

بررسی کارایی غشاهای زئولیتی MFI در جداسازی هیدروکربن‌ها برای استفاده در راکتورهای همپاراش غشایی

نازنین چرچی، محبوبه اجتماعی، اکرم توکلی، علی اکبر بابالو*، بهروز بیاتی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار

پیام نگار: a.babaluo@sut.ac.ir

چکیده

در سال‌های اخیر ترکیب واکنش و جداسازی در راکتورهای غشایی کاتالیستی به دلیل کاهش حجم، هزینه‌های فرایند و مصرف انرژی، توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. خواص منحصر به فرد زئولیت‌ها به ویژه زئولیت MFI (ZSM-5) و (سیلیکالیت-1)، نظیر اندازه مناسب حفره‌ها، انتخاب پذیری و پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب، باعث شده‌است که غشاهای زئولیتی به عنوان گزینه مناسبی برای انجام فرایند جداسازی در راکتورهای غشایی معرفی شوند. استفاده از غشاء با عملکرد مطلوب تاثیر به سزایی در کارایی راکتور غشایی دارد به نحوی که تحقیقات گسترده‌ای در مورد ساخت غشاهای عاری از ترک و با گزینش پذیری بالا انجام گرفته‌است. در تحقیق حاضر، روش‌های مختلف ساخت غشاهای MFI مورد استفاده در راکتورهای همپاراش غشایی و عملکرد آن‌ها در جداسازی همپاراهای هیدروکربن‌های خطی و حلقوی براساس کارهای تحقیقاتی انجام شده در مقالات، مورد بررسی قرار گرفته‌است. همچنین، مقایسه‌ای بر عملکرد این راکتورها و راکتورهای ثابت بستر مرسوم در فرایند همپاراش صورت گرفته‌است.

کلمات کلیدی: راکتور غشایی، غشای زئولیتی MFI، همپاراش، جداسازی هیدروکربن‌ها

۱- مقدمه

دلیل جداسازی خوراک از محصولات هم‌زمان با واکنش می‌شود [۲]. مفهوم راکتور غشایی از سال ۱۹۵۰ مطرح شد. اما به صورت جدی بعد از توسعه غشاهای غیرآلی و سیستم‌های غشایی دما بالا بود که توجه زیادی را به خود جلب کرد و پیشرفت زیادی در فناوری آن حاصل شد [۳]. زیرا زئولیت‌ها مقاومت حرارتی و شیمیایی بالایی دارند و بیشتر فرایندهای کاتالیستی (گاز- جامد) در دمای بالا انجام می‌شوند [۴].

از آنجایی که جداسازی محدوده وسیعی از گازها و مایعات با استفاده از روش‌های متداول دشوار است، غشاهای زئولیتی به دلیل داشتن پتانسیل بالا در جداسازی آن‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

در دهه‌های اخیر، تلاش‌های گسترده‌ای برای صرفه‌جویی در مصرف انرژی فرایندهای مختلف به منظور کاهش هزینه‌های تولید و مسایل زیست‌محیطی انجام گرفته است. یکی از این فرایندها، فرایند جداسازی است. به دلیل مصرف زیاد انرژی در فرایندهای مرسوم جداسازی، روش‌های نوینی در این فرایندها مورد بررسی قرار گرفته‌است [۱]. راکتورهای غشایی فناوری نوینی است که سبب کاهش حجم دستگاه‌های مورد نیاز، کاهش هزینه‌های ثابت واحد، افزایش درصد تبدیل در واکنش‌های تعادلی، کنترل بهتر فرایند، صرفه‌جویی در مصرف انرژی و در نتیجه کاهش هزینه‌های کلی به

۲. با وارد کردن تنها یک واکنش‌دهنده مشخص به ناحیه واکنشی، نسبت غلظت بهینه برای دو واکنش‌دهنده به‌دست می‌آید. در نتیجه با جلوگیری از انجام واکنش‌های نامطلوب، انتخاب‌پذیری و بازدهی افزایش می‌یابد [۸].

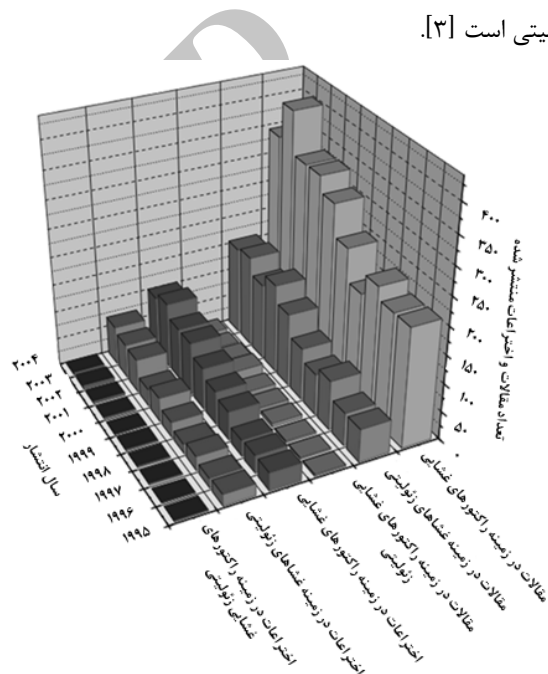
امروزه تلاش گسترده‌ای برای تحقیق در مورد انجام‌پذیر بودن واکنش‌های صنعتی در راکتورهای غشایی و بخصوص راکتورهای غشایی سرامیکی انجام می‌گیرد. یکی از این فرایندها، فرایند همپارش می‌باشد. عدد اکتان بنزین‌های سبک را می‌توان با استفاده از فرایند همپارش که طی آن نرمال پارافین‌ها به همپارهای شاخه‌دارشان تبدیل می‌شوند، بهبود بخشید [۹]. هم‌چنین فرایند همپارش کاربرد گسترده‌ای در تبدیل سایر همپارهای زایلن به پارازایلن برای تولید پلی استر دارد. واکنش‌های همپارش، تعادلی بوده و به دلیل محدودیت‌های ترمودینامیکی، نمی‌توان به‌طور کاملاً مطلوب به محصول مورد نظر رسید و معمولاً محصول، مخلوطی از ترکیبات مختلف می‌باشد. به همین دلیل در خروجی راکتور، همپارهای مطلوب به‌عنوان محصول جدا شده و بقیه به راکتور بازگردانده می‌شود. با ترکیب این دو واحد در یک راکتور غشایی، سرمایه‌گذاری اولیه کاهش و بازدهی فرایند افزایش می‌یابد [۱۰ و ۱۱].

