



خالص‌سازی هیدروژن با استفاده از غشا

نازیلا رستمی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر-ایران

مریم عزیز اوغلی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر-ایران

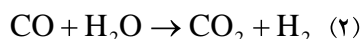
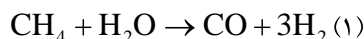
چکیده

با توجه به کاربرد فراوان هیدروژن و افزایش نرخ تقاضا برای هیدروژن، در این تحقیق جداسازی هیدروژن بوسیله غشا بررسی شده است. هیدروژن بوسیله تقطیر تبریدی، جذب نوسانی فشار و غشا جداسازی می‌شود. از میان روش‌های جداسازی هیدروژن، غشا بهترین روش می‌باشد. استفاده از غشاهای پالادیمی و آلیاژهای پالادیمی برای جداسازی هیدروژن بسیار مناسب هستند. استفاده از غشاهای کامپوزیتی نرخ نفوذ را افزایش می‌دهند. در این نوع غشاها، مسیر نفوذ هیدروژن نرخ عبور هیدروژن را تحت تاثیر قرار می‌دهد و نتایج نشان می‌دهد که نرخ عبور هیدروژن در مسیر فیلم فلزی به ساپورت بیشتر از ساپورت به فیلم فلزی است.

کلید واژه‌ها: غشا فلزی، عبور هیدروژن، غشاء کامپوزیت، قانون سیورت، مسیر نفوذ

اهمیت و نیاز به تولید و خالص‌سازی هیدروژن را کاملاً مشخص می‌کند.

هیدروژن با روش‌هایی چون اکسید کردن جزئی و الکترولیز آب تولید می‌شود ولی در مقیاس بالا اغلب از طریق واکنش متان با بخار آب و واکنش شیفت آب ← گاز مطابق واکنش ۱ و ۲ تولید می‌شود [۱،۴]:



۱- مقدمه

هیدروژن در صنایع مختلف از جمله صنایع شیمیایی، پتروشیمی و صنایع پالایش کاربرد فراوان دارد از دیگر کاربردهای مهم هیدروژن می‌توان به استفاده از آن در پیل‌های سوختی اشاره کرد [۱]. هیدروژن در فرآیندهای نیمه‌هادی، در تولید آمونیاک، در تصفیه نفت، تولید متانول و در صنایع متالورژی و شیمیایی نیز بکار برده می‌شود [۲،۳]. کاربردهای هیدروژن و افزایش نرخ تقاضا برای هیدروژن،

فشار جزئی در عرض غشا می‌باشد [۵]. پارامترهای مهم برای انتخاب غشا بسیار پیچیده بوده و به کاربرد آن بستگی دارد. انتخاب پذیری، عبوردهی، استحکام مکانیکی، پایداری غشا و مسایل اقتصادی از جمله پارامترهای مهم در انتخاب غشا هستند که البته هر یک از این پارامترها بسته به کاربرد غشا ممکن است از اهمیت کمتری برخوردار باشد. در این میان انتخاب‌پذیری و عبوردهی دو خصوصیت مهم و اساسی غشاها هستند انتخاب‌پذیری بالا منجر به کارایی و بازده زیاد فرآیند می‌شود همچنین نیروی محرکه (نسبت فشار) مورد نیاز برای جداسازی کاهش می‌یابد، لذا هزینه‌های فرآیندی نیز کاهش می‌یابد [۳]. جداسازی هیدروژن از گازهای نظیر CH_4 , CO_2 بوسیله غشاهای پلیمری گزارش شده است اما از غشاهای پلیمری نمی‌توان در دماهای بالا و غشاهای راکتوری استفاده کرد [۳].

