

عملکرد غشاهای کامپوزیت سرامیکی در تولید و خالص‌سازی هیدروژن در راکتورهای ریفورمینگ بخار

مهدی امانی پور¹، جعفر توفیقی داریان^{2*}، انسیه گنجی باباخانی³

¹دکترای تخصصی مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

²استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

³استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: 95/8/25 پذیرش: 95/12/1

چکیده

در این پژوهش به ساخت و ارزیابی عملکرد دسته‌ای از غشاهای سرامیکی با ساختار کامپوزیت آلومینا/سیلیکا در خالص‌سازی هیدروژن پرداخته شده است. ساخت غشاهای مورد نظر با استفاده از اصلاح پایه توسط لایه نشانی متوالی سل-ژل و ایجاد لایه غشایی توسط انباشت بخار شیمیایی (CVD) انجام شده است. شناسایی ساختار غشاهای سنتز شده توسط آنالیزهای مختلف (DLS SEM)، تشکیل لایه کامپوزیت متراکم با ضخامت 80-120 نانومتر را نشان داده است. ارزیابی عملکرد غشا در جداسازی هیدروژن میزان تراوایی این گاز را در محدوده $10^{-7} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ و $8-11 \times 10^{-7}$ و گزینش‌پذیری را در محدوده‌های 100، 200 و 500 در مقابل CO_2 ، N_2 و CH_4 حاصل کرده است. بررسی عملکرد غشاهای سنتز شده در یک راکتور غشایی در فرایند ریفورمینگ متان با بخار عملکرد مطلوب راکتور غشایی نسبت به راکتور بستر ثابت را نشان می‌دهد. به طوری که میزان تبدیل متان در راکتور غشایی در 800 درجه سانتیگراد تا 95% بالا رفته و بازده تولید هیدروژن نسبت به راکتور بستر ثابت تا 30% بالاتر به دست آمده است.

کلمات کلیدی: هیدروژن، غشای کامپوزیت سرامیکی، راکتور غشایی، ریفورمینگ، گزینش‌پذیری.

مقدمه

استفاده روزافزون از هیدروژن محققان را بر آن داشته است تا روش‌های تولید و جداسازی آن را بهبود ببخشند. در فرایند ریفورمینگ متان با بخار آب، که متداول‌ترین روش تولید هیدروژن در صنعت است،

* Towfighi@modares.ac.ir



وجود گازهایی مانند دی‌اکسیدکربن، مونوکسیدکربن، متان و بخار آب در خروجی راکتور اجتناب ناپذیر است. بنابراین جداسازی هیدروژن از گازهای دیگر مرحله مهمی در فرایند تولید هیدروژن می‌باشد. امروزه استفاده از تکنیک‌های جداسازی با غشا، به ویژه غشاهای سرامیکی، توجه زیادی را به خود جلب نموده است [1، 2]. غشاهای سرامیکی معمولاً به صورت ترکیبی ساخته می‌شوند. این ترکیب شامل لایه‌های مختلفی از مواد سرامیکی متفاوت هستند. اغلب آنها شامل یک لایه نگه‌دارنده بزرگ حفره، یک یا دو لایه میانی متوسط حفره و لایه بالایی متراکم یا کوچک حفره می‌باشند [3]. لایه پایینی، یک لایه نگه‌دارنده مکانیکی است؛ در حالی که لایه میانی به عنوان یک پل ارتباطی باعث ایجاد ارتباط بین دو لایه نگه‌دارنده و لایه بالایی می‌شود و اختلاف اندازه حفره بین این دو لایه را جبران می‌کند. باید توجه داشت که در اصل در غشاهای ترکیبی جداسازی اصلی و واقعی از طریق لایه متراکم انجام می‌شود.

