

بررسی اثر غشاء سرامیکی Pd/Ag بر هیدروژن زدایی پروپان

مجتبی بابایی و محمدرضا امیدخواه*

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۹/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۱۵

چکیده

هیدروژن زدایی کاتالیستی پروپان جهت تولید پروپیلن به عنوان ماده اولیه در تولید پلی پروپیلن برای کاربردهای مختلف اهمیت زیادی دارد. کاتالیست صنعتی $Pt-Sn/\gamma-Al_2O_3$ در فرآیند هیدروژن زدایی پروپان بسیار فعال و گزینش پذیر عمل می کند. استفاده از راکتورهای غشایی روشی برای فائق آمدن بر محدودیت ترمودینامیکی این واکنش است. در این مطالعه، هیدروژن زدایی از پروپان در راکتور غشایی مطالعه شده است. در بخش اول این مطالعه ساخت غشاء و انجام آزمایشات مربوط به غشاء و در بخش دوم انجام واکنش هیدروژن زدایی به کمک غشاء مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایشات بررسی مورفولوژی سطح غشاء و همچنین آزمایش XRD وجود یک فاز همگن پالادیم - نقره را در سطح غشاء تایید می کند. اثر پارامترهای مختلف مانند دما، نسبت هلیم به پروپان و دبی پروپان بر میزان تبدیل و گزینش پذیری نسبت به پروپن بررسی شده است. این واکنش در شرایط بدون استفاده از غشاء و با استفاده از غشاء انجام شده است. نتایج نشان می دهد استفاده از غشاء میزان تبدیل را در محدوده ۱۰/۳۴-۲٪ و گزینش پذیری نسبت به تولید محصول را در محدوده ۲۲/۶۱-۸/۴۴٪ تغییر می دهد.

کلمات کلیدی: هیدروژن زدایی، پروپان، غشاء Pd-Ag، راکتور غشایی، پروپیلن

سازش پذیری محیطی، کنترل آسان و امکان استفاده در فرآیندهایی چون کریستالیزاسیون، خالص سازی و تغلیظ؛ در محدوده وسیعی از پارامترهای عملیاتی مانند pH، دما و فشار از جمله مواردی است که باعث شده این سیستمها مورد توجه قرار گیرند. ساخت غشاءهای کاتالیستی و راکتورهای غشایی از اهداف مهم تحقیقات در سطوح صنعتی و آکادمیک است. اولین موارد استفاده از غشاءهای کاربردی در واکنش های شیمیایی به حدود ۴۰ سال پیش بر می گردد.

توانایی های بالقوه فرآیندهای غشایی در سال های اخیر، در ساخت سیستم های شامل واکنش به نمایش گذاشته شده است. خصوصیات ذاتی کارآمد این گونه سیستمها مانند قابلیت انعطاف پذیری و راحتی استفاده، گزینش پذیری و قابلیت تراوش مناسب برای انتقال ترکیبات ویژه، نیاز به انرژی کم، پایداری مناسب در شرایط عملیاتی،

*مسئول مکاتبات

به‌طور کلی مزیت این سیستم‌ها را می‌توان به‌صورت زیر بیان نمود:

- ۱- افزایش سرعت واکنش
- ۲- کاهش تشکیل محصولات جانبی
- ۳- تعدیل کردن مصرف انرژی
- ۴- کاهش صدمات و زیان‌های حرارتی
- ۵- امکان سیکل مجدد و کم کردن حجم گازهای خروجی

این مزایا منجر به افزایش بازده و انعطاف‌پذیری فرآیند می‌شود [۲ و ۳]. راکتورهای غشائی بر اساس هندسه، مواد سازنده غشاء و ساختار راکتور به انواع مختلف تقسیم‌بندی می‌شوند. متداول‌ترین شکل غشاء، به‌صورت تخت و لوله‌ای می‌باشد. به علت سهولت ساخت غشاءهای تخت، از این غشاءها در تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شده است. اما در مقیاس صنعتی به علت نیاز به نسبت‌های بالای سطح به حجم غشاء از ساختار لوله‌ای استفاده می‌شود. در حال حاضر سیستم‌های غشایی با ساختار چندلوله‌ای بسیار مورد توجه قرار گرفته و در این زمینه تحقیقات گسترده‌ای بر روی ساختار لوله و پوسته منفرد انجام شده است [۴-۶].

هیدروژن‌زدایی با استفاده از واکنش‌های کاتالیزوری مهم‌ترین روش تولید آلکن‌ها است. آلکن‌ها ماده اولیه بسیاری از فرآیندهای شیمیایی می‌باشند. این واکنش گرماگیر است. بنابراین برای بهبود بازده که در دمای پایین از لحاظ ترمودینامیکی محدود است، واکنش در دمای بالا انجام می‌شود. این کار باعث غیرفعال شدن کاتالیست‌ها و تولید محصولات نامطلوب می‌گردد. به همین دلیل این واکنش گزینه مناسبی برای استفاده از راکتورهای غشایی کاتالیستی می‌باشد.

هیدروژن‌زدایی از آلکن‌های سبک (C_2-C_4) در راکتورهای غشایی برای اولین بار با استفاده از غشاء متراکم پالادیم یا پالادیم-نقره انجام شد.