۲- غشاهای فلزی

غشاهای فلزی چگال تکنولوژی مناسب و بسیار خوبی برای تولید هیدروژن با خلوص بالا (حتی در دمای بالا) می‌باشد. انتخاب پذیری غشاهای فلزی برای هیدروژن نسبت به دیگر گازها بیشتر بوده و بالغ بر ۱۰۰۰ برای هیدروژن گزارش شده است [۷]. تعداد محدودی از غشاهای فلزی عبوردهی بالایی برای هیدروژن نشان می‌دهند. پالادیم و غشاهای پالادیمی از جمله غشاهای فلزی مناسب برای جداسازی هیدروژن هستند [۳]. استفاده از غشاهای پالادیمی و آلیاژهای پالادیمی برای خالص سازی هیدروژن تاریخچه طولانی دارد و به سال ۱۹۵۰ بر می‌گردد [۷]. تاثیر افزایش آلیاژهای مختلف بر روی پالادیم در سال ۱۹۵۰ بررسی شده و نشان داده شده است که غشا Pd/Ag با نسبت ۷۵/۲۵ درصد وزنی، عبوردهی را برای هیدروژن تا ۵۰٪ افزایش می‌دهد. در ضمن قیمت، پایداری و مقاومت مکانیکی چنین غشاهایی بیشتر از غشاهای فلزی می‌باشد [۳،۶].

عبور هیدروژن از میان غشاهای فلزی مثل پالادیم شامل ۵ مرحله است [۲،۷] که در شکل ۱ نشان داده شده است.

- جذب مولکول‌های هیدروژن در سطح غشا
- جدا شدن به فرم هیدروژن اتمی

در پالایشگاه‌ها برای تصفیه و خالص سازی هیدروژن از سه روش جذب نوسانی فشار Pressure Swing (adsorption)، تقطیر تبریدی Cryogenic Process و جداسازی بوسیله غشا استفاده می‌شود. انتخاب فرآیند مناسب برای جداسازی و خالص سازی هیدروژن نه تنها به مسائل اقتصادی بستگی دارد بلکه انعطاف پذیری، قابلیت اطمینان و توسعه آسان فرآیند نیز مورد توجه و لحاظ می‌باشد [۵].

تقطیر تبریدی بر اساس اختلاف در نقطه جوش (فراریت نسبی) اجزاء خوراک می‌باشد. در این روش تنها هیدروژن با خلوص متوسط ($< 95\%$) تولید می‌شود در ضمن این فرآیند بسیار انرژی بر است [۵].

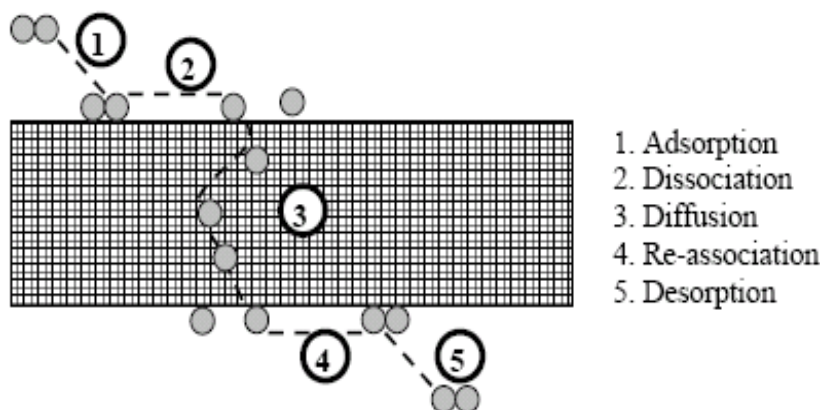
اساس کار فرآیند PSA بر اساس توانایی جاذب برای جذب بیشتر ناخالصی‌های با فشار جزئی بالا نسبت به اجزای با فشار جزئی پایین است. فرآیند مذکور یک فرآیند صنعتی تکمیل شده برای تولید هیدروژن با خلوص بالا (بالای ۹۹٫۹۹٪) و شامل جذب تحت فشار بالا (بیشتر از ۱۰ مگاپاسکال) می‌باشد که با استفاده از جاذب‌های مناسب، همانند کربن فعال شده یا زئولیت، انجام می‌گیرد. این فرآیند می‌تواند به صورت پیوسته یا ناپیوسته عمل کند. همچنین حذف مونوکسید کربن و دی‌اکسید کربن نیز امکان پذیر می‌باشد. فرآیند PSA نیاز به انرژی زیادی دارد. بعلاوه در این روش مقدار هیدروژن در جریان خوراک باید زیاد باشد که جزء معایب آن می‌باشد [۵،۶].