در این مقاله، اهمیت استفاده از غشاهای MFI در راکتورهای غشایی همپارش، روش‌های ساخت و عملکرد این غشاهای در جداسازی هیدروکربن‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌است. همچنین کارایی راکتورهای غشایی با راکتورهای ثابت بستر متداول، مقایسه شده‌است.

۲- اهمیت کاربرد غشاهای MFI در راکتورهای غشایی ژئولیتی

در سال‌های اخیر، انواع مختلف راکتورهای غشایی ژئولیتی با استفاده از غشاهای گوناگون، توسعه پیدا کرده‌اند. دو نوع متداول راکتور غشایی، راکتور غشایی کاتالیستی CMR و راکتور غشایی ثابت بستر PBMR می‌باشند. راکتور غشایی کاتالیستی ژئولیتی معمولاً شامل یک لایه انتخابگر است که می‌تواند هم‌زمان هم به عنوان غشاء و هم به عنوان کاتالیست عمل کند [۱۲]. در این راکتور، غشای کاتالیستی به سه صورت می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. این غشاء به صورت ذاتی می‌تواند به دلیل حضور سایت‌های

در بین ژئولیت‌ها، نوع MFI شامل دو ژئولیت (ZSM-5) و (سیلیکالیت-۱) به دلیل ساختار سه‌بعدی و منحصر به فردشان برای تهیه غشاء مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۵]. غشاهای ژئولیتی MFI می‌توانند مخلوطی از مولکول‌ها را که خواص فیزیکی مشابهی دارند از هم جدا کنند. از این خاصیت غشاهای MFI، در جداسازی همپارهای هیدروکربن‌های خطی مانند پارافین‌ها و یا حلقوی مانند زایلن‌ها استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده‌است، انتشار بیش از ۱۰۰ گزارش علمی در هر سال نیز نشان‌دهنده اهمیت راکتورهای غشایی ژئولیتی است [۳].



شکل ۱- تحقیقات منتشر شده در زمینه راکتورهای غشایی و راکتورهای غشایی ژئولیتی در سال‌های مختلف [۳]

با توسعه غشاهای غیرآلی ژئولیتی، امکان جدیدی برای واکنش‌های دارای محدودیت ترمودینامیکی به‌وجود آمد. گزارش‌های مختلفی در مورد پتانسیل بالای راکتورهای غشایی برای بهبود فرایندهای مختلف منتشر شده است [۶]. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های این نوع راکتورها، توانایی آن‌ها در افزایش درصد تبدیل کلی واکنش، حتی به مقادیر بالاتر از مقدار تعادلی ترمودینامیکی آن است [۷]. این کار به دو صورت در راکتورهای غشایی انجام می‌شود:

۱. با خارج کردن حداقل یکی از محصولات از طریق غشاء به‌صورت انتخاب‌پذیر از ناحیه واکنشی، باعث می‌شود تعادل به سمت تولید محصولات پیش رود.

خواص اسیدی و یا بازی داشته و ممکن است آبدوست یا آبگریز باشند. قطر حفرات ژئولیت‌ها در اندازه مولکولی است و در محدوده ۰/۳ تا ۱ نانومتر قرار دارد. این منافذ نانومتری که در یک شبکه داخلی بهم متصل شده‌اند تنها به مولکول‌هایی که اندازه مولکولی خاصی دارند اجازه عبور می‌دهند که این همان خاصیت غربال مولکولی ژئولیت‌ها است. توانایی‌های ذکر شده برای غربال‌های مولکولی به علاوه خواص جذب گزینشی، فعالیت کاتالیستی و مقاومت حرارتی و شیمیایی ژئولیت‌ها، این مواد را برای انجام همزمان واکنش و جداسازی بسیار مناسب، ایده آل می‌سازد [۷].

ژئولیت MFI ((سیلیکالیت-۱) و (ZSM-5)) همواره به‌عنوان یکی از پرکاربردترین ژئولیت‌های صنعتی مطرح بوده است و استفاده‌های متنوعی دارد که از مهم‌ترین آنها می‌توان به فرایندهای جداسازی و کاربردهای کاتالیستی اشاره کرد. عوامل متعددی باعث می‌شوند که ژئولیت MFI بتواند در تعدادی از فرایندهای مهم صنعتی به‌عنوان کاتالیزور شکل‌گزين، از خود خواص قابل توجهی نشان دهد. در ساختار این ژئولیت هم کانال‌های سینوسی وجود دارد و هم کانال‌های زیگزاگی. ابعاد کانال‌های سینوسی برابر با 0.51×0.55 نانومتر و کانال‌های مستقیم 0.53×0.56 نانومتر تعیین شده‌اند [۵].

غشاهای ژئولیتی MFI روی پایه‌های لوله‌ای یا تخت، به‌صورت گسترده به‌منظور استفاده در راکتورهای غشایی برای همپاراش هیدروکربن‌های خطی و حلقوی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در مورد جداسازی همپارهای آلکان‌ها از یکدیگر، ساختار ژئولیت MFI طوری است که به مولکول‌هایی که ساختار خطی دارند اجازه ورود راحت‌تر و سریع‌تر و قرار گرفتن در کانال‌های زیگزاگ یا مستقیم را می‌دهد اما به آلکان‌های شاخه‌دار به علت ساختار فضایی آنها تنها امکان جذب در تقاطع‌ها را بصورت محدود می‌دهد. همین خاصیت موجب شده است این ژئولیت استعداد بالقوه‌ای را در جداسازی همپارهای آلکان‌ها از همدیگر داشته باشد. برای مثال از (سیلیکالیت-۱) در فرایند هیدروهمپاراش برای جداسازی نرمال هگزان از ایزومر شاخه‌دار خود استفاده شده است. آلکان‌های خطی به وسیله ژئولیت‌ها جذب شده و در راکتورهای با بستر پرشده استفاده می‌شوند. کنترل ترکیب درصد خوراک در واکنش سبب افزایش میزان درصد تبدیل و گزینش‌پذیری می‌شود [۱۰ و ۲۰]. استفاده از غشاهای MFI برای جداسازی زایلن نیز، از نظر مصرف انرژی،

اسیدی برونستد و لوییس، یون‌های فلزی را به صورت کاتیون و فلزات واسطه در ساختار ژئولیت، خاصیت کاتالیستی از خود نشان دهد. در حالت دوم لایه کاتالیستی و غشایی به صورت مجزا هستند و در سومین حالت غشاء دارای بلورهای ژئولیتی است که در یک زمینه، به‌عنوان مثال غشای پلیمری یا غشای ژئولیتی دیگر، قرار گرفته‌اند [۳]. در حالی که در راکتور غشایی ثابت بستر، غشاء فقط عمل جداسازی را انجام می‌دهد و ثابت بستر کاتالیست که در داخل یا خارج غشاء قرار گرفته، باعث واکنش می‌شود [۱۲].