ایده اصلی استفاده از راکتورهای غشایی برای دور کردن مخلوط مواد واکنش‌گر از ترکیب تعادلی است که این کار با خارج کردن انتخابی محصول از ناحیه واکنش با یک فرآیند پیوسته انجام می‌گیرد. اخیراً استفاده از راکتورهای غشائی برای رسیدن به دو هدف افزایش یافته است:

- ۱- بالا بردن درصد تبدیل در واکنش‌های شیمیایی (به‌عنوان مثال با تغییر وضعیت تعادل شیمیایی)
- ۲- اثر گذاشتن روی مسیر واکنش شیمیایی (به‌عنوان مثال تاثیرگذاری روی انتخاب‌گری واکنش)

در حقیقت مهم‌ترین و پر هزینه‌ترین مرحله در فرآیندهای شیمیایی، واکنش شیمیایی و جداسازی جریان محصولات می‌باشد. ادغام این دو فرآیند در یک فرآیند واحد، باعث تحقق اهدافی مانند ملاحظات اقتصادی فرآیند، صرفه‌جویی در انرژی و مصرف واکنش دهنده‌ها و کاهش تشکیل محصولات جانبی می‌شود. تا قبل از این، استفاده از غشاءها محدود به فرآیندهای با دمای پایین و محیط‌های شیمیایی ملایم بود. اما با پیشرفت‌های اخیر در علم مواد، استفاده از غشاءها در دماهای بالا و شرایط شیمیایی سخت، نیز گسترش یافته است. این امر باعث استفاده از غشاءها در راکتورهای شیمیایی شده است [۱]. بر اساس تعریف آبیگ یک راکتور غشایی وسیله‌ای برای انجام هم‌زمان واکنش ریفرمینگ خشک، با بخار و خودگرمایی^۱ و جداسازی است.

در راکتورهای غشایی، غشاء مانند یک شریک فعال در واکنش شیمیایی برای افزایش سرعت واکنش، گزینش‌پذیری واکنش مطلوب و بالا بردن بازده محصول وارد عمل می‌شود.

راکتورهای غشایی واکنش را با عمل جداسازی تلفیق کرده و باعث افزایش درصد تبدیل می‌شوند. به این صورت که پس از انجام واکنش، یکی از محصولات واکنش در راکتور (اغلب محصول مطلوب) از میان غشاء انتقال داده شده و طبق اصل لوشاتلیه موجب تولید محصول بیشتری می‌گردد.

1. Steam Reforming, Dry Reforming, Autothermal Reforming, Etc

مقدار ترمودینامیکی آن در دمای ۶۷۳ K افزایش یافته است [۸].

هیدروژن زدایی کاتالیستی پروپان جهت تولید پروپیلن به عنوان ماده اولیه در تولید پلی پروپیلن برای کاربردهای مختلف دارای اهمیت زیادی است. به طور کلی کاتالیست‌های به کار رفته در فرآیند هیدروژن زدایی پروپان به دو دسته کاتالیست‌های فلزی و اکسید فلزی تقسیم می‌شوند. در کاتالیست‌های فلزی گروه VIII مثل Pt، Pd، Co و Ni به عنوان فاز فعال کاتالیست‌های هیدروژن زدایی به کار می‌روند. از میان این فلزات، پلاتین بسیار مؤثرتر است. قرارگیری گونه‌های غیر فعال مانند قلع که در اکثر مطالعات از آن استفاده شده، گزینش پذیری واکنش نسبت به هیدروژن زدایی را افزایش می‌دهد. همچنین یکی از اثرات قلع، حفظ فعالیت پلاتین در دماهای بالا می‌باشد. حضور قلع در کاتالیزورهای پلاتین سبب مهاجرت کک از فلز به پایه شده و از تجمع آن جلوگیری می‌کند. کاتالیست صنعتی Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ در فرآیند هیدروژن زدایی پروپان بسیار فعال و گزینش پذیر عمل می‌کند.

استفاده روز افزون از راکتورهای غشایی در فرآیندهای شیمیایی باعث گردیده تحقیقات زیادی بر روی آن صورت گیرد. هوگس و همکارانش در سال ۲۰۰۱ به مدل سازی هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان پرداخته‌اند. هدف عمده ایشان بررسی تأثیر هندسه راکتور بر میزان تبدیل پروپان بوده است. نتایج آنها نشان می‌دهد که با افزایش شعاع راکتور، میزان تبدیل پروپان و گزینش پذیری پروپیلن کاهش می‌یابد [۹]. شلیپوا و ودياگین در سال ۲۰۱۱ واکنش هیدروژن زدایی اکسایشی پروپان را درون راکتورهای غشایی به صورت دو بعدی مدل سازی نموده‌اند. آنها نتایج حاصل از مدل سازی راکتور غشایی را با نتایج راکتور لوله‌ای مقایسه کرده و گزارش کرده‌اند که میزان تبدیل پروپان هنگام استفاده از راکتورهای غشایی نسبت به راکتور لوله‌ای از ۴۱٪

استفاده از این نوع غشاء در بسیاری از تحقیقات اولیه، به دلیل وجود این مواد به صورت تجاری در ترکیب درصد‌های مختلف در آن زمان بوده است. مقالات مروری کاملی بر روی راکتورهای غشایی پالادیمی منتشر شده است [۳].

طی سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در خصوص بهینه‌سازی طراحی راکتورهای غشایی برای جبران تراوش پذیری کم آنها صورت گرفته است. به عنوان مثال تولید پروپن با هیدروژن زدایی کاتالیزوری در راکتور غشایی بستر پر شده مورد بررسی قرار گرفته است. این واکنش به شدت گرماگیر است و تعادل ترمودینامیکی، درصد تبدیل آن را محدود می‌کند. از نقطه نظر ترمودینامیکی واکنش برای رسیدن به درصد تبدیل مناسب به دمای بالا نیاز دارد. در این دما شکست حرارتی باعث کاهش انتخاب پذیری و غیر فعال شدن کاتالیست به دلیل تشکیل کک می‌شود. استفاده از راکتور غشایی باعث کاهش دما و در نتیجه حذف مشکلات ناشی از آن می‌شود. با وجود موفقیت کاربرد غشاء پالادیمی در هیدروژن زدایی آلکان‌های سبک (حتی در برخی موارد بزرگ) در مقیاس آزمایشگاهی، استفاده از آنها در مقیاس صنعتی با مشکلاتی همراه است [۷]. این محدودیت‌ها عبارتند از قیمت بالا، عدم وجود آنها به صورت تجاری و مشکل ناپایداری حرارتی و مکانیکی.