استفاده از غشا برای جداسازی هیدروژن مقرون به صرفه‌تر از دو روش روش مذکور است. از غشا در اشل کوچک هم می‌توان استفاده کرد که یکی از مزیت‌های آن می‌باشد. از دیگر مزیت‌های غشا این است که استفاده از آن حتی با وجود مقدار کم هیدروژن در خوراک، نیز امکان پذیر می‌باشد [۳،۶].

بطور کلی غشا به دو دسته تقسیم می‌شود: غشاهای آلی و غشاهای غیر آلی. غشاهای آلی خود به دو دسته پلیمری و بیولوژیکی تقسیم می‌شوند و غشاهای غیر آلی به دو دسته فلزی و غشاهای سرامیکی (متخلخل و غیر متخلخل) تقسیم می‌شوند [۳]. نیروی محرکه برای جداسازی با غشا گرا دیان - نفوذ هیدروژن اتمی در میان لایه غشا

- تبدیل دوباره اتمهای هیدروژن به مولکولهای هیدروژن،
در سمت عبور کننده

- دفع مولکولهای هیدروژن از سطح غشا



شکل ۱: مکانیسم عبور هیدروژن از میان غشای فلزی [۷]

نرخ عبور هیدروژن در غلظت‌های پایین به صورت معادله ۷ می‌باشد:

$$J = \frac{D \left(\frac{k}{k_s} \right)}{L} \left(P_{H_{2,1}}^{0.5} - P_{H_{2,2}}^{0.5} \right) \quad (۷)$$

حلالیت هیدروژن در لایه پالادیمی را نشان می‌دهد و با S نشان داده می‌شود $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{0.5}} \right)$. حاصل نفوذ و حلالیت به صورت قابلیت عبوردهی (Q) تعریف می‌شود.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (۸)$$

$$S = S_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (۹)$$

E_D : انرژی اکتیواسیون برای نفوذ هیدروژن $\frac{J}{\text{mol}}$

ΔH : آنتالپی حلالیت هیدروژن $\frac{J}{\text{mol}}$

با ترکیب معادلات ۸ و ۹ قانون سیورت حاصل می‌شود

$$J = \frac{Q}{L} \left(P_{H_{2,1}}^{0.5} - P_{H_{2,2}}^{0.5} \right) = \frac{Q_0}{L} \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \left(P_{H_{2,1}}^{0.5} - P_{H_{2,2}}^{0.5} \right) \quad (۱۰)$$

$$Q_0 = D_0 \cdot S_0 \quad (۱۱)$$

$$E_Q = E_D + \Delta H \quad (۱۲)$$

قانون سیورت (معادله ۱۰) در شرایط زیر صادق می‌باشد:

- محلول رقیق Pd-H

از آنجا که سینتیک واکنش جدا شدن اتم‌های هیدروژن و تشکیل مجدد هیدروژن مولکولی تند هستند، نفوذ اتم‌های هیدروژن از میان فیلم فلزی معمولاً مرحله محدود کننده خواهد بود بنابراین میزان عبوردهی به عنوان حاصل حلالیت و نفوذ خواهد بود. نرخ عبور هیدروژن طبق معادله ۳ از رابطه قانون فیک محاسبه می‌شود [۳]:

$$J = -D \frac{dC}{dL} \quad (۳)$$

$$J = \frac{D}{L} (C_{H_{2,1}} - C_{H_{2,2}}) \quad (۴)$$

$$C_{H_2} = k\eta \quad (۵)$$

$$P_{H_2}^n = K_s \cdot \eta \quad (۶)$$

J : نرخ عبور هیدروژن $\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$

D : ضریب نفوذ $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$

L : ضخامت غشاء m

K : ثابت غلظت هیدروژن

η : نسبت هیدروژن به پالادیم اتمی

K_s : ثابت سیورت

$C_{H_{2,1}}, C_{H_{2,2}}$: غلظت هیدروژن در ورود و خروج

از غشا $\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$

در غلظت‌های پایین هیدروژن، η تابع خطی از مجذور فشار جزئی هیدروژن می‌باشد بنابراین توان فشار ۰/۵ خواهد بود.