با توجه به تلاش‌های اخیر در زمینه راکتورهای غشایی، پیشرفت‌ها در این زمینه به نحوی شامل پیشرفت‌های مربوط به ساخت غشاهای نو و یا بهبود آنها است. غشاهای بسیاری دارای خاصیت مهم انتخاب‌پذیری بالا می‌باشند. به دلیل در دسترس بودن فناوری‌های گسترده برای تولید، قیمت این نوع غشاهای بسیار ارزان می‌باشد. ولی استفاده از این غشاهای به خاطر مقاومت پایین در برابر دما، حلال‌ها و محیط‌های خورنده تنها به زیست‌راکتورها و سیستم‌های واکنشی فاز مایع محدود شده و کمتر در راکتورهای غشایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. غشاهای غیرآلی مانند غشاهای سرامیکی و فلزی خواص حرارتی و مکانیکی و ساختاری خوبی از خود نشان می‌دهند. همچنین این غشاهای به دلیل داشتن قابلیت احیای مجدد از طریق سوزاندن ترکیبات در دمای بالا، طول عمر بیشتری در مقایسه با غشاهای بسیاری دارند. غشاهای غیرآلی به دو دسته متخلخل و غیرمتخلخل دسته‌بندی می‌شوند. یکی از انواع غشاهای غیرمتخلخل، غشای پالادیمی است. این نوع غشاهای گزینش‌پذیری بالایی دارند ولی نفوذپذیری محدودی را از خود نشان می‌دهند. همچنین سرمایه‌گذاری ثابت مربوط به این نوع غشاهای به دلیل استفاده از فلزات گرانبها و شرایط عملکرد نیز بالاست و ممکن است از لحاظ مکانیکی ناپایدار باشد [۳].

غشاهای ژئولیتی یکی از تازه‌ترین انواع غشاهای غیر آلی می‌باشند. همان‌طور که گفته شد بعد از ظهور غشاهای سرامیکی و مخصوصاً غشاهای ژئولیتی تحول بزرگی در راکتورهای غشایی به‌وجود آمده است. ژئولیت‌ها، آلومینو سیلیکات‌های میکرومتخلخل با ساختاری منظم بوده و حفره‌های یکنواختی دارند که به دلیل ساختار بلوری متخلخل آنهاست [۱۳]. ژئولیت‌ها نسبتاً در برابر دما مقاوم بوده و

تقسیم می‌شود؛ ساخت یک مرحله ای به روش هیدروترمال به نحوی که پایه به صورت مستقیم با محلول قلیایی اولیه در تماس باشد یا رشد ثانویه به صورتی که فاز زئولیتی موجود پس از رشد هیدروترمالی دانه‌ها به صورت یک لایه پیوسته روی پایه پوشش داده شده و سپس رشد بلورها روی پایه دانه‌بندی شده صورت گیرد. با وجود این هر دو روش که شامل هسته زایی و رشد بلورها می‌باشند، مکان‌های هسته زایی با کنترل بیشتر سطح پایه در طول مرحله دوم به صورت جدا از هم به وجود می‌آیند [۱۵]. لذا روش‌های رشد ثانویه سبب کنترل و بهبود موقعیت و چگالی مکان‌های هسته زایی خواهد شد و در نتیجه نوع پایه تاثیر چندانی در رشد زئولیت ندارد. در نهایت، چسبندگی ذرات بلوری زئولیت و نیز چسبندگی فیلم به پایه از پارامترهای بسیار کلیدی برای تضمین میزان پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی غشای زئولیتی در جا می‌باشد [۳].

کیفیت لایه زیرین پایه، تاثیر زیادی در گزینش‌پذیری لایه بیرونی غشاء دارد. یکی از مراحل دشوار سنتز غشاء، نشان دادن فیلم نازک زئولیتی به صورت یک لایه پیوسته روی یک سطح زبر و یا ماده‌ای با حفرات بزرگ است [۱۴]؛ به همین دلیل، هنگامی که غشای زئولیتی بر روی پایه ساخته می‌شود باید مطمئن شد که سطح پایه کاملاً صاف باشد. روش‌های نوینی مانند نشان دادن یک فیلم میکرو یا مزو متخلخل روی سطح نیز می‌تواند یک سطح صاف ایجاد کند. همچنین، این لایه مانند مانعی عمل کرده از نفوذ لایه زئولیتی به پایه جلوگیری می‌کند و سبب کوتاه‌تر شدن مسیر مؤثر نفوذ می‌شود [۳]. از انواع دیگر روش هیدروترمال، روش مسدود کردن^۲ حفرات است. در این روش برای رفع عدم هماهنگی بین انبساط حرارتی پایه و زئولیت، فاز فعال با استفاده از برنامه دمایی خاص در مرحله سنتز هیدروترمال وارد ساختار حفرات آلومین می‌شود. این کار برای ایجاد فاصله بین فرایند رشد بلورها و هسته‌زایی صورت می‌گیرد که طی آن مقداری از پیش ماده در حفرات پایه نفوذ کرده و آن‌ها را مسدود می‌کنند. در نتیجه لایه جداکننده کامپوزیتی (MFI-آلومین) ایجاد می‌شود [۱۴ و ۱۶].

