



سنتز نانو جاذبهای کربنی و مقایسه کاربرد آنها در ذخیره سازی گاز متان

مهدی حسن سلطانی، سیدسالار مشکوه*، آرش افغانی

دانشکده انرژی‌های تجدید پذیر، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران.

تاریخچه داوری:

دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۰۶
بازنگری: ۱۴۰۱/۰۵/۰۹
پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۲۵
ارائه آنلاین: ۱۴۰۱/۰۸/۱۵

کلمات کلیدی:

نانولوله کربنی، گرافن
عاملدار کردن
سنتز نانو جاذب
ذخیره سازی گاز

خلاصه: در این مقاله جاذب‌های مورد استفاده از نوع نانوجاذب‌های کربنی (کربن فعال، نانولوله کربنی خالص و عاملدار و گرافن متخلخل) می‌باشند که به روش رسوب بخار شیمیایی سنتز شدند. ظرفیت جذب در سه دمای ۲۸ و ۴۵ و ۶۰ سانتی‌گراد با سه معادله ایزوترمی لانگمویر، فرنللیچ و تمکین تطابق داده شد که طبق نتایج حاصل ایزوترم‌های لانگمویر و تمکین برای پیش‌بینی مقدار گاز جذب شده مناسب‌تر می‌باشند. عدد انحراف از معیار برای ایزوترم لانگمویر در مورد جاذب نانولوله خالص و عاملدار به ترتیب ۰/۹۹۶۳ و ۰/۹۹۹۷ و برای کربن فعال ۰/۹۹۹۵ حاصل شد که نزدیک‌ترین معادله ایزوترمی برای این جاذب‌ها بوده است در حالی که در مورد جاذب گرافن پیش‌بینی مربوط به ایزوترم تمکین محاسبه شده است. با افزایش دما، مقدار گاز جذب شده کاهش و با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار جذب در دمای ۲۸ °C و در فشار ۴۰ بار رخ داده است. در بین جاذب‌ها، گرافن متخلخل در دمای ۲۸ °C و فشار ۴۰ بار با اختلاف بهترین عملکرد را دارد که با توجه به سطح ویژه بالای آن، مطابق آنالیز اندازه‌گیری سطح (۱۲۰۰) چنین نتیجه‌ای قابل پیش‌بینی می‌باشد.

۱- مقدمه

کاربرد زیادی در خودروسازی داشته است، نیاز به فشارهای بالا در حدود ۲۵مگا پاسکال دارد که گاز در چند مرحله فشرده شده و به فشار مورد نظر می‌رسد. در این روش باید از مخازنی با شکل هندسی خاص و سنگین و ایمن در مقابل فشارهای بالا استفاده کرد که این امر نیز موجب بالا رفتن هزینه ذخیره سازی می‌شود [۸-۵].

گاز طبیعی جذب شده^۱ در این روش برای بالا بردن ظرفیت جذب از جاذب‌هایی برای جذب گاز استفاده می‌شود که نوع جاذب در تعیین میزان جذب و ذخیره سازی اهمیت بالایی دارد. این روش در دمای محیط و فشار ۳/۵ مگا پاسکال انجام می‌گیرد بنابراین جاذب مورد استفاده باید بتواند در این شرایط ظرفیت جذب بالایی از خود نشان دهد [۱۰-۹]. از جمله جاذب‌های مورد استفاده در این روش می‌توان به کربن فعال، گرافن، چهارچوب‌های فلزی الی، نانولوله‌های کربنی، سیلیکاژل، الومینا ... اشاره کرد که در این بین جاذب‌های پایه کربنی به دلیل هزینه سنتز پایین و نیز عملکرد مناسب در تحقیقات گذشته مورد توجه قرار گرفته‌اند.

سه جاذب گرافن، کربن فعال و نانولوله کربنی برای جذب گاز متان

به دلیل رشد روز افزون صنایع مختلف در جهان نیاز به انرژی روز به روز در حال افزایش است. منابع انرژی متعددی برای رفع این نیازها وجود دارد که در این بین گاز طبیعی بنا به دلایل: فراوانی نسبی، قیمت کمتر نسبت به بنزین و گازوئیل و سایر سوخت‌ها و نیز تولید آلاینده کمتر می‌تواند منبع انرژی مناسبی بشمار آید. بنابراین باید بتوان این سوخت را به اندازه قابل قبول در دسترس داشت و ذخیره کرد تا در موارد مورد نیاز به مصرف رسانده شود. مطالعات و تحقیقات در این زمینه منجر به دستیابی به روش‌هایی برای ذخیره سازی گاز طبیعی شده است که می‌توان در صنایع مختلف از جمله خودروسازی از آنها استفاده کرد [۳-۱].

گاز طبیعی مایع شده^۱: مایع سازی گاز طبیعی که این روش در فشاری حدود ۰/۱ مگا پاسکال و دمای بسیار پایین (۱۶۱- درجه سانتی‌گراد) صورت می‌گیرد که باعث پر هزینه بودن آن شده است [۴].

گاز طبیعی فشرده شده^۲: فشرده سازی گاز طبیعی که در سال‌های اخیر

- 1 Liquid Natural Gas (LNG)
- 2 Compressed Natural Gas (CNG)

3 1 Adsorbed Natural Gas (ANG)

* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: s.meshkat@che.uut.ac.ir

حقوق مؤلفین به نویسندگان و حقوق ناشر به انتشارات دانشگاه امیرکبیر داده شده است. این مقاله تحت لیسانس آفرینندگی مردمی (Creative Commons License) در دسترس شما قرار گرفته است. برای جزئیات این لیسانس، از آدرس <https://www.creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode> دیدن فرمائید.



اضافه شد و به مدت ۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای ۷۰ درجه مخلوط گردید تا نانولوله بطور کامل در محلول حل و واکنش به طور کامل با گروه‌های عاملی صورت پذیرد. سپس، به منظور جداسازی محصولات نامطلوب در واکنش، نمونه با استفاده از آب مقطر چند بار شستشو داده شد تا pH آب باقی مانده به حدود ۶ برسد. سپس برای خشک کردن، نمونه در دمای ۷۵ درجه به مدت زمان ۲۴ ساعت در آن قرار داده شد. طی این مرحله گروه‌های عاملی کربوکسیلی در سطح نانولوله‌ها ایجاد گردید. نمونه سنتز شده در این آزمایش نانولوله عاملدار شده با گروه کربوکسیل می‌باشد. آنالیزهای انجام شده بر روی این نمونه در بخش نتایج ارائه شده است.

۲-۳- آزمایش جذب گاز

- 1- تمامی شیرها، لوله‌های اتصال، مخازن ذخیره و جذب آب بندی شدند.
- 2- حجم مشخصی از جاذب (حدود ۵ گرم) درون مخزن جذب قرار داده شد و طی مدت زمان حدود ۴ ساعت تحت خلأ و دمای بالای ۴۰۰ کلوین قرار گرفت. این کار جهت اطمینان از خاج شدن ناخالصی‌ها از جاذب می‌باشد. بعد از اطمینان از خلأ سازی دمای مخزن کاهش داده شد.
- 3- گاز متان با خلوص ۹۹/۹٪ تحت فشار مشخصی (برای هر دما در فشارهای ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ بار) در مخزن ذخیره در دمای معین ذخیره شد.
- 4- شیرهای بین مخزن جذب و مخزن ذخیره به آرامی باز شده و گاز متان وارد مخزن جذب شد. بعد از چند ثانیه شیر ورودی مخزن ذخیره نیز بسته شد و بعد از مدت زمان ۳۰ دقیقه، تعادل بین دو مخزن برقرار شد. دما و فشار هر دو مخزن در حالت تعادل نیز یادداشت شد.
- 5- از مرحله ۳ دوباره در فشار بالاتر آزمایش تکرار شد. این کار تا رسیدن به فشار ۴۰ بار ادامه یافت.
- 6- بعد از اینکه در دمای مشخص اندازه‌گیری‌ها در فشارهای مختلف انجام شد از مرحله ۲ آزمایش در دمای بعدی انجام شد. (در دماهای ۲۸، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی گراد آزمایش‌ها انجام شد) در هر مرحله از آزمایش دما توسط رگلاتور دمایی ثابت نگه داشته شد.
- 7- با استفاده از معادله زیر تعداد مول‌های جذب شده متان در جاذب محاسبه شد [۱۱].

$$\left(\frac{PV}{ZRT}\right)_r + \left(\frac{PV}{ZRT}\right)_a = \left(\frac{PV}{ZRT}\right)_{eq} + N \quad (1)$$

در این مقاله مورد استفاده قرار گرفته‌اند که جاذب نانولوله کربنی به دلیل عدم تجمع و کلوخه شدن و نیز برای افزایش سطح آن عاملدار شده و به دو صورت خالص و عاملدار مورد مطالعه قرار گرفته است.

۲- آزمایشات

۲-۱- سنتز نانولوله کربنی، گرافن

در این مقاله برای سنتز نانولوله کربنی از روش رسوب بخار شیمیایی^۱ به شرح زیر استفاده شد. در این روش استفاده از یک کاتالیزور مناسب برای سنتز و رشد نانولوله روی سطح آن مورد نیاز است. در این مقاله اکسید روی به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفت.

