

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

جداسازی گاز دی اکسید کربن از مخلوط گازی CO_2/CH_4 توسط غشای نانو کامپوزیت

پلی ایمید - اکسید تیتانیوم

استاد راهنما:

دکتر امیر حسین نوارچیان

پژوهشگر:

وحید میرزایی

اردیبهشت ماه ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع
این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه اصفهان است.

این پایان نامه با حمایت و پشتیبانی شرکت مهندسی و
توسعه گاز ایران اجرا شده است.



دانشگاه اصفهان
دانشکده فنی، مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی گرایش مهندسی

شیمی پیشرفته آقای وحید میرزایی

تحت عنوان

جداسازی گاز دی‌اکسید کربن از مخلوط گازی CO_2/CH_4 توسط غشای نانو کامپوزیت

پلی ایمید - اکسید تیتانیم

در تاریخ ۱۳۹۲/۲/۱۴ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان نامه جناب آقای دکتر امیرحسین نوارچیان با مرتبه‌ی علمی دانشیار امضا

۲- استاد داور داخل گروه جناب آقای دکتر محمد رضا طلایی با مرتبه‌ی علمی دانشیار امضا

۳- استاد داور خارج از گروه جناب آقای دکتر غلامعلی کوهمره با مرتبه‌ی علمی دانشیار امضا

امضای مدیر گروه

تقدیر و تشکر

سپاس فراوان به نگاه او که آفرینش را هنر است و اسرار هنرمندیش جز به مدد هدایت بر کس آشکار نشود، او که آموزگار آموزه های نانوشتن خویش است و آموختن جز به کوشه چشم عنایت او ممکن نیست.

خدای را شاکرم که در سایه عنایت خویش و به لطف راهنمایی های نبی دریغ و خالصانه استاد ارجمندم جناب آقای دکتر امیر حسین نوارچیان افق های جدیدی از معرفت و پژوهش پیش روی من گشوده شد. همچنین از تلاش ها و بهکاری های دکتر امیر معینی و مهندس محرمیدار فرنیات سپاس را دارم. از خداوند متعال توفیقات روز افزون این بزرگواران را مسئلت دارم.

«کریا خود بر کفر فقی و کس نگفت که بردار، اکنون که بر کفر فقی مگذار و در سایه خویش میدار و جز به فضل و رحمت خود سپار»

«عارف کراقدر، خواجه عبدالعزیز انصاری»

تقدیم به والاترین ما

آنان که قلم و زبان از سایش محبت ایشان عاجز است

مادر مهربانم و پدر بزرگوارم

چکیده

با گسترش صنایع پالایش، فراوری و انتقال گاز در کشور، نیاز به استفاده از فناوری‌های جدید در جداسازی گاز اهمیت می‌یابد. در این میان روش‌های غشایی خصوصاً فرایند جداسازی توسط غشاهای پلیمری کاربرد رو به رشدی را داشته است. نتایج تحقیقات متعدد نشان می‌دهد پلی‌ایمیدها کارایی بسیار خوبی در ساخت غشاهای پلیمری در زمینه جداسازی گاز دارند. با این حال تلاش‌ها برای بهبود خواص تراوش پذیری و انتخاب پذیری این گونه غشاها در حال انجام است. یکی از روش‌های بهبود قابلیت‌های غشایی استفاده از مواد نانویی در بافت پلیمری است. به دلیل اندازه کوچک نانو ذرات و نیز سطوح تماس بالای بین نانو ذرات و فاز پلیمری، این نوع غشاها دارای تراوش پذیری و انتخاب پذیری بالایی خواهند بود.