در جدول (۱) عملکرد انواع غشاهای MFI استفاده شده در راکتور غشایی برای همپارش زایلن که با روش‌های مختلف و بر روی

بازدهی بیشتری در مقایسه با روش‌های متداول مورد استفاده دارد. زیرا در همپارش زایلن، ایزومر پارازایلن، بر عکس متا زایلن، ضریب نفوذ بالایی در تخلخل‌های زئولیتی دارد و به راحتی حفره‌ها را ترک کرده باعث می‌شود این نوع فرایند ایزومراسیون از بازدهی بالایی برخوردار باشد. از این‌رو غشاهای زئولیتی نوع MFI توانایی جدا کردن همپارهای زایلن را بر اساس خاصیت گزینش‌پذیری دارند [۴] در ادامه به بررسی روش‌های متداول سنتز غشاهای زئولیتی MFI و ارزیابی عملکرد آن‌ها در فرایند جداسازی همپارهای هیدروکربن‌های خطی و حلقوی پرداخته شده‌است.

۳- ساخت غشاهای گزینش‌پذیر MFI و بررسی عملکرد آن‌ها در جداسازی همپارهای هیدروکربنی

کیفیت غشاهای زئولیتی توسط میزان تخلخل بلوری، جهت گیری نسبی بلورها در لایه زئولیتی، اندازه بلورها، ضخامت و یکنواختی لایه زئولیتی تعیین می‌شود. در سال‌های اخیر گزارش‌هایی در مورد غشاهای زئولیتی با کیفیت بالا از نوع MFI، Y، A و فریریت ارائه شده‌اند [۱۴ و ۳]. سه روش رایج برای ساخت غشاهای عبارتند از [۱۴]:

- ساخت چندسازه به وسیله احاطه بلورهای زئولیت در یک شبکه (زمینه) بسیاری
 - بلورینه کردن درجا در حضور مواد اولیه مانند سرامیک متخلخل برای ساخت غشاهای زئولیتی بر روی پایه
 - فرایند رشد ثانویه شامل نشست بلور زئولیتی کلوییدی بر روی پایه با تخلخل بالا در حین روش هیدروترمال
- امروزه اکثر غشاهای زئولیتی بر روی پایه ساخته می‌شوند تا هم پایداری آن‌ها افزایش یافته و هم به دلیل ضخامت پایین، مقاومت انتقال جرم آن‌ها کاهش یابد [۱۴]. دو مرحله بحرانی در حین ساخت غشاهای زئولیتی بر روی پایه عبارتند از هسته‌زایی بر روی پایه و سپس رشد بلورها تا یک فیلم پیوسته زئولیتی تشکیل شود و روی پایه را بپوشاند. هسته زایی و رشد بلورها در حین فرایند ساخت زئولیت به شدت تابع شرایط ساخت مانند ترکیب درصد ژل، pH، دما، ساختار شیمیایی پایه، جهت پایه، عوامل ساختاری هدایت کننده می‌باشد.

ساخت غشاهای زئولیتی یا فیلم‌های نازک بر روی پایه به دو دسته

2. Pore-Plugging

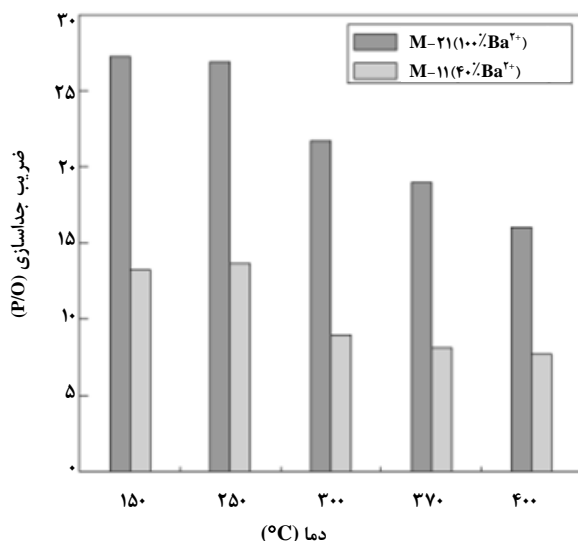
1. Ferrierite

پایه‌های از جنس‌های متفاوت ساخته شده‌اند، آورده شده است. همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، برای سنتز تمامی غشاهای MFI گزارش شده به‌منظور استفاده در راکتور غشایی همپاراش زایلین به روش هیدروترمال ساخته شده‌اند. تاردیتی^۱ و همکارانش برای سنتز غشای (ZSM-5) از روش رشد ثانویه استفاده کرده‌اند. همچنین این گروه گزارش کرده‌اند با استفاده از تبادل یون باریم (Ba) به جای سدیم (Na) در ساختار (Na-ZSM-5) عملکرد آن بهبود می‌یابد. به طوری که غشای (Ba-ZSM-5) (۱۰۰٪ Ba) عملکرد بهتری در مقایسه با غشای (Ba-ZSM-5) (۴۰٪ Ba) دارد [۶].

جدول ۱- غشاهای MFI استفاده شده در راکتور غشایی برای همپاراش زایلین، روش‌های سنتز و عملکرد آن‌ها^۱

مرجع	عملکرد غشاء		ترکیب خوراک	پایه	روش سنتز	غشاء
	عبوردهی پارازایلین ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	فاکتور جداسازی				
[۶]	$6/5 \pm 0/26 \times 10^{-8}$	۱۹ (دمای ۶۴۳K)	مخلوط سه جزیی (p/m/o زایلین)	فولاد زنگ نزن میله‌ای	(هیدروترمال/ رشد ثانویه/ تبادل یونی)	(Ba-ZSM-5) (100%)
[۶]	$5/5 \pm 0/22 \times 10^{-8}$	۸/۱ (دمای ۶۴۳K)	مخلوط سه جزیی (p/m/o زایلین)	فولاد زنگ نزن میله‌ای	(هیدروترمال/ رشد ثانویه/ تبادل یونی)	(Ba-ZSM-5) (40%)
[۶]	$7/9 \pm 0/29 \times 10^{-8}$	۴/۹ (دمای ۶۴۳K)	مخلوط سه جزیی (p/m/o زایلین)	فولاد زنگ نزن میله‌ای	(هیدروترمال/ رشد ثانویه/ تبادل یونی)	(Pt/(H-ZSM- 5))
[۴]	$3/55 \times 10^{-8}$	۲/۴ (دمای ۶۷۳K)	مخلوط سه جزیی (p/m/o زایلین)	فولاد زنگ نزن میله‌ای دیسکی	(هیدروترمال/ رشد ثانویه)	(H-ZSM-5)
[۴]	$6/08 \times 10^{-7}$	۲/۲ (دمای ۶۴۳K)	مخلوط سه جزیی (p/m/o زایلین)	فولاد زنگ نزن میله‌ای دیسکی	(هیدروترمال/ رشد ثانویه)	(سیلیکالیت-۱)
[۱۹]	1×10^{-8}	۷ (دمای ۴۵۰K)	مخلوط سه جزیی (p/m/o زایلین)	(α -آلومین) میله‌ای	(هیدروترمال/ مسدود کردن حفرات)	(سیلیکالیت-۱)
[۱۸]	5×10^{-8}	۵۰ (دمای ۴۷۳K)	مخلوط سه جزیی (p/m/o زایلین)	(α -آلومین) میله‌ای	(هیدروترمال/ مسدود کردن حفرات)	MFI
[۲۰]	$3/96 \times 10^{-8}$	۱۲/۵ (دمای ۶۷۳K)	مخلوط دو جزیی پارا و اورتو زایلین	(α -آلومین) دیسکی	(هیدروترمال/کریه ستالیزاسیون درجا)	MFI (سیلیکای خالص)
[۱۷]	$1/1 \times 10^{-8}$	۴۰۰ (دمای ۴۷۳K)	مخلوط سه جزیی (p/m/o زایلین)	(α -آلومین) میله‌ای	(هیدروترمال/ مسدود کردن حفرات)	MFI

