

مدل سازی عبور هیدروژن از غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم / آلفا آلومینا

رضا اصغرزاده شیشوان، علی اکبر بابالو*⁺، پژمان احمدیان نمینی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات مواد نانو ساختار، صندوق پستی ۱۹۹۶ - ۵۱۳۳۵

چکیده: در این مقاله، مدلی برای عبور هیدروژن از غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم/آلومینا ارائه شده است. با در نظر گرفتن مخلوط گازی دوجزئی هیدروژن و نیتروژن به عنوان خوراک و همچنین ضخامت لایه نانوکامپوزیتی پالادیم، از بین مرحله‌های گوناگون عبور هیدروژن از غشاء، سه مرحله دفع هیدروژن از سطح پالادیم، نفوذ از میان لایه فلزی و همچنین عبور هیدروژن از لایه متخلخل سرامیکی به دلیل تأثیرگذاری آنها در نرخ کلی عبور هیدروژن، در مدل پیشنهادی مورد توجه قرار گرفته و مکانیسم‌های مربوطه با جزئیات کامل در مورد غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم/آلومینا بررسی شده است. مقدارهای متغیرهای قابل تنظیم مدل که در سرعت عبور هیدروژن از غشاء مؤثر هستند، از منابع و مراجع معتبر در زمینه غشاها و جداسازی غشایی گازها به دست آمده است. در پایان با توجه به مقاومت‌های هر مرحله، مدل کلی نرخ عبور هیدروژن از غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم/آلومینا ارائه شده است. برای اطمینان از صحت مدل ارائه شده، نتیجه‌های مدل با مراجع گوناگون مقایسه شد و تطبیق خوبی با نتیجه آنها دیده شد. نتیجه‌ها نشان دادند که در دماهای بالاتر، نفوذ از توده پالادیم و در دماهای پایین‌تر، دفع اتم‌های هیدروژن از سطح پالادیم مرحله‌های کنترل‌کننده برای عبور هیدروژن از غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم هستند.

واژه‌های کلیدی: غشاهای نانوکامپوزیتی، پالادیم، آلفا - آلومینا، هیدروژن، مدل‌سازی.

KEY WORDS: Nanocomposite membranes, Palladium, α -Alumina, Hydrogen, Modeling.

مقدمه

آلیاژ پالادیمی که به صورت فیلم نازک روی پایه‌های سرامیکی متخلخل یا فلزی رسوب داده می‌شود، شده است. در نتیجه این روش، مقاومت و پایداری غشاء و همچنین شار عبوری هیدروژن افزایش می‌یابد که این هم منجر به کاهش سطح مورد نیاز غشاء شده و هم صرفه اقتصادی به همراه دارد [۳، ۲]. همچنین باید توجه داشت که با وجود برتری که نازک تر شدن لایه پالادیمی به دلیل افزایش شار عبوری هیدروژن دارد ولی باعث افزایش احتمال ایجاد ترک در غشاء خواهد شد. در نتیجه انتخاب‌پذیری

استفاده گسترده و رو به گسترش هیدروژن در صنایع پتروشیمی و پالایشگاهی و دیگر صنایع و همچنین کاهش سوخت‌های فسیلی و مطرح شدن هیدروژن به عنوان یک جایگزین مناسب، منجر به افزایش توجه به این گاز با ارزش و در این میان ایجاد روش‌های تازه و پیشرفته‌تر برای جداسازی و خالص سازی هیدروژن شده است [۱]. پیش از این، پالادیم به صورت غشاهای فلزی ضخیم و یکنواخت به کار برده می‌شد ولی پیشرفت‌های اخیر منجر به استفاده از غشاهای پالادیمی یا

*عده دار مکاتبات

+E-mail: a.babaluo@sut.ac.ir

هیدروژن از توده پالادیمی است [۶]. مدل آنها نیمه تجربی بوده زیرا برای به دست آوردن توان n و عبوردهی، از خطی سازی نتیجه های آزمایشگاهی با اختلاف فشار دو طرف غشاء استفاده کردند. *Krishna* و همکاران هم به دلیل این که از لایه پالادیمی نازک بر روی آلومینا استفاده کرده بودند و احتمال وجود ترک در لایه پالادیمی بود از معادله ی زیر برای به دست آوردن شار عبوری هیدروژن از غشاء استفاده کردند:

$$N_{H_2}^T = J_{H_2} + N_{H_2}^d \quad (1)$$

که $N_{H_2}^d$ نشان دهنده ی شار عبوری هیدروژن از ترک (سطحی از غشاء که توسط پالادیم پوشش داده نشده است) و J_{H_2} هم نشان دهنده ی شار عبوری هیدروژن از پالادیم است. آنها نتیجه گرفتند که مکانیسم های غالب در عبور هیدروژن از ترکها نفوذ ناسون و جریان ویسکوز است.

Krishna و همکاران برای پیدا کردن شار عبوری هیدروژن از لایه پالادیم، ابتدا شار عبوری هیدروژن از آلفا - آلومینا را از معادله $F_T(\Delta P)$ به دست آورده سپس با استفاده از نتیجه های تجربی شار عبوری هیدروژن از میان غشای کامپوزیتی پالادیمی، قسمتی از شار عبوری هیدروژن را که از لایه پالادیمی عبور می کند به دست آوردند [۷]. اما آنها شار عبوری هیدروژن از غشاء را مدل سازی نکرده اند.

Guazzone و همکاران هم به بررسی اثر ترک بر روی پارامتر n در غشای کامپوزیتی Pd/Stainless Steel برای جداسازی هیدروژن از هلیوم پرداختند و نتیجه گرفتند که برای غشاهای ضخیم تر از $15 \mu m$ در دماهای کمتر از $350^\circ C$ پارامتر n به مقدارهای بیشتر از 0.6 میل می کند در حالی که برای دماهای بیشتر از $400^\circ C$ مطابق قانون سیورت عدد 0.5 برای n گزارش شده است. همچنین آنها نشان دادند که برای غشاهایی که دارای انتخاب پذیری کمتری هستند در دمای $500^\circ C$ مکانیسم های نفوذ ناسون و جریان ویسکوز در عبور از ترکها چیره بوده و باعث می شوند که توان n به عدد 0.75 میل کند [۸]. مدل پیشنهادی *Guazzone* و همکاران هم نیمه تجربی بوده زیرا آنها برای پیدا کردن مقادیر ثابتها از خطی سازی نتیجه های تجربی استفاده کرده اند.

Sheth و *Iwuchukwu* هم به مدلسازی شار عبوری هیدروژن از غشای کامپوزیتی پالادیم - آلفا آلومینا پرداختند و در مدل تمام مرحله های عبوری هیدروژن از جمله جذب و دفع هیدروژن از پالادیم را

غشاء نسبت به هیدروژن کاهش خواهد یافت. نتیجه های به دست آمده از پژوهش ها نشان می دهند که استفاده از غشاهای کامپوزیتی که لایه رویی آنها از جنس پالادیم و یا آلیاژ پالادیم با ساختارهای نانومتری کنترل شده ساخته شده باشند همزمان باعث بالا نگه داشته شدن شار عبوری و انتخاب پذیری هیدروژن می شود [۴]. باتوجه به اهمیتی که غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم - آلومینا در جداسازی هیدروژن دارند مدل سازی آنها نیز از اهمیت ویژه ای برخوردار است در این مقاله مدلی برای عبور هیدروژن در غشاهای نانوکامپوزیتی Pd/AL₂O₃ ارائه شده و مرحله های گوناگونی که می توانند در مورد این نوع غشاها برای عبور هیدروژن محدود کننده باشند همراه با جزئیات کامل مشخص شده است.

بخش نظری

مکانیسم های عبور هیدروژن از غشاهای پالادیمی

کارهای زیادی در زمینه مکانیسم های عبور گازها به ویژه هیدروژن از غشاهای پالادیمی و مدل سازی آن صورت گرفته است که به مدل سازی غشاهای پالادیمی یا کامپوزیتی پالادیمی با لایه ضخیم پالادیم پرداخته اند. *Holleck* به بررسی عبوردهی غشاهای پالادیمی پرداخته و پارامترهای موثر در آن را بررسی و نشان داد که شار عبوری هیدروژن از توده پالادیم در حالتی که قانون سیورت حاکم باشد متناسب با توان 0.75 فشار است [۵].

