





دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی – گرایش ترموسینتیک و کاتالیست

# جداسازی مخلوط هیدروژن و متان با استفاده از نانوساختارهای کربنی

نگارش:

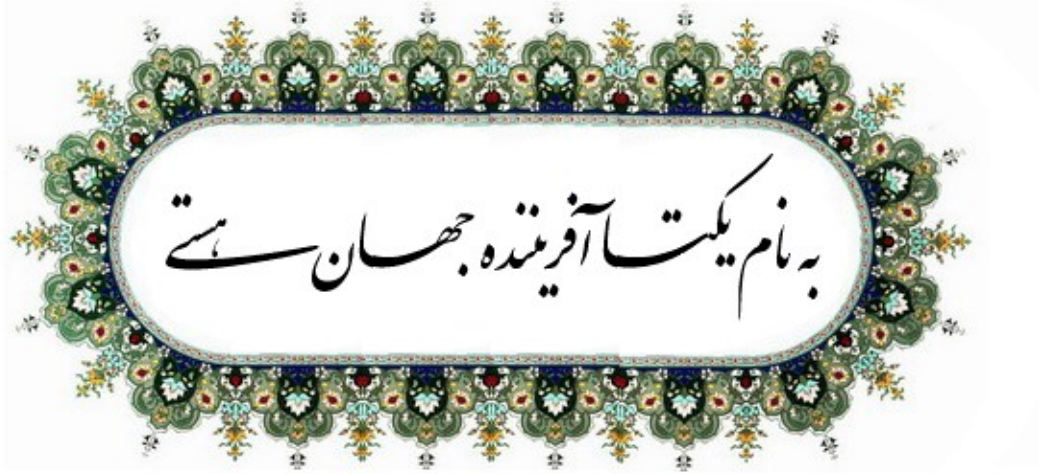
**جواد کی پور**

اساتید راهنما:

**دکتر علی حقیقی اصل**

**دکتر علیمراد رشیدی**

دی ماه ۱۳۸۹



این جانب جواد کی پور بدین وسیله اظہار می‌دارم کہ محتوای علمی این نوشتار با عنوان «جداسازی مخلوط هیدروژن از متان با استفاده از نانوساختارهای کربنی» کہ به عنوان پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش ترموسینتیک و کاتالیست به دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه سمنان ارائه شده دارای اصالت پژوهشی بوده و حاصل فعالیت علمی این جانب است.

این جانب می‌دانم کہ اگر خلاف ادعای بالا در هر زمانی محرز شود، کلیه حقوق مترتب بر این نوشتار از این جانب سلب شده و مراتب قانونی مرتبط با آن نیز از طرف مراجع ذی‌ربط قابل پیگیری است.

جواد کی پور

۸۷۱۱۱۳۷۰۰۴

## تشکر و قدردانی

بر خود لازم می‌دانم از جناب آقای «دکتر علی حقیقی اصل» که هدایت پایان نامه این جانب را بر عهده گرفتند، تشکر و قدردانی نمایم. همچنین از جناب آقای «دکتر علیمراد رشیدی» که در طول اجرای طرح زحمات بی‌شائبه و راهنمایی‌های بی‌بدیلی به این جانب ارائه نمودند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

بعلاوه لازم می‌دانم از جناب آقای «مهندس سرمد» به دلیل حمایت‌های بی‌دریغشان در بدو امر و همچنین از جناب آقای «مهندس نورعلیشاهی» که تجربیات خود را در طی تحقیقات در اختیارم نهادند، نهایت سپاسگزاری را به جا آورم. در نهایت از سرکار خانم «مهندس اسماعیلی» که علاوه بر در اختیار گذاشتن تجهیزات فرآیندی گاز کروماتوگراف، با راهنمایی‌های خود این جانب را در اجرای این تحقیق یاری نمودند، صمیمانه سپاسگزاری می‌نمایم.

امید آن کہ گامی باشد ہر خد کو چک در راہ تحقق

ایرانے آزاد و مستقل

## چکیده

جداسازی گازها عموماً با استفاده از ۳ روش PSA (بر مبنای جذب)، غشا و یا سردسازی صورت می‌پذیرد که بنا بر ویژگی‌های هر یک، کاربردهای متفاوتی برای آن‌ها می‌توان متصور بود. جداسازی هیدروژن از متان در صنعت پالایشگاهی به‌خصوص برای کاربردهای هیدروژناسیون امری مهم و شایسته توجه است که عموماً طبق روش PSA صورت می‌پذیرد.