در این پژوهش جداسازی از مخلوط‌های دو جزئی برای گازهای متان از دی‌اکسیدکربن، و اکسیژن از نیتروژن با استفاده از غشاهای نانو کامپوزیت شامل پلی‌ایمید (نوع تجاری ماتریمید ۵۲۱۸) و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم و دی‌اکسید سیلیسیوم مورد بررسی قرار گرفته است. به همین منظور طراحی آزمایش‌ها برای بررسی تأثیر غلظت پلیمر و غلظت این دو نوع نانوذره بر میزان تراوش پذیری و انتخاب پذیری گازهای مورد آزمایش انجام گرفت. غشاها با استفاده از روش قالب گیری محلول ساخته شد. اندازه‌گیری میزان تراوش پذیری غشاهای ساخته شده با استفاده از روش حجم ثابت- فشار متغیر انجام گرفت و سپس نتایج به روش "سطح پاسخ" در طراحی آزمایش‌ها تحلیل شد. نتایج کلی نشان داد با افزایش میزان نانو ذره، تراوش پذیری گازها افزایش و انتخاب پذیری کاهش می‌یابد. در بخشی دیگر، سطوح بهینه‌ی عوامل و پاسخ بهینه‌ای که در آن هر دو خاصیت تراوش پذیری و انتخاب پذیری مقدار بیشینه‌ی خود را داشته باشد، بدست آمد. غشای نانو کامپوزیتی در شرایط بهینه ساخته شد و مورد آزمون تراوش پذیری قرار گرفت و در نهایت نتایج با نمودار رابسون مقایسه شد که نشان داد غشای بهینه نزدیک خط رابسون قرار دارد.

در نهایت ساختار شیمیایی و شکل شناسی چند نمونه از غشاهای ساخته شده با غلظت‌های مختلف پلیمر و نانو ذره، توسط طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت.

واژگان کلیدی: غشا نانو کامپوزیت- جداسازی گاز- ماتریمید- تراوش پذیری- انتخاب پذیری

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱ جداسازی گاز و اهمیت استفاده از غشا..... ۱
- ۲-۱ معرفی غشا..... ۲
- ۳-۱ فرآیندهای غشایی..... ۳
- ۴-۱ مزایای فرآیندهای غشایی..... ۴
- ۵-۱ محدودیت های استفاده از فناوری غشایی..... ۵
- ۶-۱ انواع غشاهای جداسازی..... ۶
- ۱-۶-۱ غشاهای غیر آلی..... ۶
- ۲-۶-۱ غشاهای پلیمری (آلی)..... ۸
- ۷-۱ سازوکارهای انتقال در غشاهای پلیمری..... ۱۰
- ۱-۷-۱ سازوکارهای انتقال در غشاهای پلیمری متخلخل (غیر متراکم)..... ۱۱
- ۲-۷-۱ سازوکارهای انتقال در غشاهای پلیمری غیر متخلخل (چگال)..... ۱۲
- ۸-۱ غشاهای نانو کامپوزیتی پلیمری..... ۱۵
- ۹-۱ انواع غشای نانو کامپوزیت بر اساس ساختار..... ۱۹
- ۱۰-۱ کاربرد پلی‌ایمیدها در غشاهای جداسازی گاز..... ۲۰
- ۱-۱۰-۱ انواع دی‌انیدریدها..... ۲۳
- ۲-۱۰-۱ انواع دی‌آمین‌ها..... ۲۴
- ۱۱-۱ اهداف تحقیق..... ۲۷
- ۱۲-۱ مروری بر فصل بندی پایان نامه..... ۲۷

فصل دوم: مروری بر مطالعات قبلی

- ۱-۲ پارامترهای مؤثر بر کارایی غشاهای نانو کامپوزیت..... ۲۸
- ۱-۱-۲ انتخاب صحیح ترکیب پلیمر و نانو ذرات..... ۲۹
- ۲-۱-۲ اندازه ذرات..... ۳۱
- ۳-۱-۲ ته نشینی و توزیع ذرات..... ۳۱
- ۴-۱-۲ سطح مشترک بین مواد و پلیمرها..... ۳۳

عنوان	صفحه
۲-۲ روش‌های ساخت غشاهای نانو کامپوزیت.....	۳۴
۱-۲-۲ قالب گیری محلول.....	۳۵
۲-۲-۲ روش پلیمریزاسیون درجا.....	۳۷
۳-۲-۲ روش سل-ژل.....	۳۷
۳-۲ مروری بر کارهای انجام شده.....	۳۸
۱-۳-۲ نوع پلیمر و گروه های عاملی به کار رفته در آن.....	۳۸
۲-۳-۲ افزودن نانو ذرات به بافت پلیمر.....	۴۱
۳-۳-۲ نوع حلال و زمان خشک شدن آن.....	۴۸
۴-۳-۲ دما و فشار عملیاتی.....	۵۱
۴-۲ کارایی پلی ایمیدها در ساخت غشاهای نانو کامپوزیت.....	۵۲
۱-۴-۲ پلی ایمیدهای تجاری.....	۵۵
۵-۲ خلاصه مرور مقالات.....	۵۵