Dao و *Ward* شار عبوری هیدروژن را از غشای ضخیم پالادیمی که لایه نگهدارنده نداشت با استفاده از رابطه به دست آمده توسط *Holleck* مدل سازی کردند و نتیجه های خوبی در مقایسه با داده های آزمایشگاهی به دست آوردند [۳]. اما آن ها به مدل سازی ترکیبی عبور هیدروژن از پالادیم و سپس آلومینا پرداخته اند. *Huang* و همکاران به مدل سازی شار عبوری هیدروژن از غشای کامپوزیتی پالادیم/ آلومینا در حالتی که لایه نگهدارنده از جنس آلفا آلومینا و گاما آلومینا بوده و ضخامت لایه پالادیمی بین $15 - 7 \mu m$ باشد پرداختند و برای این منظور مقاومت های پالادیم و آلومینا را به صورت متوالی در نظر گرفتند آنها به بررسی اثر ضخامت لایه پالادیمی بر توان n در معادله کلی نشان دهنده شار کلی عبور هیدروژن $J_{H_2} = F_n (\Delta P)^n$ نشان دهنده ی عبوردهی هیدروژن برای کل غشاء است) پرداختند و گزارش کردند که برای ترکیب لایه نگهدارنده و پالادیم توان n در بازه ی $0.627 - 0.688$ قرار می گیرد که بالاتر از توان n پیش بینی شده از قانون سیورت است و همچنین نشان دادند که مقاومت مرحله نفوذ هیدروژن از توده فلز پالادیم مرحله محدود کننده در عبور

برای مدل سازی غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم، فرض های زیر صورت گرفته است:

- ۱- عبور هیدروژن از غشاء به صورت هم دما صورت می پذیرد،
- ۲- جریان عبوری از غشاء آرام و پیوسته است،
- ۳- در زمان تجزیه هیدروژن در سطح پالادیم تعادل ترمودینامیکی بین هیدروژن اتمی و ملکولی برقرار است،
- ۴- مواد آلاینده مانند کربن در خوراک وجود ندارد. عبور هیدروژن از غشای نانو کامپوزیتی پالادیم/آلفا - آلومینا شامل نفوذ از لایه رویی (لایه نانوکامپوزیتی پالادیم - آلومینا) و در پی آن نفوذ از لایه میانی و نگه دارنده آلومینا می شود.

مرحله های گوناگون انتقال هیدروژن از لایه های پالادیمی به شرح زیر ارائه شده است [۱۷-۱۳، ۲]:

- انتقال مولکولی هیدروژن از توده گازی به لایه گازی سطح پالادیم
- جذب و تجزیه هیدروژن ملکولی به اتم ها روی سطح پالادیم
- انتقال هیدروژن اتمی از سطح پالادیم به توده فلزی پالادیم
- نفوذ اتمی هیدروژن از توده فلزی
- انتقال از توده به سطح پالادیم در قسمت فشار پایین
- دفع هیدروژن اتمی همراه با ترکیب اتم ها و تشکیل مولکول هیدروژن

- انتقال مولکول های هیدروژن از سطح در قسمت فشار پایین به توده گازی (اگر لایه های نگهدارنده غشاء وجود نداشته باشند) شایان گفتن است که مرحله های اول، دوم، چهارم و پنجم برگشت پذیرند و در هر دو طرف فلز پالادیم (غشاء) اتفاق می افتند. از میان مرحله های بیان شده سرعت کلی عبور هیدروژن ممکن است توسط یک یا چند مرحله محدود شود که در ادامه شرح داده می شود.

عبور هیدروژن از لایه فیلم گازی

لایه فیلم در اثر مقاومت انتقال جرم خارجی در برابر انتقال هیدروژن از توده گازی به لایه گازی سطح پالادیم به وجود می آید با استفاده از ضریب انتقال جرم، شار عبوری هیدروژن از توده به سطح پالادیم از معادله (۲) به دست می آید.

$$J_H = \gamma h (C - C_S) \quad (2)$$

که پارامتر h از معادله (۳) به دست می آید:

$$h = \frac{D_{H_2}}{\delta} \quad (3)$$

لحاظ کرده و نشان دادند که با کاهش ضخامت لایه پالادیمی می توان به عبوردهی بالاتر دست یافت که این می تواند با کاهش ضخامت لایه پالادیمی به $20 \mu m$ و کاهش ضخامت لایه نگهدارنده به $2 mm$ یا افزایش تخلخل آن تا حدود ۵۰ درصد انجام شود [۱]. آنها در مدل خود فرض کرده اند لایه پالادیمی به طور کامل سطح آلومینا را پوشانده است و مقاومت ها در برابر عبور هیدروژن را به صورت متوالی در نظر گرفته اند. اما آنها لایه بالایی غشاء را به صورت ترکیب پالادیم و آلومینا در نظر نگرفته اند و مدل آنها توانایی پیش بینی شار عبوری هیدروژن از سطوح ترک دار^(۱) غشاء را ندارد.

با توجه به مطرح شدن غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیمی به جای غشاهایی که دارای لایه ضخیمی از پالادیم و لایه نگهدارنده باشند و استفاده روز افزون از این نوع غشاهای مدل سازی آنها نیز از اهمیت ویژه ای برخوردار می شود. تا به حال مدل سازی غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم/آلفا آلومینا که لایه رویی آنها نانوکامپوزیتی از آلفا آلومینا و پالادیم نانومتری باشد انجام نشده است و کار انجام شده در این پژوهش برای اولین بار ارائه می شود. همچنین نوآوری دیگری که در این مقاله به کار برده شده است وارد کردن پارامتر α در محاسبه ها است، به طوری که مدل به کار برده شده در این پژوهش، توانایی وارد کردن سطحی از غشاء که توسط پالادیم پوشش داده نشده در محاسبه ها را دارد.

نظریه عبور هیدروژن از غشاهای نانوکامپوزیتی

غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیمی در حالت کلی از سه جزء اصلی تشکیل می شوند: یک سامانه متخلخل نگهدارنده که حدود چند میلی متر ضخامت داشته و اندازه حفره های آن در بازه 0.5 تا 10 میکرومتر توزیع شده است، این جزء استحکام مکانیکی لازم را برای غشاهای تأمین می کند؛ لایه های میانی، با ضخامتی در حدود 10 تا 100 میکرومتر و اندازه حفره هایی در بازه 0.5 تا 0.75 میکرومتر، که نقش فاز انتقالی را داشته مانع از نفوذ ذرات نانومتری لایه های رویی در حفره های سامانه نگهدارنده می شود و در پایان لایه رویی با ضخامت 1 تا 10 میکرومتر و اندازه حفره های نانومتری که جنس ماده استفاده شده در هر کدام از این سه لایه آلفا آلومینا است. البته ذرات نانومتری پالادیم در لایه رویی این نوع غشاهای به عنوان فاز دوم نانومتری در بین ذرات نانومتری آلومینا پخش می شوند تا ساختارهای نانوکامپوزیتی بین گرانبوی فلز - سرامیک ایجاد نمایند [۱۲ - ۹].

(۱) Defect

در دو طرف فشار بالا و فشار پایین غشای پالادیمی و D ضریب نفوذ هیدروژن در پالادیم است. با ضرب و تقسیم غلظت پالادیم در معادله (۴)، معادله (۵) به دست می‌آید.

$$J_{\infty} = DN_b \frac{X_1 - X_2}{\delta_{Pd}} \quad (5)$$

که در آن N_b غلظت پالادیم، x_1 و x_2 نسبت اتمی هیدروژن به پالادیم در جریان‌های بالادست و پایین دست هستند. ضریب نفوذ هم از معادله (۶) پیروی می‌کند.

$$D = D_0 \exp(-E_{diff}/RT) \quad (6)$$

که E_{diff} انرژی اکتیواسیون برای نفوذ اتمی هیدروژن است. برای دفع هیدروژن در حالت تعادل ($H(gas) \leftrightarrow H(abs)$)، رابطه تعادلی می‌تواند به صورت زیر نوشته شود:

$$RT \ln P_{H_2}^{\prime\prime} = \Delta \bar{G}_H \quad (7)$$

که P_{H_2} فشار جزیی هیدروژن بوده و $\Delta \bar{G}_H$ انرژی آزاد گیبس است که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\Delta \bar{G}_H = \Delta \bar{H}_H^{\circ} - T\Delta \bar{S}_H^{\circ} + RT \ln \left(\frac{X}{1-X} \right) + 2XW_{HH} \quad (8)$$

$\Delta \bar{H}_H^{\circ}$ و $\Delta \bar{S}_H^{\circ}$ آنتالپی و آنتروپی هیدروژن جزیی مولی در رقت نامتناهی هستند و $RT \ln \left(\frac{X}{1-X} \right)$ آنتروپی ایده آل ترکیب است و W_{HH} عبارتی است که وابسته به انرژی متقابل بین اتم‌های هیدروژن است. از معادلات (۷) و (۸)، معادله (۹) به صورت زیر نتیجه می‌شود:

$$RT \ln \left(P_{H_2}^{\prime\prime} \frac{1-X}{X} \right) = \Delta \bar{H}_H^{\circ} - T\Delta \bar{S}_H^{\circ} + 2XW_{HH} \quad (9)$$

برای $X \ll 1$ که به نظر می‌رسد فرض منطقی برای عبور هیدروژن از غشاء است، انرژی متقابل بین اتم‌ها هم قابل صرف نظر کردن است. بنابراین معادله (۸) به صورت زیر در می‌آید:

$$RT \ln \left(P_{H_2}^{\prime\prime} \frac{1}{X} \right) = \Delta \bar{H}_H^{\circ} - T\Delta \bar{S}_H^{\circ} \quad (10)$$

معادله (۹) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$X = P_{H_2}^{\prime\prime} / K_S \quad (11)$$

که K_S ثابت سیورت بوده و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$K_S = \exp \left(-\Delta \bar{H}_H^{\circ} / RT + \Delta \bar{S}_H^{\circ} / R \right) \quad (12)$$

در معادله‌های (۲) و (۳)، J_H شار عبوری هیدروژن ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$)، h ضریب انتقال جرم (m/s)، C غلظت ملکولی هیدروژن در توده گازی (mol/m^3)، C_s غلظت ملکولی هیدروژن در لایه گازی سطح (mol/m^3)، D_{H_2} ضریب نفوذ ملکولی هیدروژن در توده گازی (m^2/s) و δ ضخامت لایه فیلم گازی (m) است. در این پژوهش، از مقاومت انتقال جرم خارجی به علت این که اندازه‌گیری ضخامت لایه فیلم گازی مشکل است [۱۴، ۳، ۱] و همچنین به منظور این که بتوان اثرهای مقاومت‌های دیگر را به خوبی نشان داد صرف نظر شده است. البته لازم به ذکر است که صرف نظر کردن از مقاومت انتقال جرم خارجی خطای زیادی در مورد غشاهای پالادیمی که ضخامت آنها حدود $10 \mu\text{m}$ است ایجاد نمی‌کند [۳].