با توجه به مطالب بالا، امروزه تحقیقات زیادی با هدف بهبود خواص این نوع غشاءها انجام می‌گیرد. برای این منظور، یک لایه از پالادیم یا پالادیم آلایژ نقره را بر روی یک پایه فلزی یا سرامیکی متخلخل پوشش می‌دهند و این لایه نازک متراکم به عنوان لایه جداساز انتخاب پذیر عمل می‌کند. این کار باعث افزایش پایداری مکانیکی سیستم می‌شود. از این نوع غشاء برای هیدروژن زدایی از بوتان و ایزو بوتان استفاده شده است و طبق نتایج به دست آمده بازده ایزوبوتان در یک راکتور غشایی بستر پر شده کاتالیستی تا ۶۰٪ نسبت به

سرد می‌گردد. و در انتها نیز قطعات پولیش و سایز می‌گردند. به منظور ساخت غشاء نانوساختار فلزی از سیستم لایه نشانی در خلأ بالا^۱ مدل EDS-160 استفاده شد. دستگاه EDS-160 از یک محفظه خلأ استوانه‌ای شکل با فشار 4×10^{-5} mbar تشکیل شده است. منبع تغذیه تفنگ الکترونی و قسمت تبخیر مقاومتی-حرارتی در داخل استوانه خلأ دستگاه قرار دارد. غشاءهای سرامیکی به شکل دیسک به ضخامت 4 mm هستند که هر یک با استفاده از نگهدارنده‌های دستگاه، درون محفظه خلأ و در بالای قسمت‌های تفنگ الکترونی و تبخیر مقاومتی قرار می‌گیرند تا لایه نقره به ضخامت 100 nm، سطح غشاء که حاوی پوششی پالادیم به ضخامت 300 nm می‌باشد، را پوشش دهد.

کوره هیدروژن به کار رفته مدل MTL 1400-L ساخت شرکت YARAN FURNACES می‌باشد که کوره متصل به یک ژنراتور هیدروژن است. این ژنراتور جهت تولید هیدروژن به آب تقطیر شده نیاز دارد که در آن از هیچ‌گونه محلول شیمیایی استفاده نشده است. در مرحله اول، غشاء به مدت یک ساعت در هوا و در دمای 400°C در کوره قرار می‌گیرد. در مرحله دوم از دمای محیط تا دمای 550°C با شیب $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در حالت عبور نیتروژن قرار داده می‌شود. سپس به مدت 18 ساعت در دمای 550°C در اتمسفر هیدروژن قرار می‌گیرد تا غشاء مناسب گزینش‌پذیر نسبت به هیدروژن به دست آید. درصد تخلخل پایه سرامیکی غشاء با استفاده از روش ترازوی شناوری برابر با 29٪ به دست آمده است.

کاتالیست مورد استفاده

کاتالیست مورد استفاده در این پژوهش کاتالیست صنعتی Pt-Sn/γ-Al₂O₃ است که از شرکت پژوهش و فن‌آوری پتروشیمی تهیه شده است. این کاتالیست در پتروشیمی بندر امام برای هیدروژن‌زدایی پروپان مورد استفاده قرار می‌گیرد.

به 76٪ و میزان گزینش‌پذیری محصول نیز از 86/8٪ به 96/2٪ افزایش می‌یابد [10]. در پژوهش حاضر، هیدروژن زدایی از پروپان در راکتور غشایی مورد مطالعه قرار گرفته است.

روش‌های آزمایشی

در این بخش ابتدا به بررسی مراحل ساخت غشای نانوساختار، مورفولوژی سطح و ضخامت و ساختار غشاء پرداخته شده و سپس توضیحاتی درباره کاتالیست و سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده، ارائه گردیده است.

روش ساخت غشاء

غشاء به کار رفته یک نوع غشای فلزی بر پایه سرامیکی می‌باشد. پایه سرامیکی این غشاء دارای ساختار متخلخل بوده و پایداری مکانیکی بالایی دارد. همچنین در دماهای بالا که مورد نیاز فرآیند هیدروژن‌زدایی پروپان می‌باشد، مقاومت بالایی از خود نشان می‌دهد. وجود یک لایه هموزن از پالادیم و نقره در مقیاس نانو، سبب افزایش فلاکس غشاء در جداسازی گازها می‌شود. همچنین برای افزایش نفوذپذیری غشاء نسبت به هیدروژن، از آزمایش پخت در اتمسفر هیدروژن استفاده شد که در ادامه معرفی می‌شود. جهت ساخت پایه غشاء، پودر آلفا آلومینا با دانه‌بندی متوسط $5\ \mu\text{m}$ به همراه آب، توسط خردکن گلوله‌ای با پوششی آلومینایی به مدت 72 ساعت آسیاب می‌شود تا به دانه‌بندی متوسط $1\ \mu\text{m}$ برسد. سپس در خشک‌کن با دمای 120°C به مدت 6 ساعت خشک می‌گردد. در ادامه به پودر حاصل به میزان 3٪ محلول پلی‌وینیل الکل 1٪ اضافه کرده و پس از مخلوط کردن و یکنواخت‌سازی، با فشار 50 bar به صورت قرص پرس می‌شود. در ادامه قرص‌ها در کوره 1400°C قرار گرفته و با شدت $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا دمای 1400°C حرارت دهی می‌شود. سپس به مدت 4 ساعت در این دما نگه‌داشته می‌شود تا سینتر گردد. در ادامه کوره با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

قرار گرفت.