هیدروژن اتمی از میان غشاء باشد.

پیشنهاد می‌شود. به این صورت که پالادیم یا آلیاژ پالادیمی به صورت یک فیلم نازک روی ساپورت فلزی یا سرامیکی متخلخل قرار داده می‌شود. ضخامت غشاهای کامپوزیتی به ساپورت بستگی دارد با انتخاب ساپورت مناسب می‌توان از فیلم فلزی نازکی استفاده کرد [۱،۲]. غشاهای نازک‌تر از $5\mu\text{m}$ می‌توانند بر روی ساپورت‌های سرامیکی قرار گیرند و برای ساپورت‌های استیل ضخامت غشا $5-10\mu\text{m}$ می‌باشد [۷].

پارامترهای مختلف نظیر دما، میزان و اندازه تخلخل‌ها و مسیر نفوذ هیدروژن، فلاکس عبوری هیدروژن از غشاهای کامپوزیتی پالادیمی را تحت تاثیر قرار می‌دهند. Ronald Hughes و Hou Kaihu عبور هیدروژن از غشا کامپوزیتی Pd/Ag با ساپورت سرامیکی آلفا-آلومینا را در 4 دمای $548, 573, 598, 623, 648$ بررسی کردند و مطابق شکل ۲ نشان دادند که با افزایش دما نرخ عبور هیدروژن افزایش می‌یابد [۲].

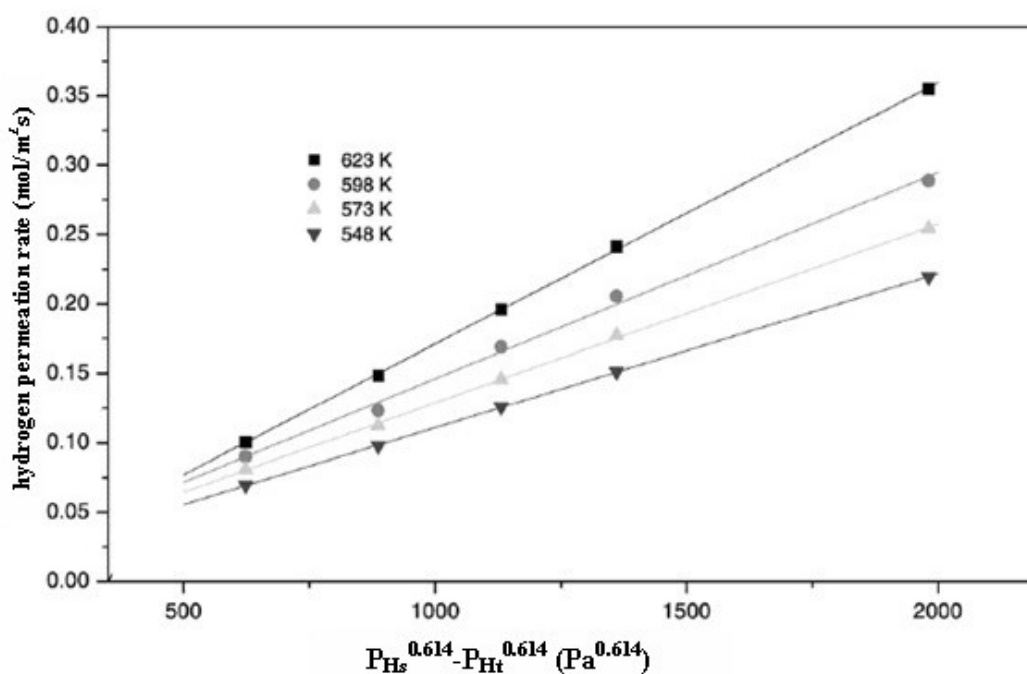
همچنین مطابق شکل ۳ مشاهده می‌شود که افزایش اندازه حفره تا $1/25\mu\text{m}$ باعث افزایش نرخ عبور هیدروژن می‌شود [۲].