عبور هیدروژن از لایه پالادیمی

جذب هیدروژن مولکولی در سطح همراه با تجزیه آن به اتم‌های هیدروژن (مرحله دوم)، زمانی مرحله‌ی محدود کننده است که در خوراک مواد آلاینده سطحی مانند کربن وجود داشته باشند و یا فشار جزیی هیدروژن در خوراک بسیار کم باشد [۱۵]. به دلیل این که هیچ کدام از این موردها با توجه به فرض‌های در نظر گرفته شده درست نیست، از مقاومت این مرحله صرف نظر می‌شود. همچنین مقاومت مرحله‌های انتقال هیدروژن اتمی از سطح پالادیم به توده فلزی پالادیم (مرحله سوم) و دفع هیدروژن اتمی همراه با ترکیب اتم‌ها و تشکیل مولکول هیدروژن (مرحله ششم) هم در مقابل مرحله‌های دیگر بسیار کم است به همین خاطر این مرحله‌ها در محاسبات مدل ارایه شده، وارد نمی‌شوند [۱، ۳].

نفوذ اتمی هیدروژن از توده فلز پالادیم

برای به دست آوردن شار عبوری هیدروژن اتمی از پالادیم از معادله‌ی *Holleck* که بر اساس قانون فیک می‌شود می‌توان استفاده کرد. *Holleck* برای به دست آوردن معادله‌ای که نشان‌دهنده شار عبوری هیدروژن از توده پالادیم باشد از روش زیر استفاده کرده است.

در حالت پیوسته شار عبوری هیدروژن اتمی از توده پالادیم توسط قانون اول فیک به دست می‌آید:

$$J_{\infty} = D \frac{C_1 - C_2}{\delta_{Pd}} \quad (4)$$

که δ_{Pd} ضخامت لایه پالادیم، C_1 و C_2 غلظت‌های هیدروژن

که N_{AA} غلظت جفت مکان های اشغال شده سطح است و توسط معادله (۱۹) به دست می آید.

$$N_{AA} = \frac{zN_s\theta}{\gamma} F(\theta) \quad (19)$$

تابع $F(\theta)$ نیز به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$F(\theta) = 1 - \frac{2 - 2\theta}{1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - \exp(-\omega/kT))} \quad (20)$$

z تعداد نزدیکترین همسایه ها در سطح است که به صورت کلی معادل ۴ فرض می شود [۱۸، ۱۹]. N_b غلظت توده پالادیم و N_{av} عدد آوگادرو است رابطه بین k_d و k_d'' هم زمانی که θ به سمت صفر می کند با مساوی قرار دادن معادلات (۱۴) و (۱۷) به صورت زیر به دست می آید:

$$k_d'' = \frac{k_d N_s}{\gamma} \quad (21)$$

مقدار به کار برده شده برای k_d بر اساس داده های ارایه شده توسط *Behm* و همکاران [۱۷] برای پوشش های سطحی کم، معادل $4/8 \times 10^{17} \text{ m}^2/\text{s}$ بوده است. در این پژوهش، سرعت دفع به وسیله معادله های (۱۸) تا (۲۱) به دست آمده است همچنین لازم به ذکر است که انرژی فعال سازی برای دفع اتمی هیدروژن به تقریب برابر انرژی جذب آن است و انرژی جذب روی پالادیم هم به شکل کریستال بستگی داشته و مقادیرهای گزارش شده گوناگون در بازه $27 - 20 \text{ kcal/mol H}_2$ قرار می گیرند [۲۰، ۴]. با وجود این، گزارش هایی درباره حالت هایی که بیشتر به حالت سطح بستگی دارند با انرژی جذب $10 - 7 \text{ kcal/mol H}_2$ وجود دارد. با توجه به این که هر چه پوشش سطح به یک میل می کند انرژی جذب کاهش می یابد برای مدل استفاده شده در این پژوهش، مقدار E_d معادل 10 kcal/mol H_2 در نظر گرفته شده است که مطابق با مقادیرهای پیشنهادی *Behm* و همکاران بوده [۱۷] و بر طبق گزارش های *Ward* و همکاران بهترین تطبیق را با نتیجه های تجربی نشان می دهد [۳].

عبور هیدروژن از آلفا - آلومینای متخلخل

مکانیسم های گوناگونی برای عبور گازها از غشاهای متخلخل وجود دارد که در ادامه این بخش برای عبور هیدروژن از آلفا آلومینای متخلخل غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم مورد بررسی و ارزیابی قرار می گیرند.

در پایان، معادله کلی عبور هیدروژن از توده پالادیم را در حالتی که قانون سیورت حاکم است (که البته فرض معقولی است) می توان به صورت زیر بیان کرد:

$$J_{H_2} = \frac{DN_b}{K_S \delta} (P_h'^{\Delta} - P_L'^{\Delta}) \quad (13)$$

که $\frac{N_b}{K_S}$ به صورت ضریب حلالیت یعنی S بیان می شود. در نتیجه معادله (۱۳) به صورت زیر بیان می شود:

$$J_{H_2} = \frac{DS}{\delta} (P_h'^{\Delta} - P_L'^{\Delta}) \quad (14)$$

P_L و P_h به ترتیب نشان دهنده فشارهای جزئی هیدروژن در جریانه های بالادست و پایین دست هستند. $\Delta \bar{H}_H^\circ$ و $\Delta \bar{S}_H^\circ$ از داده های *Holleck* که در $X \ll 1$ برای پالادیم صادق است و برای این پژوهش هم مناسب است جایگذاری شده اند [۱۶، ۵].

دفع هیدروژن اتمی از سطح و تشکیل مولکول هیدروژن

سرعت دفع هیدروژن اتمی از سطح توسط معادله (۱۵) به دست می آید.

$$= 2k_d N_s^{\Delta} \theta^2 \quad (15)$$

N_s غلظت سطحی اتم های پالادیم بوده و توسط معادله (۱۶) بیان می شود.

$$N_s = N_b^{\Delta/r} / N_{av}^{\Delta/r} \quad (16)$$

θ نشان دهنده قسمتی از سطح پالادیم که توسط هیدروژن پوشش داده شده است (نسبت اتمی H/Pd در سطح) و k_d ثابت فعالیت سرعت دفع است که از معادله (۱۷) پیروی می کند.

$$k_d = k_o \exp(-2E_d/RT) \quad (17)$$

که E_d انرژی اکتیواسیون برای دفع اتمی هیدروژن است و ضریب ۲ هم نشان دهنده این حقیقت است که دو اتم هیدروژن باید به طور همزمان از سطح دفع شوند و θ^2 هم به این بر می گردد که دو مکان باید کنار هم باشند که دفع اتفاق بیافتد. توان دوم θ در θ های کم و توان یک θ در θ های بزرگ صادق است. یک رابطه کلی تر برای سرعت دفع ترکیبی اتم ها به وسیله معادله (۱۸) محاسبه می شود [۱۸، ۴].

$$= 2k_d'' N_{AA} \quad (18)$$

جریان ویسکوز

در حالتی که اندازه حفره‌ها در محیط متخلخل بزرگتر از پویس آزاد میانگین ملکول‌های گاز ($\lambda \ll d_p$) باشد می‌توان از برخورد ملکول‌ها با دیواره حفره‌ها صرف‌نظر کرد در این حالت برخورد بین ملکول‌های گاز بسیار دارای اهمیت بوده، مکانیسم جریان ویسکوز حاکم خواهد بود [۲۱، ۲۲] در این حالت از معادله دارسی^(۱) برای توصیف جریان سیال در داخل لوله‌های موئین در اثر نیروی محرکه اختلاف فشار یا اختلاف غلظت، استفاده می‌شود. با فرض عدم لغزش در دیواره‌های لوله، شار عبوری جریان ویسکوز به صورت زیر ارایه می‌شود:

$$J_v = -\frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{P_i}{RT} \cdot \frac{dP_i}{dZ} \quad (22)$$

که J_v شدت جریان ویسکوز، μ گرانیوی سیال، P فشار، T دمای مطلق جریان و R ثابت گازها است. در محیط متخلخل واقعی (غشاء)، شار عبوری بر اساس جریان ویسکوز به صورت زیر به دست می‌آید:

$$J_v = -\frac{\varepsilon}{\tau} \frac{r^2}{8\mu} \cdot \frac{P_m}{RT} \cdot \frac{dP_i}{dZ} \quad (23)$$

که P_m میانگین فشار در دو طرف غشاء بوده و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$P_m = \frac{P_h + P_{iL}}{2} \quad (24)$$

که ε و τ به ترتیب میزان تخلخل و میزان انحراف حفره‌ها از حالت استوانه‌ای هستند. مقدارهای آزمایشگاهی برای τ در بازه‌ی ۲ تا ۵ گزارش شده است که از مقدار بیشتر از ۲/۵ در محاسبه‌ها استفاده شده است [۲۲]. البته میزان حساسیت جواب نهایی نسبت به آن بسیار کم است. با انتگرال‌گیری از معادله (۲۳) روی ضخامت غشاء (L)، شار عبوری جریان ویسکوز (J_v) و نفوذ پذیری ویسکوز (F_{P_v}) به صورت زیر ارایه می‌شوند:

$$J_v = \frac{\varepsilon}{8\mu\tau} \cdot \frac{r^2}{RTL} (P_{i_h}^2 - P_{i_L}^2) \quad (25)$$

$$F_{P_v} = -\frac{J_v}{\Delta P} = -\frac{\varepsilon}{8\mu\tau} \cdot \frac{r^2}{RTL} \cdot P_m \quad (26)$$

بنابراین از روی معادله (۲۶) مشخص می‌شود که نفوذپذیری غشاء در جریان‌های ویسکوز با فشار متوسط و توان دوم شعاع حفره‌ها متناسب است.