شکل ۱ تصویر غشاء پس از لایه نشانی و پخت با مقیاس $10 \mu\text{m}$ و بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰ برابر را نشان می‌دهد. ساختار کریستالی منظمی در شکل ۲ مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد عملیات پخت حرارتی باعث ایجاد ساختار یکنواخت و تشکیل یک فاز هموزن از پالادیم و نقره بر سطح غشاء شده است. به منظور بررسی ویژگی نانوساختار بودن غشاء، تصاویر میکروسکوپ الکترونی در مقیاس $1 \mu\text{m}$ و با بزرگ‌نمایی ۳۰/۰۰۰ برابر به دست آمد.

در شکل ۲ مشاهده می‌شود که اکثر ذرات در محدوده ۲۵ الی ۷۴ nm می‌باشند. بنابراین حفرات و خلل و فرج در لایه همگن پالادیم و نقره در ابعاد نانو می‌باشد که حاکی از وجود مکانیسم تراوش^۲ هیدروژن از غشاء به صورت جذب هیدروژن در شبکه فلز و عبور هیدروژن از توده فلز بوده که همراه با مکانیسم نفوذ از خلل و فرج در ابعاد نانو می‌باشد [۱۱].

بررسی ساختار مواد غشاء

به منظور بررسی بیشتر در مورد اجزای تشکیل دهنده غشاء، آزمون XRD بر روی سطح غشاء انجام گرفت که نمودار آن در شکل ۳ ارائه شده است.

مقایسه شکل ۳ با شکل ۴ که مربوط به XRD آلیاژ Pd-Ag است، نشان می‌دهد آلیاژ Pd-Ag با پیک‌های شارپ شکل ۴ منطبق می‌باشد و در ساختار سطح غشاء فاز هموزن پالادیم - نقره تشکیل شده است. همچنین تحلیل XRD حاکی از وجود Al_2O_3 در ساختار غشاء می‌باشد. اما نقره خالص و پالادیم خالص در ساختار غشاء به میزان بسیار کمی مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد پراکندگی نقره و پالادیم به میزان بسیار زیادی انجام گرفته است.

میزان پلاتین به کار رفته در کاتالیست‌های هیدروژن‌زدایی صنعتی در محدوده ۰/۰۱ تا ۱٪ وزنی پایه و مقدار قلع در محدوده ۰/۰۱ تا ۵٪ وزنی پایه می‌باشد [۱۱].

سیستم آزمایشگاهی راکتور غشایی کاتالیستی

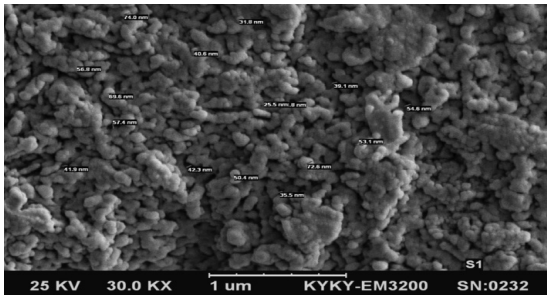
سیستم آزمایشگاهی به کار رفته متشکل از دو شیر کنترل می‌باشد که به کپسول‌های آرگون و پروپان به‌عنوان خوراک ورودی متصل می‌باشد. مسیر ورودی آرگون توسط یک شیر دستی به مسیر پروپان متصل می‌گردد تا از این طریق بتوان فشار جزیی گاز پروپان را در مسیر ورودی تنظیم نمود. گاز جاروب کننده آرگون از زیر غشاء وارد و از طرف دیگر آن خارج می‌شود. به منظور تامین دما، سیستم نگه دارنده غشاء و کاتالیست در کوره مدل قرار داده می‌شود. سیستم باید با دقت آب بندی شود. گاز خوراک وارد غشا شده و گاز نفوذ کرده ۱، به کمک گاز زداینده ۲، با نیروی راننده اختلاف فشار موجود در دو سمت غشاء، به سمت سامانه نمونه‌گیری دستگاه GC مدل Philips PU4410 هدایت می‌شود. مقدار فشار درون غشاء توسط گیج فشار ۳ barg خوانده می‌شود. فشار گاز زداینده همواره اتمسفریک نگه داشته می‌شود. با استفاده از یک جریان سنج حبابی کالیبره شده، مقدار فلاکس حجمی گاز عبور کرده از غشاء اندازه‌گیری می‌شود. گاز آرگون به‌عنوان گاز زداینده با دبی ۲۰ تا ۵۰ cc/min مورد استفاده قرار می‌گیرد. ترکیب و دبی جریان خوراک به درون غشاء به کمک جریان سنج جرمی کنترل^۱ مدل (D5111 M+W) اندازه‌گیری و کنترل می‌شود. این جریان سنج‌ها دارای حداکثر میزان دبی عبوری ۰/۵ lit/min با دقت ۱ cc/min می‌باشد.