مقدار ۰/۳ گرم از کاتالیزور در درون قایقک مخصوص ریخته شد و قایقک درون یک لوله شیشه‌ای از جنس کوارتز قرار گرفت. مجموعه در داخل کوره حرارتی مخصوص قرار داده شد.

بعد از گرم کردن کوره جریان گاز بی اثر هلیوم برای خلأ سازی کاتالیزور و از بین بردن اکسیژن در درون سیستم جریان یافت. بعد از رسیدن به دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد گاز متان به عنوان منبع تأمین کننده کربن، به مدت ۴۵ دقیقه داخل راکتور جریان یافت. در این مرحله رسوب نانولوله کربنی بر روی کاتالیزور شروع به رشد کرد. سپس با سرد کردن سیستم تا دمای محیط رسوب گذاری روی کاتالیزور تکمیل شد. نمونه حاصل از این آزمایش نانولوله خالص بوده که در ادامه با علامت کربن نانو لوله^۲ نشان داده شده است. در این تحقیق مواد نانو ساختار گرافن نیز به همین ترتیب نانو لوله کربنی سنتز شده است ولی با این تفاوت که کاتالیست مورد استفاده در این روش اکسید مس - اکسید منیزیم می‌باشد. آنالیزهای انجام شده بر روی این نمونه در بخش نتایج ارائه شده است. قابل ذکر می‌باشد که کربن فعال استفاده شده در این تحقیق از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شده است.

۲-۲- عاملدار کردن نانولوله‌ها^۳

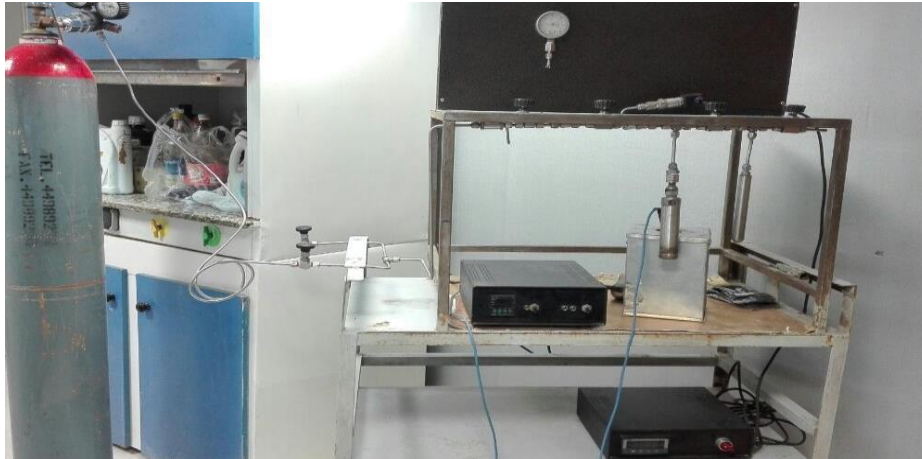
در مرحله بعد برای بهبود خواص جذبی، از بین بردن ناخالصی‌ها، افزایش مساحت سطح و جلوگیری از بهم چسبیدن و تشکیل توده در نانولوله‌ها به عاملدار کردن آنها پرداخته شد. در این مقاله برای عاملدار کردن نانولوله‌ها از روش اکسید کردن (اسید شویی) به شرح زیر استفاده شد.

۴ گرم نانولوله کربنی به ۵۰ سی سی اسید نیتریک با خلوص ۷۰ درصد

1 ² Chemical Vapor Deposition (CVD)

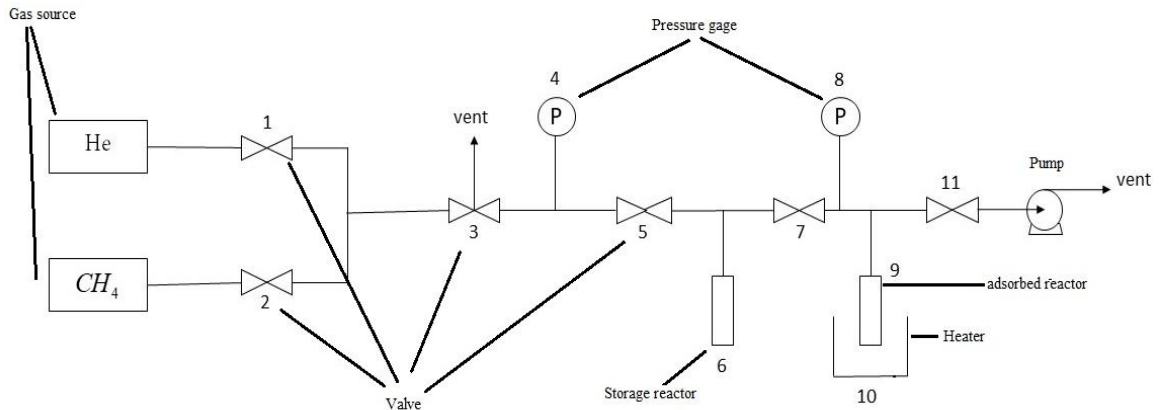
2 ³ Carbon Nano Tube (CNT)

3 Functionlized Carbon Nano Tube (FCNT)



شکل ۱. دستگاه جذب گاز متان

Fig. 1. Methane adsorption apparatus



شکل ۲. شماتیک دستگاه جذب گاز متان

Fig. 2. Schematic of Methane adsorption

۳- نتایج

۳-۱- آنالیزهای انجام شده بر روی نانولوله کربنی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱، میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲، طیف سنج اشعه مادون قرمز^۳، پراش پرتو ایکس^۴ و ایزوترم اندازه‌گیری سطح^۵ به دست آمده برای نمونه نانولوله کربنی خالص و نانولوله کربنی عاملدار به صورت زیر می‌باشد.

- 1 Scanning Electron Microscopy (SEM)
- 2 Transmission Electron Microscopy (TEM)
- 3 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
- 4 X- Ray Diffraction (XRD)
- 5 Brunauer–Emmett–Teller (BET)

T : دما، فشار و حجم مخزن ذخیره در لحظه اول

a : دما، فشار، حجم مخزن جذب در لحظه‌ای که شیر بین دو مخزن

باز می‌شود

eq : دما و فشار مخزن‌ها در لحظه تعادل و مجموع حجم دو مخزن

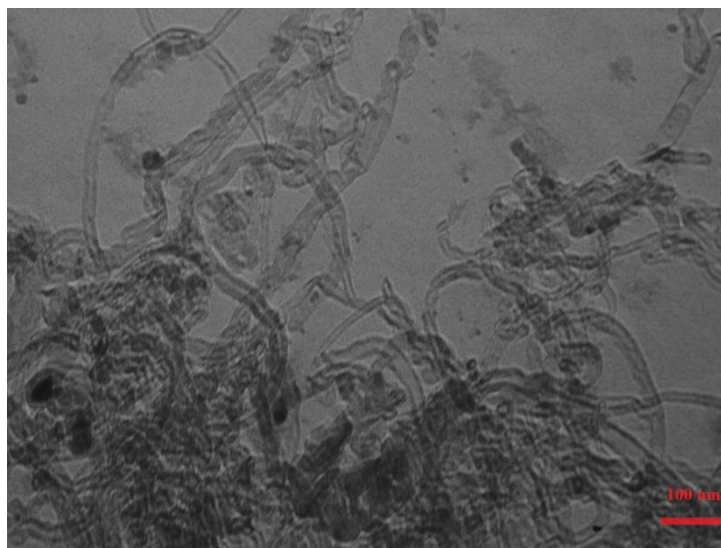
N : مقدار مول گاز جذب شده توسط جاذب

برای اطمینان از صحت داده‌های مقاله، تمامی داده‌های جذب ۳ بار

تکرار شده‌اند و داده‌های گزارش شده میانگین دفعات تکرار می‌باشد.

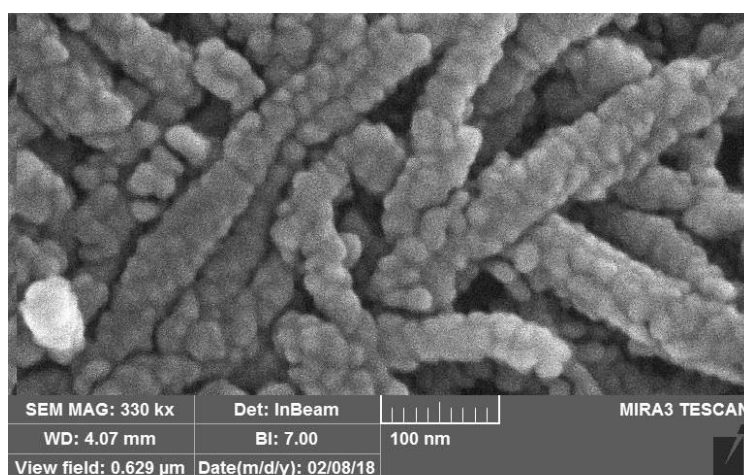
در شکل ۱ تصویر دستگاه مورد استفاده برای جذب گاز متان نشان داده

شده است.