نفوذ نودسون

در حالتی که اندازه حفره‌های محیط متخلخل خیلی کوچکتر از پویس آزاد میانگین ملکول‌های گاز باشد ($\lambda \gg d_p$) برخورد ملکول‌های گاز با دیواره حفره‌ها بسیار دارای اهمیت بوده مکانیسم نفوذ نودسون حاکم خواهد بود [۹، ۱۶]. در این حالت، شار عبوری جریان گاز از میان لوله‌ای موئین ناشی از گرادیان غلظت یا فشار، با استفاده از معادله نودسون، بیان می‌شود:

$$J_k = -\frac{2}{3} \bar{v} r \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP_i}{dZ} \quad (27)$$

که سرعت متوسط ملکول‌های گاز بر اساس دینامیک گازها به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (28)$$

با در نظر گرفتن میزان تخلخل (ε) و انحراف حفره‌ها (τ) از حالت استوانه‌ای، معادله (۲۷) به صورت زیر داده می‌شود:

$$J_k = -\frac{2}{3} \frac{\varepsilon r}{\tau} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP_i}{dZ} \quad (29)$$

بعد از انتگرال‌گیری روی ضخامت غشاء (L)، نفوذپذیری غشاء (F_{P_k}) به صورت زیر ارایه می‌شود:

$$F_{P_k} = -\frac{J_k}{\Delta P} = \frac{2\varepsilon r}{3\tau L} \cdot \left(\frac{8}{\pi RTM} \right)^{1/2} \quad (30)$$

با توجه به معادله (۳۰)، نفوذپذیری غشاء در جریان‌های نفوذ نودسون نسبت مستقیم با اندازه شعاع حفره‌ها و نسبت عکس با جذر جرم ملکولی گاز دارد ولی برعکس جریان ویسکوز، تابع فشار متوسط جریان نیست [۹، ۲۲].

جریان گذرا: در حالتی که هر دو جریان ویسکوز و نفوذ نودسون دارای اهمیت باشند یا به عبارت دیگر اندازه حفره‌های محیط متخلخل قابل مقایسه با پویس آزاد میانگین ملکول‌های گاز باشد ($0.1 < \frac{\lambda}{r} < 10$) مکانیسم جریان گذرا صادق خواهد بود. کارهای پژوهشی بسیاری برای توصیف جریان گذرا (ویسکوز - نودسون) ارایه شده است. از ترکیب معادله‌های (۲۵) و (۲۹) و با فرض افت فشار خطی در امتداد ضخامت غشاء، شدت جریان گاز در این حالت (J_t) به صورت زیر ارایه می‌شود:

$$J_t = -\frac{\varepsilon}{\tau} (Ar^2 P_m + Br) \frac{\Delta P_i}{L} \quad (31)$$

(۱) Darcy's Law

جدول ۱- مقادیر متغیرهای به کار برده شده در مدل سازی.

$\Delta \bar{H}^\circ$	۱۶۷۲۲ kJ/mol	L_1	۲۰ μm
$\Delta \bar{S}^\circ$	۹۷/۵۱۴ J/mol.K	L_2	۱۷۵ μm
N_b	$۱/۱۳ \times ۱۰^{-۵}$ mol Pd/m ^۲	L_3	۳/۲ μm
δ	۱۰ μm	ϵ_1	۰/۳۸
E_{diff}	$۲/۱۹۸۷ \times ۱۰^{-۴}$	ϵ_2	۰/۴
D_o	$۲/۹۴ \times ۱۰^{-۷}$ m ^۲ /s	ϵ_2	۰/۴
θ	۱ surface H / surface Pd	r_1	۵۰ nm
$z z$	۴	r_2	۱۰۰ nm
k_o	$۴/۸ \times ۱۰^{-۱۷}$ m ^۲ /mol H.s	r_2	۵۷۰ nm
E_d	۴/۱۸ kJ/mol H	τ_1	۲/۵
---	---	τ_2	۲/۵
---	---	τ_2	۲

F_P شار عبوری هیدروژن از آلفا - آلومینا لایه رویی با فرض اندازه حفره ۵۰ nm که بیانگر حاکم بودن مکانیسم‌های جریان ویسکوز و نفوذ نودسون است از معادله (۳۳) به دست می‌آید.

$$F_P = \frac{2\epsilon_1 r_1}{3\tau_1 L_1 RT} \left(\frac{\lambda RT}{\pi M_{H_2}} \right)^{1/2} + \frac{\epsilon_1 r_1^2}{\lambda \tau_1 \mu_{H_2} L_1 RT} \times \left(\frac{P_h + P_{m_1}}{2} \right) \quad (33)$$

که L_1 ضخامت آلفا آلومینای لایه رویی است، α هم نشان دهنده کسری از سطح غشاء است که توسط پالادیم پوشش داده شده است (m_{Pd}^2 / m_{total}^2) . اگر مقدار α برابر یک باشد نشان دهنده این است که نیتروژن نمی‌تواند از غشاء عبور کند و ضریب جداسازی بی‌نهایت می‌شود هر چه مقدار α کمتر از یک باشد یعنی این که ذرات پالادیم تمام سطح غشاء را نپوشانده‌اند و نیتروژن از طریق آلفا آلومینا از غشاء عبور می‌کند.

همچنین معادله دیگری برای این مرحله از مساوی قرار دادن شار عبوری هیدروژن از پالادیم و آلفا آلومینای لایه رویی زیر پالادیم به دست می‌آید:

$$\alpha N_H (Pd) = \alpha F_P \left(\frac{L_1}{L_1 - L_{Pd}} \right) (P_{m_1} - P_{m_r}) \quad (35)$$

تابعیت ویسکوزیته هیدروژن با دما با استفاده از نرم افزارهای Hysys و MATLAB به صورت معادله (۳۶) به دست آمده است.

که $A = \frac{1}{\lambda} \mu RT$ و $B = \left(\frac{2}{3} \right) \sqrt{\left(\frac{\lambda}{\mu RT M} \right)}$ هستند. در این حالت، نفوذپذیری غشاء از رابطه کلی زیر قابل محاسبه است [۶، ۹، ۲۳].

$$F_{P_1} = \left(\frac{J_A}{\Delta P} \right) \cdot \Delta l \quad (32)$$

نتیجه‌ها و بحث

اطلاعات لازم برای مدل سازی در جدول ۱ ارائه شده‌اند. غشاهای در نظر گرفته شده برای مدل سازی در این پژوهش، دارای ساختارهای کامپوزیتی (چند لایه) شامل سامانه نگهدارنده، لایه‌های میانی و لایه رویی نانوکامپوزیتی آلومینا- پالادیم هستند که در مرکز تحقیقات مواد نانوساختار دانشگاه صنعتی سهند تبریز تهیه می‌شوند [۲۴].

مدل سازی و برنامه‌نویسی در این پژوهش توسط نرم‌افزار MATLAB 7.1 انجام شده است. بدین منظور ۳ مقاومت متوالی لایه‌های رویی، میانی و نگهدارنده در برابر عبور هیدروژن در نظر گرفته شده‌اند. به منظور وارد کردن مقاومت لایه رویی در محاسبات، این لایه به دو قسمت تقسیم می‌شود:

۱- قسمتهایی که توسط پالادیم پوشش داده شده است که هیدروژن برای عبور از این قسمت باید ابتدا از ذرات پالادیم و سپس از لایه‌های زیری عبور کند.
۲- قسمتهایی که توسط پالادیم پوشش داده نشده است و هیدروژن برای عبور از این قسمت فقط باید آلفا آلومینای لایه رویی پشت سر بگذارد.

ساختار واقعی لایه رویی غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم - آلفا آلومینا و ساختار فرضی در نظر گرفته شده برای مدل سازی در شکل ۱ به طور نمایشی نشان داده شده است.