در تحقیق پیش رو، ابتدا کربن فعال با استفاده از بهینه‌سازی هر یک از پارامترهای مؤثر بر ظرفیت جذب جاذب تهیه شد و بدین ترتیب شرایط بهینه ساخت از نظر دمای فعال‌سازی، نسبت وزنی عامل فعال‌ساز به ماده اولیه، اندازه ذرات و شدت جریان نیتروژن بدست آمد. نتایج آزمایشات حاکی از آن است که دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و نسبت وزنی ۱.۷ بهترین شرایط بوده و اندازه ذرات اولیه اثر بسیار اندکی بر ظرفیت جذب نمونه دارد و شدت جریان نیتروژن در طول فعال‌سازی نیز عامل مهمی در این بین به شمار نمی‌رود. پس از تعیین بهترین روش ساخت کربن فعال، فرآیند رسوبدهی سه نوع نانوساختار کربنی (نانولوله تک دیواره، چند دیواره و نانوفیبر) بر روی آن صورت گرفته و عملکرد نمونه هیبریدی با نمونه ساده مقایسه شد. نتایج حاکی از آن است که هیبریداسیون کربن فعال با استفاده از نانوفیبرهای کربنی، ظرفیت جذب متان آن را تا ۲۰٪ ارتقا می‌دهد. بعلاوه در حالی که در فرآیند جداسازی، کربن فعال مخلوط هیدروژن و متان با نسبت‌های برابر را به مخلوطی با ترکیب ۸۸-۱۲ تبدیل می‌کند، نمونه هیبریدی در شرایط برابر توان تولید هیدروژن با خلوص بیش از ۹۹.۹۹۹٪ را از همان جریان دارد.