شکل ۳. تصویر میکروسکوب الکترونی عبوری به دست آمده از نمونه نانولوله خالص

Fig. 3. TEM image of the pure CNT

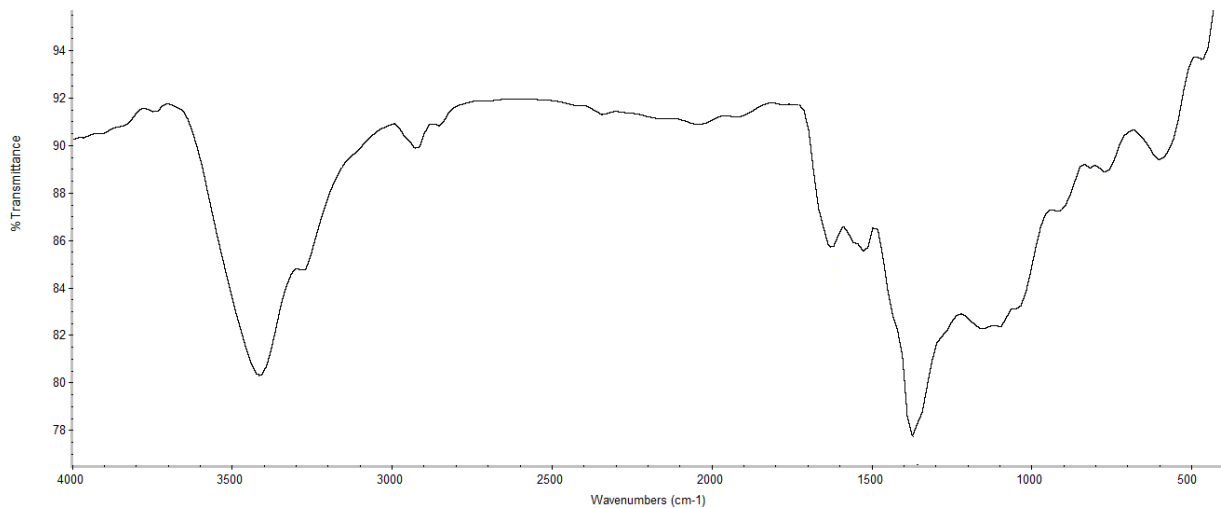


شکل ۴. تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی به دست آمده از نمونه نانولوله عاملدار شده کربوکسیلی

Fig. 4. SEM image of carboxylic CNT

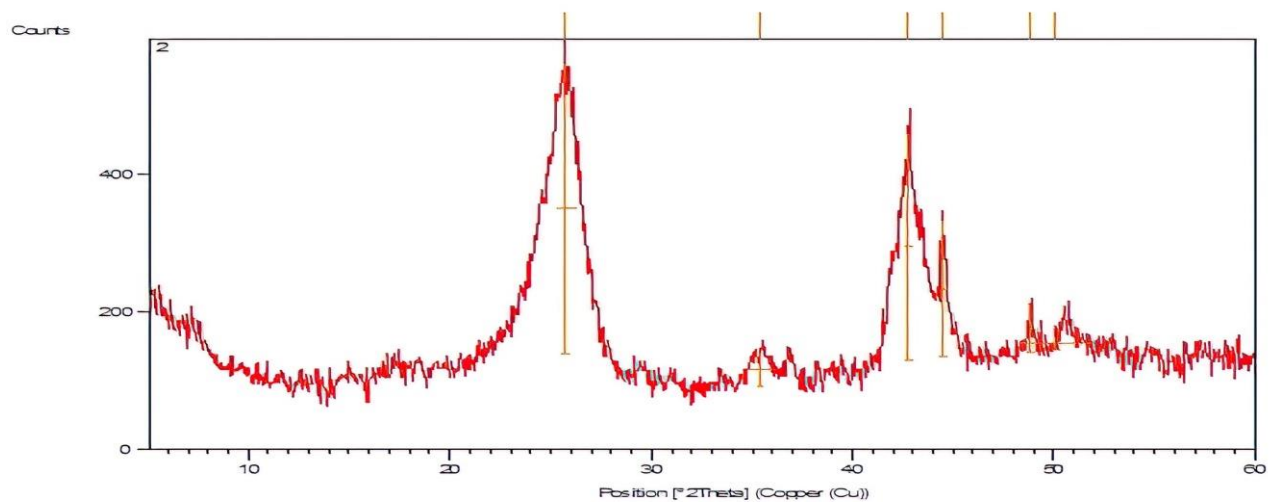
بهبود عملکرد جاذب می‌شوند. هر یک از پیک‌های مشاهده شده در طیف نشان دهنده وجود پیوندی خاص در ساختار ماده می‌باشد که با آنالیز و بررسی پیوندهای موجود می‌توان سنتز صحیح نانولوله کربنی و عاملدار شدن آن را تأیید کرد. همانطوری که شکل ۵ نشان می‌دهد، در نواحی 3436 ، 1629 و 1329 CM^{-1} پیک‌های موجود به ترتیب مربوط به پیوندهای O-H گروه عاملی کربوکسیل، پیوند C=C و پیوند C-O می‌باشند [۱۲-۱۳].

وجود نقاط روشن و سفید در تصویر میکروسکوب الکترونی روبشی ناشی از تجمع و کلوخه شدن نانولوله‌ها می‌باشد که این امر موجب کاهش سطح قابل دسترس و کاهش میزان جذب در نانولوله‌ها می‌شود. برای رفع این مشکل، نمونه عاملدار شد. در طیف بدست آمده از طیف سنج اشعه مادون قرمز، می‌توان گروه‌های عاملی ایجاد شده بر روی نانولوله‌ها را بررسی کرد. این گروه‌های عاملی سبب افزایش سطح و با استفاده از ایجاد پیوندهای شیمیایی باعث



شکل ۵. طیف سنج اشعه مادون قرمز به دست آمده از نمونه نانولوله عاملدار شده کربوکسیلی

Fig. 5. FTIR pattern of carboxylic CNT



شکل ۶. الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده از نمونه نانولوله عاملدار شده کربوکسیلی

Fig. 6. XRD pattern of carboxylic CNT

شامل مساحت سطح مخصوص، حجم تخلخل کل و متوسط قطر تخلخل آن را نشان می‌دهد. مساحت سطح نانولوله عاملدار $300 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمده است. حجم حفرات آن $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ و شعاع حفرات آن $2/\text{nm}^3$ اندازه‌گیری شده است.

باتوجه به ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین، افزایش ناگهانی در فشار نسبی بالا و شکل منحنی‌ها می‌توان نتیجه گرفت

شکل ۶ الگوی پراش پرتو ایکس نانولوله عاملدار سنتز شده را نشان می‌دهد. نمونه عاملدار دارای قله‌های قوی به ترتیب در 26.5° ، 43° ، 45° درجه هستند که قله‌های مشخصه نانولوله کربنی هستند [۱۴].

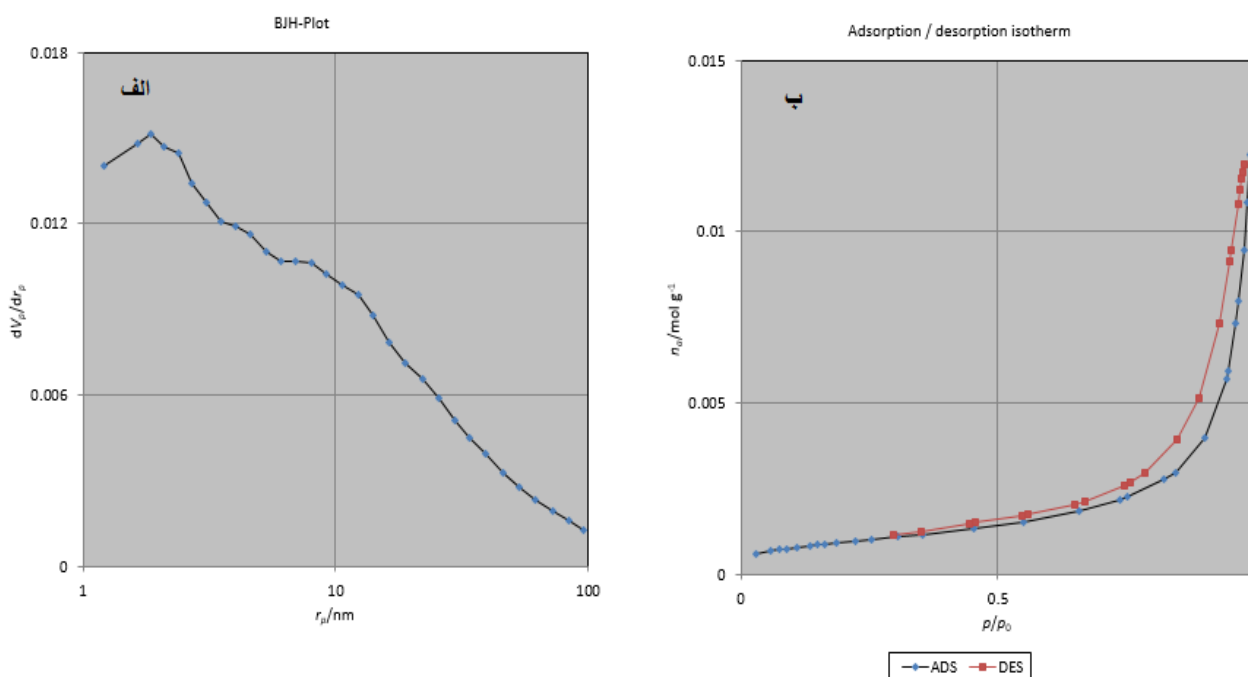
با بررسی آنالیز طیف سنج اشعه مادون قرمز و پراش پرتو ایکس به طور همزمان می‌توان صحت سنتز نانولوله و عاملدار شدن آن را تأیید کرد.