ایجاد لایه‌های یکنواخت و بدون نواقص سطحی بر روی پایه‌های متخلخل جهت ایجاد غشاهای نامتقارن از طریق روش‌های مختلفی امکان‌پذیر است. دو روش اصلی در ساخت این غشاها عبارتند از: روش‌های لایه نشانی سُل-ژل و لایه نشانی به روش انباشت بخار شیمیایی (CVD). فعالیت‌های زیادی در زمینه ساخت و ارزیابی غشاهای سرامیکی به روش سُل-ژل انجام گرفته است [4-10]. آسدا و همکارانش [5] با استفاده از روش سُل-ژل اقدام به ساخت غشای لوله‌ای متخلخل سیلیکا جهت خالص‌سازی هیدروژن نموده اند. غشای حاصل دارای یک لایه سیلیکا با ضخامتی در حدود 1 میکرون بوده و دارای گزینش‌پذیری بسیار مناسب برای هیدروژن در برابر گازهایی چون متان، اتان و پروپان می‌باشد. مشکل اصلی این غشا در درجه اول ناپایداری حرارتی آن است. به طوری که تست‌های نفوذ گازی در دماهای کم‌تر از 300 درجه سانتیگراد انجام گرفته است. همچنین این غشا در برابر رطوبت به شدت پایداری خود را از دست می‌دهد. در پژوهشی دیگر، نیر و همکارانش [6] اقدام به ساخت غشای متخلخل سیلیکا با استفاده از لایه‌های متوالی از آلفا و گاما آلومینا بر روی پایه لوله‌ای از آلومینا جهت خالص‌سازی هیدروژن در راکتور غشایی نمودند. با توجه به نتایج به دست آمده، این غشا دارای شار نفوذی بسیار مناسب در حدود $4 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ برای هیدروژن بوده، اما گزینش‌پذیری آن در برابر نیتروژن بسیار پایین (کم‌تر از 20) گزارش شده است. به تازگی گستل و همکارانش [10] اثر تغییر پایه را بر عملکرد غشای سرامیکی بررسی نموده و با جایگزینی پایه فولادی به جای پایه آلومینا، اقدام به جداسازی هیدروژن نمودند. هرچند غشای حاصل تراوایی مناسبی در عبور هیدروژن از خود نشان داده، اما به دلیل تفاوت ضرایب انبساط حرارتی پایه و لایه غشایی، امکان استفاده از آن در دماهای بالای عملیاتی مقدور نبوده است. در تحقیقی دیگر پاکیزه و همکارانش [11] به ساخت و ارزیابی عملکرد نوعی غشا سیلیکا با استفاده از روش سُل-ژل پرداخته اند. در این تحقیق، با استفاده از پلیمریزاسیون تترایاتیل ارتو سیلیکات محلولهای پلیمری حاوی نانو ذرات سیلیکا در شرایط اسیدی و بازی در حضور مواد فعال سطحی کاتیونی و غیریونی تهیه شدند. مشکل اصلی در این تحقیق از سویی پایین بودن نسبی میزان گزینش‌پذیری هیدروژن نسبت به سایر گازها و از سوی دیگر پایین بودن دمای عملیاتی (400 درجه سانتیگراد) بود.

به موازات روش سل-ژل، روش انباشت بخار شیمیایی (CVD) نیز یکی از روش‌های پر کاربرد در ساخت غشاهای سیلیکا جهت خالص‌سازی هیدروژن است [12-15]. اویاما و تیم همکارانش فعالیت‌های گسترده‌ای در سنتز غشاهای چند لایه یک جزئی و کامپوزیت به روش CVD انجام داده‌اند [13، 14]. لی و همکارانش [13] با استفاده از جریان آرگون و TEOS در دمای 25 درجه سانتیگراد با روش CVD مستقیم لایه‌ای از سیلیکا با ضخامتی در حدود 50 نانومتر را بر روی سطح متخلخل آلومینا با اندازه متوسط حفره‌های 5 نانومتر ایجاد نمودند. این غشا گزینش‌پذیری بسیار بالایی برای هیدروژن نسبت به سایر گازها حاصل نمود، در حالی که میزان شار نفوذی چندان بالایی نداشت و مشکل ناپایداری رطوبتی نیز همچنان در آن موجود بود. در هر حال، هر چند فعالیت‌های بی‌شماری در زمینه ساخت و ارزیابی غشاهای سرامیکی سیلیکا صورت گرفته است، به دلیل وجود مشکلات متعدد عملکردی و فرایندی همچنان فعالیت در زمینه بهبود عملکرد آنها به ویژه در مسأله جداسازی گازی وجود دارد. اصلی‌ترین این مشکلات در مورد غشاهای مورد استفاده جهت خالص‌سازی هیدروژن در فرایند ریفرمینگ بخار شامل دستیابی به غشایی است که به صورت همزمان قابلیت حصول هیدروژن با خلوص بالا (بالتر از 99/9 درصد) و تراوش بالا (در محدوده 10^{-6} مول/پاسکال. ثانیه. متر مربع) را دارا بوده و پایداری حرارتی تا دماهای عملیاتی فرایند ریفرمینگ بخار (بالتر از 600 درجه سانتیگراد) را دارا باشد. در این پژوهش به ساخت و ارزیابی عملکردی نوعی غشای سرامیکی جدید با ساختار کامپوزیت پرداخته شده است. در این غشا با توجه به وجود لایه جداساز متراکم از یک سو، و همچنین ایجاد لایه بسیار نازک توسط روش CVD از سوی دیگر، حصول گزینش‌پذیری و تراوایی همزمان مناسب برای جداسازی گاز هیدروژن دنبال می‌شود.