بحث و نتایج

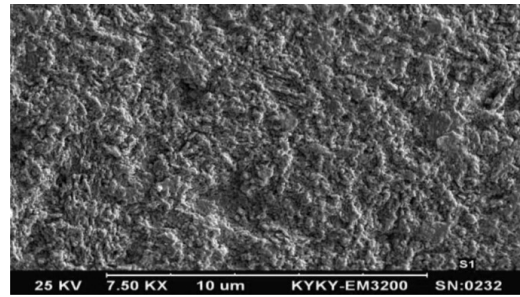
بررسی مورفولوژی سطح و ضخامت و ساختار نمونه‌ها

مورفولوژی سطح غشاء و سطح مقطع پایه آلومینا، توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد بررسی

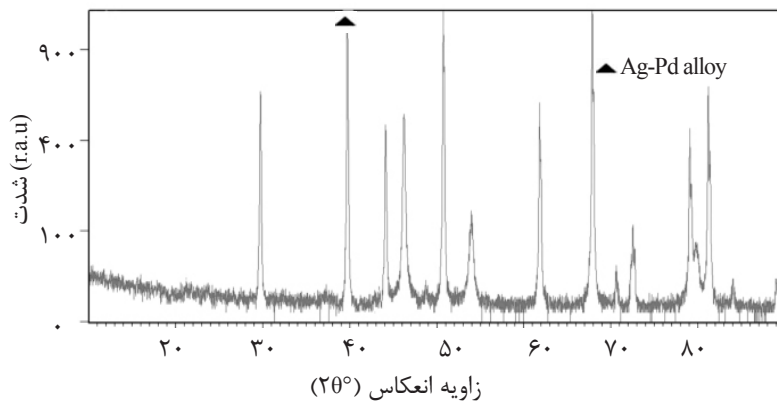
1. Mass Flow Controller
2. Permeation



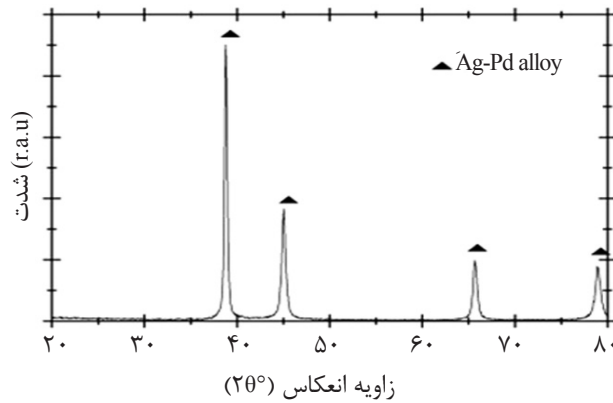
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی غشا با مقیاس ۱ μm و بزرگ‌نمایی ۳۰/۰۰۰ برابر



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی غشاء با مقیاس ۱۰ μm و بزرگ‌نمایی ۷۵۰۰ برابر



شکل ۳- نتیجه آزمون XRD برای سطح غشاء



شکل ۴- نتیجه آزمون XRD برای آلیاژ Pd-Ag [۱۲]

پروپان در خوراک ورودی در محدوده ۰/۴ تا ۱/۵ و دبی پروپان (خوراک) در محدوده ۱۷ تا ۲۰ cc/min است.

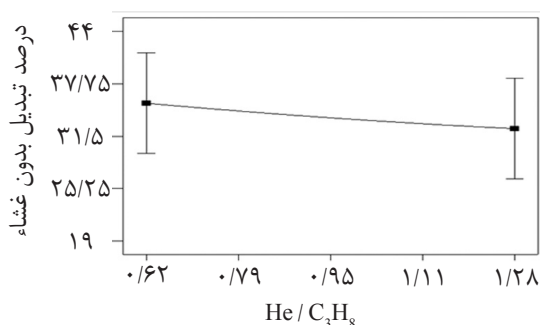
با توجه به غلظت‌های به دست آمده از خروجی فرآیند توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی (GC) و همچنین دبی‌های ورودی و خروجی، میزان تبدیل و گرینش‌پذیری نسبت به پروپیلن طبق معادلات زیر به دست می‌آید:

واکنش هیدروژن‌زدایی در راکتور غشایی

به منظور بررسی اثر پارامترهای مختلف بر واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان در سیستم آزمایشگاهی، ابتدا آزمایشات مورد نظر بدون استفاده از غشاء سرامیکی در راکتور انجام می‌شود و سپس در شرایط یکسان، آزمایشات با استفاده از غشاء سرامیکی تکرار می‌گردد. پارامترهای عملیاتی مورد نظر شامل دما در محدوده ۵۲۵ تا ۵۷۵ °C، نسبت مولی آرگون به

بنابراین، با افزایش دما تبدیل کلی پروپان زیاد می‌شود. همان‌گونه که در شکل نیز آمده، شیب افزایش دما در دماهای بالاتر کاهش می‌یابد. دلیل تغییرات این است که با افزایش دما، سرعت واکنش‌های ککینگ و تشکیل کک روی کاتالیست افزایش می‌یابد که باعث غیر فعال شدن کاتالیست می‌گردد. اثر غیر فعال شدن کاتالیست با توجه به وجود قلع در ساختار کاتالیست، کمتر است. به این دلیل که حضور قلع در کاتالیست‌های پلاتین-قلع، سبب مهاجرت کک از فلز به پایه شده و از تجمع آن خودداری می‌کند.

در شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب تاثیر نسبت مولی هلیم به پروپان در خوراک ورودی بر میزان تبدیل و گزینش‌پذیری نسبت به پروپیلن در دمای 550°C و دبی $18/5 \text{ cc/min}$ رسم شده است.