جدول ۱ نتایج آزمایش ایزوترم اندازه‌گیری سطح نانولوله کربنی عاملدار

جدول ۱. آنالیز ایزوترم اندازه‌گیری سطح نانولوله کربنی عاملدار

Table 1. Bet analysis of functionalized carbon nano tube surface area

مقادیر	داده‌های ایزوترم اندازه‌گیری سطح
۰/۴۱۸۳	حجم حفرات ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
۲/۳۸	قطر حفرات (nm)
۳۰۰	مساحت سطح ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)



شکل ۷. الف) توزیع اندازه منافذ اندازه‌گیری سطح ب) ایزوترم جذب و دفع نیتروژن ۷۷ K برای نانولوله عاملدار

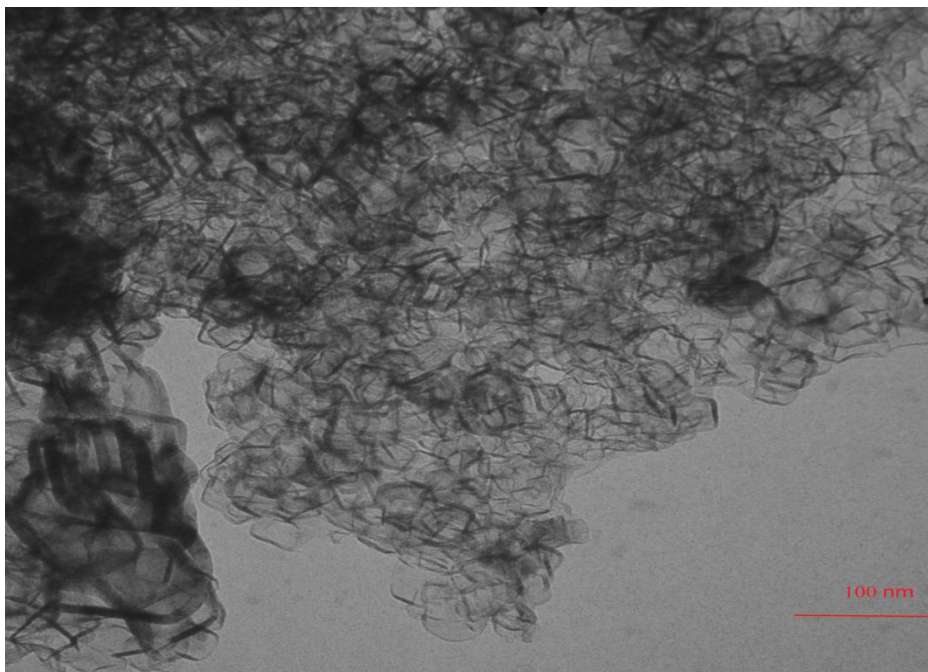
Fig. 7. a) Pore volume of CNT b) N2 adsorption/desorption 70 K of functionalized carbon nano tube

۳-۲- آنالیزهای انجام شده بر روی گرافن

۳-۲-۱- آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری

بر اساس تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به دست آمده از نمونه می‌توان مشاهده کرد که گرافن دارای ساختار لایه‌ای است که بسیار نازک و همگن است. گرافن سنتز شده در واقع از ورقه‌های گرافن لایه‌ای تشکیل شده است که تا حدی با یکدیگر همپوشانی یا ادغام شده‌اند. همانطور که در

نمونه‌ها از ایزوترم نوع I طبقه بندی آیوپاک پیروی می‌کنند که نشانگر وجود موادی با ساختار تخلخلی مزومتخلخل است [۱۶]. شکل ۷-الف، توزیع اندازه خلل و فرج نانولوله را نشان می‌دهد که با استفاده از روش اندازه‌گیری سطح و از منحنی واجذب سطحی محاسبه شده است. همانگونه که در جدول ۱ دیده می‌شود متوسط اندازه روزنه‌ها برای نانولوله کربنی عاملدار ۲/۳۸ نانومتر می‌باشد.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری به دست آمده از نمونه گرافن متخلخل

Fig. 8. TEM image of graphene porous

شکل ۹-الف) توزیع اندازه حفرات گرافن متخلخل به روش اندازه‌گیری سطح را نشان می‌دهد. اندازه منافذ اصلی متعلق به مواد مزومتخلخل (۲ تا ۵۰ نانومتر) است. ایزوترم های جذب و واجذب N_2 در دمای ۷۷ کلوین برای جاذب گرافن متخلخل در شکل ۹-ب) نشان داده شده است. منحنی ایزوترم از نوع I بوده و حلقه پسماند در فشارهای نسبی ۰/۹۸-۰/۴ نشان دهنده وجود منافذ شکاف دار بین لایه‌های موازی گرافن نانو متخلخل است. علاوه بر این، افزایش ناگهانی در فشار نسبی بالا نشان می‌دهد که گرافن تا حد زیادی مزومتخلخل است.

۳-۲-۳- آنالیز پراش پرتو ایکس

تصویر به دست آمده از آنالیز پراش پرتو ایکس گرافن نیز به دلیل پایه کربنی مشابه تصویر مربوط به نانولوله کربنی بوده و دارای پیک‌های یکسان می‌باشد.

شکل ۱۰ الگوهای پراش پرتو ایکس گرافن متخلخل سنتز شده را ارائه می‌دهد، گرافن متخلخل دارای قله‌های قوی به ترتیب در ۴۳ درجه و ۲۶/۸۱ درجه است که قله‌های مشخصه گرافن در تمام مقالات گذشته هستند.

شکل مشاهده می‌شود، ساختار گرافن سنتز شده بسیار متخلخل است، که باعث افزایش سطح و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب گرافن در مقایسه با سایر جاذب‌های سنتز شده می‌شود.

تصاویر به دست آمده از سطح گرافن سنتز شده، سنتز صحیح این جاذب را از نظر مورفولوژی کاملاً مورد تأیید قرار می‌دهد.

۳-۲-۲- آنالیز ایزوترم اندازه‌گیری سطح نمونه گرافن متخلخل

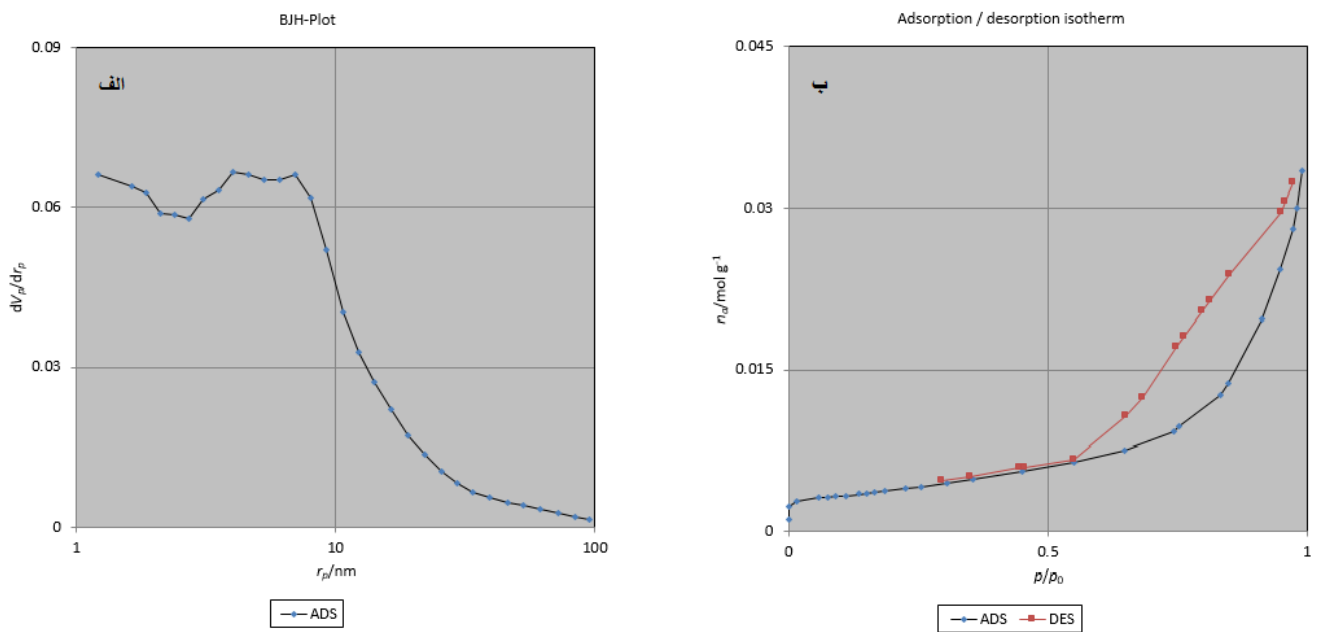
مساحت سطح ویژه با استفاده از روش ایزوترم اندازه‌گیری سطح و از منحنی جذب سطحی برای جاذب گرافن متخلخل برابر با $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمده است. فرایندهای جذب سطحی، واکنش‌های شیمیایی هستند که در سطح جاذب صورت می‌گیرند. با افزایش مساحت سطح جاذب، میزان تماس آن با واکنشگرها افزایش یافته و در نتیجه میزان کارایی آن افزایش می‌یابد.