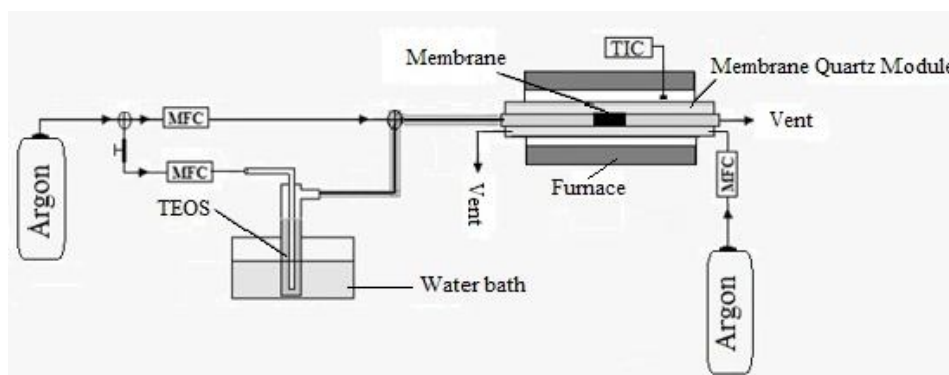
سنتز، شناسایی و بررسی عملکرد غشا

پایه‌های مورد استفاده در این سری آزمایش‌ها دارای هندسه استوانه‌ای و از جنس آلفا-آلومینا هستند. این پایه‌ها که از نوع غشاهای سرامیکی UF بوده (GMITM Corp.) و دارای قطر داخلی و خارجی 13 و 9 میلی‌متر هستند. این پایه متخلخل دارای میانگین اندازه حفرات 0/5 میکرون بوده و جداسازی گازی توسط آن عملاً غیرممکن است. راه حل در نظر گرفته شده در این پژوهش بهبود ساختار پایه با ایجاد لایه‌های متوالی با استفاده از لایه نشانی به روش سل-ژل در محلول‌های بوهمایت و تبدیل ساختار پایه از ماکرو به مزو متخلخل است. لایه میانی مورد استفاده در ساختار غشای مورد آزمایش عبارت است از 3 الی 4 لایه گاما-آلومینا که با توجه به اندازه ذرات محلول‌های بوهمایت تهیه شده، از بزرگ به کوچک به روش سل-ژل بر روی پایه آلفا-آلومینا قرار می‌گیرند.

ماده مورد استفاده در این سری آزمایش‌ها به‌عنوان عامل گاما-آلومینا جهت ساخت محلول بوهمایت، ATSB ($C_9H_{21}AlO_3$) (Merck, >98%) است. پس از اختلاط 0/2 مول ATSB (Merck, >98%) با 300 cc آب مقطر دما به سرعت تا 80 درجه افزایش می‌یابد. این مخلوط در دمای فوق برای مدت زمان 3 الی 24 ساعت هیدرولیز شده تا یک محلول کلئیدی حاصل شود. سپس محلول تا دمای 90 درجه سانتیگراد حرارت دیده و در این دما به همراه اسیدنیتریک با نسبت وزنی متغیر $H^+/Alkoxides$ از 0/08 تا 0/2

ریفلاکس می شود. از آنالیز پراکنش نوری دیفرانسیلی (DLS) (MALVERN -Zeta sizer- Nano ZS) با ضریب شکستی معادل 1/65 جهت به دست آوردن اندازه متوسط ذرات در محلول استفاده شده است. انتخاب محلول های بوهامیت مورد استفاده در هر مرحله با توجه به اندازه میانگین حفره های پایه در هر مرحله و اندازه میانگین ذرات موجود در محلول صورت می گیرد. عمل لایه نشانی با استفاده از این روش 3 الی 4 مرتبه تکرار می شود [4].

لایه اصلی غشایی لایه سطحی است که در واقع نقش اصلی جداسازی را برعهده دارد و مشخصه اصلی آن متراکم بودن آن است. ماده عامل سیلیکای مورد استفاده در این سری آزمایش ها TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$) (Merck, >99.5%) است. شکل 1 شمای کلی سامانه مورد استفاده در این روش را نشان داده است. در نتیجه فرایند CVD لایه بسیار نازک سیلیکا بر روی جدار داخلی پایه چند لایه تشکیل می شود. عکس برداری الکترون روبشی (SEM) (Philips-XL30) برای بررسی صحت لایه نشانی به کار گرفته شده است. جدول 1 پارامترهای عملیاتی استفاده شده در انجام CVD را مشخص نموده است.