شکل ۶- تاثیر نسبت مولی هلیم به پروپان در خوراک ورودی بر میزان تبدیل بدون استفاده از غشاء

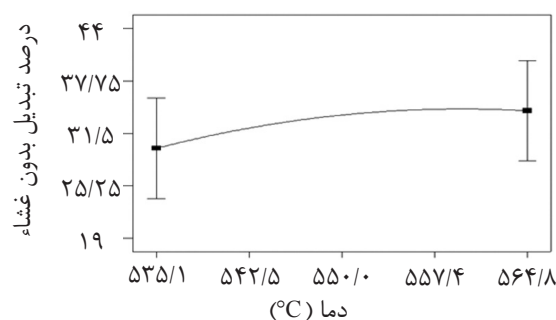
$$\text{Conversion} = \frac{Q_{in}C_{in} - Q_{out}C_{out}}{Q_{in}C_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectivity to Propylene} = \frac{Q_{out}A_{out}}{Q_{in}C_{in} - Q_{out}C_{out}} \times 100 \quad (2)$$

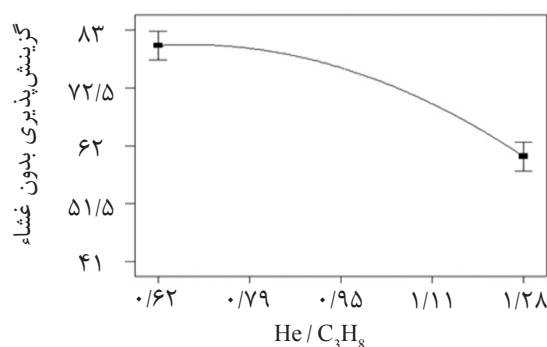
Q_{out} و Q_{in} دبی ورودی و خروجی فرآیند، C_{in} و C_{out} به ترتیب غلظت ورودی و خروجی فرآیند و A_{out} غلظت پروپیلن در خروجی فرآیند می‌باشد.

روش طراحی آزمایشات به روش CCD^۱ توسط نرم‌افزار Design-Expert 7.0.0 انجام شده است. واکنش هیدروژن‌زدایی در راکتور بدون استفاده از غشاء

در شکل ۵ مشاهده می‌شود که با افزایش دما در محدوده 535°C تا 565°C ، میزان تبدیل در دبی $18/5 \text{ cc/min}$ و نسبت مولی هلیم به پروپان $0/95$ افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل گرماگیر بودن واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان می‌باشد.



شکل ۵- اثر دما بر میزان تبدیل بدون استفاده از غشاء



شکل ۷- اثر نسبت مولی هلیم به پروپان در خوراک ورودی بر گزینش‌پذیری بدون استفاده از غشاء

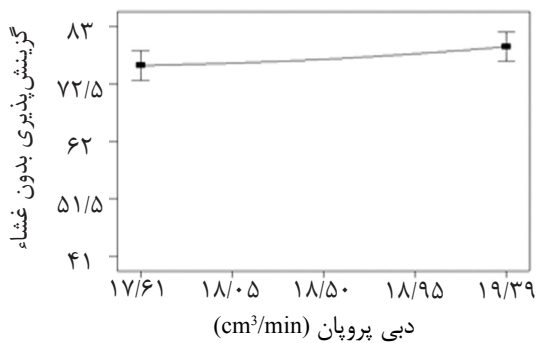
واکنش و نیز کاهش حجم تجهیزات فرآیندی به دلیل انجام جداسازی در همان مرحله انجام واکنش می‌باشد. به منظور بررسی اثر غشاء نانو ساختار ساخته شده بر روی واکنش هیدروژن زدایی پروپان، آزمایش‌های تعیین میزان تبدیل و گزینش پذیری در همان محدوده قبلی انجام شد.

در شکل‌های ۱۰ تا ۱۲ تاثیر تغییرات دما و نسبت مولی آرگون به پروپان در خوراک ورودی رسم شده است.

همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، استفاده از غشاء سبب افزایش بازه درصد تبدیل از بازه ۴۳/۲۴-۱۹/۷۸ به بازه ۴۷/۱۳-۲۱ شده است. مطابق شکل ۱۱، استفاده از غشاء سبب افزایش گزینش پذیری از محدوده ۷۹/۸۶-۴۱/۳۶ به بازه ۸۹/۴۴-۵۰/۷۱ شده است.

با افزایش نسبت هلیم به پروپان در خوراک ورودی غلظت پروپان کمتر شده و درصد تبدیل کاهش می‌یابد. روند نزولی قابل مشاهده در شکل ۱۲ مویید این مطلب می‌باشد.

در جدول ۱ تأثیر غشاء بر واکنش هیدروژن زدایی به صورت خلاصه ارائه شده است. در این جدول بازدهی غشاء بر اساس درصد تبدیل به صورت تفاوت میزان تبدیل با استفاده از غشاء و بدون استفاده از غشاء تقسیم بر میزان تبدیل بدون استفاده از غشاء تعریف شده است.