حجم حفرات گرافن طبق نتایج حاصل $1/1495 \text{ cm}^3/\text{g}$ و اندازه حفرات آن $6/95$ نانومتر می‌باشد. که نتایج حاصل نشان‌دهنده سطح بسیار بیشتر و اندازه حفرات مناسب‌تر گرافن متخلخل نسبت به نانولوله کربنی سنتز شده می‌باشد.

جدول ۲. آنالیز ایزوترم اندازه‌گیری سطح نمونه گرافن متخلخل

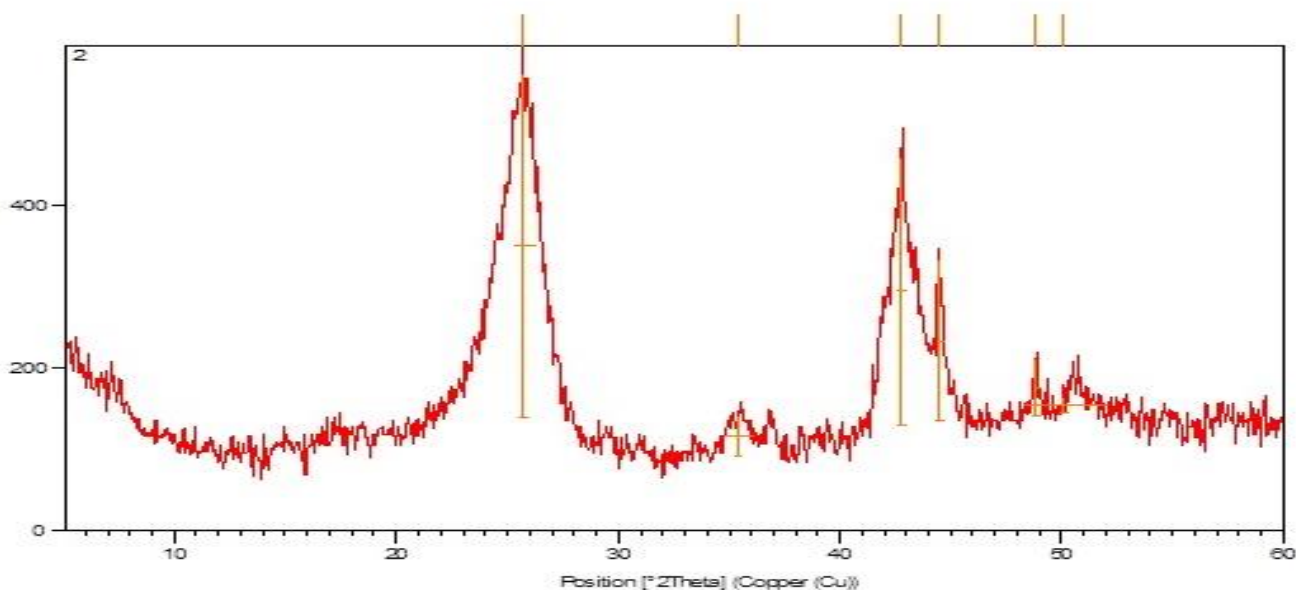
Table 2. BET surface of graphene

مقادیر	واحدها	داده‌های ایزوترم اندازه‌گیری سطح
۱/۱۴۹۵	[$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	حجم حفرات
۶/۹۵	[nm]	اندازه حفرات
۱۲۰۰	[$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	مساحت سطح



شکل ۹. الف) توزیع اندازه منافذ گرافن به روش اندازه‌گیری سطح ب) ایزوترم جذب و دفع برای گرافن متخلخل

Fig. 9. a) Pore volume of graphene b) N2 adsorption/desorption 77 K of porous graphene



شکل ۱۰. آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه گرافن متخلخل

Fig. 10. XRD pattern of graphene

۲۸°C به دست آمده است. مطابق نمودار با افزایش فشار، ظرفیت جذب هر دو جاذب افزایش یافته است به طوری که بیشترین مقدار جذب برای هر دو نمونه در فشار ۴۰ بار و دمای ۲۸ °C به دست آمده است. این روند در تمام نمودارهای ایزوترم به دست آمده قابل مشاهده می‌باشد. بنابراین گرمای جذب انجام شده کاملاً قابل توجیح می‌باشد چرا که اگر جذب فرایندی گرماگیر باشد، با افزایش دما مقدار جذب بیشتر می‌شود در صورتی که در نمودارهای به دست آمده نتایج برعکس بوده بنابراین جذب گاز متان بر روی جاذب‌های مورد استفاده فرایندی گرمازا می‌باشد.

در دمای ۲۸ °C و در فشار ۴۰ بار مقدار گاز جذب شده برای نمونه نانولوله خالص ۵/۵ mmol/g و برای نانولوله عاملدار شده ۶/۷ mmol/g به دست آمده است. بدین ترتیب ظرفیت جذب با عاملدار کردن نانولوله ۲۲ درصد افزایش یافته است.

در شکل ۱۲ ایزوترم جذب گاز متان برای نمونه کربن فعال در سه دمای ۲۸، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است که مانند شکل ۱۱ با افزایش دما مقدار گاز جذب شده کاهش یافته و با افزایش فشار مقدار آن افزایش یافته است.

۳-۳- آنالیز ایزوترم اندازه‌گیری سطح نمونه کربن فعال
برای جذب گاز متان در جاذب کربن فعال از کربن فعالی با خواص زیر استفاده شده است.

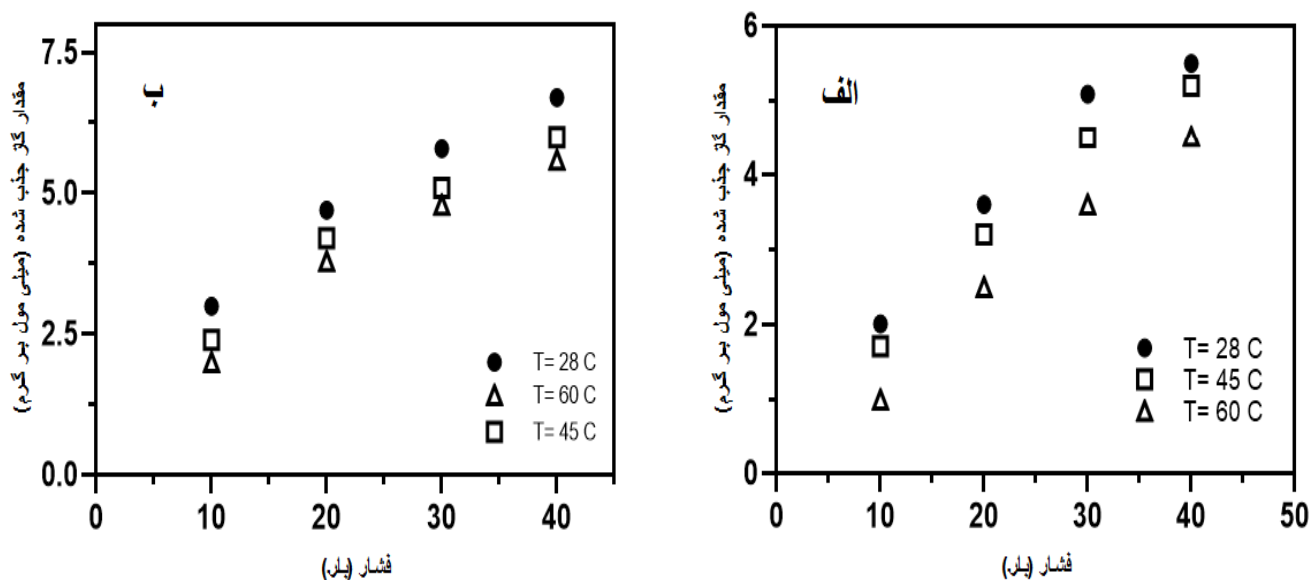
۳-۴- نتایج حاصل از آزمایش جذب گاز متان در نمونه‌ها
در این بخش به بررسی نتایج حاصل از جذب متان بر روی نمونه‌های نانولوله کربنی خالص، نانولوله کربنی عاملدار، گرافن متخلخل و کربن فعال در سه دمای ۲۸، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی گراد پرداخته شده است. جذب فرایندی گرمازا بوده و با افزایش دما مقدار گاز جذب شده کاهش خواهد یافت. این امر در تمام تحقیقات گذشته نیز صادق بوده است. در تمامی نمودارهای ایزوترم به دست آمده از نمونه‌های مورد استفاده در این تحقیق نیز با افزایش دما مقدار گاز جذب شده کاهش یافته است.