شکل 1. سامانه آزمایشگاهی جهت انجام CVD

جدول 1. پارامترهای عملیاتی استفاده شده در انجام لایه نشانی CVD

پارامتر عملیاتی	محدوده تغییرات
دمای حمام TEOS (درجه سانتیگراد)	25-30
شدت جریان گاز حامل (میلی لیتر/دقیقه)	5/5-6/5
شدت جریان گاز رقیق کننده (میلی لیتر/دقیقه)	11
شدت جریان گاز متعادل کننده (میلی لیتر/دقیقه)	25-26

جهت بررسی عملکرد غشاها آزمایش بررسی میزان تراوش گازها از سطح غشا در دمای بالا انجام گرفته است. از گازهای هیدروژن، دی اکسید کربن، نیتروژن و متان به صورت منفرد استفاده شده است. محدوده دمای عملیاتی جهت انجام آزمایش های تراوش 650 تا 800 درجه سانتیگراد و اختلاف فشار ایجاد شده در دو طرف غشا 1/2 تا 1/8 بار در نظر گرفته شده است. گاز آرگون به عنوان گاز جاروب کننده با شدت جریان معین در جداره داخلی غشا جریان می یابد و جریان خروجی از ماژول غشایی شامل گازهای تراوش کننده و

گاز جاروب کننده جهت بررسی میزان تراوایی غشا به سمت فلومتر حبابی فرستاده می‌شود. جهت بررسی ترکیب درصد جریان خروجی، به ویژه در جریان‌های شامل دو گاز ورودی، از شیر نمونه‌گیری متصل به کروماتوگراف گازی (GC, Agilent 7890A) استفاده می‌گردد. در انتها، غشاهای سنتز شده تحت تست‌های راکتوری در سامانه راکتور غشایی قرار گرفته تا عملکرد آنها در واکنش ریفورمینگ بخار آب بررسی شود. این آزمایش‌ها در محدوده دمایی 500 تا 700 درجه سانتیگراد و در فشار راکتوری 1 تا 10 بار انجام گرفته است. یک ماژول از جنس فولاد ضد زنگ 316SS با استفاده از نرم افزار SOLIDWORKS طراحی و ساخته شده تا قابلیت قرار گرفتن غشا و آب‌بندی کامل را در دمای بالا دارا باشد.

نتایج و بحث

ایجاد سل‌های کلوئیدی بوهمایت از پیش‌ماده‌های آلکوکسیدی شامل چند مرحله است. ابتدا، پیش‌ماده هیدرولیز می‌گردد تا گروه‌های آلکوکسیدی از آن خارج شوند. در همین زمان رسوب‌های آلومینیوم آکسی هیدروکسید در محلول تشکیل می‌شوند. واکنش‌های زیر در این مرحله در محلول اتفاق می‌افتد:



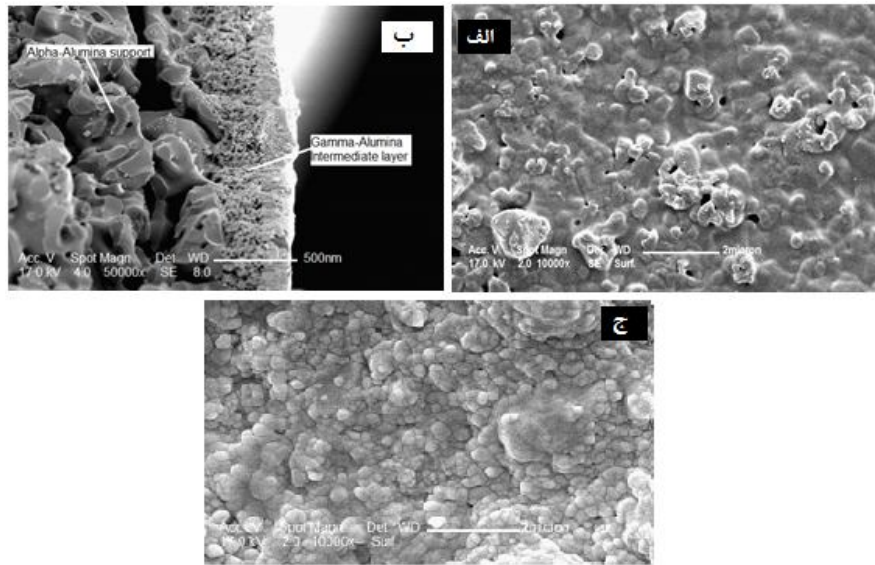
هیدرولیز - پلیمریزاسیون:



رسوب تشکیل شده در مرحله هیدرولیز سپس در حضور اسید و در مرحله‌ای به نام لخته‌زدایی حرارت می‌بیند تا رسوب‌های با اندازه بزرگ‌تر شکسته شده و ذرات کوچک‌تری حاصل گردد. اضافه نمودن اسید همچنین باعث ایجاد تغییراتی در سطح ذرات شده که این تغییرات موجب ایجاد دافعه میان ذرات شده و منجر به تولید سوسپانسیون پایدار می‌گردد [7].

برطبق نتایج به‌دست آمده از آنالیز DLS، افزایش میزان اسید موجب کاهش اندازه ذرات در محلول می‌شود. به‌طوری‌که با افزایش نسبت اسید به آلکوکساید از 0/08 به 0/2 در 90 درجه سانتیگراد و پس از طی مدت زمان 24 ساعت جهت انجام واکنش هیدرولیز، اندازه متوسط ذرات بوهمایت در محلول از 597 نانومتر به کم‌تر از 100 نانومتر کاهش می‌یابد. دلیل این امر عمل کردن اسید به عنوان کاتالیست در محلول است که باعث شکسته شدن هم‌بسته‌ها شده و ذرات بوهمایت کوچک‌تری حاصل می‌شود [7].