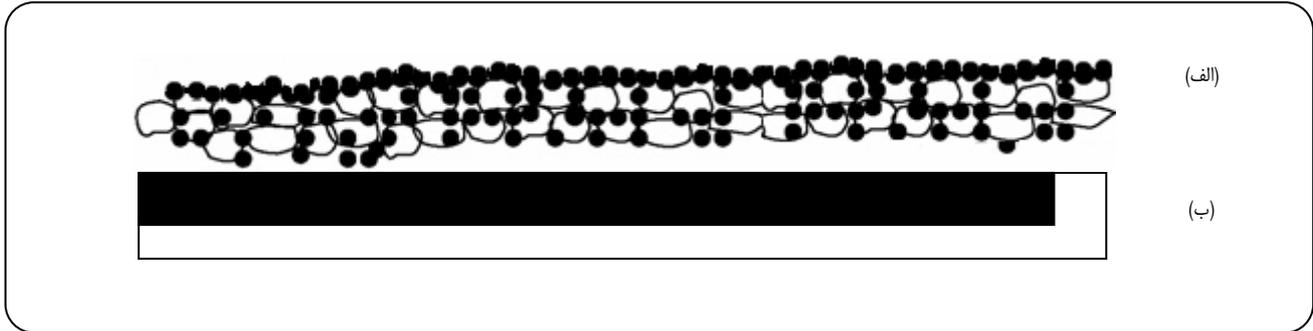
با توجه به این توضیحات، مقاومت‌های موجود در مقابل عبور هیدروژن از غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم - آلومینا را می‌توان به صورت شکل ۲ نشان داد.

برای مدل سازی، ابتدا معادله شار عبوری هیدروژن از هر لایه به دست می‌آید.

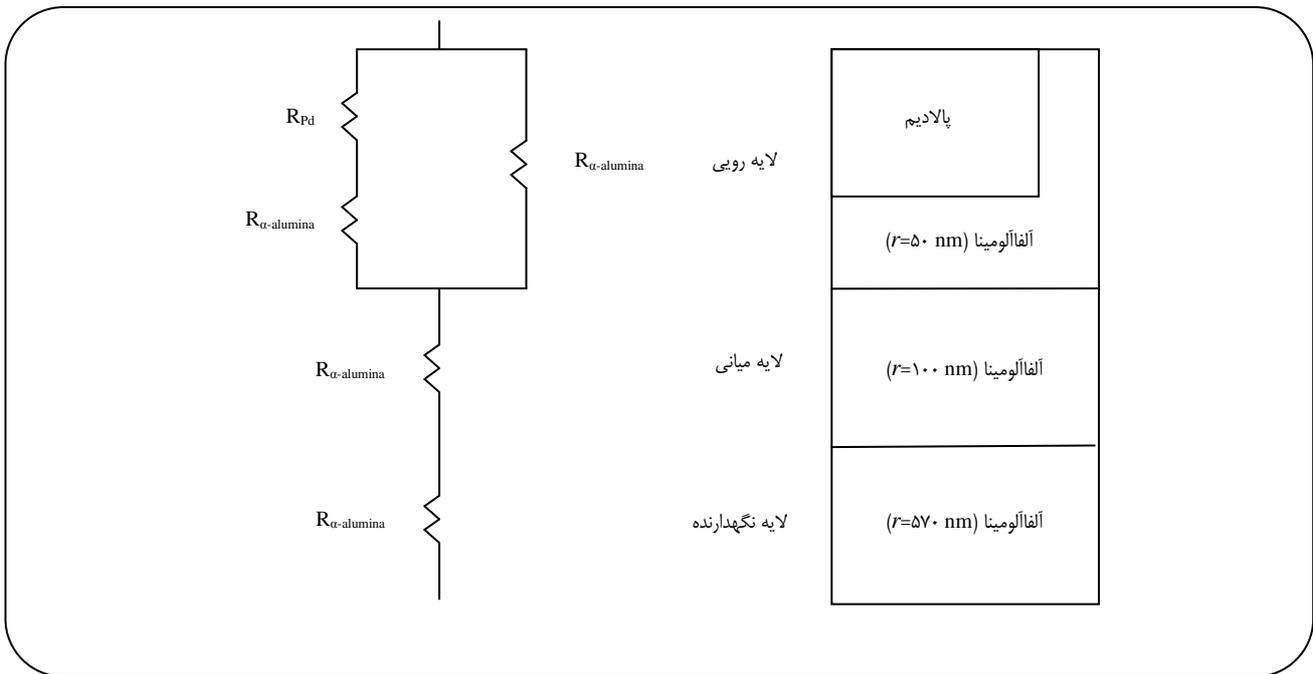
شار عبوری هیدروژن اتمی از لایه رویی:

$$N_1 (\text{molH}/\text{m}^2\text{s}) = \alpha N_H (Pd) + (1 - \alpha) 2 F_P (P_h - P_{m_r}) \quad (33)$$

که عدد ۲ به خاطر یکسان سازی واحدها به کار برده شده چون واحد F_P ، $\text{molH}/\text{m}^2\text{s}$ است. $N_H(Pd)$ نیز نشان دهنده شار عبوری هیدروژن اتمی از پالادیم است.



شکل ۱- الف) ساختار واقعی لایه رویی غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم/آلفا-آلومینا و ب) ساختار فرضی در نظر گرفته شده برای مدل سازی (ناحیه‌های سیاه: پالادیم و ناحیه‌های سفید: آلفا آلومینا).



شکل ۲- مقاومت‌های موجود در مقابل عبور هیدروژن از غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم - آلومینا.

که F_{P_r} به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\mu_{H_r} \text{ (N.s/m}^2\text{)} = (0,1012 + 0,0002 \times T) \times 10^{-5} \quad (36)$$

$$F_{P_r} = \frac{\gamma \epsilon_r r_f}{3 \tau (L_r) RT} \left(\frac{\lambda RT}{\pi M_{H_r}} \right)^{\gamma/5} + \frac{\epsilon_r r_f^2}{\lambda \tau \mu_{H_r} (L_r) RT} \times \left(\frac{P_{m_r} + P_{m_l}}{2} \right) \quad (39)$$

برای نیتروژن هم مانند هیدروژن عمل کرده و معادله زیر به دست آمده است:

$$\mu_{N_r} \text{ (N.s/m}^2\text{)} = (0,3282 + 0,0003 \times T) \times 10^{-5} \quad (37)$$

که L_r ضخامت کل لایه میانی است. برای شار عبوری هیدروژن از لایه نگهدارنده نیز می‌توان رابطه زیر را به کار برد:

برای شار عبوری هیدروژن از لایه میانی می‌توان معادله زیر را به کار برد:

$$N_r \left(\frac{\text{molH}_r}{\text{m}^2\text{s}} \right) = F_{P_r} (P_{m_r} - P_L) \quad (40)$$

$$N_r \left(\frac{\text{molH}_r}{\text{m}^2\text{s}} \right) = F_{P_r} (P_{m_r} - P_{m_r}) \quad (38)$$

که F_p به صورت زیر تعریف می شود:

$$F_p = \frac{\gamma \varepsilon_r \tau_r}{\tau_r L_r RT} \left(\frac{\lambda RT}{\pi M_{H_r}} \right)^{1/2} + \frac{\varepsilon_r \tau_r}{\lambda \tau_r \mu_{H_r} L_r RT} \times \left(\frac{P_{m_r} + P_L}{2} \right) \quad (41)$$

در حالت پیوسته شار عبوری هیدروژن از هر سه لایه باید باهم برابر باشد یعنی:

$$0.5N_1 = N_r = N_p \quad (42)$$

(ضریب ۰/۵ برای یکسان سازی واحدها آورده شده است) که برای به دست آوردن $N_H(Pd)$ یک بار شار عبوری از توده پالادیم که در معادله (۱۴) به جای P_m ، P_L قرار داده شده است و بار دیگر شار دفع ترکیبی اتمی هیدروژن (معادله (۱۸)) به جای $N_H(Pd)$ جاگذاری شده که معادله های زیر به دست می آیند: حالت اول) جاگذاری شار نفوذ اتمی از توده لایه پالادیمی:

$$N_1 \left(\frac{\text{molH}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) = \alpha \frac{DN_b}{K_s \delta} (P_h^{1/2} - P_{m_r}^{1/2}) + (1-\alpha) 2F_p (P_h - P_{m_r}) \quad (43)$$

حالت دوم) جاگذاری شار دفع ترکیبی اتمی هیدروژن از سطح لایه پالادیمی:

$$N_1 \left(\frac{\text{molH}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) = \alpha 2K_d'' N_{AA} + (1-\alpha) 2F_p (P_h - P_{m_r}) \quad (44)$$

با استفاده از معادله های (۳۵)، (۳۸)، (۴۰)، (۴۲) و (۴۳) برای حالت اول و معادله های (۳۵)، (۳۸)، (۴۰)، (۴۲) و (۴۴) برای حالت دوم سه معادله و سه مجهول به دست می آید که می توان با حل این دستگاه، فشارهای میانی (P_{m_r} ، P_{m_r} ، P_{m_r}) و شار کلی عبور هیدروژن از غشای نانو کامپوزیتی را به ازای α های متفاوت به دست آورد.