## فهرست مطالب

### ۲----- فصل اول: مقدمه

۳----- ۱-۱. جداسازی و روش‌های آن

۳----- ۲-۱. ویژگی‌ها و کاربردهای PSA

۷----- ۳-۱. جداسازی هیدروژن و متان: کاربرد، روش و تاریخچه

### ۱۱----- فصل دوم: اصول جذب و ساخت کربن فعال

۱۱----- ۱-۲. جذب سطحی

۱۱----- ۱-۲-۱. نیروی محرکه و مکانیزم جذب

۱۲----- ۲-۱-۲. پارامترهای مؤثر بر جذب سطحی

۱۴----- ۳-۱-۲. انواع جداسازی بر مبنای جذب

۱۴----- ۲-۲. تعادل جذب

۱۴----- ۱-۲-۲. قانون هنری

۱۵----- ۲-۲-۲. ایزوترم لانگمویر

۱۶----- ۳-۲-۲. ایزوترم‌های فرندلیچ و فرندلیچ-لانگمویر

۱۷----- ۳-۲. سینتیک جذب



۱۸-----۴-۲. جاذب‌ها

۲۰-----۴-۲.۱. جاذب‌های متداول

۲۱-----۴-۲.۱. سیلیکاژل

۲۱-----۴-۲.۲. آلومینای فعال

۲۲-----۴-۲.۳. زئولیت

۲۳-----۴-۲.۴. کربن فعال

۲۸-----۴-۲.۵. الباف کربن فعال

۲۹-----۴-۲.۶. کربن فعال غربال ملکولی

۳۰-----۴-۲.۷. نانوساختارهای کربنی

۳۵-----۴-۲.۲. انتخاب جاذب

۳۶-----۵-۲. ساختار کربن فعال

۳۷-----۶-۲. منابع اولیه تهیه کربن فعال

۳۸-----۷-۲. روش‌های تهیه کربن فعال با استفاده از پتاسیم هیدروکسید

۳۸-----۷-۲.۱. مرور کلی

۵۴-----۷-۲.۲. نتایج

## ۵۶----- فصل سوم: آزمایشات، نتایج و بحث

۵۷-----۳-۱. تهیه کربن فعال

۶۱-----۳-۲. سیستم آزمایشگاهی جذب

۶۱-----۳-۲.۱. شمای کلی

۶۳-----۳-۲.۲. مبنای تئوری

۶۵-----۳-۳. ساخت نمونه هیبریدی نانوساختار

۶۶-----۴-۳. فعال سازی فیزیکی با کربن دی اکسید

۶۷-----۵-۳. اثر پارامترهای مؤثر بر میزان جذب نمونه های ساخته شده

۶۷-----۱-۵-۳. اثر دمای فعال سازی

۷۲-----۲-۵-۳. اثر نسبت ماده فعال ساز

۷۴-----۳-۵-۳. اثر شدت جریان نیتروژن

۷۵-----۴-۵-۳. اثر اندازه ذرات اولیه

۷۸-----۵-۵-۳. اثر فعال سازی با  $CO_2$

۷۹-----۶-۵-۳. مدل سازی داده های تجربی

۸۰-----۷-۵-۳. نتایج حاصل از تست های SEM و EDX

۸۲-----۸-۵-۳. اثر رسوبدهی نانوساختارهای کربنی

۸۲-----۱-۸-۵-۳. اثر رسوبدهی نانوفیبر کربنی

۸۴-----۲-۸-۵-۳. اثر رسوبدهی نانولوله های کربنی تک دیواره (SWNTs)

۸۶-----۳-۸-۵-۳. اثر رسوبدهی نانولوله های کربنی چند دیواره (MWNTs)

۸۹-----۹-۵-۳. مدل سازی داده های تجربی

۹۰-----۱۰-۵-۳. نتایج حاصل از تست های SEM و EDX

۹۲-----۱۱-۵-۳. بررسی عملکرد جاذب در جداسازی مخلوط متان و هیدروژن

۹۲-----۱-۱۱-۵-۳. سیستم آزمایشگاهی جذب

۹۳-----۲-۱۱-۵-۳. بررسی نتایج

**۹۷----- فصل چهارم: جمع بندی و ارائه پیشنهاد**

**۹۹----- منابع و مآخذ**

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) تغییرات Loading تعادلی بر اثر تغییر فشار----- ۵
- شکل (۲-۱) نمای شماتیک واحد PSA ارائه شده توسط UOP ----- ۷
- شکل (۳-۱) مراحل پنج گانه سیکل PSA ----- ۹
- شکل (۱-۲) انواع شکل حفرات: (a) شکافی، (b) استوانه‌ای، (c) بطری جوهری، (d) گوه‌ای ----- ۱۳
- شکل (۲-۲) توزیع اندازه حفرات چند نوع جاذب متداول ----- ۱۳
- شکل (۳-۲) وابستگی ثابت هنری برخی گازها به دما ----- ۱۵
- شکل (۴-۲) ساختار دو نوع جاذب تک کیفیتی و دو کیفیتی ----- ۱۷
- شکل (۵-۲) مقاومت‌های متفاوت در برابر انتقال جرم ----- ۱۸
- شکل (۶-۲) ساختار مولکولی جامدهای (a) کریستالی، (b) آمورف ----- ۱۹
- شکل (۷-۲) جذب  $SO_2$  بر دو نوع جاذب قطبی و غیر قطبی ----- ۲۰
- شکل (۸-۲) ایزوترم‌های جذب بخار آب بر روی سیلیکاژل، آلومینیای فعال و ژئولیت ۴A ----- ۲۱
- شکل (۹-۲) شکل شماتیک ژئولیت A (a)، X و Y (b)، سیلیکالیت یا ZSM-5 (c) ----- ۲۲
- شکل (۱۰-۲) توزیع اندازه حفرات کربن فعال در مقایسه با سایر جاذب ها ----- ۲۳
- شکل (۱۱-۲) ساختار شماتیک کربن فعال ----- ۲۳
- شکل (۱۲-۲) ساختار خلل و فرج کربن فعال ----- ۲۴
- شکل (۱۳-۲) تصاویر SEM گرفته شده از یک نمونه کربن فعال ----- ۲۴