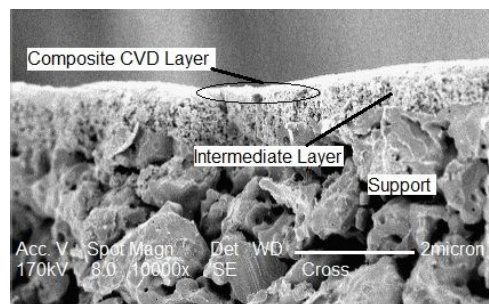
جهت بررسی استحکام و یکنواختی لایه میانی ایجاد شده می‌توان از تصاویر میکروسکوپی استفاده نمود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) دارای بزرگ‌نمایی مناسبی می‌باشند. شکل 2 تصاویر SEM به‌دست آمده از سطح مقطع پایه را قبل و بعد از اصلاح با لایه‌های گاما-آلومینا نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل 2-ب مشخص است، لایه نشانی با لایه‌های متوالی موجب ایجاد لایه‌هایی درجه‌بندی شده بر روی سطح می‌گردد. ضخامت لایه میانی ایجاد شده در حدود 500 نانومتر و دارای ساختاری متخلخل است.



شکل 2. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از الف: سطح پایه قبل از لایه نشانی، ب: سطح مقطع جانبی، و ج: سطح پایه بعد از لایه نشانی میانی

از این تصاویر به وضوح مشخص است که پایه حتی پس از اضافه نمودن چندین لایه گاما-آلومینا همچنان ساختار متخلخل خود را حفظ نموده، اما اندازه حفره‌ها در سطح به شدت کاهش یافته که این مسأله مطابق با استراتژی در نظر گرفته شده در ساخت غشای مورد نظر می‌باشد.

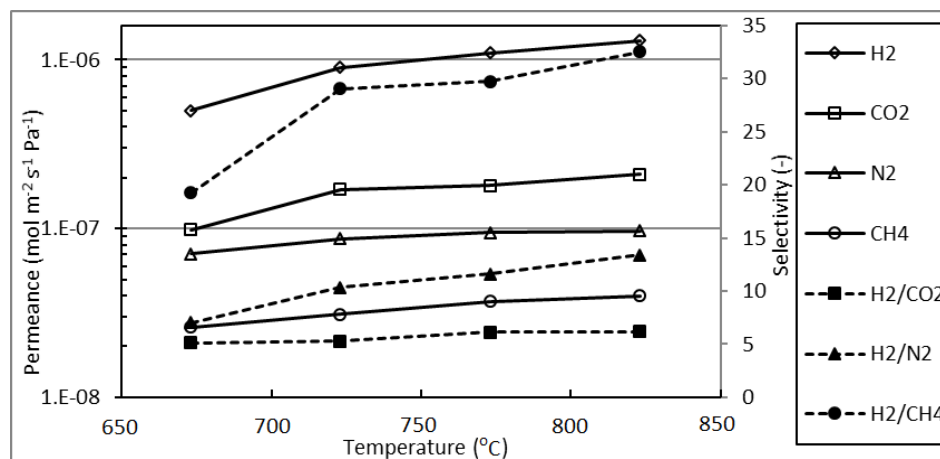
جهت شناسایی ساختار و ضخامت لایه کامپوزیت غشایی از تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی معمولی (SEM) استفاده شده است. شکل 3 تصویر SEM کلی از ساختار غشا را نمایش می‌دهد. در این تصویر تشکیل لایه کامپوزیت بر روی سطح زیرلایه کاملاً مشخص است. مقایسه ساختار غشای سنتز شده با مراجع موجود [۱۶، ۱۲] ساختار لایه‌ای مشابهی را نشان می‌دهد. هرچند با توجه به زمان لایه نشانی و همچنین شرایط آزمایشگاهی به کار رفته، ضخامت لایه غشایی در پژوهش حاضر تا 10% بیش‌تر از کارهای قبلی بوده است. این مسأله به نوبه خود می‌تواند تراوایی غشا را پایین آورده و گزینش‌پذیری را افزایش دهد.