سپس شار عبوری از توده پالادیم و شار دفع ترکیبی اتمی هیدروژن از سطح لایه پالادیمی با استفاده از معادله های (۱۴) و (۱۸) محاسبه می شود. اگر رابطه $\frac{DN_b}{K_s \delta} (P_h^{1/2} - P_{m_r}^{1/2}) < 2K_d'' N_{AA}$ صدق کند شار عبوری هیدروژن از معادله (۴۳) و در غیر این صورت از معادله (۴۴) به دست می آید. برای به دست آوردن انتخاب پذیری ایده آل نسبت به نیتروژن هم فرض شده که نیتروژن خالص با فشاری برابر فشار هیدروژن در خوراک اصلی

از غشاء عبور می کند و شار عبوری نیتروژن در این حالت به دست می آید. برای این کار فرض شده که نیتروژن ابتدا از لایه رویی از بخشی از آن که توسط پالادیم پوشش داده نشده عبور کرده و سپس از تمام مساحت لایه میانی و نگهدارنده عبور کرده در قسمت جریان پایین دست از غشاء خارج می شود. بنابراین شار عبوری نیتروژن از غشای نانوکامپوزیتی پالادیم - آلفا آلومینا به صورت زیر محاسبه می شود:

$$N_1 \left(\frac{\text{molH}}{\text{m}^2 \text{s}} \right) = (1-\alpha) F_p (P_h - P_{m_r}) \quad (45)$$

در نتیجه ضریب جداسازی ایده آل از معادله (۴۶) به دست می آید:

$$S_{12} = \frac{N_1(H)}{N_1(N_r) \times 2} \quad (46)$$

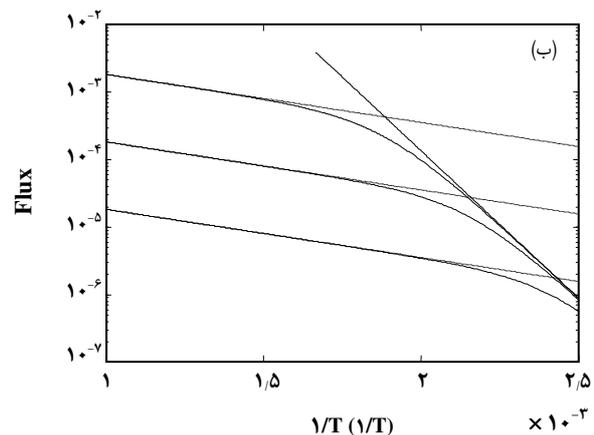
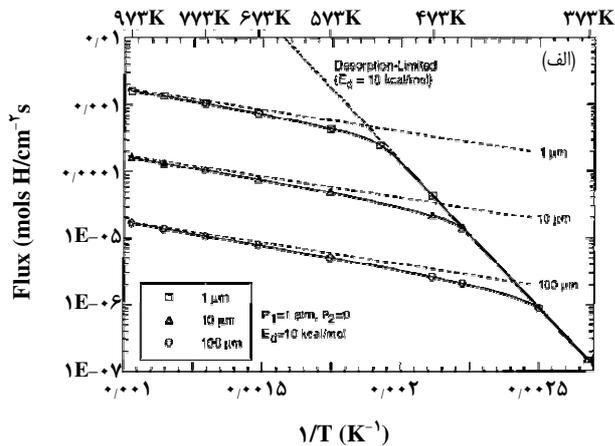
تخمین درصدی از سطح لایه رویی که توسط پالادیم پوشش داده شده (α) در آزمایشگاه کار بسیار سختی است ولی به وسیله مدل سازی و با استفاده از شار عبوری واقعی هیدروژن از غشاهای که در آزمایشگاه اندازه گیری شده می توان آن را محاسبه کرد. برای تأیید مدل ارائه شده، نتیجه های به دست آمده از مدل برای حالتی که α برابر یک و سامانه نگهدارنده وجود ندارد با نتیجه های مرجع [۳] مقایسه شده است. چنان که در شکل ۳ نشان داده شده، تطابق خوبی بین نتیجه های مدل با نتیجه های ارائه شده توسط Ward و Dao وجود دارد که بیانگر صحت مدل ارائه شده می باشد.

همچنین عبوردهی هیدروژن از غشای پالادیمی برای دو دمای ۶۲۳K و ۸۱۳K محاسبه شده و با نتیجه های مرجع های [۱۶] و [۲۵] در جدول ۲ مقایسه شده است. این نتیجه ها نیز نشان می دهند که مدل ارائه شده در پیشگویی نتیجه از دقت خوبی برخوردار است.

در شکل ۴ نتیجه های مدل سازی برای انتخاب پذیری ایده آل هیدروژن نسبت به نیتروژن در حالتی که $\alpha = 0.99$ به ازای اختلاف فشارهای متفاوت جریان های بالادست و پایین دست نشان داده شده است چنانچه که دیده می شود انتخاب پذیری با افزایش دما افزایش و با افزایش اختلاف فشار کاهش می یابد. این نتیجه ها با نتیجه های داده شده در مرجع های گوناگون همخوانی خوبی دارد [۲۶، ۲۷]. برای بیان علت این که چرا انتخاب پذیری با افزایش دما افزایش می یابد می توان به این نکته

جدول ۲- عبوردهی هیدروژن از غشای پالادیمی در حالتی که مرحله محدود کننده نفوذ اتمی هیدروژن از پالادیم است.

مرجع	عبوردهی هیدروژن (molH / (m.s.Pa ^h))		دما
	نتایج مراجع	نتایج مدل ارائه شده	
[۲۵]	$۱,۹۸ \times ۱۰^{-۸}$	$۱,۹۸ \times ۱۰^{-۸}$	۸۱۳ K
[۱۶]	$۱,۰۱ \times ۱۰^{-۸}$	$۱,۰۷۳ \times ۱۰^{-۸}$	۶۲۳ K



شکل ۳- شار عبوری هیدروژن بر حسب $\text{mol H/cm}^2 \cdot \text{s}$ از لایه پالادیمی یکپارچه ($\alpha=1$) بدون سامانه نگهدارنده با اعمال خلا در طرف جریان عبور کرده: الف) نتیجه‌های مرجع [۳] و ب) نتیجه‌های مدل ارائه شده (خط چین نشان دهنده‌ی قانون سیپورت است).

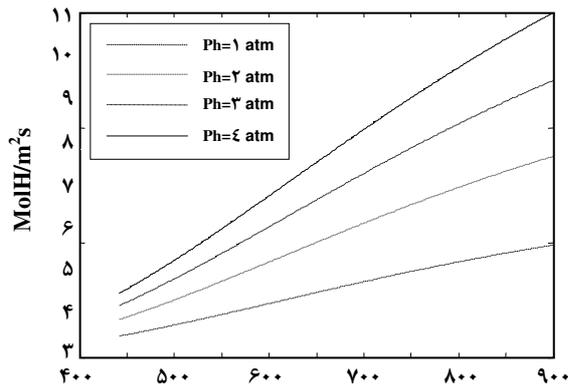
ولی نرخ کاهش مقاومت آلفا آلومینا نسبت به پالادیم بیشتر است در نتیجه نسبت مقاومت لایه پالادیم به مقاومت کل افزایش می‌یابد. شکل ۶ هم نتیجه‌های مدل سازی را برای مقادارهای گوناگون فشارهای جزئی هیدروژن در جریان بالادست بر حسب دما نشان می‌دهد. همان‌طور که از نتیجه‌های به‌دست آمده مشخص است با افزایش مقدار فشار جزئی هیدروژن در خوراک، شار هیدروژن افزایش می‌یابد به‌طوری که نرخ افزایش شار عبوری هیدروژن در دماهای بالاتر بیشتر است.

این رفتار به این علت است که در دماهای بالا کسر مقاومت آلفا آلومینا از مقاومت کل غشاء افزایش می‌یابد و چون تأثیر فشار روی کاهش مقاومت عبور هیدروژن از آلفا آلومینا بیشتر از پالادیم است در نتیجه در دماهای بالا این افزایش فشار اثر بیشتری در افزایش شار عبوری دارد. همچنین با افزایش دما به دلیل کم شدن مقاومت کل در برابر عبور هیدروژن از غشاهای نانوکامپوزیتی، شار عبوری هیدروژن افزایش می‌یابد.

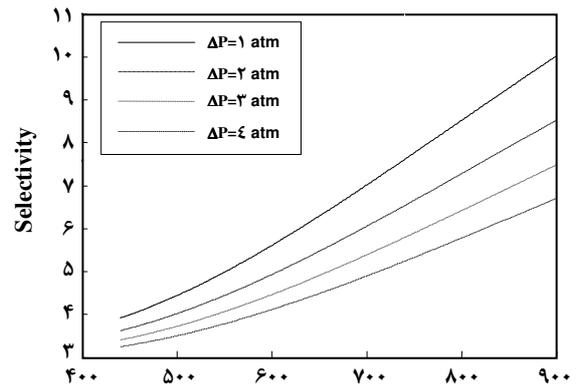
شکل ۷ نشان دهنده شار عبوری هیدروژن برای دماهای بالاتر از ۵۰۰ K و به ازای α های گوناگون است. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد که با کاهش α ، شار عبوری هیدروژن افزایش می‌یابد

اشاره کرد که با افزایش دما، مقاومت پالادیم کاهش و مقاومت لایه آلفا آلومینایی افزایش می‌یابد در نتیجه، مقدار بیشتری از هیدروژن از پالادیم عبور خواهد کرد و انتخاب‌پذیری افزایش خواهد یافت. همچنین با افزایش اختلاف فشار، عبوردهی آلفا آلومینایی لایه رویی که توسط پالادیم پوشش داده نشده است نسبت به پالادیم بیشتر افزایش می‌یابد زیرا عبوردهی پالادیم متناسب با اختلاف فشار به توان 0.5 و عبوردهی آلفا آلومینا متناسب با اختلاف فشار به توان 1 تا 2 است. در نتیجه با افزایش اختلاف فشار مقدار بیشتری از هیدروژن از آلفا آلومینا و مقدار کمتری از پالادیم عبور خواهد کرد و چون انتخاب‌پذیری لایه آلومینایی نسبت به پالادیم کمتر است، انتخاب‌پذیری کاهش می‌یابد.