عملکرد غشاهای مختلف داشته باشد. تاردیتی و همکارانش اثر دما را در عملکرد غشاهای (Ba-ZSM-5) (۱۰۰٪) و (Ba-ZSM-5) (۴۰٪) بررسی کرده‌اند. در شکل (۳) نیز مشاهده می‌شود که با افزایش دما، ضریب جداسازی پارازایلن به اورتوزایلن در هر دو غشاء، کاهش می‌یابد. علت این کاهش در ضریب جداسازی به دلیل تفاوت در تغییرات شار همپارهای مختلف با افزایش دما است که در شکل (۴) نشان داده شده‌است. همچنین تفاوت این ضریب در دماهای پایین در دو غشاء زیاد است ولی با افزایش دما این اختلاف کاهش می‌یابد. ژانگ و همکارانش نیز نتایج مشابهی را برای تغییرات ضریب جداسازی پارازایلن نسبت به اورتوزایلن با دما در غشای MFI با پایه دیسکی (α-آلومین) گزارش کرده‌اند [۶].

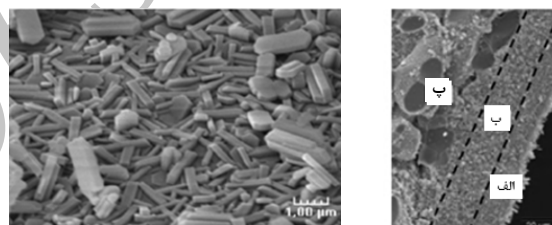


شکل ۳- بررسی اثر دما در ضریب جداسازی پارازایلن نسبت به اورتوزایلن برای غشاهای تعویض یونی شده با باریم [۶]

دارامولا و همکارانش گزارش کرده‌اند ضریب جداسازی پارازایلن نسبت به اورتوزایلن در غشای نانوجندسازه MFI با افزایش دما ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد (شکل (۵)) [۱۸].

گورا^۲ و همکارانش همپارش نرمال هگزان را در راکتور غشایی بستر پر شده با غشای (سیلیکالیت-۱) بررسی کرده‌اند. نتایج بررسی فاکتور جداسازی nC₆ به (2-MP) نشان‌دهنده کاهش انتخاب‌پذیری این غشاء نسبت به نرمال هگزان با افزایش دما می‌باشد (شکل (۶)) [۲].

بیشترین مقدار برای فاکتور جداسازی پارازایلن به اورتوزایلن توسط دارامولا^۱ و همکارانش گزارش شده‌اند [۱۷]. در این کار تحقیقاتی، غشای نانوکامپوزیتی MFI با استفاده از روش هیدروترمال و با استفاده از مسدود کردن حفرات، سنتز و ضریب جداسازی برابر با ۴۰۰ گزارش شده‌است. تصاویر SEM این غشاء در شکل (۲) نشان‌دهنده تشکیل بلورهای زئولیتی در سه لایه است. این شکل، همچنین نشان می‌دهد که لایه‌ای به ضخامت ۰/۲ میکرومتر از پایه به صورت کامل با بلورهای زئولیتی مسدود شده‌است. در کار قبلی که توسط این گروه در مرجع [۱۸] ارائه شده‌است، در غشای MFI سنتز شده با روش مشابه، ضریب جداسازی برابر با ۵۰ گزارش شده است. تفاوت این دو غشاء تنها در کیفیت پایه‌های استفاده شده از نظر توزیع اندازه حفرات سطحی می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند، کیفیت پایه تاثیر زیادی بر عملکرد غشاء دارد [۱۷].



شکل ۲- تصاویر SEM غشای نانوجندسازه MFI تصویر سطح مقطع (الف) لایه ۰/۲μm؛ (ب) لایه ۰/۸μm و (پ) لایه ۱۲μm [۱۷]

تنها کار تحقیقاتی که در زمینه همپارش هیدروکربن‌های خطی صورت گرفته است توسط گورا و همکارانش گزارش شده‌است. این گروه از غشای (سیلیکالیت-۱) بر روی پایه فولاد زنگ نزن با پوشش TiO₂ در همپارش نرمال هگزان در راکتور غشایی استفاده کرده‌اند. در دمای ۱۰۰°C، ضریب جداسازی نرمال هگزان به (۲-متیل پنتان) برابر ۳۸ و شار عبوری برابر با ۱/۰۲ mmol.m⁻² s⁻¹ گزارش شده‌است [۲].