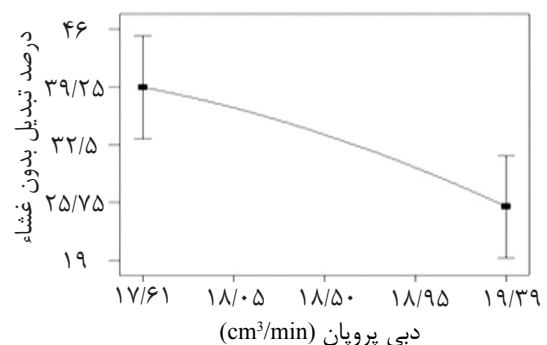


شکل ۹- اثر دبی پروپان (خوراک) در خوراک ورودی بر گزینش پذیری بدون استفاده از غشاء

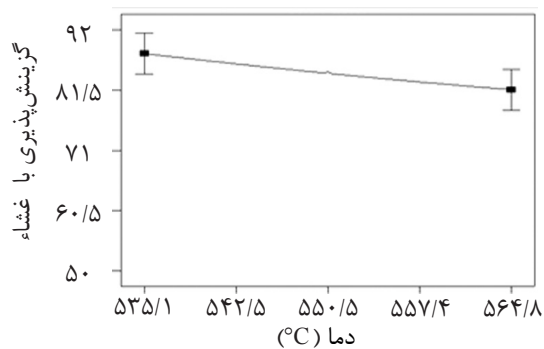
در شکل ۶ مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت مولی هلیم به پروپان در خوراک ورودی و کاهش فشار جزئی پروپان در خوراک، میزان تبدیل کاهش می‌یابد. کاهش میزان گزینش پذیری نسبت به پروپیلن در اثر افزایش نسبت مولی هلیم به پروپان نشان دهنده افزایش تولید محصولات جانبی و کاهش میزان پروپیلن تولیدی است. در شکل‌های ۸ و ۹ به ترتیب اثر دبی پروپان در خوراک ورودی بر میزان تبدیل و گزینش پذیری نشان داده شده است. افزایش دبی پروپان در راکتور سبب کاهش میزان زمان تماس پروپان با کاتالیست می‌شود بنابراین همان‌گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، افزایش دبی پروپان در دمای ۵۵۰ °C و نسبت مولی هلیم به پروپان خوراک برابر ۰/۹۵، سبب کاهش میزان تبدیل از ۳۹/۲۵٪ به ۲۵/۷۵٪ با شیب زیاد می‌شود. مطابق شکل ۹ تغییرات میزان گزینش پذیری با شیب کمی روی می‌دهد.

واکنش هیدروژن زدایی در راکتور با استفاده از غشاء

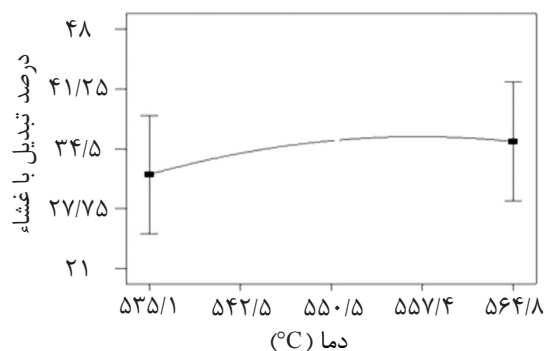
در راکتورهای غشایی سعی بر این است که دو مرحله واکنش و جداسازی، به صورت هم‌زمان انجام گیرد. یعنی واکنش شیمیایی در محیطی با حضور غشاء انجام شود و در حین انجام واکنش، جداسازی نیز صورت گیرد. از مزیت‌های راکتورهای غشایی، پیشرفت واکنش‌های تعادلی به دلیل خروج محصول، قابلیت کنترل غلظت مواد در حین انجام



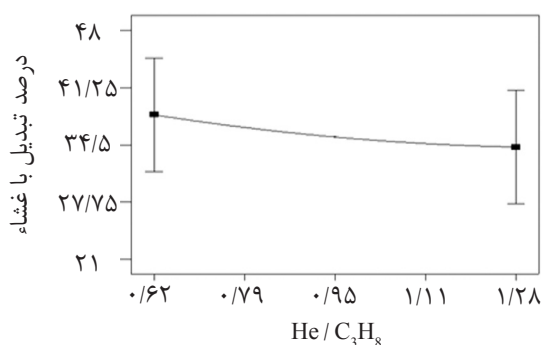
شکل ۸- اثر دبی پروپان (خوراک) در خوراک ورودی بر میزان تبدیل بدون استفاده از غشاء



شکل ۱۱- اثر دما بر گزینش پذیری با استفاده از غشاء



شکل ۱۰- اثر دما بر میزان تبدیل با استفاده از غشاء



شکل ۱۲- اثر نسبت مولی آرگون به پروپان در خوراک ورودی بر میزان تبدیل با استفاده از غشاء

جدول ۱- اثر غشاء بر میزان تبدیل

شماره آزمایش	دما (°C)	دبی پروپان (cc/min)	نسبت مولی هلیوم به پروپان	درصد تبدیل بدون استفاده از غشاء	درصد تبدیل با استفاده از غشاء	درصد تغییر میزان تبدیل (بازدهی غشاء بر اساس میزان تبدیل)
۱	۵۶۴/۹	۱۷/۶	۰/۶۲	۳۵/۷	۳۷/۱	۴
۲	۵۵۰	۱۸/۵	۰/۴۰	۳۸/۸	۴۲/۸	۱۰/۳
۳	۵۳۵/۱	۱۷/۶	۰/۶۲	۲۰/۴	۲۲/۱	۸/۰
۴	۵۵۰	۱۷	۰/۹۵	۴۳/۲	۴۷/۱	۹
۵	۵۵۰	۱۸/۵	۰/۹۵	۳۴/۱	۳۵/۷	۴/۶
۶	۵۶۴/۹	۱۷/۶	۱/۲۸	۳۹/۷	۲۴/۴	۶/۹
۷	۵۵۰	۱۸/۵	۰/۹۵	۳۲/۶	۳۴/۴	۵/۶
۸	۵۳۵/۱	۱۹/۴	۰/۶۲	۲۴/۶	۲۷	۹/۸
۹	۵۶۴/۹	۱۹/۴	۰/۶۲	۳۷/۹	۴۱/۶	۹/۸
۱۰	۵۶۴/۹	۱۹/۴	۱/۲۸	۳۶	۳۷	۳
۱۱	۵۳۵/۱	۱۹/۴	۱/۲۸	۲۰/۴	۲۱/۸	۷/۸
۱۲	۵۲۵	۱۸/۵	۰/۹۵	۲۶/۹	۲۸/۹	۷/۸
۱۳	۵۳۵/۱	۱۷/۶	۱/۲۸	۲۰/۵	۲۲/۳	۸/۷
۱۴	۵۵۰	۱۸/۵	۱/۵۰	۳۳/۷	۳۶/۴	۸
۱۵	۵۵۰	۲۰	۰/۹۵	۱۹/۸	۲۱	۷/۸
۱۶	۵۷۵	۱۸/۵	۰/۹۵	۳۴/۵	۳۵/۲	۲

دما را می‌توان با بررسی محصولات واکنش توضیح داد. در واقع با افزایش دما سرعت واکنش‌های تولید محصولات جانبی افزایش یافته و محصولات جانبی نسبت به پروپن بیشتر تولید شده است.