- شکل (۲-۱۴) گروه‌های اسیدی روی سطح کربن فعال ----- ۲۶
- شکل (۲-۱۵) دو نمونه از گروه‌های بازی سطح کربن فعال ----- ۲۷
- شکل (۲-۱۶) شماتیک نحوه توسعه حفرات در ساختار ACF در طول Gasification ----- ۲۹
- شکل (۲-۱۷) سینتیک جذب متان، نیتروژن، اکسیژن و آرگون بر روی CMS 3A شرکت تاکدا ----- ۳۰
- شکل (۲-۱۷) نانولوله‌های تک دیواره (راست) و چند دیواره (چپ) ----- ۳۰
- شکل (۲-۱۸) ساختار زیگزاگ، آرمیچر و کایرال نانولوله کربنی تک دیواره ----- ۳۲
- شکل (۲-۱۹) انواع ساختارهای نانو فیبر کربنی ----- ۳۳
- شکل (۲-۲۰) شماتیک مکانیزم رشد نانو ساختارهای کربنی ----- ۳۴
- شکل (۲-۲۱) مکانیزم پیشنهادی هوگنراد برای هسته‌زایی و رشد نانوکربن ----- ۳۵
- شکل (۲-۲۲) نحوه جذب بر روی کربن فعال به صورت شماتیک ----- ۳۷
- شکل (۲-۲۳) مقایسه ویژگی‌های فیزیکی کربن فعال تولید شده توسط اتاوا و همکاران با کربن فعال ----- ۳۸
- شکل (۲-۲۴) ظرفیت جذب متان (و نیتروژن) Maxsorb توسط شیخ و همکاران ----- ۳۹
- شکل (۲-۲۵) توزیع اندازه حفره کربن تولید شده توسط احمدپور ----- ۴۰
- شکل (۲-۲۶) ظرفیت جذب متان کربن‌های تهیه شده توسط مک انانی و همکاران ----- ۴۰
- شکل (۲-۲۷) توزیع اندازه حفرات جاذب‌های تهیه شده توسط لوزانو و همکاران ----- ۴۱
- شکل (۲-۲۸) ایزوترم جذب متان نمونه‌های تهیه شده توسط سلزارد و همکاران ----- ۴۲
- شکل (۲-۲۹) توزیع اندازه حفرات جاذب‌های تهیه شده توسط وو و همکاران ----- ۴۳
- شکل (۲-۳۰) توزیع اندازه حفرات جاذب‌های تهیه شده توسط وو و همکاران ----- ۴۴
- شکل (۲-۳۱) ظرفیت جذب هیدروژن نمونه‌های ساخته شده توسط لی و همکاران ----- ۴۵
- شکل (۲-۳۲) ظرفیت جذب هیدروژن نمونه‌های treatment توسط لی و همکاران ----- ۴۶

- شکل (۳۳-۲) توزیع اندازه حفرات جاذب‌های تهیه شده توسط سوتکو و همکاران ----- ۴۹
- شکل (۳۴-۲) توزیع اندازه حفرات کربن فعال تهیه شده توسط حقیقی اصل و همکاران ----- ۵۱
- شکل (۳۵-۲) توزیع اندازه حفرات کربن فعال‌های تهیه شده توسط گو و همکاران ----- ۵۲
- شکل (۳۶-۲) توزیع اندازه حفره جاذب‌های تهیه شده توسط وبل و سان ----- ۵۳
- شکل (۳۷-۲) توزیع اندازه حفرات جاذب تهیه شده توسط آلمیدا و همکاران ----- ۵۴
- شکل (۱-۳) افزودن پتاس به پوست گردو ----- ۵۷
- شکل (۲-۳) کوره و رآکتور مورد استفاده برای فعال‌سازی کربن فعال ----- ۵۸
- شکل (۳-۳) نمونه خارج شده از کوره پس از فعال‌سازی ----- ۶۰
- شکل (۴-۳) ساختار شماتیک سیستم آزمایشگاهی تعیین ظرفیت جذب ----- ۶۲
- شکل (۵-۳) نمای واقعی سیستم آزمایشگاهی تعیین ظرفیت جذب ----- ۶۲
- شکل (۶-۳) ساختار شماتیک سیستم فعال‌سازی فیزیکی کربن فعال ----- ۶۷
- شکل (۷-۳) تأثیر تغییرات دمای فعال‌سازی بر میزان جذب متان در فشار ۰-۱۰ بار ----- ۶۸
- شکل (۸-۳) تغییرات توزیع اندازه حفرات جاذب تهیه شده بر اثر تغییرات دمای فعال‌سازی ----- ۶۹
- شکل (۹-۳) تأثیر تغییرات دمای فعال‌سازی بر میزان جذب هیدروژن در فشار ۰-۱۰ بار ----- ۷۰
- شکل (۱۰-۳) اثر تغییرات نسبت جرمی بر روی جذب متان (R) در فشار ۰-۱۰ بار ----- ۷۲
- شکل (۱۱-۳) تغییرات توزیع اندازه حفرات جاذب بر اثر تغییر نسبت وزنی (R) ----- ۷۳
- شکل (۱۲-۳) مقایسه جذب هیدروژن نمونه های پتاس با نسبت های وزنی متفاوت (R) در فشار ۰-۱۰ بار ----- ۷۴
- شکل (۱۳-۳) اثر تغییرات شدت جریان نیتروژن در طول فعال‌سازی بر روی ظرفیت جذب متان ----- ۷۵
- شکل (۱۴-۳) اثر تغییرات اندازه ذرات اولیه بر روی میزان جذب متان (Mesh size) در فشار ۰-۱۰ بار ----- ۷۶
- شکل (۱۵-۳) توزیع اندازه حفرات جاذب‌های تهیه شده با اندازه ذره اولیه متفاوت ----- ۷۷