در شکل ۱۱ ایزوترم‌های جذب متان بر روی نمونه‌های نانولوله کربنی خالص و عاملدار در سه دمای ۲۸، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. با توجه به نمودارها با افزایش دما، مقدار گاز جذب شده کاهش یافته است بدین ترتیب برای هر دو نمونه بیشترین میزان جذب در دمای

جدول ۳. خواص سطحی کربن فعال

Table 3. Properties of activated carbon

مقادیر	واحدها	داده‌های ایزوترم اندازه‌گیری سطح
۰/۵۲	$[cm^3 g^{-1}]$	حجم حفرات
۳/۲	$[nm]$	اندازه حفرات
۵۴۰	$[m^2 g^{-1}]$	مساحت سطح

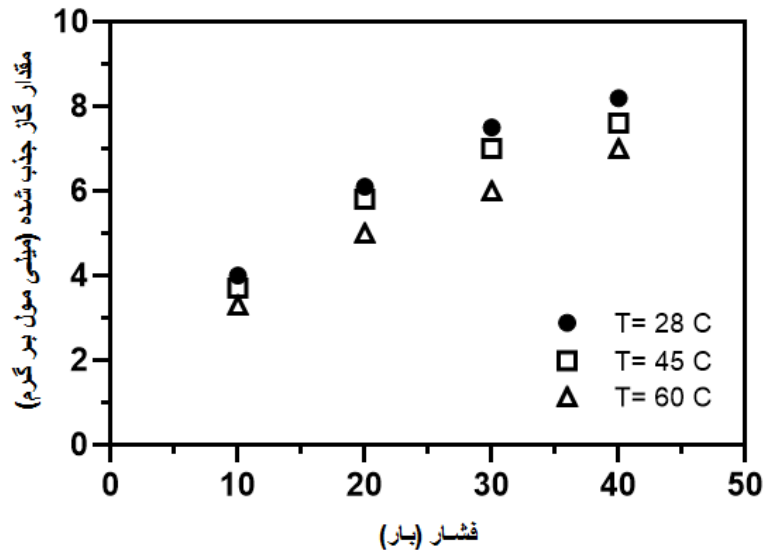


شکل ۱۱. ایزوترم آزمایشگاهی جذب متان برای دو جاذب (الف) نانولوله خالص ب) نانولوله عاملدار

Fig. 11. Isotherm of methane adsorption a) CNT b) functionalized carbon nano tube

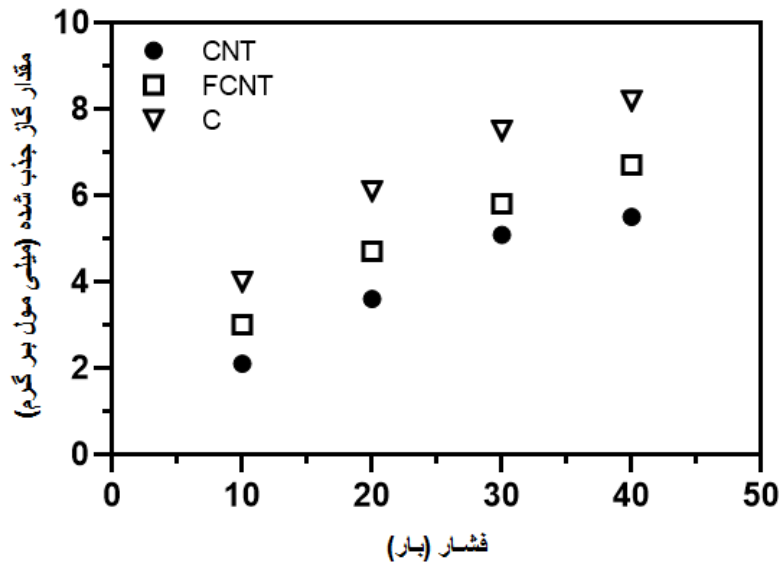
شده در این پایان نامه می‌باشد. دلیل این اختلاف می‌تواند اختلاف در مقادیر مساحت سطح ویژه در این جاذب‌ها باشد که برای کربن فعال مقدار $540 m^2/g$ و برای نانولوله عاملدار مقدار $300 m^2/g$ می‌باشد. هر چه مساحت سطح جاذب بیشتر باشد سایت فعال برای تماس مولکول‌های گاز و جاذب بیشتر بوده و مقدار گاز بیشتری بر روی سطح جاذب، جذب می‌گردد.

در شکل ۱۳ مقایسه‌ای بین ظرفیت جذب سه جاذب نانولوله کربنی خالص، عاملدار و کربن فعال در دمای $28^\circ C$ صورت گرفته است که طبق نتایج حاصل مقدار گاز جذب شده توسط جاذب کربن فعال بیشتر از نانولوله کربنی عاملدار و آن نیز بیشتر از نمونه خالص می‌باشد. این مقدار برای کربن فعال $8 mmol/g$ به دست آمده است که نشان‌دهنده عملکرد بهتر این جاذب نسبت به نانولوله کربنی در آزمایشات انجام



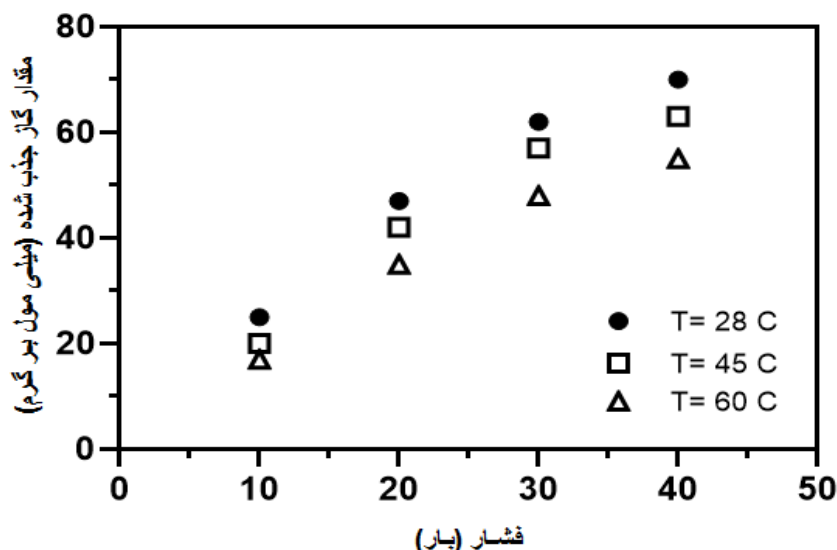
شکل ۱۲. ایزوترم جذب متان توسط کربن فعال در سه دما ۲۸، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی گراد

Fig. 12. Isotherm of methane adsorption of activated carbon at 28, 45, 60 °C



شکل ۱۳. مقایسه ایزوترم‌های جذب متان در سه جاذب نانولوله خالص، نانولوله عاملدار و کربن فعال در دمای ۲۸ °C

Fig. 13. Comparison of methane adsorption isotherm via CNT, Functionalized Carbon Nano Tube and activated carbon at 28 °C



شکل ۱۴. ایزوترم جذب متان برای جاذب گرافن متخلخل در سه دمای ۲۸، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی گراد

Fig. 14. Isotherm of methane adsorption of graphene at 28, 45, 60 °C

در ۲۸ °C بررسی شده است و در نهایت ایزوترم مناسب‌تر معرفی شده است. مقادیر پارامترهای مربوط به هر سه معادله و مقدار انحراف معیار برای هر معادله در جدول ۵ گزارش شده است. هر چه مقدار این عدد به یک نزدیک‌تر باشد نشان دهنده تطابق بیشتر ایزوترم مورد نظر با داده‌های آزمایشگاهی می‌باشد.

در شکل ۱۵ مقایسه‌ای بین ایزوترم‌های خطی جذب لانگمویر، فرنلیچ و تمکین با داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده در دمای ۲۸ °C برای دو نمونه نانولوله خالص و عاملدار، صورت گرفته است که باتوجه به نمودار و نیز مقادیر انحراف معیار^۱ به دست آمده برای سه معادله که در جدول ۵ بررسی شده است، می‌توان نتیجه گرفت هر سه ایزوترم برای پیش‌بینی جذب متان در نانولوله خالص و عاملدار مناسب بوده ولی مناسب‌ترین ایزوترم برای این امر ایزوترم لانگمویر می‌باشد چرا که مقدار انحراف معیار آن به یک نزدیک‌تر است.