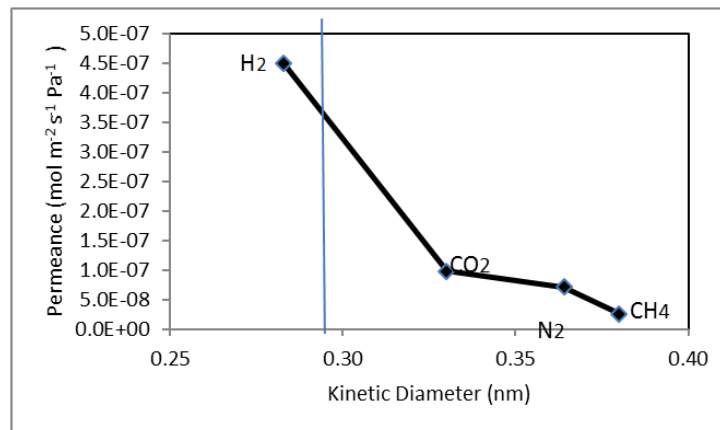
شکل 3. تصاویر SEM از دو نمونه غشای کامپوزیت سیلیکا-آلومینای سنتز شده.

ارزیابی غشای سرامیکی ساخته شده جهت جداسازی هیدروژن با استفاده از آزمایش تراوایی در دماهای بالا و فشار 1-2 بار انجام می‌گیرد. اساس کار در انجام آزمایش‌های تراوایی، گازها در غشا به صورت جداگانه و سپس محاسبه نسبت جداسازی گازهای مختلف است. پارامترهای مهم جهت محاسبه در این بخش عبارتند از شار عبوری و نسبت تراوایی گاز هیدروژن به سایر گازها که از آن به‌عنوان گزینش پذیری یاد می‌گردد.

شکل 4 تراوایی گازهای هیدروژن، متان، نیتروژن و دی‌اکسیدکربن را در غشای سرامیکی پس از اضافه کردن لایه کامپوزیت سیلیکا نشان می‌دهد. با توجه به شکل تمامی گازها از یک روند یکسان تراوایی در غشا پیروی می‌کنند. به طوری که در تمامی آنها با افزایش دما میزان تراوایی افزایش می‌یابد. این نتیجه عدم تغییر محسوس تراوایی گاز متان را با تغییر دما به علت اندازه مولکولی بزرگ این گاز تأیید می‌کند. نمودار شکل 5 نشان می‌دهد که گاز هیدروژن، با توجه به اندازه بسیار کوچک قطر سینتیک آن، میزان تراوایی بالاتری (در حد 10 برابر) نسبت به سایر گازها دارد. به طوری که با توجه به شکل، ابعاد حدی برای تعیین مرز میان تراوایی بالا و پایین معادل 0/3 نانومتر است که این ابعاد با ابعاد سایتهای انحلال پذیری در ساختار غشای متراکم سیلیکا مطابقت خوبی دارد [13]. نتایج حاصل از این آنالیز روند تراوایی و گزینش پذیری در غشای حاضر را مطابق با غشای کامپوزیت با لایه غشایی ترکیبی سیلیکا/آلومینا تأیید می‌کند. هر چند میزان در لایه غشایی سیلیکا/آلومینا نسبت به سیلیکای خالص برای گازهای مختلف 5-10 درصد بالاتر و میزان گزینش پذیری هیدروژن تا 10 درصد پایین تر گزارش شده است [16]. دلیل این امر انباشته شدن سریعتر لایه کامپوزیت در حضور آلومینا است. در واقع آلومینا به عنوان کاتالیست جهت تجزیه حرارتی TEOS عمل کرده و ایجاد لایه متراکم را تسریع می‌نماید. تجزیه سریعتر TEOS باعث باقی ماندن تعدادی از ترک‌ها بر روی سطح و تشکیل لایه غیریکنواخت تر نسبت به زمانی است که تجزیه بر روی زیر لایه به صورت آرام انجام می‌گیرد. نتیجه این امر تراوایی بیشتر گازها در غشا و کاهش گزینش پذیری غشا است.

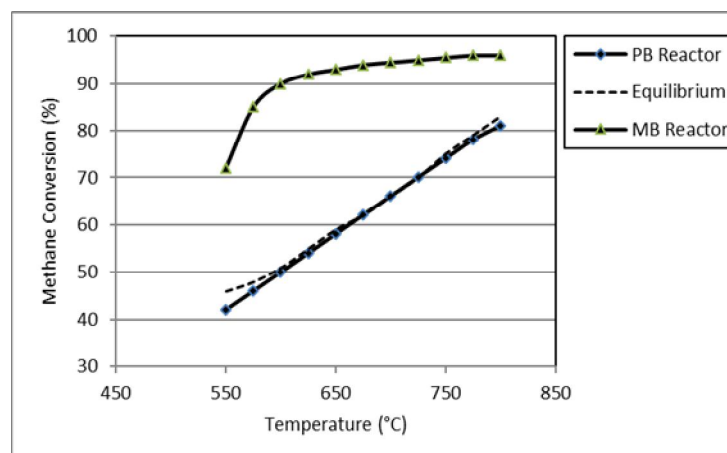


شکل 4. تغییر در تراوایی گازها در غشای کامپوزیت سرامیکی به‌عنوان تابعی از دما پس از 3 ساعت لایه نشانی با روش CVD.