فصل سوم: مواد و روش‌ها

۱-۳ مقدمه.....	۶۰
۲-۳ مواد.....	۶۰
۱-۲-۳ پلیمر مورد استفاده.....	۶۰
۲-۲-۳ حلال مورد استفاده.....	۶۱
۳-۲-۳ نانو ذرات.....	۶۲
۴-۲-۳ گازهای مورد بررسی.....	۶۲
۳-۳ دستگاه‌ها.....	۶۲
۴-۳ روش‌ها.....	۶۳
۱-۴-۳ طراحی آزمایش‌ها برای ساخت غشای نانو کامپوزیت.....	۶۳
۲-۴-۳ ساخت غشاها.....	۶۶
۵-۳ آزمون‌های دستگاهی.....	۶۷
۱-۵-۳ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....	۶۷
۲-۵-۳ طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR).....	۶۷
۳-۵-۳ آزمون پراش پرتو ایکس (XRD).....	۶۸

عنوان	صفحه
۶-۳ بررسی خواص جداسازی غشاها.....	۶۸
۱-۶-۳ مشخصات سامانه حجم ثابت مورد استفاده برای اندازه گیری خواص تراوایی	۷۱
۲-۶-۳ اجزاء دستگاه	۷۲

فصل چهارم: نتایج و بحث

۱-۴ مقدمه.....	۷۷
۲-۴ بررسی ساختار نانوکاپوزیت ها.....	۷۷
۳-۴ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD).....	۸۲
۴-۴ شکل شناسی غشاهای نانوکامپوزیتی.....	۸۷
۵-۴ نتایج آزمون تراوش پذیری گازها.....	۹۲
۱-۵-۴ خواص جداسازی گازهای دی اکسید کربن و متان	۹۲
۲-۵-۴ خواص جداسازی گازهای نیتروژن و اکسیژن	۱۰۴
۳-۵-۴ آزمایش های بهینه سازی در جداسازی گازها.....	۱۱۸
۴-۵-۴ تحلیل داده ها با نمودار رابسون	۱۲۱

فصل پنجم: نتیجه گیری

۱-۵ نتیجه گیری.....	۱۲۴
۲-۵ پیشنهادها.....	۱۲۷
منابع و مأخذ.....	۱۲۸

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ نمایش ترسیمی دو فاز جدا شده توسط یک غشا (مدائنی & اسماعیلی، ۱۳۸۵).....	۳
شکل ۲-۱ نمایی شماتیک از عملکرد غشا فلزی (R. W. Baker, 2000).....	۷
شکل ۳-۱ تحرک محدود زنجیره‌های پلیمری و تشکیل حجم اضافی در ناحیه شیشه‌ای (Genne, Kuypers, & Leysen, 1996).....	۹
شکل ۴-۱ ساز و کارهای انتقال در غشاهای پلیمری متخلخل و غیر متخلخل (Robeson, 1991).....	۱۰
شکل ۵-۱ سازوکارهای انتقال در غشاهای پلیمری متخلخل (غیر متراکم) (Shekhawat et al., 2003).....	۱۲
شکل ۶-۱ سازوکار انحلال- نفوذ در غشاهای پلیمری چگال (Flaconneche et al., 2001).....	۱۳
شکل ۷-۱ نمایی از غشا بافت مخلوط شامل پلیمر آلی و ذرات غیر آلی (Chung, Jiang, Li, & Kulprathipanja, 2007).....	۱۶
شکل ۸-۱ رابطه بین انتخاب پذیری O_2/N_2 و تراوش پذیری اکسیژن برای غشاهای پلیمری و معدنی.....	۱۷
شکل ۹-۱ نمودار انتخاب پذیری CO_2/CH_4 بر حسب تراوش پذیری دی اکسید کربن (Chung et al., 2007).....	۱۸
شکل ۱۰-۱ تصویر انواع مختلف غشاهای نانو کامپوزیتی پلیمری- معدنی بر اساس ساختمان (Cong et al., 2007).....	۱۹
شکل ۱۱-۱ ساختار شیمیایی ماتریمید ۵۲۱۸ (Perez, Balkus, Ferraris, & Musselman, 2009).....	۲۵
شکل ۱۲-۱ شمایی از نحوه ی پلیمریزاسیون مونومرها و تشکیل ماتریمید ۵۲۱۸ (Guiver et al., 2002).....	۲۶
شکل ۱-۲ تأثیر اندازه مولکولی و میعان‌پذیری بر انتخاب پلیمر جهت استفاده در شیرین‌سازی گاز طبیعی.....	۳۰
شکل ۲-۲ نمایی شماتیک از حرکت ذرات به سمت سطح غشا (Mahajan et al., 2002).....	۳۲
شکل ۳-۲ حالت‌های مختلف قرار گرفتن ذرات در بافت پلیمری (Chung et al., 2007).....	۳۳
شکل ۴-۲ تصویر SEM از غشا بافت مخلوط پلی‌سولفون و نانو ذره سیلیکا (Ahn, Chung, Pinnau, & Guiver, 2008).....	۴۷
شکل ۵-۲ تفاوت در شکل شناسی غشاهای پلی‌ایمید ساخته شده با حلال‌های مختلف با استفاده از آنالیز PLM (Flaconneche et al., 2001).....	۴۹
شکل ۶-۲ نمودار تراوش پذیری اکسیژن بر حسب زمان حذف حلال باقیمانده.....	۵۰
شکل ۷-۲ منحنی جداسازی گازی رابسون الف) جداسازی O_2/N_2 ب) جداسازی CO_2/CH_4	۵۲
شکل ۱-۳ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) دستگاه لایه‌نشانی طلا روی نمونه‌ها ب) دستگاه SEM مورد استفاده.....	۶۷
شکل ۲-۳ طرح شماتیک از دستگاه طراحی شده به روش حجم ثابت برای اندازه گیری تراوش پذیری.....	۶۹
شکل ۳-۳ تعیین زمان تأخیر از روی میزان تراوش حالت پایا.....	۷۰
شکل ۴-۳ دستگاه حجم ثابت مورد استفاده الف) نمای بالا ب) نمای پهلو.....	۷۲