در شکل ۱۶ ایزوترم آزمایشگاهی جذب متان بر روی جاذب کربن فعال در دمای ۲۸ °C با سه معادله خطی ایزوترمی لانگمویر، فرنلیچ و تمکین مقایسه شده است. در این نمودار نیز مانند شکل ۱۶ نزدیک‌ترین ایزوترم به داده‌های آزمایشگاهی، ایزوترم لانگمویر با مقدار انحراف معیار (۰/۹۹۹۵) می‌باشد.

در شکل ۱۴ ایزوترم جذب گاز متان برای جاذب گرافن متخلخل در سه دمای ۲۸، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی گراد و فشارهای ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ بار نشان داده شده است. در این نمودار نیز روند کاهش مقدار گاز جذب شده با افزایش دما دیده می‌شود به طوری که بیشترین مقدار برای جذب گاز در دمای ۲۸ °C گزارش شده است. این مقدار در دمای ۲۸ °C و فشار ۴۰ بار، ۷۰ mmol/g به دست آمده است که مقدار بسیار بیشتری نسبت به سایر جاذب‌های مورد استفاده دارد. مساحت سطح ویژه این جاذب با توجه به میزان تخلخل بالا، بسیار بیشتر از سایر جاذب‌ها بوده و این امر سبب عملکرد بهتر این جاذب نسبت به سایر جاذب‌های مورد استفاده شده است. مساحت سطح گرافن مطابق آنالیز ایزوترم اندازه‌گیری سطح انجام شده $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده که در مقایسه با کربن فعال با مساحت سطح $540 \text{ m}^2/\text{g}$ و نانولوله کربنی با $300 \text{ m}^2/\text{g}$ مقدار بسیار بیشتری دارد. اندازه حفرات گرافن نیز نسبت به سایر جاذب‌ها برای نگهداری مولکول‌های گاز متان بسیار مناسب‌تر بوده و گاز متان به راحت وارد حفرات آن شده و خارج می‌گردد.

۳-۵- تطابق ایزوترم‌های آزمایشگاهی و معادلات ایزوترمی

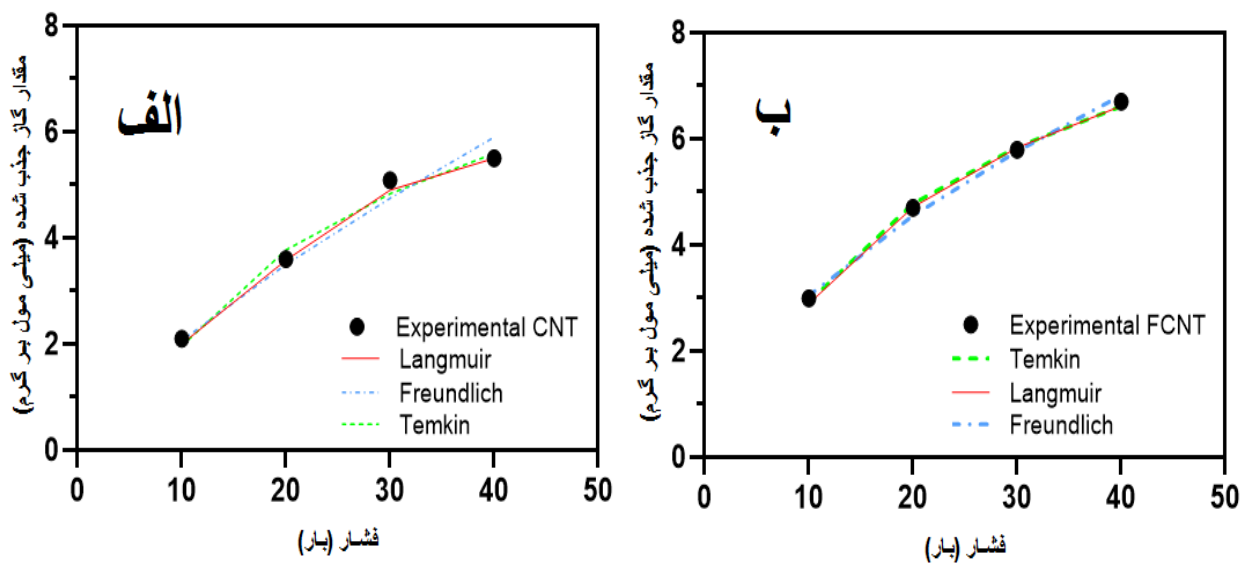
در فصل دوم، سه معادله ایزوترمی لانگمویر، فرنلیچ و تمکین توضیح داده شد. در این بخش میزان تطابق داده‌های آزمایشگاهی به دست آمده از مقدار گاز جذب شده برای جاذب‌های مورد استفاده با ایزوترم‌های پیش‌بینی شده توسط معادلات خطی ایزوترمی لانگمویر، فرنلیچ و تمکین در دمای

1 R-Square

جدول ۴. مقایسه عملکرد جاذب‌ها در دمای ۲۸ °C

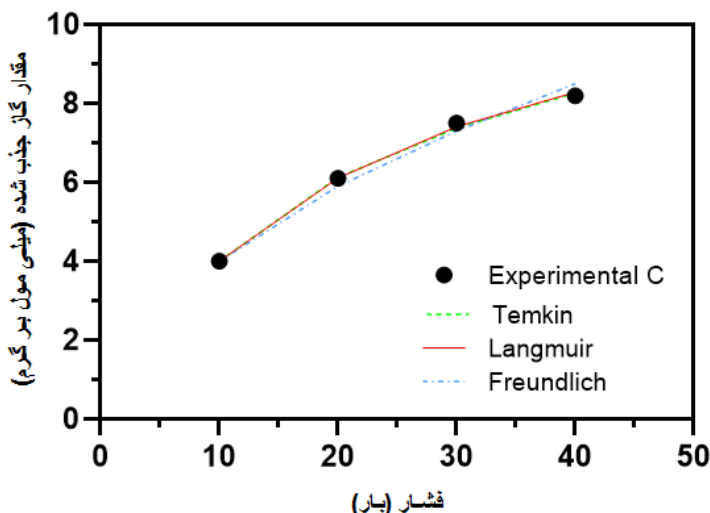
Table 4. Comparison of adsorbent at 28 0C

مقادیر	واحدها	داده‌های ایزوترم اندازه‌گیری سطح
۱/۱۴۹۵	$[cm^3 g^{-1}]$	حجم حفرات
۶/۹۵	$[nm]$	اندازه حفرات
۱۲۰۰	$[m^2 g^{-1}]$	مساحت سطح



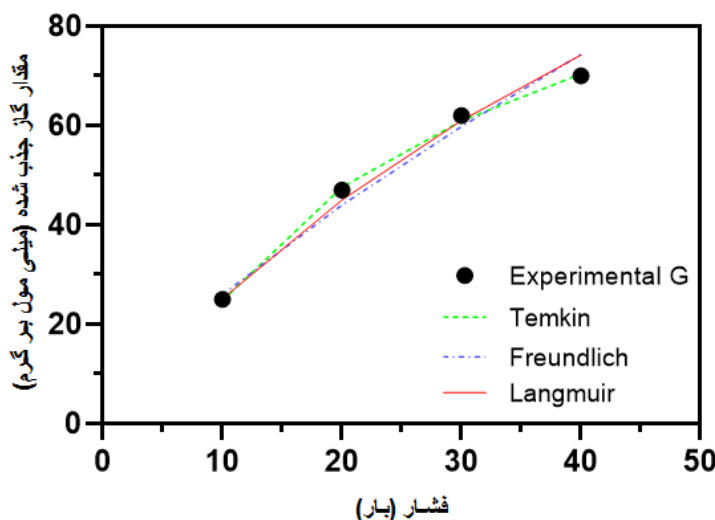
شکل ۱۵. تطابق ایزوترم آزمایشگاهی و ایزوترم‌های لانگمویر، فرنرندلیچ و تمکین برای جذب متان در الف) نانولوله کربنی خالص و ب) نانولوله کربنی عاملدار در دمای ۲۸ °C

Fig. 15. Langmuir, frendiulich and tempkin methane adsorption isotherm a) CNT b) Functionalized Carbon Nano Tube at 28 0C



شکل ۱۶. تطابق ایزوترم آزمایشگاهی جذب متان توسط کربن فعال در دمای ۲۸ درجه با سه معادله ایزوترمی لانگمویر، فرندلیچ و تمکین

Fig. 16. Langmuir, frendiulich and tempkin methane adsorption isotherm of activated carbon at 28 °C



شکل ۱۷. تطابق ایزوترم آزمایشگاهی جذب متان بر روی گرافن متخلخل در دمای ۲۸ درجه سانتی گراد با معادلات ایزوترمی لانگمویر، فرندلیچ و تمکین

Fig. 17. Langmuir, frendiulich and tempkin methan adsorption isotherm of graphene at 28 °C

و تمکین با داده‌های آزمایشگاهی می‌توان نتیجه گرفت که جذب انجام شده از نوع تک لایه بوده و فرض توزیع یکنواخت در سطح همگن در مقایسه با داده‌های واقعی قابل قبول‌تر می‌باشد.