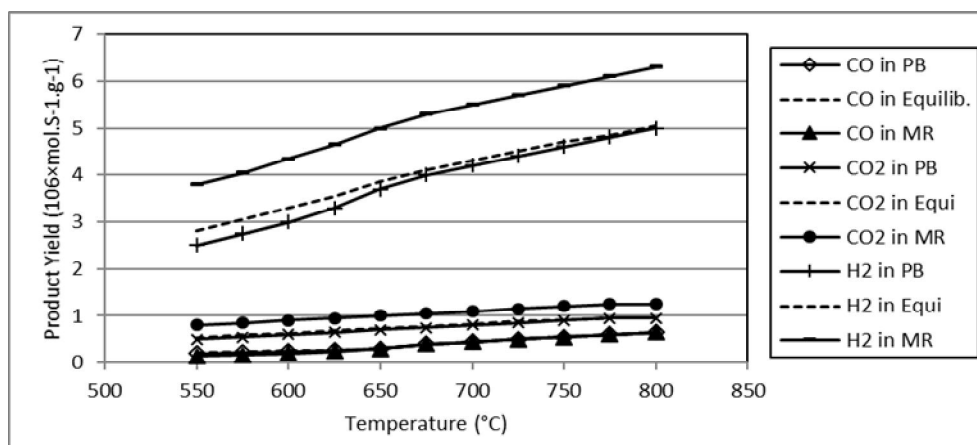
شکل 5. نمودار تراوایی گازها به عنوان تابعی از قطر کینتیکی مولکول گاز

تأثیر دما بر میزان تبدیل متان در فشار واکنش 1 بار در راکتور غشایی بررسی شده است. در این مرحله از آزمایش‌ها از غشا کامپوزیت سیلیکا/آلومینا به طول 5 سانتیمتر با زمان لایه نشانی 6 ساعت استفاده شده است. جهت درک بهتر تأثیر استفاده از این سیستم، واکنش ریفرمینگ با شرایط مشابه در یک راکتور بستر ثابت نیز انجام شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد در همه دماها میزان تبدیل در راکتور بستر ثابت مطابقت مناسبی با محاسبات تعادلی انجام شده دارد. در مورد راکتور غشایی، اثر خارج کردن هیدروژن تولیدی از محیط واکنش به وضوح مشخص است (شکل 6)؛ به طوری که نه تنها تبدیل متان در همه دماها از میزان تعادلی بالاتر است، بلکه از دمای 600 °C این میزان تبدیل به بالاتر از 90% می‌رسد. تبدیل جزئی متان در راکتور بستر ثابت در بازه دمایی مورد آزمایش از 42 تا 81 درصد بوده در حالی که این میزان تبدیل برای راکتور غشایی از 72 تا 95 درصد مشاهده شده است. نتایج به دست آمده در این بخش نیز با نتایج حاصل از آنالیز راکتوری غشایی با لایه متراکم سیلیکا/آلومینا [17] قابل مقایسه بوده و تفاوت چندانی را در میزان تبدیل متان نشان نمی‌دهد.



شکل 6. تأثیر دما بر میزان تبدیل متان در فشار واکنش 1 اتمسفر در راکتور غشایی در مقایسه با راکتور بستر ثابت

بازده تولید گازهای هیدروژن، مونوکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن برای راکتور بستر ثابت و راکتور غشایی در شکل 7 آورده شده است. بازده تولید در راکتور غشایی عبارتست از مجموع بازده‌های تولید در دو جریان تراوش کرده و جریان باقی‌مانده خروجی از راکتور. برای راکتور بستر ثابت، بازده تولید هر سه محصول با افزایش دما افزایش می‌یابد اما در هر سه مورد (به ویژه در دماهای پایین) این بازده از بازده تعادلی پایین‌تر است. پایین‌تر بودن بازده تولید مونوکسیدکربن نسبت به دی‌اکسیدکربن نیز به دلیل تبدیل آن در واکنش شیف‌آب-گاز قابل توجه است. از سوی دیگر، میزان بازده تعادلی در راکتور غشایی نیز تقریباً همان روند صعودی را دارد؛ با این تفاوت که مقدار آن به ویژه برای هیدروژن بالاتر از مقادیر تعادلی بوده است. اعداد به‌دست آمده از این نمودار برتری استفاده از راکتور غشایی را در بازه دمایی مورد آزمایش مشخص می‌کند.