- شکل (۳-۱۶) اثر تغییرات اندازه ذرات اولیه بر روی میزان جذب هیدروژن (m) در فشار ۰-۱۰ بار ۷۸-----
- شکل (۳-۱۷) اثر فعال‌سازی فیزیکی با کربن دی‌اکسید بر روی ظرفیت جذب متان ۷۹-----
- شکل (۳-۱۸) تصاویر SEM گرفته شده از ساختار کربن فعال ۸۰-----
- شکل (۳-۱۹) نمودار تست EDAX روی نمونه کربن فعال ۸۱-----
- شکل (۳-۲۰) اثر رسوبدهی نانوفیبر کربنی بر روی ظرفیت جذب متان در فشار ۰-۱۰ بار ۸۲-----
- شکل (۳-۲۱) اثر رسوبدهی نانوفیبر کربنی بر روی ظرفیت جذب هیدروژن در فشار ۰-۱۰ بار ۸۳-----
- شکل (۳-۲۲) ایزوترم جذب متان کربن فعال ساده و دو نوع کربن فعال هیبرید شده ۸۴-----
- شکل (۳-۲۳) اثر رسوبدهی نانولوله های کربنی تک دیواره بر روی ظرفیت جذب هیدروژن ۸۵-----
- شکل (۳-۲۴) اثر رسوبدهی نانولوله های کربنی چند دیواره بر روی ظرفیت جذب متان ۸۶-----
- شکل (۳-۲۵) اثر رسوبدهی نانولوله های کربنی چند دیواره بر روی ظرفیت جذب هیدروژن ۸۷-----
- شکل (۳-۲۶) سینتیک جذب متان و هیدروژن ۸۸-----
- شکل (۳-۲۷) تصاویر SEM گرفته شده از ساختار کربن فعال هیبرید شده با نانوفیبر کربنی ۸۹-----
- شکل (۳-۲۸) نمودار حاصل از تست EDX بر روی کربن فعال هیبرید شده با نانوفیبر ۹۰-----
- شکل (۳-۲۹) نمای شماتیک سیستم آزمایشگاهی جداسازی متان و هیدروژن ۹۱-----
- شکل (۳-۳۰) نمای واقعی از سیستم آزمایشگاهی جداسازی متان و هیدروژن ۹۲-----
- شکل (۳-۳۱) گاز کروماتوگراف مورد استفاده برای آنالیز خروجی سیستم جداسازی ۹۳-----
- شکل (۳-۳۲) نمودار آنالیز خروجی سیستم جذب محتوی جاذب هیبریدی ۹۳-----
- شکل (۳-۳۳) نمودار آنالیز خروجی سیستم جذب محتوی جاذب ساده ۹۴-----
- شکل (۳-۳۴) نمودار آنالیز خروجی سیستم جذب محتوی جاذب تجاری ۹۵-----