زمانیکه مرحله محدود کننده برای عبور هیدروژن، نفوذ انحراف از معادله (۱۰) می‌تواند به دلایل متعددی باشد که یکی از آنها تاثیر شیمی سطح می‌باشد. چنانچه قانون سیورت حاکم نباشد، برای فلاکس عبوری می‌توان رابطه‌ای نظیر رابطه (۱۳) ارایه کرد که در آن شار عبوری متناسب با توان n ام اختلاف فشار جزئی هیدروژن می‌باشد [۳،۷].

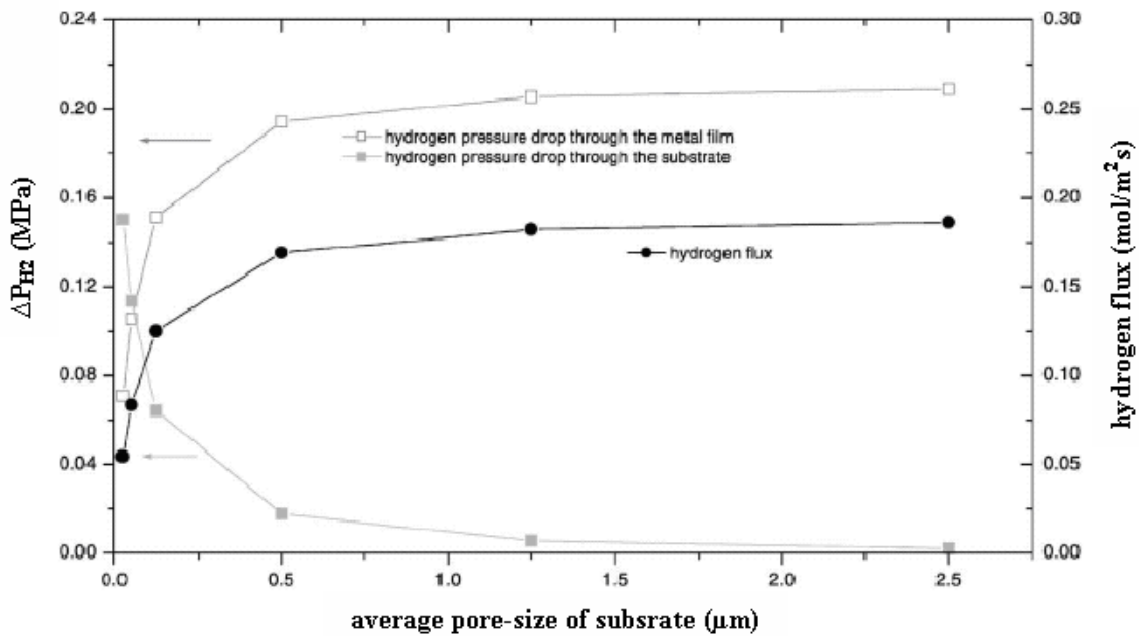
$$J = \frac{Q}{l} (P_{H_{2,1}}^n - P_{H_{2,2}}^n) = \frac{Q_0}{l} \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) (P_{H_{2,1}}^n - P_{H_{2,2}}^n) \quad (13)$$