شکل ۳-۵ نمایی از سل غشایی ساخته شده برای سامانه حجم ثابت ۷۵

شکل ۴-۱ طیف جذب فوریه مادون قرمز در غشاهای نانو کامپوزیت ۷۸

شکل ۴-۲ طیف جذب فوریه مادون قرمز اکسید تیتانیوم (Balachandaran, Venckatesh, & Sivaraj, 2011) ۸۰

شکل ۴-۳ طیف جذب فوریه مادون قرمز اکسید سیلیسیم ۸۱

شکل ۴-۴ طیف پرتو ایکس مربوط به غشای ماتریمید خالص ۸۲

شکل ۴-۵ طیف پرتو ایکس مربوط به غشای نانو کامپوزیت (5 Wt% Matrimid/ 10 Wt% TiO₂) ۸۳

شکل ۴-۶ طیف پرتو ایکس اکسید تیتانیوم (Lin, 2006) ۸۳

شکل ۴-۷ طیف پرتو ایکس اکسید سیلیسیم (Musić et al., 2011) ۸۴

شکل ۴-۸ طیف پرتو ایکس مربوط به غشاهای نانو کامپوزیت (5 Wt% Matrimid/10 Wt% SiO₂) ۸۵

شکل ۴-۹ طیف پرتو ایکس مربوط به غشاهای نانو کامپوزیت ۸۵

شکل ۴-۱۰ تصاویر SEM مربوط به غشاهای نانو کامپوزیت آزمایش شماره ۳ ۸۸

شکل ۴-۱۱ تصاویر SEM مربوط به غشاهای نانو کامپوزیت آزمایش شماره ۵ ۸۹

شکل ۴-۱۲ تصاویر SEM مربوط به غشاهای نانو کامپوزیت آزمایش شماره ۷ ۹۰

شکل ۴-۱۳ تصاویر SEM مربوط به غشاهای نانو کامپوزیت آزمایش شماره ۸ ۹۱

شکل ۴-۱۴ نمودار تغییرات تراوش پذیری دی اکسید کربن بر حسب دو عامل غلظت ماتریمید در محلول (A) و غلظت نانو ذره اکسید تیتانیوم (B) الف) نمودار هم‌پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۹۷

شکل ۴-۱۵ نمودار تغییرات تراوش پذیری دی اکسید کربن بر حسب دو عامل غلظت ماتریمید در محلول (A) و غلظت نانو ذره سیلیکا (C) الف) نمودار هم‌پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۹۸