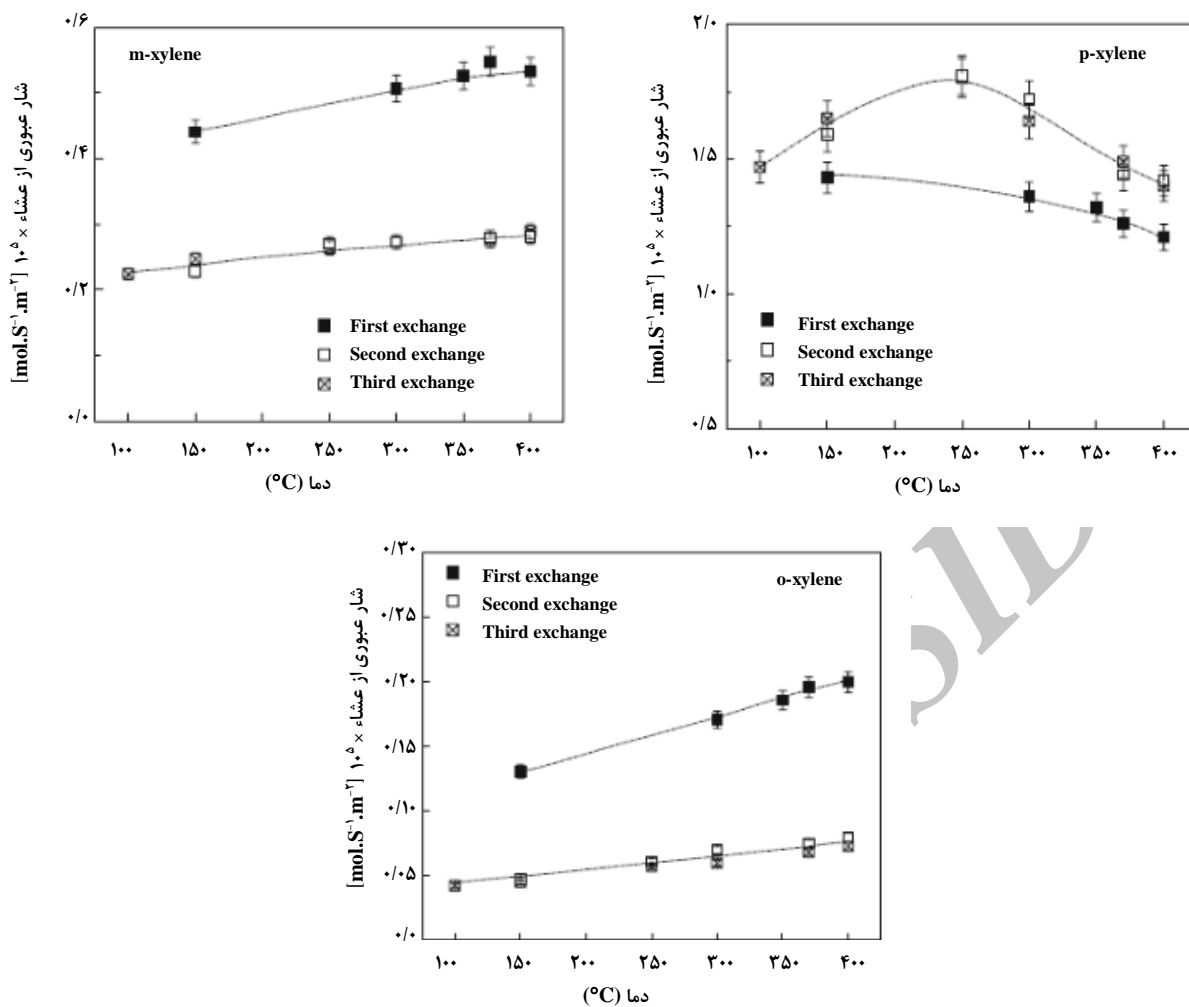
۴- بررسی اثر پارامترهای مختلف در کارایی غشاهای MFI

۴-۱ دما

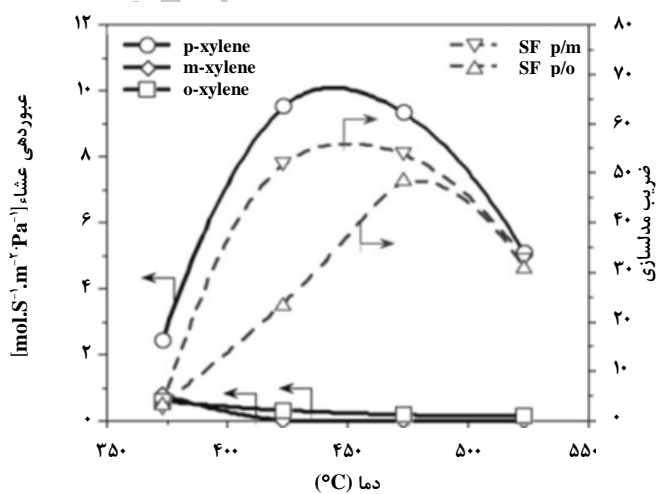
تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد دما می‌تواند تاثیر متفاوتی روی

2. Gora

1. Daramola

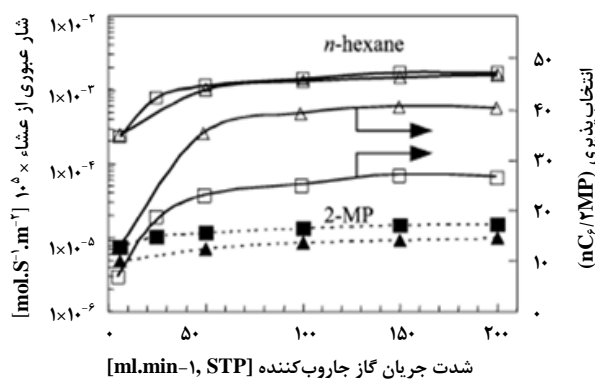


شکل ۴- تغییرات شار عبوری همپارهای زایلین از غشاء با مقادیر متفاوت Ba^{+2} در مخلوط سه جزیی پارا، متا و ارتوزایلین [۶]

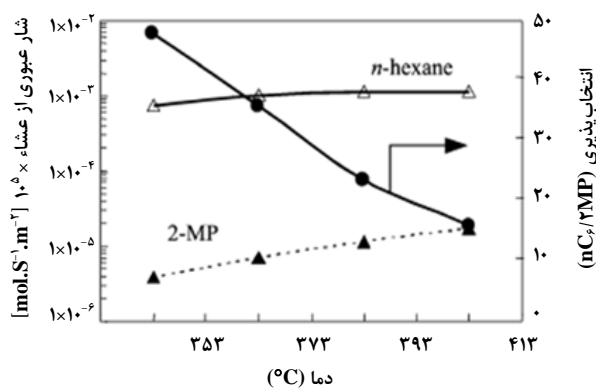


شکل ۵- بررسی اثر دما روی ضریب جداسازی و عبوردهی غشای نانوجندسازه (MFI-آلومین)

در مخلوط سه جزیی پارا، ارتو و متازایلین [۱۸].