در شکل ۵ درصد مقاومت پالادیم از مقاومت کل به‌دست آمده از مدل در فشارهای متفاوت خوراک بر حسب دما نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش فشار خوراک درصد مقاومت پالادیم افزایش می‌یابد. این رفتار چنان‌که اشاره شد به متأثر بودن بیشتر عبوردهی آلفا - آلومینا نسبت به پالادیم به اختلاف فشار برمی‌گردد. به بیان دیگر با افزایش فشار جریان بالادست، مقاومت هر دوی پالادیم و آلفا آلومینا کاهش می‌یابد



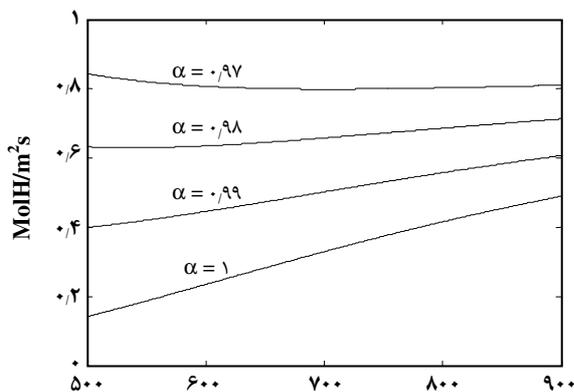
دما (درجه کلون)



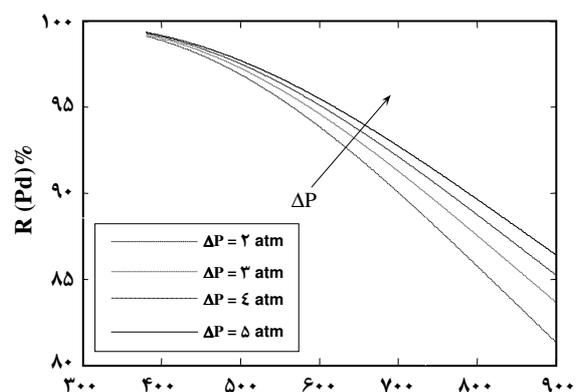
دما (درجه کلون)

شکل ۶- شار کلی عبوری هیدروژن بر حسب دما و فشارهای جزیی گوناگون هیدروژن در خوراک ($\alpha = 1$).

شکل ۴- انتخاب پذیری ایده آل هیدروژن به نیتروژن در غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم - آلفا آلومینا بر حسب دما و اختلاف فشار جریان های بالادست و پایین دست ($\alpha = 0.99$).



دما (درجه کلون)



دما (درجه کلون)

شکل ۷- شار عبوری هیدروژن از غشای نانو کامپوزیتی پالادیم/آلفا - آلومینا بر حسب دما در مقادیر گوناگون α .

شکل ۵ - درصد مقاومت پالادیم از مقاومت کل بر حسب دما و اختلاف فشار جریان های بالادست و پایین دست ($\alpha = 1$).

با افزایش دما در مقادیر کم α ، ابتدا کاهش نسبی یافته ولی با افزایش بیشتر دما، اثر دما روی افزایش شار عبوری هیدروژن از لایه پالادیمی غالب تر بوده و باعث افزایش محسوس در شار کلی عبوری هیدروژن از غشاهای نانوکامپوزیتی می شود.

نتیجه گیری

با استفاده از مکانیسم های عبور هیدروژن از لایه های پالادیمی و آلفا آلومینا، مدل ریاضی برای عبور هیدروژن در غشاهای نانوکامپوزیتی پالادیم آلفا آلومینا های توسعه داده شد.

که علت این رفتار به این بر می گردد که با کمتر شدن α ، در قسمت اول (لایه رویی) غشای نانوکامپوزیتی دو مقاومت موازی در مقابل هیدروژن قرار می گیرند یکی مقاومت کم آلفا آلومینا و دیگری مقاومت زیاد پالادیم، بنابراین هیدروژن ترجیح می دهد که بیشتر از آلفا آلومینا و حتی با وجود اینکه سطح آن کمتر است عبور کند. به علت این که قسمت بیشتری از هیدروژن از آلفا آلومینا عبور می کند شار کلی عبوری هیدروژن نیز تابع تغییرات مقاومت آلفا آلومینا خواهد بود. به دلیل افزایش مقاومت آلفا آلومینا با افزایش دما، شار عبوری هیدروژن

E_{diff}	انرژی فعال‌سازی برای نفوذ اتمی هیدروژن در لایه پالادیم (J/mol H)
E_d	انرژی فعال‌سازی برای نفوذ اتمی هیدروژن (J/mol H)
F_{P_v}	نفوذ پذیری جریان ویسکوز (mol/m ^۲ s atm)
F_{P_k}	نفوذ پذیری نادسون (mol/m ^۲ s atm)
F_{P_T}	نفوذپذیری کلی آلفا - آلومینا (mol/m ^۲ s atm)
F_P	عبوردهی کلی آلفا آلومینای لایه رویی (mol/m ^۲ s atm)
F_{P_r}	عبوردهی کلی آلفا آلومینای لایه میانی (mol/m ^۲ s atm)
F_{P_s}	عبوردهی کلی آلفا آلومیناهای لایه نگهدارنده (mol/m ^۲ s atm)
$\Delta \bar{G}_H$	انرژی آزاد گیبس (J/mol)
$\Delta \bar{H}_H$	آنتالپی هیدروژن مولی در رقت بی نهایت (J/mol)
h	ضریب انتقال جرم جابه‌جایی (m/s)
J_H	شار عبوری اتمی هیدروژن از پالادیم (mol H _۲ /m ^۲ s)
J_∞	شار عبوری اتمی هیدروژن از توده پالادیم (mol H _۲ /m ^۲ s)
J_v	شار عبوری هیدروژن بر حسب جریان ویسکوز (mol H _۲ /m ^۲ s)
J_K	شار عبوری هیدروژن بر حسب نفوذ نادسون (mol H _۲ /m ^۲ s)
K_S	ثابت سیورت (Pa ^{-۱/۲})
K_d	ثابت اکتیویته سرعت (m ^۲ /mol H s)
K_o	ثابت تابع نمایی K_d (m ^۲ /mol H s)
K_d''	ضریب، برای به‌دست آوردن سرعت دفع ترکیبی (s ^{-۱})
	اتم‌ها بر اساس N_{AA}
L	ضخامت آلفا آلومینا (m)
L_1	ضخامت لایه آلفا آلومینای رویی (m)
L_2	ضخامت لایه آلفا آلومینای میانی (m)
L_3	ضخامت لایه آلفا آلومینای نگهدارنده (m)
M	جرم ملکولی گاز (kg/kmol)
N_s	غلظت سطحی اتم‌های پالادیم (mol Pd/m ^۲)
N_b	غلظت پالادیم (mol Pd/m ^۳)
N_{av}	عدد آووگادرو (تعداد ملکول‌ها بر مول)
N_{AA}	غلظت سطحی جفت مکان‌های اشغال شده کناری (mol pairs/m ^۲)
N_1	شار عبوری هیدروژن از لایه رویی (mol/m ^۲ s)
N_2	شار عبوری هیدروژن از لایه میانی (mol/m ^۲ s)
N_3	شار عبوری هیدروژن از لایه نگهدارنده (mol/m ^۲ s)

با توجه به پژوهش‌های انجام شده و فرض‌هایی مبنی بر نبود مواد آلوده کننده در خوراک، مقاومت دو مرحله نفوذ اتمی هیدروژن و دفع ترکیبی اتمی هیدروژن از سطح پالادیم نسبت به دیگر مرحله‌های مربوط به مکانیسم‌های عبور از پالادیم، مؤثرتر تشخیص داده شدند. مکانیسم‌های نفوذ نودسون و جریان ویسکوز برای مدل کردن رفتار عبوری هیدروژن از لایه آلفا آلومینا استفاده شدند. برای اطمینان از صحت مدل، غشاهای مورد استفاده در مراجع گوناگون مدل‌سازی شدند به طوری که نتیجه‌های به دست آمده نشان دادند تطبیق خوبی بین نتیجه‌های مدل و نتیجه‌های آرایه شده در مرجع‌های گوناگون وجود دارد. نتیجه‌های به دست آمده از مدل‌سازی نشان دادند که اگرچه نرخ نفوذ هیدروژن از توده فلزی پالادیم و دفع هیدروژن اتمی از سطح پالادیم با افزایش دما، افزایش می‌یابد ولی افزایش نرخ مرحله دفع چیره‌تر است در نتیجه در دماهای بالاتر و غشاهای ضخیم‌تر، مرحله نفوذ هیدروژن از توده فلزی پالادیم و در دماهای پایین‌تر و غشاهای نازک‌تر مرحله دفع هیدروژن اتمی از سطح پالادیم مرحله محدودکننده هستند. همچنین نتیجه‌های مدل‌سازی نشان داد که انتخاب پذیری ایده‌آل نسبت به هیدروژن با افزایش دما افزایش می‌یابد ولی با افزایش اختلاف فشار جریان‌های بالادست و پایین دست کاهش می‌یابد. شار عبوری هیدروژن از غشاء با افزایش دما و اختلاف فشار دو طرف غشاء افزایش می‌یابد. همچنین، کاهش میزان پوشش پالادیم در لایه رویی می‌تواند تأثیر معنی داری روی روند تغییرات دما روی شار عبوری هیدروژن داشته باشد.