## فهرست جداول

- جدول (۱-۱) مقایسه ویژگی‌های روش‌های اصلی جداسازی گازها ----- ۴
- جدول (۲-۱) کاربردهای اصلی PSA ----- ۶
- جدول (۱-۲) گرمای محدود جذب متان و آب (Kcal/mol) بر روی کربن فعال و زئولیت ----- ۱۹
- جدول (۲-۲) خواص فیزیکی جاذب‌های معمول ----- ۲۰
- جدول (۳-۲) حجم انواع حفرات در کربن‌های فعال تهیه شده از منابع مختلف ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ ) ----- ۲۷
- جدول (۴-۲) ویژگی‌های فیزیکی کربن فعال ساخته شده توسط مک انانی و همکاران ----- ۴۱
- جدول (۵-۲) مشخصات جاذب تهیه شده توسط لازونا و همکاران ----- ۴۲
- جدول (۶-۲) مشخصات فیزیکی نمونه‌های ساخته شده توسط وو و همکاران ----- ۴۳
- جدول (۷-۲) مشخصات فیزیکی نمونه‌های ساخته شده توسط وو و همکاران ----- ۴۴
- جدول (۸-۲) ویژگی‌های فیزیکی جاذب‌های تهیه شده توسط لی و همکاران ----- ۴۵
- جدول (۹-۲) ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌های تهیه شده توسط لی و همکاران ----- ۴۶
- جدول (۱۰-۲) ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌های تهیه شده توسط کیانگ و همکاران ----- ۵۰
- جدول (۱۱-۲) ویژگی‌های کربن فعال تهیه شده توسط حقیقی اصل و همکاران ----- ۵۱
- جدول (۱۲-۲) مشخصات فیزیکی کربن فعال‌های ساخته شده توسط گو و همکاران ----- ۵۲
- جدول (۱۳-۲) مشخصات فیزیکی جاذب‌های تهیه شده آلمیدا و همکاران ----- ۵۴
- جدول (۱-۳) سطح فعال نمونه‌های ساخته شده از پوست گردو ----- ۶۱

- جدول (۲-۳) ثابت‌های فیزیکی متان و هیدروژن ----- ۶۴
- جدول (۳-۳) دمای رشد انواع نانوساختارهای کربنی بر روی کربن فعال تهیه شده ----- ۶۶
- جدول (۴-۳) تغییرات سطح فعال و میانگین اندازه حفرات نمونه بر اثر تغییر دمای فعالسازی ----- ۶۹
- جدول (۵-۳) سطح فعال و میانگین اندازه حفرات جاذب‌های تهیه شده با نسبت‌های وزنی متفاوت (R) ----- ۷۳
- جدول (۶-۳) ویژگی‌های کربن فعال تهیه شده با اندازه ذرات متفاوت ----- ۷۷
- جدول (۷-۳) نتایج حاصل از مدل‌سازی داده‌های آزمایشگاهی جذب متان و هیدروژن کربن فعال ----- ۸۰
- جدول (۸-۳) ترکیب عناصر نمونه کربن فعال K1770010 ----- ۸۱
- جدول (۹-۳) نتایج حاصل از مدل‌سازی داده‌های آزمایشگاهی جذب متان و هیدروژن هیبریدی ----- ۸۹
- جدول (۱۰-۳) عناصر موجود در نمونه شماره ۱ ----- ۹۰
- جدول (۱۱-۳) مقایسه عملکرد سه جاذب مورد استفاده جداسازی متان و هیدروژن ----- ۹۵



## فهرست علائم مخفف

ACF	Activated Carbon Fiber
ASTM	American Society for Testing and Materials
CMS	Carbon Molecular Sieve
CNF	Carbon Nano fiber
CVD	Chemical Vapor Deposition
EDX	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy
GC	Gas Chromatograph
LUB	Length of Unusable bead
MCB	Meso Carbon microBead
MWCNT	Multi Wall Carbon Nano tube
PAN	Poly Acryl Nitril
PSA	Pressure Swing Adsorption
PSD	Pore Size Decomposition
SEM	Scanning Electron Microscopy
SWCNT	Single Wall Carbon Nano Tube
TSA	Thermal Swing Adsorption
UOP	Universal Oil Products company

## فهرست علائم

b	ثابت لانگمویر
c	غلظت جذب شونده در فاز گاز
$h \Delta$	تغییرات آنتالپی فرآیند جذب (j/mole)
k	ثابت بدون واحد هنری
q	غلظت جذب شونده بر جاذب (mmole/gr)
$q_s$	حد اشباع غلظت جذب شونده بر جاذب (mmole/gr)
R	ثابت جهانی گازها
T	دمای مطلق (K)
$u \Delta$	تغییرات انرژی آزاد درونی فرآیند جذب (j/mole)



# فصل اول

## مقدمه

در این فصل به ارائه تعاریف و کلیات مرتبط با مقوله جداسازی و رویکردهای موجود به جداسازی هیدروژن از متان، اهمیت، کاربردها و تاریخچه مختصری از تلاش‌های صورت گرفته در این راه پرداخته می‌شود. در نهایت تکنولوژی رایج کنونی برای جداسازی هیدروژن از متان مورد بررسی اجمالی قرار می‌گیرد.