شکل ۷- تغییرات شار و انتخاب‌پذیری غشای (سیلیکالیت-۱) با شدت جریان گاز جاروب‌کننده و دما در مخلوط ((n-هگزان) / (۲- متیل پنتان)) ((۲- متیل پنتان) ((K-C) ۳۷۳ K، (J-B) ۳۹۳ K [۲])



شکل ۸- تغییرات شار و انتخاب‌پذیری غشای (سیلیکالیت-۱) با دما در مخلوط ((n-هگزان) / (۲- متیل پنتان)) [۲].

۵- بررسی کارایی راکتورهای غشایی در مقایسه با راکتورهای بستر پر شده برای واکنش همپارش

در نهایت برای بررسی عملکرد غشاهای MFI سنتز شده با روش‌های مختلف و ارزیابی کارایی راکتورهای غشایی، بازدهی و انتخاب‌پذیری واکنش همپارش متازایلین برای تولید پارازایلین و همپارش نرمال هگزان در راکتور غشایی در مقایسه با راکتور بستر پر شده متداول، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. جدول (۲) بازدهی و درصد تبدیل پارازایلین را در راکتور غشایی و راکتور با بستر پر شده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، انتخاب‌پذیری نسبت به پارازایلین در همپارش در راکتور غشایی کاتالیستی بیشتر از راکتور کاتالیستی متداول است.

۴-۲ اثر شدت جریان گاز جاروب‌کننده

گورا و همکارانش اثر شدت جریان گاز جاروب‌کننده را بر روی انتخاب‌پذیری نرمال هگزان به (۲- متیل پنتان) و شار عبوری از غشاء در دماهای مختلف، در همپارش مخلوط ۸۰٪ نرمال هگزان، ۲۰٪ (۲- متیل پنتان) در راکتور غشایی با غشای (سیلیکالیت-۱) بررسی کرده‌اند. در شکل (۷) مشخص است که اثر گاز جاروب‌کننده روی نفوذ در دماهای مختلف، یکسان است. هرچه اجزای عبور کرده از غشاء سریع‌تر محل را ترک کنند، شار افزایش خواهد یافت. این اثر روی شار نرمال هگزان بیشتر از (۲- متیل پنتان) است که به دلیل بالاتر بودن ثابت تعادلی جذب نرمال هگزان می‌باشد [۲].

جدول ۲- مقایسه همپارش زایلین در راکتور غشایی و راکتور با بستر پر شده

مرجع	انتخاب‌پذیری پارازایلین (%)		بازدهی پارازایلین (%)		دمای واکنش (K)	ترکیب درصد خوراک	غشاء
	راکتور غشایی	راکتور با ثابت بستر	راکتور غشایی	راکتور با ثابت بستر			
[۶]	۶۹	۵۲	-	-	۶۴۳	مخلوط سه جزیبی	(Ba-ZSM-5)
[۴]	۶۶/۷	۵۵/۶	۶/۹	۵/۸۷	۶۷۳	متا زایلین	(H-ZSM-5)
[۱۸]	۴۹	۴۲	۲۷	۲۳	۵۲۳	متا زایلین	MFI نانوچندسازه
[۱۹]	۶۵	۵۸	۱۱/۲	۱۰/۲	۵۷۷	متا زایلین	(سیلیکالیت-۱) نانوچندسازه
[۲۰]	۹۲/۱	-	۶/۵	-	۵۴۳	متازایلین	(HZSM-5)

۶- نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر زئولیت‌ها و مخصوصاً غشاهای زئولیتی توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. با پیدایش غشاهای زئولیتی، به دلیل پتانسیل بالای این غشاهای، تلاش گسترده‌ای برای ترکیب فرایندهای واکنشی کاتالیستی و جداسازی در یک واحد و به صورت همزمان انجام گرفته است. به این منظور ساخت غشاهای زئولیتی MFI بدون نقص برای استفاده در جداسازی همپارهای هیدروکربنی امری ضروری است. در این راستا عوامل متعددی مانند روش سنتز غشاء و کیفیت پایه در عملکرد غشاء از قبیل ضریب جداسازی و عبوردهی تاثیرگذار هستند که به تفصیل در کار حاضر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. هم‌چنین با توجه به گزارش‌های منتشر شده، درصدتبدیل و انتخاب‌پذیری در راکتور غشایی بیشتر از راکتورهای سنتی موجود برای همپارش است که می‌تواند چشم‌انداز مناسبی در کاربردهای پژوهشی و صنعتی آتی داشته باشد.

مراجع

- [1] Deshayes, A.L., Mir'ó, E.E., Horowitz, G.I., "Xylene isomerization in a membrane reactor Part II. Simulation of an industrial reactor", *Chemical Engineering Journal*, 122, 149-157 (2006).
- [2] Gora, L., Jansen, J.C., "Hydroisomerization of C6 with a zeolite membrane reactor". *Journal of Catalysis*, 230, 269-281 (2005).
- [3] McLeary, E.E., Jansen, J.C., Kapteijn, F., "Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects". *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, 198-220 (2006).
- [4] Haag, S., Hanebuth, M., Mabande, G.T.P., Avhale, A., Schwiager, W., Dittmeyer, R., "On the use of a catalytic H-ZSM-5 membrane for xylene isomerization". *Microporous and Mesoporous Materials*, 96, 168-176 (2006).
- [5] Li, Y., Pera-Titus, M., Xiong, G., Yang, W., Landrison E., Miachon S., Dalmon J.-A., "Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Genesis of the zeolite material". *Journal of Membrane Science* 325, 973-981 (2008).
- [6] Tarditi, A.M., Horowitz, G.I., Lombardo, E.A., "Xylene Isomerization in a ZSM-5/SS Membrane Reactor". *Catalyst Letters*, 123, 7-15 (2008).
- [7] Bernal, M. P., Coronas, J., Menéndez, M., Santamaría, J., "Coupling of reaction and separation at the microscopic level: esterification processes in a H-ZSM-5 membrane reactor". *Chemical Engineering Science*, 57, 1557-1562 (2002).
- [8] Armor, J.N., "Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products". *Journal of Membrane Science*, 147, 217-233 (1998).