شکل ۴-۱۶ نمودار تغییرات تراوش پذیری دی اکسید کربن بر حسب دو عامل غلظت نانو ذره اکسید تیتانیوم (B) و غلظت نانو ذره سیلیکا (C) الف) نمودار هم‌پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۹۹

شکل ۴-۱۷ نمودار تغییرات انتخاب پذیری CO₂/CH₄ بر حسب دو عامل غلظت ماتریمید در محلول (A) و غلظت نانو ذره اکسید تیتانیوم (B) الف) نمودار هم‌پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۱۰۲

شکل ۴-۱۸ نمودار تغییرات انتخاب پذیری CO₂/CH₄ بر حسب دو عامل غلظت ماتریمید در محلول (A) و غلظت نانو ذره سیلیکا (C) الف) نمودار هم‌پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۱۰۳

شکل ۴-۱۹ نمودار تغییرات انتخاب پذیری CO₂/CH₄ بر حسب دو عامل غلظت نانو ذره اکسید تیتانیوم (B) و غلظت نانو ذره سیلیکا (C) الف) نمودار هم‌پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۱۰۴

شکل ۴-۲۰ نمودار تغییرات تراوش پذیری اکسیژن بر حسب دو عامل غلظت ماتریمید در محلول (A) و غلظت نانو ذره اکسید تیتانیوم (B) الف) نمودار هم‌پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۱۰۸

شکل ۴-۲۱ نمودار تغییرات تراوش پذیری اکسیژن بر حسب دو عامل غلظت ماتریمید در محلول (A) و غلظت نانو ذره سیلیکا (C) الف) نمودار هم‌پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۱۰۹

شکل ۴-۲۲ نمودار تغییرات تراوش پذیری اکسیژن بر حسب دو عامل غلظت نانو ذره اکسید تیتانیوم (B) و غلظت

- ۱۱۰.....نانو ذره سیلیکا (C) الف) نمودار هم پاسخ ب) نمودار سه بعدی
- شکل ۴-۲۳ نمودار تغییرات انتخاب پذیری O_2/N_2 بر حسب دو عامل غلظت ماتریمید در محلول (A) و غلظت نانو ذره اکسید تیتانیم (B) الف) نمودار هم پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۱۱۳.....
- شکل ۴-۲۴ نمودار تغییرات انتخاب پذیری O_2/N_2 بر حسب دو عامل غلظت ماتریمید در محلول (A) و غلظت نانو ذره سیلیکا (C) الف) نمودار هم پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۱۱۴.....
- شکل ۴-۲۵ نمودار تغییرات انتخاب پذیری O_2/N_2 بر حسب دو عامل غلظت نانو ذره اکسید تیتانیم (B) و غلظت نانو ذره سیلیکا (C) الف) نمودار هم پاسخ ب) نمودار سه بعدی ۱۱۵.....
- شکل ۴-۲۶ تأثیر نوع پلیمر بر تغییرات شدت نفوذپذیری نسبت به اندازه مولکول (Shekhawat, Luebke, & Pennline, 2003) ۱۱۶.....
- شکل ۴-۲۷ الف) تغییرات ضریب جذب مولکولهای مختلف در پلیمرهای رابری ب) میزان تراوش پذیری دو نوع غشای پلیمری رابری و شیشه ای بر اساس حجم مولی گاز (Flaconneche et al., 2001) ۱۱۸.....
- شکل ۴-۲۸ نمودار رابسون و داده‌های تحقیق شده برای انواع مختلف غشا ۱۲۱.....
- شکل ۴-۲۹ مقایسه داده‌ها با نمودار رابسون برای CO_2/CH_4 ، ۱۲۲.....
- شکل ۴-۳۰ مقایسه داده‌ها با نمودار رابسون برای O_2/N_2 ۱۲۳.....