نمادها

C	غلظت ملکولی هیدروژن در توده گازی (mol H _۲ /m ^۳)
C_s	غلظت ملکولی هیدروژن در لایه گازی کنار سطح غشاء (mol H _۲ /m ^۳)
C_1	غلظت هیدروژن در طرف فشار بالای لایه پالادیم (mol H _۲ /m ^۳)
C_2	غلظت هیدروژن در طرف فشار پایین لایه پالادیم (mol H _۲ /m ^۳)
D_{H_2}	ضریب نفوذ ملکولی هیدروژن در توده گازی (m ^۲ /s)
D	ضریب نفوذ ملکولی هیدروژن در توده پالادیم (m ^۲ /s)
D_o	ضریب ثابت تابع نمایی برای ضریب نفوذ هیدروژن در لایه پالادیمی (m ^۲ /s)
d_p	قطر حفره‌ها (m)

Z	مشخصه اندازه گیرنده ضخامت غشا (m)	P_{H_2}	فشار جزئی هیدروژن (Pa)
z	تعداد نزدیک ترین همسایه ها در سطح	P_h	فشار هیدروژن در جریان بالادست غشاء (Pa)
		P_L	فشار هیدروژن در جریان پایین دست غشاء (Pa)
		P_m	فشار بین لایه های رویی و میانی (Pa)
α	قسمتی از سطح لایه رویی نانوکامپوزیتی که توسط پالادیم پوشش داده شده است	P_{m_2}	فشار بین لایه های میانی و نگهدارنده (Pa)
		P_i	فشار جزئی جز نفوذ کننده i در آلفا آلومینا (Pa)
δ	ضخامت لایه فیلم گاز (m)	P_{i_h}	فشار در طرف فشار بالای آلفا آلومینا برای جز نفوذ کننده i (Pa)
δ_{Pd}	ضخامت لایه پالادیم (m)		
ε	میزان تخلخل آلفا آلومینا	P_{i_L}	فشار در طرف فشار پایین آلفا آلومینا برای جز نفوذ کننده i (Pa)
ε_1	میزان تخلخل برای لایه آلفا آلومینای رویی	R	ثابت جهانی گازها (J/mol K)
ε_2	میزان تخلخل برای لایه آلفا آلومینای میانی	r	شعاع حفره ها (m)
ε_3	میزان تخلخل برای لایه آلفا آلومینای نگهدارنده	r_1	شعاع حفره های لایه آلفا آلومینای رویی (m)
λ	پوشش آزاد میانگین ملکول های گاز (m)	r_2	شعاع حفره های لایه آلفا آلومینای میانی (m)
μ	گرانروی سیال (Pa.s)	r_3	شعاع حفره های لایه آلفا آلومینای نگهدارنده (m)
μ_{H_2}	گرانروی هیدروژن (Pa.s)	S	ضریب حلالیت ($\text{mol Pd}/\text{m}^2 \text{Pa}^{1/2}$)
μ_{N_2}	گرانروی نیتروژن (Pa.s)	$S_{1/2}$	انتخاب پذیری ایده آل هیدروژن نسبت به نیتروژن
θ	قسمتی از سطح پالادیم که توسط هیدروژن پوشش داده شده است (نسبت اتمی H/Pd در سطح)	$\Delta \bar{S}_H^0$	آنترپی هیدروژن مولی در رقت بی نهایت (J/mol K)
τ	میزان انحراف حفره ها از حالت استوانه ای	T	دمای مطلق (K)
τ_1	میزان انحراف حفره ها از حالت استوانه ای برای لایه رویی	W_{HH}	جمله وابسته به انرژی متقابل بین اتم های هیدروژن (J/mol)
τ_2	میزان انحراف حفره ها از حالت استوانه ای برای لایه میانی	X_1	نسبت اتمی هیدروژن به پالادیم در جریان بالادست
τ_3	میزان انحراف حفره ها از حالت استوانه ای برای لایه نگهدارنده	X_2	نسبت اتمی هیدروژن به پالادیم در جریان پایین دست
\bar{v}	سرعت متوسط ملکول های گاز (m/s)		

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۷/۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۳/۳

مراجع

- [1] Iwuchukwu I.J., Sheth A., Mathematical Modeling of High Temperature and High-Pressure Dense Membrane Separation of Hydrogen from Gasification, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **47** (8), p. 1292 (2008).
- [2] Liang W., Hughes R., The Effect of Diffusion Direction on the Permeation Rate of Hydrogen in Palladium Composite Membranes, *Chem. Eng. J.*, **112**, p. 81 (2005).
- [3] Ward T.L., Dao T., Model of Hydrogen Permeation Behavior in Palladium Membranes, *J. Membr. Sci.*, **153**, p. 211 (1999).
- [4] Nam S.E., Lee K.H., Hydrogen Separation by Pd Alloy Composite Membranes: Introduction of Diffusion Barrier, *J. Membr. Sci.*, **192**, p. 177 (2001).
- [5] Holleck G.L., Diffusion and Solubility of Hydrogen in Palladium and Palladium-Silver Alloys, *J. Phys. Chem.*, **74**, p. 503 (1970).

- [6] Huang T.C., Wei M.C., Chen H.I., Permeation of Hydrogen Through Palladium/Alumina Composite Membranes, *Sep. Sci. and Tech.*, **36** (2), p. 199 (2001).
- [7] B. Krishna R. Nair, Harold M.P., Pd Encapsulated and Nanopore Hollow Fiber Membranes: Synthesis and Permeation Studies, *J. Membr. Sci.*, **290**, p. 182 (2007).
- [8] Guazzone F., Engwall E.E., Ma Y.H., Effects of Surface Activity, Defects and Mass Transfer on Hydrogen Permeance and N-Value in Composite Palladium-Porous Stainless Steel Membranes, *Catalysis Today*, **118**, p. 24 (2006).
- [9] Hsieh H.P., "Inorganic Membranes for Separation and Reaction", Elsevier Science, Amsterdam, the Netherlands (1996).
- [10] Lindqvist K., Liden E., Preparation of Alumina Membranes by Tape Casting and Dip Coating, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, p. 359 (1997).
- [11] Brock D.T., "Membrane Filtration: A User's Guide and Reference Manual", Sci. Tech. Inc. Wisconsin, New York (1983).
- [12] Tavolaro A., Drioli E., Zeolite Membranes, *Adv. Mat.*, **11** (12), p. 975 (1999).
- [13] Lee D., Oyama S.T., Gas Permeation Characteristics of a Hydrogen Selective Supported Silica Membrane, *J. Membr. Sci.*, **210**, p. 291 (2002).
- [14] Itoh N., Akiha T., Sato T., Preparation of Thin Palladium Composite Membrane Tube by a CVD Technique and Its Hydrogen Permselectivity, *Catalysis Today*, **104**, p. 231 (2005).
- [15] Peden C.F., Kay B.D., Goodman D.W., Kinetics of Hydrogen Absorption by Chemically Modified Pd (110), *Surf. Sci.*, **175**, p. 215 (1986).
- [16] McKiney D.L., Method for Hydrogen Separation and Purification, US Patent 3,439,474 (1969).
- [17] Behm R.J., Christmann K., G. Ertl, Adsorption of Hydrogen on Pd (100), *Surf. Sci.*, **99**, p. 320 (1980).
- [18] Henis J.M., Tripodi M.K., Composite Hollow Fiber Membranes for Gas Separation: the Resistance Model Approach, *J. Membr. Sci.*, **8**, p. 233 (1981).
- [19] Shu J., Grandjean B.P.A., Van Neste A., Kiliaguine S., Catalytic Palladium Based Membrane Reactors: A Review, *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, p. 1036 (1991).
- [20] Lu G.Q., Diniz da Costa J.C., Duke M., Giessler S., Socolow R., Williams R.H., Kreutze T., Inorganic Membranes for Hydrogen Production and Purification: A Critical Review and Perspective, *J. Coll. and Inter. Sci.*, **314** (2), p. 589 (2007).
- [21] Ash R., Barrer R.M., Permeation of Hydrogen Through metals, *Philos. Mag.*, **4**, p. 1197 (1959).
- [22] Burggraaf A.J., Co L.t, "Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology", Elsevier Science, Amsterdam, the Netherlands (1996).
- [23] Tong J., Matsumura Y., Suda H., Haraya K., Thin and Dense Pd/CeO₂/MPSS Composite Membrane for Hydrogen Separation and Steam Reforming of Methane, *Sep. Purif. Tech.*, **46**, p. 1 (2005).
- [24] Ahmadian Namini P., "Manufacturing and Characterization of Palladium Nanocomposite Membranes for Separation of Hydrogen", M.Sc. Thesis, Sahand University of Technology (2007).

- [25] Grashoff G.L., Pilkington C.E., Corti C.W., The Purification of Hydrogen-a Review of the Technology Emphasizing the Current Status of Palladium Membrane Diffusion, *Platinum Met. Rev.*, **27**, p. 157 (1983).
- [26] Hou K., Hughes R., Preparation of Thin and Highly Stable Pd/Ag Composite Membranes and Simulative Analysis of Transfer Resistance for Hydrogen Separation, *J. Membr. Sci.*, **214**, p. 43 (2003).
- [27] Morreale B.D., Ciocco M.V., Enick R.M., Morsi B.I., Howard B.H., Cugini A.V., Rothenberger K.S., The Permeability of Hydrogen in Bulk Palladium at Elevated Temperatures and Pressures, *J. Membr. Sci.*, **212**, p. 87 (2003).