شکل 7. بازده تولید گازهای هیدروژن، مونوکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن برای راکتور بستر ثابت شده و راکتور غشایی به عنوان تابعی از دمای واکنش.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق به ساخت، شناسایی و ارزیابی عملکرد غشای کامپوزیت سرامیکی با ساختار پایه متخلخل و لایه غشایی متراکم پرداخته شده است. هدف اصلی از ساخت این غشا استفاده از آن در تولید و خالص‌سازی همزمان گاز هیدروژن در فرایند ریفورمینگ متان با بخار آب بوده است. اثر دما بر این ساختار و بر میزان جداسازی هیدروژن از سایر گازها در آنالیز تراوش گاز عملکرد مناسب غشای ساخته شده را تایید می‌کند. بررسی عملکرد غشا در یک سیستم راکتور غشایی با کاتالیست بستر ثابت برای فرایند ریفورمینگ متان با بخار آب بازده تبدیل بالای متان را گزارش کرده است. به طوری که درصد تبدیل در بازه دمایی 550 تا 800 درجه سانتیگراد همواره بالاتر از تبدیل راکتور بستر ثابت متداول به‌دست آمده است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از شرکت ملی پالایش و پخش فراورده‌های نفتی ایران به عنوان حامی مالی این پژوهش اعلام می‌دارند.



منابع

- [1] Hinchliffe A. B., Porter K. E., A comparison of membrane separation and distillation, *Trans. Inst.Chem. Eng.*, Vol.78, 2000, pp 255-262.
- [2] Meinema H. A., Dirrix R. W. J., Brinkman H. W., Terpstra R. A., Jekerle J., Kosters P. H., Ceramic membranes for gas separation-recent developments and state of the art, *Interceram*, Vol.54, 2005, pp 86-94.
- [3] مدائنی سیاوش، غشا و فرآیندهای غشایی، انتشارات طاق بستان، 1381.
- [4] De Lange R.S.A., Keizer K., Burggraaf A.J., Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, Vol.104, 1995, pp 81-88.
- [5] Asaeda B., Yamasaki S., Separation of organic/inorganic gas mixtures by porous silica membranes, *Separation. Tech.*, Vol.25, 2001, pp 151-160.
- [6] Nair B.N., Keizer K., Okubo T., Nakao S., Evolution of pore structure in microporous silica membranes: sol-gel procedures and strategies, *Adv. Mater.*, Vol.10, 1998, pp 249-255.
- [7] Ahmad A.L., Mustafa N.N., Sol-gel synthesized of nano-composite palladium-alumina ceramic membrane for H₂ permeability: Preparation and characterization, *Int. J. Hydro. Energy*, Vol.32, 2007, pp 2010-2017.
- [8] Araki S., Kiyohara Y., Imasaka S., Tanaka S., Miyake Y., Preparation and pervaporation properties of silica-zirconia membranes, *Desalination*, Vol.266, 2010, pp 46-56.
- [9] Tsuru T., Morita T., Shintani H., Yoshioka T., Asaeda M., Membrane reactor performance of steam reforming of methane using hydrogen-permselective catalytic SiO₂ membranes, *J. Membr. Sci.*, Vol.316, 2008, pp 53-60.
- [10] Van Gestel T., Hauler F., Bram M., Meulenber W. A., Buchkremer H., Synthesis and characterization of hydrogen-selective sol-gel SiO₂ membranes supported on ceramic and stainless steel supports, *J. Separation and Purification Technology*, Vol.121, 2014, pp 20-29.
- [11] Pakizeh M., Omidkhah M.R., Zarringhalam A., Synthesis and characterization of new silica membranes using template-sol-gel technology, *Int. J. Hydro. Energy*, Vol.32, 2007, pp 1825-1836.
- [12] Prabhu A. K., Oyama S. T., Highly hydrogen selective ceramic membranes: Application to the transformation of greenhouse gases, *J. Membr. Sci.*, Vol.176, 2000, pp 233-242.
- [13] Lee D., Zhang L., Oyama S., Niu S., Saraf, R., Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a hydrogen permeable silica membrane supported on porous alumina, *J. Membr. Sci.*, Vol.231, 2004, pp 117-125.
- [14] Han H. H., Ryu S. H., Nakao S., Lee Y. T., Gas permeation properties and preparation of porous ceramic membrane by CVD method using siloxane compounds, *J. Membr. Sci.*, Vol.431, 2013, pp. 72-78.
- [15] Khatib S. J., Oyama S. T., Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD), *Separation and Purification Technology*, Vol.111, 2013, pp. 20-42.
- [16] Amanipour M., Ganji Babakhani E., Safekordi A., Zamaniyan A., Heidari M., Effect of CVD parameters on hydrogen permeation properties in a nano-composite SiO₂-Al₂O₃ membrane, *J. Membr. Sci.*, Vol.423-424, 2012, pp 530-535.
- [17] Amanipour M., Towfighi J., Zamaniyan A., Ganji Babakhani E., Heidari M., Performance of a nickel-alumina catalytic layer for simultaneous production and purification of hydrogen in a tubular membrane reactor, *RSC Adv.*, 2016, Vol.6, pp 75686-75692.