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۳۶.....	جدول ۱-۲ غشاهای نانو کامپوزیت ساخته شده به روش قالب‌گیری محلول
۴۴.....	جدول ۲-۲ ضرایب تراوش پذیری (بر حسب بارر) و انتخاب پذیری اجزاء نسبت به هیدروژن برای غشا پلی‌ایمید، غشا مرکب پلی‌ایمید/سیلیکا و سیلیکای میکرومتخلخل و چگال (C. Joly, Goizet, Schrotter, Sanchez, & Escoubes, 1997)
۴۷.....	جدول ۳-۲ نتایج آزمون غشا بافت مخلوط پلی‌سولفون و نانو ذره سیلیکا (Ahn et al., 2008)
۴۹.....	جدول ۴-۲ پارامتر حلالیت حلال‌ها و پلی‌ایمید (Flaconneche, Martin, & Klopffer, 2001)
۵۴.....	جدول ۵-۲ برخی از فعالیت‌های مهم انجام شده بر روی غشای نانو کامپوزیت پلی‌ایمید
۵۵.....	جدول ۶-۲ برخی از شرکت‌های تولیدکننده پلی‌ایمید تجاری (Ding, 2007)
۵۶.....	جدول ۷-۲ مروری بر مقالات مربوط به کارایی غشاهای نانو کامپوزیت پلیمری برای جداسازی گازهای CO ₂ /CH ₄
۶۱.....	جدول ۱-۳ مشخصات حلال NMP استفاده شده در ساخت غشا
۶۲.....	جدول ۲-۳ نانو ذرات استفاده شده و مشخصات آن‌ها*
۶۳.....	جدول ۳-۳ دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق برای ساخت غشا
۶۴.....	جدول ۴-۳ جدول عوامل و سطوح
۷۳.....	جدول ۵-۳ مشخصات دستگاه فشارسنج خلأ
۷۴.....	جدول ۶-۳ مشخصات پمپ خلأ
۸۱.....	جدول ۱-۴ پیک‌های جذب نمایان شده در آزمون انتقال فوریه مادون قرمز غشاهای نانو کامپوزیت
۸۶.....	جدول ۲-۴ مقادیر مربوط به d-spacing برای غشاهای نانو کامپوزیت
۹۳.....	جدول ۳-۴ ضرایب تراوش پذیری و انتخاب پذیری برای جداسازی گازهای دی‌اکسید کربن و متان مطابق با جدول طراحی آزمایش‌ها
۹۵.....	جدول ۴-۴ تحلیل واریانس برای بررسی تأثیر عوامل بر تراوش پذیری گاز دی‌اکسید کربن
۱۰۰.....	جدول ۵-۴ تحلیل واریانس برای بررسی تأثیر عوامل بر انتخاب پذیری CO ₂ /CH ₄
۱۰۵.....	جدول ۶-۴ ضرایب تراوش پذیری و انتخاب پذیری برای جداسازی گازهای اکسیژن و نیتروژن مطابق با جدول طراحی آزمایش‌ها
۱۰۶.....	جدول ۷-۴ تحلیل واریانس برای بررسی تأثیر عوامل بر تراوش پذیری گاز اکسیژن
۱۱۱.....	جدول ۸-۴ تحلیل واریانس برای بررسی تأثیر عوامل بر انتخاب پذیری O ₂ /N ₂
۱۱۹.....	جدول ۹-۴ شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر تراوش پذیری CO ₂ و انتخاب پذیری CO ₂ /CH ₄
۱۱۹.....	جدول ۱۰-۴ شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر تراوش پذیری O ₂ و انتخاب پذیری O ₂ /N ₂

مخفف‌ها و کوتاه‌نوشت‌ها:

ABS: acrylonitrile butadiene styrene

AC: activated carbons

CMS: carbon molecular sieves

DAP: 2,4-Diaminophenol dihydrochloride

DAT: 2,6-Toluene diamine

EVA: ethylene vinyl acetate

FTIR: fourier transform infrared

MOF: metal organic framework

P: permeability

PEG: polyethylene glycol

PEI: polyethyleneimine

PES: polyethersulfone

PMP: poly (4-methyl-2-pentyne)

