط است پس ذخیره سازی متان برروی هر ماده ای فقط از مکانیزم پوشش سطحی تک لایه پیروی می کند، بنابراین میزان متان ذخیره شده به طور خطی به میزان سطح ویژه جاذب مورد نظر وابسته است [۸-۶]. این نظر و فرضیه بر روی میزان جذب مواد و جاذب های گوناگونی مانند جاذب های کربنی ، زئولیت ها، شبکه های آلی- فلزی [۱] و شبکه های آلی-کوالانسی [۲] به اثبات رسیده است [۵].

کاهش در انتشار آلودگی های مضر در گاز طبیعی در مقایسه با بنزین عبارتند از :

سمومی نظیر بنزن تا حدود ۹۵٪

ترکیبات آلی فرار تا حدود ۹۲٪

اکسید گوگرد تا ۸۳٪

مونوکسید کربن تا ۴۰٪

کربن دی اکسید تا ۲۵٪

اکسیدهای نیتروژن تا ۱۰٪

مواد پودری ریز تا نزدیک ۹۰٪ [۵]

[۱] Metal Organic Frameworks (MOFs)
[۲] Covallent Organic Frameworks (COFs)

از جمله مشکلات موجود در صنعت گاز، ذخیره سازی و انتقال گاز طبیعی در مسیرهای طولانی و صعب العبور به منظور صادرات و همچنین استفاده در خودروها می باشد که از دیر باز مورد توجه محققین و شرکت های تجاری قرار گرفته است. مطالعات انجام شده در کشور جهت تبدیل فیزیکی یا شیمیایی گاز طبیعی به منظور انتقال آن در مسیرهای طولانی، نمونه ای از زمینه های تحقیق در این راستا می باشد.

گاز طبیعی یکی از بهترین و مناسب ترین گازها در زمینه انرژی است که می تواند همه مشکلات اقتصادی و زیست محیطی را در صنایع مختلف برطرف کند. گاز طبیعی سوختی فراوان و دردسترس و تمیزترین سوختی که می تواند برای صنعت حمل ونقل پیشنهاد شود. ولی چون نسبت به سوخت های دیگر چگالی انرژی پایینی در شرایط فشار و دمای استاندارد دارد، ذخیره سازی مقدار زیاد آن در یک حجم مشخص کاربسیار سختی است. به علاوه توسعه و گسترش ذخیره سازی گاز طبیعی و تکنولوژی حمل ونقل یکی از موارد بسیار مهم و کلیدی در آینده است [۱۱].

انواع تبدیلاتی که برای گاز طبیعی وجود دارد به صورت زیر دسته بندی می شود :

- مایع سازی گاز طبیعی جهت تولید گاز طبیعی مایع شده [۱][۶]
- تبدیل گاز طبیعی به مایع مانند متانول یا بنزین در فرآیند گاز به مایع [۲] [۷]
- تبدیل گاز طبیعی به گاز فشرده در شرایط فوق بحرانی به صورت گاز طبیعی فشرده شده [۳] [۸]
- تبدیل گاز طبیعی به هیدرات های گازی [۴] [۹]

[۱] Liquefied Natural Gas (LNG)
[۲] Gas To Liquid (GTL)
[۳] Compressed Natural Gas (CNG)
[۴] Natural Gas Hydrates (NGH)

این روش ها در انتقال گاز طبیعی به فواصل نزدیک مقرون به صرفه نبوده و برای انتقال از روش معمول خط لوله [1] استفاده می شود. قابل ذکر است که طی دهه اخیر بیش از ۵۰۰۰ کیلومتر خط لوله انتقال گاز طبیعی در کشور احداث گردیده است. از این خطوط جهت صادرات گاز طبیعی به کشورهای مجاور مانند ترکیه و نیز انتقال گاز به شبکه مصرف استفاده می شود[۱۱].

۱–۲ – گاز طبیعی جذب شده [2]

در بحث ذخیره سازی گاز طبیعی نیز مطالعات متعددی صورت گرفته است. این موضوع به خصوص در شهرهایی که دارای شبکه گازرسانی نامناسب و یا دارای الگوی نامناسب مصرف می باشند، از اهمیت خاصی برخوردار است. در بسیاری از شهرهای بزرگ در برخی از مواقع پدیده اوج مصرف رخ می دهد که این امر موجب بروز اختلال در شبکه مصرف گاز می شود. یکی از روش های غلبه بر این معضل تعبیه ذخیره مناسب گاز برای شبکه مصرف است. استفاده از سیستم ANG یا گاز طبیعی جذب شده و استفاده از جاذب های صنعتی یکی از روش های مرسوم در ذخیره سازی گاز طبیعی می باشد [۱۰].

از این روش در ذخیره سازی و استفاده از گاز طبیعی به عنوان سوخت اتومبیل نیز استفاده می شود. همچنین استفاده و تبدیل گاز طبیعی به صورت هیدرات گازی نیز می تواند به عنوان یکی از روش های ذخیره سازی مورد توجه قرار گیرد [۱۱]. روش دیگری که می تواند در ذخیره سازی گاز مورد استفاده قرار گیرد، تبدیل آن به گاز مایع شده (LNG) می باشد. گرچه این روش در برخی از کشورهای مصرف کننده انرژی مورد استفاده قرار می گیرد،

[1] Pipeline Natural Gas (PNG)
[2] Adsorbed Natural Gas (ANG)

اما به طور کلی استفاده از این روش در حال حاضر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نمی باشد و علت آن مصرف انرژی و هزینه بسیار بالا در تبدیل و نگه داری LNG است.

دمای LNG حدود ۱۶۰ °C- است که حفظ چنین دمایی در مخازن نگه داری به شرایط خاصی نیاز دارد. این مخازن از ویژگی های خاصی برخوردارند و در سطح زمین و یا در اعماق آن قرار می گیرند. شایان ذکر است میزان گاز ذخیره شده در هر متر مکعب از LNG نسبت به CNG و ANG مقدار قابل توجهی است. همانطور که ذکر شد، در حال حاضر کشورهایی وجود دارند که با امکانات LNG واردات گاز خود را تامین می کنند. از جمله این کشورها می توان به ژاپن، کره جنوبی، چین و هندوستان اشاره نمود. لذا در صورتی که این کشورها در فهرست بازارهای صادراتی گاز ایران قرار گیرند، سرمایه گذاری لازم در ایجاد تاسیسات LNG ضروری است. جدول زیر شرایط تبدیل و نیز ظرفیت ذخیره سازی گاز بر حسب نسبت حجم گاز در شرایط استاندارد به حجم گاز در شرایط ذخیره سازی (V/V) در هر یک از حالات تبدیلات گازی را نشان می دهد [۱۲].

جدول (۱-۱): مقایسه ظرفیت ذخیره گاز طبیعی در شرایط متفاوت [۱۲].

LNG	میزان گاز ذخیره شده (V/V) ۵۴۰، در دمای کمتر از ۶۴ °C- می باشد.
NGH	میزان گاز ذخیره شده (V/V) ۱۸۰-۱۵۰، در فشار ۱۶۰-۱۰۰بار و در دمای کمتر از ۱۵ °C می باشد.
CNG	میزان گاز ذخیره شده (V/V) ۲۴۰، در فشار ۲۰۰ بار و در دمای حدود ۲۰ °C می باشد.
ANG	میزان گاز ذخیره شده (V/V) ۲۱۰، در فشار ۳۵ بار و در دمای حدود ۲۵°C می باشد.