۳- غشاهای کامپوزیتی

با توجه به افزایش نرخ تقاضا برای هیدروژن خالص بالا بردن فلاکس عبوری از اهمیت بسیار برخوردار می‌باشد [۱]. برای افزایش نرخ عبور دو راه وجود دارد: توسعه روش‌ها و تکنیک‌هایی برای ساخت فیلم‌های تیوپی با ضخامت کمتر و انتخاب آلیاژی که قابلیت عبوردهی (Q) را افزایش دهد [۷]. مورد اول منجر به انتخاب و ساخت غشاهای کامپوزیتی می‌شود. دلیل استفاده از غشاهای کامپوزیتی پالادیمی به جای غشاهای فلزی چگال این می‌باشد که فلاکس عبوری هیدروژن با ضخامت غشا رابطه عکس دارد و با افزایش ضخامت غشاء - جهت استحکام لازم - فلاکس عبوری کاهش خواهد یافت و اگر ضخامت غشا کاهش یابد فلاکس عبوری افزایش یافته ولی مقاومت کاهش می‌یابد بنابراین استفاده از غشاهای کامپوزیتی پالادیمی یا آلیاژهای پالادیمی



شکل ۲: اثر دما بر میزان عبور هیدروژن [۲]



شکل ۳: اثر اندازه تخلخل بر میزان عبور هیدروژن [۲]

تبعیت می کند. در حالت پایدار فلاکس عبوری هیدروژن خالص برای هر دو لایه باید یکسان باشد [۱].

$$J = J_{\text{support}} = J_{\text{metalfilm}} \quad (13)$$

$$J_{\text{sm}} = k_{\text{sm}} (P_m^{0.5} - P_p^{0.5}) \quad (14)$$

$$= \frac{4\sqrt{2}\varepsilon\mu_k r}{3l\sqrt{\pi RM}} \cdot \frac{P_f - P_m}{\sqrt{T}} + \frac{\varepsilon\mu_v r^2}{8RI} \cdot \frac{P_f^2 - P_m^2}{2\eta T}$$

$$J_{\text{ms}} = k_{\text{ms}} (P_f^{0.5} - P_m^{0.5}) \quad (15)$$

$$= \frac{4\sqrt{2}\varepsilon\mu_k r}{3l\sqrt{\pi RMT}} (P_m - P_p) + \frac{\varepsilon\mu_v r^2}{8RI} \cdot \frac{P_m^2 - P_p^2}{2\eta T}$$

P_f : فشار جزئی هیدروژن در سمت خوراک

P_p : فشار جزئی هیدروژن در سمت محصول عبوری

P_m : فشار جزئی هیدروژن در بین ساپورت و فیلم فلزی

بخاطر طبیعت متقارن فیلم فلزی $k_{\text{ms}} = k_{\text{sm}}$ است.

نتایج به دست آمده برای حالتی که هیدروژن خالص به عنوان خوراک می باشد در شکل ۴ و ۵ نشان داده شده است. از شکل ۴ می توان چنین نتیجه گیری کرد که نرخ عبور هیدروژن در مسیر ساپورت به فیلم فلزی (J_{sm}) تابع خطی از توان ۰/۵ فشار جزئی می باشد همچنین مشاهده می شود که

چنانچه اشاره شد مسیر نفوذ هیدروژن، فلاکس عبوری آن را تحت تاثیر قرار می دهد. Liang اثر مسیر نفوذ بر روی عبور هیدروژن از غشاهای کامپوزیتی پالادیمی را بررسی کردند آنها فیلم پالادیمی با ضخامت $10\mu\text{m}$ را بر روی ساپورت استیل قرار دادند و میزان عبور هیدروژن خالص و مخلوط هیدروژن/ نیتروژن را بررسی کردند [۱]. برای عبور هیدروژن از غشاهای کامپوزیتی ۲ مسیر وجود دارد [۱]