بیشترین انتخاب‌پذیری گزارش شده برای پارازایلین مربوط به کار تحقیقی ژانگ و همکارانش می‌باشد. درصد تبدیل پایین گزارش شده در این مرجع در مقایسه با کارهای انجام شده دیگر به دلیل محدودیت سایت‌های فعال اسیدی در غشاهای دیسکی می‌باشد [۲۰].

بیشترین درصد تبدیل گزارش شده برای همپارش متا زایلین برای تولید پارازایلین در راکتور غشایی ۵۶٪ است که توسط دارامولا و همکارانش گزارش شده است. همان‌طور که در قسمت قبل نیز گفته شد، غشای سنتز شده توسط این گروه، بیشترین مقدار فاکتور جداسازی پارازایلین نسبت به ارتوزایلین را داشته است. می‌توان نتیجه گرفت که سنتز غشای مناسب تاثیر غیرقابل انکاری در کارایی مطلوب راکتور غشایی دارد [۱۷].

گورا و همکارانش همپارش هگزان را در راکتور غشایی زئولیتی گزارش کرده‌اند. راکتور، شامل غشای (سیلیکالیت-۱) لوله‌ای و کاتالیست تجاری پلاتین با پایه آلومین کلرینه است که کاتالیست در داخل لوله به صورت ثابت بستر پر شده است. در این راکتور، خوراک، مخلوطی از هگزان‌های خطی و شاخه‌دار است. مولکول‌های خطی از غشاء عبور کرده (غشاء نسبت به مولکول‌های خطی انتخاب‌پذیر است) و به داخل لوله می‌روند و پس از انجام همپارش و تبدیل به همپارهای شاخه‌دار، راکتور را ترک می‌کنند. مولکول‌های شاخه‌دار که در خوراک وجود دارند نمی‌توانند از غشاء عبور کنند و از طریق پوسته راکتور را ترک می‌کنند. در این گزارش، درصد تبدیل نرمال هگزان جدا شده از (۲- متیل پنتان) (توسط غشاء در خوراک با انتخاب‌پذیری ۲۴٪)، با درصدتبدیل ۷۲٪ و انتخاب‌پذیری ۳۶٪ به همپارهای دوشاخه تبدیل شده است که نشان می‌دهد راکتور غشایی پتانسیل بالایی برای افزایش عدد اکتان می‌تواند داشته باشد [۲].

مالونسی و همکارانش نیز گزارش کرده‌اند که در همپارش هگزان در راکتور غشایی، انتخاب‌پذیری و عدد اکتان بیشتر از فرایندهای متداول بدون جداسازی غشایی بوده و بسیار نزدیک به مقدار تعادلی می‌باشند [۱۰].

همان‌طور که مشاهده شد نتایج مطالعات پیشین، نمایان‌گر برتری راکتورهای غشایی به دلایل اقتصادی و فرایندی در مقایسه با راکتورهای ثابت بستر متداول بوده که در این میان غشاهای به کار گرفته شده با کارایی بالا می‌توانند نقش کلیدی بازی کنند.

- [9] Maloney, M. L., Gora, L., Jansen, J. C., Maschmeyer, Th., "Conceptual processes for zeolite membrane based hydroisomerization of light alkanes". *Ars Separatoria Acta*, 2, 18-28 (2003).
- [10] Maloney, M.L., Gora, L., McLeary, E.E., Jansen, J.C., Maschmeyer, Th., "Hydroisomerization of hexane within a reactor composed of a tubular silicalite-1 membrane packed with Pt-loaded chlorided alumina catalyst". *Catalysis Communications*, 5, 297-300 (2004).
- [11] Wilzh, L., Petersson, L.G., "A membrane reactor for permeation and catalytic reaction studies" Pergamon, 46, 1237-1240 (1995).
- [12] Marcano, J. G. S., Tsotsis, T. T., "catalytic membranes and membrane reactors". WILEY-VCH, weinheim, 2002.
- [13] Masuda, T., Asanuma, T., Shouji, M., Mukai, S. R., Kawase, M., Hashimoto, K., "Methanol to olefins using ZSM-5 zeolite catalyst membrane reactor". *Chemical Engineering Science*, 58, 649-656 (2003).
- [14] Miachon, S., Landrison, E., Aouine, M., Sun, Y., Kumakiri, I., Li, Y., Pachtov'a Prokopov'a, O., Guillaume, N., Giroir-Fendler, A., Mozzanega, H., Dalmon, J.-A., "Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis Preparation and morphological characterisation". *Journal of Membrane Science*, 281, 228-238 (2006).
- [15] Caro, J., Noack, M., Stefan, E., "Zeolite Membranes - Status and Prospective". *Advances in Nanoporous Materials*, 1, 1-96 (2010).
- [16] Miachon, S., Ciavarella, P., van Dyk, L., Kumakiri, I., Fiaty, K., Schuurman, Y., Dalmon, J.-A., "Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Specific transport and separation properties". *Journal of Membrane Science*, 298, 71-79 (2007).
- [17] Daramola, M.O., Deng, Z., Pera-Titus, M., Giroir-Fendler, A., Miachon, S., Burger, A.J., Lorenzen, L., Guo, Y., "Extractor-type catalytic membrane reactor with nanocomposite MFI-alumina membrane tube as separation unit: Prospect for ultra-pure para-Xylene production from m-Xylene isomerization over Pt-HZSM-5 catalyst". *Applied Catalysis A: General*, 386, 109-115 (2010).
- [18] Daramola, M.O., Deng, Z., Pera-Titus, M., Giroir-Fendler, A., Miachon, S., Burger, A.J., Lorenzen, L., Guo, Y., "Nanocomposite MFI-alumina membranes prepared via pore-plugging synthesis: Application as packed-bed membrane reactors for m-xylene isomerization over a Pt-HZSM-5 catalyst". *Catalysis Today*, 156, 261-267 (2010).
- [19] van Dyk, L., Lorenzen L., Miachon, S., Dalmon J.-A., "Xylene isomerization in an extractor type Catalytic Membrane Reactor". *Catalysis Today*, 104, 274-281 (2005).
- [20] Zhang, C., Hong, Z., Chen, J., Gu, X., Jin, W., Xu, N., "Catalytic MFI zeolite membranes supported on α -Al₂O₃ substrates for m-xylene isomerization". *Journal of Membrane Science*, 389, 451-458 (2011).

Archive of SID