Psf: polysulfone

PU: polyurethane

PVAc: polyvinyl acetate

SEM: Scanning electron microscopy

TEM: Transmission electron microscope

XRD: X-ray diffraction

$\alpha_{A/B}$: ideal selectivity of gas A to B

Φ_f : volume fraction of nanofiller in the membrane

فصل اول

مقدمه

۱-۱ جداسازی گاز و اهمیت استفاده از غشا

فرایندهای جداسازی همواره در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند و روش‌های گوناگونی جهت جداسازی مواد، مورد استفاده قرار می‌گیرد. از گازها به مقدار زیادی در صنایع مختلف استفاده می‌شود و این مورد ضرورت خالص‌سازی و جداسازی گازها از مخلوط گازی را بیشتر مشخص می‌کند. یکی از فرایندهای بسیار پر اهمیت در صنایع گاز فرایند شیرین‌سازی گاز می‌باشد که شامل جدا کردن CO_2 و H_2S از گاز طبیعی (CH_4) می‌باشد. وجود گاز CO_2 در خط لوله همراه گاز طبیعی باعث خوردگی لوله و اتلاف انرژی انتقال گاز می‌شود. پس جداسازی دی‌اکسید کربن از گاز طبیعی به منظور بالا بردن ارزش حرارتی گاز و همچنین جلوگیری از مشکلات خوردگی این گاز در حضور آب، در انتقال و ذخیره‌سازی، فرایند مهمی می‌باشد. استاندارد غلظت دی‌اکسید کربن در گاز طبیعی برای خطوط لوله، پایین‌تر از ۳-۲ درصد می‌باشد. این موارد ضرورت جداسازی CO_2 از گاز طبیعی را نشان می‌دهد. در کشور ما به دلیل وجود ذخایر گاز این موضوع از اهمیت بسیار بالایی برخوردار بوده و جزء پروژه‌های ویژه شرکت گاز می‌باشد.

از زمانی که اولین غشا^۱ برای جداسازی نیتروژن به کار برده شد تاکنون پیشرفت‌های چشم‌گیری در این زمینه به وجود

^۱membrane

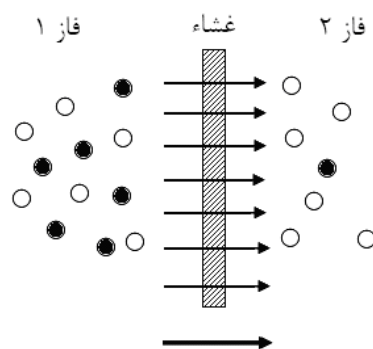
آمده است (R. W. Baker, 2000). با توجه به پیچیده بودن و بالا بودن هزینه‌های واحدهای عملیاتی از قبیل برج تقطیر برای جداسازی مواد، علم به سمت روش‌های جایگزین سوق پیدا کرد. یکی از بهترین، مناسب‌ترین و ارزان‌ترین سامانه‌های جداسازی، استفاده از غشا می‌باشد که می‌تواند جایگزین مناسبی برای عملیات پیچیده و هزینه‌بری مانند تقطیر با کارایی بالاتر باشد. به طور مثال در بحث جداسازی آب و اتانول با توجه به تشکیل آزوتروپ جداسازی به وسیله تقطیر و رسیدن به خلوص بالا کار بسیار دشوار و مستلزم صرف هزینه فراوان می‌باشد در صورتی که فرآیند غشایی این کار را در فضایی محدودتر و با هزینه‌ای کمتر انجام می‌دهد. بنابراین استفاده از غشا امری ضروری به نظر می‌رسد و تحقیق در این زمینه تحولات عظیمی در صنعت نفت، گاز و پتروشیمی به وجود خواهد آورد. در روش غشایی، غشا به عنوان مانعی بر سر راه مخلوط گازی قرار می‌گیرد و عملیات جداسازی در اثر تفاوت سرعت عبور گازهای مختلف از غشا انجام می‌گیرد. روش غشایی به دلیل داشتن خصوصیات منحصر به فرد مانند مصرف انرژی پایین، هزینه‌ی عملیاتی کم و تمیز بودن در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Koros & Fleming, 1993).

بدین منظور برای آشنایی بیشتر با موضوع، در ادامه توضیحاتی اجمالی در مورد غشا و مشخصات اصلی آن داده می‌شود.

۲-۱ معرفی غشا

غشای لایه‌ای است نازک، که می‌تواند اجزای یک سیال را به طور انتخابی از آن جدا کند. به عبارت دیگر غشا وسیله‌ای است که جداسازی مواد را عمدتاً بر اساس اندازه‌های مولکولی آن‌ها ممکن می‌سازد. البته در این فرآیند علاوه بر اندازه، عوامل دیگری نیز دخالت دارند.