همچنین با توجه به گازی بودن ماده جذب شده تطابق ایزوترم‌های لانگمویر و تمکین قابل پیش‌بینی بوده چرا که این ایزوترم‌ها در حالت گازی عملکرد بسیار مناسبی را دارند.

در شکل ۱۷ معادلات ایزوترمی لانگمویر، فرندلیچ و تمکین [۱۹-] برای جذب گرافن متخلخل در دمای ۲۸ °C بررسی و با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده است. هر سه معادله به خوبی با داده‌های آزمایشگاهی منطبق شده‌اند. ایزوترم تمکین نزدیک‌ترین پیش‌بینی را برای مقدار گاز جذب شده توسط گرافن متخلخل نسبت به داده‌های آزمایشگاهی ارائه کرده‌است و مقدار انحراف معیار آن به یک نزدیک‌تر می‌باشد (۰/۹۹۸۶).
باتوجه به نتایج به دست آمده در جدول ۵ و تطابق ایزوترم‌های لانگمویر

جدول ۵. مقادیر پارامترهای مربوط به معادلات ایزوترمی و مقادیر انحراف معیار آنها

Table 5. Isotherm parameters

جاذب‌ها				پارامتر	مدل
گرافن	کربن	نانو لوله عاملدار	نانو لوله کربن		
۲۱۲/۷۶	۱۲/۹	۱۱/۱	۱۵/۸۴	q_m	لانگمویر
۰/۰۱۳	۰/۰۴۵	۰/۰۳۷	۰/۰۱۴۶	K	
۰/۹۹۵۹	۰/۹۹۹۵	۰/۹۹۹۷	۰/۹۹۶۳	انحراف معیار	
۱/۳۲	۱/۸۹	۱/۷۲	۱/۳۲۴	n	فرنرندلیچ
۴/۵۴۶	۱/۲۱	۰/۷۹۹	۰/۳۶۴	K	
۰/۸۶۲۷	۰/۸۸۸۱	۰/۸۶۵۹	۰/۸۶۱۷	انحراف معیار	
۷۶/۱	۸۱۳	۹۵۴/۸	۹۵۵/۳	b_T	تمکین
۰/۲۱۳	۰/۳۶۷	۰/۳۰۴	۰/۲۱۲	A_T	
۰/۹۹۸۶	۰/۹۹۸۱	۰/۹۹۷۴	۰/۹۸۶۱	انحراف معیار	

۴- نتیجه گیری

نیز برهمکنش بین مولکول‌های گروه عاملی و گاز می‌باشد. مقدار گاز جذب شده در همین دما و فشار برای جاذب کربن فعال ۸/۲ mmol/g به دست آمده است که به دلیل سطح ویژه بیشتر و اندازه حفرات مناسب‌تر عملکردی بهتری نسبت به نانولوله کربنی داشته است اما در بین تمام جاذب‌های مورد استفاده، گرافن متخلخل با سطح ویژه ۱۲۰۰ m²/g بهترین عملکرد را داشته و در دمای ۲۸°C و فشار ۴۰ بار مقدار گاز جذب شده برای آن ۷۰ mmol/g به دست آمده است. گرافن برای مولکول‌های گاز ظرفیت جذب بسیار بهتری را نسبت به سایر جاذب‌ها از خود نشان داده است.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت و پشتیبانی شرکت گاز استان آذربایجان غربی انجام شده است. بدین وسیله از ایشان تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

روش ذخیره گاز طبیعی یکی از روش‌های ذخیره سازی گاز طبیعی است که در فشار پایین توانایی جذب مقدار گاز مورد نظر را دارد. از بین جاذب‌های مورد استفاده در این روش جاذب‌های نانولوله کربنی، کربن فعال و گرافن در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. نانولوله کربنی خالص به دلیل سطح آنگریز تمایل شدیدی به تجمع و کلوخه شدن دارد که برای گریز از این اتفاق و همچنین به منظور افزایش سطح آن و بهبود عملکردش برای جذب گاز، سطح آن را با استفاده از گروه‌های عاملی مختلف می‌توان عاملدار کرد. در این تحقیق نانولوله کربنی پس از سنتز به روش رسوب بخار شیمیایی توسط گروه عاملی کربوکسیل به روش اسیدشویی عاملدار شد که میزان جذب گاز را در دمای ۲۸°C و فشار ۴۰ بار از ۵/۵ mmol/g به ۶/۷ mmol/g افزایش داده است که در واقع ظرفیت جذب ۲۲ درصد افزایش یافته است. این امر به دلیل افزایش سطح نانولوله عاملدار شده و

- artificial intelligent modeling for predicting activated carbons properties used for methane storage, 50(1) (2015) 110-120.
- [11] M. Gallo, D.J.T.J.o.P.C.C. Glossman-Mitnik, Fuel gas storage and separations by metal- organic frameworks: Simulated adsorption isotherms for H₂ and CH₄ and their equimolar mixture, 113(16) (2009) 6634-6642.
- [12] F. Gándara, H. Furukawa, S. Lee, O.M.J.J.o.t.A.C.S. Yaghi, High methane storage capacity in aluminum metal-organic frameworks, 136(14) (2014) 5271-5274.
- [13] J.P. Mota, S. Lyubchik, J.P. Mota, Recent advances in adsorption processes for environmental protection and security, Springer, 2008.
- [14] J.S. Oh, Adsorption equilibrium of water vapor on mesoporous materials, J. Chem. Eng. Data, 48(1458) (2003).
- [15] J. Zhu, B. Shi, J. Zhu, L. Chen, J. Zhu, D. Liu, H.J.W.m. Liang, research, Production, characterization and properties of chloridized mesoporous activated carbon from waste tyres, 27(6) (2009) 553-560.
- [16] F. Han, Z. Wang, Y. Jiang, Y. Ji, W.J.C.S.i.T.E. Li, Energy assessment and external circulation design for LNG cold energy air separation process under four different pressure matching schemes, 27 (2021) 101251.
- [17] J.W. Lee, Adsorption equilibrium and kinetics for capillary condensation of trichloroethylene on MCM-41 and MCM, Microporous Mesoporous Mater, 73 (2004) 109.
- [18] I. Men'shchikov, A. Shiryaev, A. Shkolin, V. Vysotskii, E. Khozina, A.J.K.J.o.C.E. Fomkin, Carbon adsorbents for methane storage: Genesis, synthesis, porosity, adsorption, 38(2) (2021) 276-291.
- [19] S.S. Samantaray, S.T. Putnam, N.P.J.I. Stadie, Volumetrics of Hydrogen Storage by Physical Adsorption, 9(6) (2021) 45.
- [1] Z. Liu, C. Wang, Y. Wu, L. Geng, X. Zhang, D. Zhang, H. Hu, Y. Zhang, X. Li, W.J.P. Liu, Synthesis of uniform-sized and microporous MIL-125 (Ti) to boost arsenic removal by chemical adsorption, 196 (2021) 114980.
- [2] M. Pillarella, Y.N. Liu, J. Petrowski, R. Bower, The C3MR liquefaction cycle: Versatility for a fast growing, ever changing LNG industry, 1 (2007) 139-152.
- [3] P.-S. Choi, J.-M. Jeong, Y.-K. Choi, M.-S. Kim, G.-J. Shin, S.-J.J.C.I. Park, A review: methane capture by nanoporous carbon materials for automobiles, 17(1) (2016) 18-28.
- [4] S.V. Sawant, S. Banerjee, A.W. Patwardhan, J.B. Joshi, K.J.I.J.o.H.E. Dasgupta, Synthesis of boron and nitrogen co-doped carbon nanotubes and their application in hydrogen storage, 45(24) (2020) 13406-13413.
- [5] M. SJ, Influence of temperature, pressure, nanotube's diameter and intertube distance on methane adsorption in homogeneous armchair open-ended SWCNT triangular arrays, Theor Chem Acc, 128 (2011) 231.
- [6] D. Lozano-Castello, Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials, Fuel, 81 (2003) 1777.
- [7] J.J. Carberry, Chemical and catalytic reaction engineering, Courier Corporation, 2001.
- [8] P.-C. Ma, N.A. Siddiqui, G. Marom, J.-K.J.C.P.A.A.S. Kim, Manufacturing, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, 41(10) (2010) 1345-1367.
- [9] D. Lozano-Castello, J. Alcaniz-Monge, M. De la Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, A.J.F. Linares-Solano, Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials, 81(14) (2002) 1777-1803.
- [10] S. Rashidi, A. Ahmadpour, N. Jahanshahi, M.J. Darabi Mahboub, H.J.S.S. Rashidi, Technology, Application of

چگونه به این مقاله ارجاع دهیم

M. H. Soltani, S. S. Meshkat, A. Afghan, Synthesis of Carbonous Nano Adsorbents and Their Application in Methane Gas Storage, Amirkabir J. Mech Eng., 54(9) (2022) 2121-2138.

DOI: [10.22060/mej.2022.21145.7387](https://doi.org/10.22060/mej.2022.21145.7387)