- افزایش دبی پروپان در راکتور سبب کاهش میزان زمان تماس پروپان با کاتالیست می‌شود در دمای 550°C و نسبت مولی هلیم به پروپان خوراک $0/95$ ، افزایش دبی پروپان سبب کاهش میزان تبدیل از $39/25\%$ به $25/75\%$ با شیب زیاد می‌شود. میزان گزینش پذیری با تغییر دبی پروپان با شیب کمی تغییر می‌یابد.

- استفاده از غشاء سبب افزایش درصد تبدیل از محدوده $43/24-19/78$ به بازه $47/13-21$ شده است. همچنین استفاده از غشاء سبب افزایش بازه گزینش پذیری از $41/36-79/86$ به بازه $89/44-50/71$ شده است.

- استفاده از غشاء میزان تبدیل را در محدوده $2-10/34$ درصد و گزینش پذیری نسبت به تولید محصول را در محدوده $8/44-22/61$ درصد تغییر می‌دهد. این امر به علت عبور هیدروژن از غشاء و افزایش میزان تبدیل در اثر جابه‌جایی واکنش به سمت تولید پروپن می‌باشد.

مطابق جدول ۱، استفاده از غشاء میزان تبدیل را در محدوده $2-10/34$ تغییر می‌دهد. این امر به علت عبور هیدروژن از غشاء و افزایش میزان تبدیل در اثر جابه‌جایی واکنش به سمت تولید پروپن می‌باشد. مقایسه داده‌های گزینش‌پذیری حاصل از انجام واکنش با استفاده از غشاء و بدون آن نشان می‌دهد که در صورت استفاده از غشاء، گزینش‌پذیری نسبت به محصول در محدوده $22/61-8/44\%$ افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

- تحلیل XRD غشاء نشان می‌دهد در ساختار سطح غشاء فاز هموزن پالادیم و نقره تشکیل شده است. همچنین Al_2O_3 در ساختار غشاء مشاهده می‌شود، اما نقره خالص و پالادیم خالص در ساختار غشاء به میزان بسیار کمی مشاهده می‌گردد که نشان‌دهنده پراکندگی نقره و پالادیم به میزان بسیار زیادی می‌باشد.

- با افزایش دما در محدوده عملیاتی 535°C تا 565°C ، در دبی $18/5\text{ cc/min}$ و نسبت مولی هلیم به پروپان $0/95$ ، میزان تبدیل افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل گرماگیر بودن واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان و در نتیجه افزایش تبدیل کلی پروپان است.

در دبی $18/5\text{ cc/min}$ و نسبت مولی هلیم به پروپان $0/95$ ، با افزایش دما گزینش‌پذیری نسبت به پروپن کم می‌شود. علت کاهش گزینش‌پذیری پروپن با

مراجع

- [1]. Shu J. B. P. A., Grandjean A., Neste2 V., and Kaliaguine S., "Catalytic palladium-based membrane reactors: A review", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 69(5): pp. 1036-1060, 1991.
- [2]. Fogler H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th ed., Prentice Hall, 2006.
- [3]. Dittmeyer R., Höllein V., and Daub K., "Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 173(1-2): pp. 135-184, 2001.
- [4]. Ge Z., Ping Q., and He Z., "Hollow-fiber membrane bioelectrochemical reactor for domestic wastewater treatment", Journal of Chemical Technology & Biotechnology, pp. 1584-1590, 2013.

- [5]. Liu J. j., Sh. Zhang q., Wang W. D, Gao J. F., Liu W., C. Chen sh., "Partial oxidation of methane in a $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}-La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ hollow fiber membrane reactor targeting solid oxide fuel cell applications", Journal of Power Sources, 217(0): pp. 287-290, 2012.
- [6]. Di Carlo A., Dell'Era A., and Del Prete Z., "3D simulation of hydrogen production by ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor", International Journal of Hydrogen Energy, 36(18): pp. 11815-11824, 2011.
- [7]. Steel P. J., "Aromatic biheterocycles: syntheses, structures, and properties, in advances in heterocyclic chemistry", R.K. Alan, Editor 1996, Academic Press. pp. 1-117., 1996.
- [8]. Matsuda T., Koike I., and Kubo N., Kikuchi E., "Dehydrogenation of isobutane to isobutene in a palladium membrane reactor", Applied Catalysis A: General, 96(1): pp. 3-13, 1993.
- [9]. Hou K., Hughes R., Ramos R., Menendez M., and Santamaria J., "Simulation of a membrane reactor for oxidative dehydrogenation of propane, incorporating radial concentration and temperature profiles", Chemical Engineering Science 56(11), pp. 57-67, 2001.
- [10]. Shelepova E. V. and Vedyagin A. A., "Effect of catalytic combustion of hydrogen on the dehydrogenation process in a membrane reactor, mathematical model of the process", Combustion, Explosion, and Shock Waves, 47(6), pp. 499-507, 2011.
- [11]. Ward T. L. and Dao T., "Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes", Journal of Membrane Science, 153(2), pp. 211-231, 1999.
- [12]. Shih S. J. and Tuan W. H. "Reducing the solubility of Ag into $BaTiO_3$ by alloying Ag with Pd", Journal of the European Ceramic Society, 31(15): 2981-2985, 2011.