در یک فرآیند غشایی عموماً دو فاز وجود دارند که در آن دو فاز مایع یا گاز به وسیله فاز سوم (غشا) به طور فیزیکی از یکدیگر جدا شده‌اند. غشا انتقال جرم بین دو فاز را کنترل می‌نماید. فازها به صورت مخلوطی از اجزاء می‌باشند. در این حالت یکی از اجزاء موجود در مخلوط بیش از سایرین از غشا عبور می‌کند. به عبارت دیگر غشا نسبت به یکی از اجزاء انتخاب‌گر است. در این صورت انتقال آن جزء از یک فاز به فاز دیگر توسط غشا انجام خواهد شد. به این ترتیب یکی از فازها غنی از آن جزء و دیگری از آن تهی می‌گردد (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ نمایش ترسیمی دو فاز جدا شده توسط یک غشا (مدائنی & اسماعیلی، ۱۳۸۵)

یک غشای مناسب که قابلیت تجاری شدن داشته باشد باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- انتخاب پذیری^۱ خوب
- تراوش پذیری بالا
- استحکام مکانیکی مناسب
- پایداری حرارتی و شیمیایی

به طور کلی انتخاب پذیری و تراوش پذیری رابطه عکس با همدیگر دارند زیرا موادی که تراوش پذیری بالایی دارند کسر حجم آزاد بیشتری را دارند و همین امر سبب می‌شود که اجزا مخلوط بیشتر عبور کنند و جداسازی پایین‌تر بیاید. این دو شرط نسبت به دو شرط دیگر مهم‌تر می‌باشند اما امکان این که به طور قطع بتوان گفت کدام یک از ویژگی‌های فوق بر دیگری برتری دارد وجود ندارد و یک غشای خوب باید هر چهار ویژگی را هم‌زمان با هم داشته باشد تا بتواند جنبه صنعتی شدن پیدا کند (R. Baker, Cussler, Eykamp, Koros, & Riley, 1991).

۳-۱ فرآیندهای غشایی

فرآیندهای غشایی، فرآیندهایی هستند که در آن‌ها از غشا برای جداسازی یا خالص‌سازی استفاده می‌شود. این فرآیندها، در کاربرد و نیروی محرکه لازم برای جداسازی متفاوت می‌باشند. به طور نمونه از فرآیندهای غشایی در

^۱Selectivity

تصفیه مایعات و گازها استفاده می‌شود و نیروهای محرکه متفاوتی مانند اختلاف پتانسیل الکتریکی، اختلاف غلظت، اختلاف فشار یا درجه حرارت می‌توانند منجر به انجام جداسازی شوند.

فرایندهای غشایی گوناگونی مانند جداسازی گاز، اسمز معکوس^۱، اولترافیلتراسیون^۲، نانوفیلتراسیون^۳، الکترودیالیز^۴، تراوش تبخیری^۵، میکروفیلتراسیون^۶، تقطیر غشایی^۷ و ... موجود می‌باشد که نیروی محرکه آن‌ها با یکدیگر متفاوت می‌باشد. از این فرآیندها در صنایع مختلف مانند نفت، گاز، پتروشیمی، نساجی، داروسازی، غذایی و زیست فناوری استفاده می‌شود.

فرایندهای جداسازی غشایی گازها، به نسبت فرآیندهای غشایی دیگر دارای سابقه کمتری می‌باشد، ولی در سال‌های اخیر این فرایندها پیشرفت‌های چشمگیری داشته است، به طوری که در حال حاضر حدود ۲۰ شرکت در سراسر دنیا سامانه‌های جداسازی غشایی گازها را ارائه می‌نمایند. از جمله کاربردهای غشا می‌توان به جداسازی اکسیژن و نیتروژن هوا، شیرین‌سازی گاز طبیعی، جداسازی هیدروکربن‌های سنگین‌تر از متان، خالص‌سازی هیدروژن و ... اشاره نمود (مدائنی، ۱۳۸۱). در این قسمت برخی از مهم‌ترین ویژگی‌های سامانه‌های غشایی را بررسی می‌کنیم (Zuriah, 2009)

۴-۱ مزایای فرآیندهای غشایی

۱- جداسازی‌های غشایی به طور گسترده مواد فعال سطحی، امولسیون‌ها و مخلوط‌های متفاوت را جدا می‌کنند.

۲- تجهیزات پیچیده‌ای احتیاج ندارد.

۳- فناوری پاک‌ی به حساب می‌آید.

۴- انعطاف‌پذیری زیادی در طراحی سامانه‌های غشایی وجود دارد.

۵- چون عموماً در دما و فشار پایین عمل می‌کنند ایمن و بی‌خطر به حساب می‌آیند.

^۱Reverse Osmosis

^۲Ultrafiltration

^۳Nanofiltration

^۴Electrodialysis

^۵Perevaporation

^۶Microfiltration

^۷Membrane Distillation