۱- عبور هیدروژن از ساپورت به فیلم فلزی

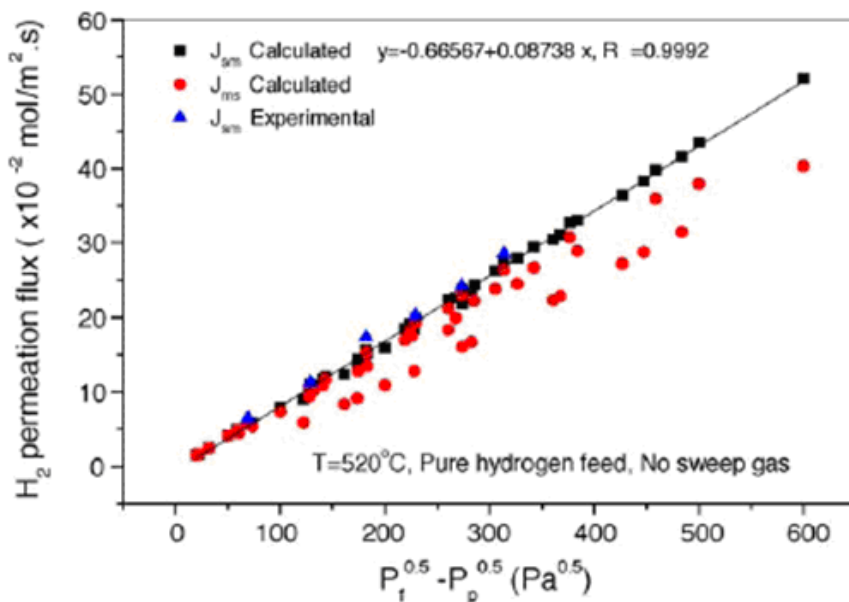
۲- عبور هیدروژن از فیلم فلزی به ساپورت

عبور هیدروژن خالص از ساپورت به فیلم فلزی با اندیس sm و عبور هیدروژن از فیلم فلزی به ساپورت با اندیس ms نشان داده می شود. در عبور هیدروژن از ساپورت متخلخل، اگر نوع نفوذ سطحی، کندانس شدن موئینی یا غربال مولکولی وجود نداشته باشد نرخ عبور، معمولاً به وسیله ترکیبی از نفوذ نادسون و جریان ویسکوز محاسبه می شود [۱، ۲]. برای نفوذ هیدروژن از میان لایه فلزی نشان داده شد که نفوذ هیدروژن از لایه فلزی از قانون سیورت

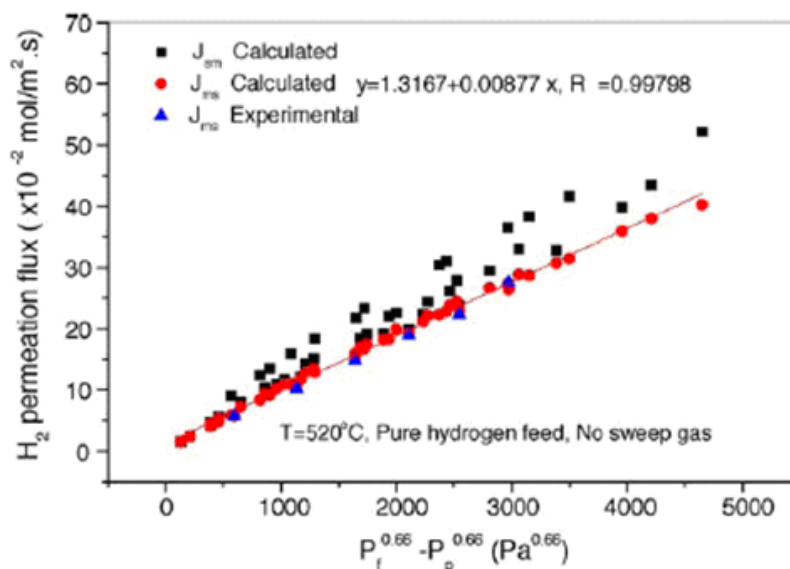
رابطه خطی دارند. انحراف از توان ۰/۵ در مسیر ms ممکن است بخاطر اثر ترکیبی فیلم فلزی و ساپورت متخلخل باشد. نکته قابل توجه در شکل‌های ۴ و ۵ این است که نرخ عبور هیدروژن خالص در مسیر SM بیشتر از مسیر ms می‌باشد [۱].

مقدار شار عبوری (از ساپورت به فیلم فلزی) محاسبه شده و مقادیر تجربی در توافق خوبی هستند.

شکل ۵ نرخ عبور هیدروژن در مقابل $(P_f^{0.66} - P_p^{0.66})$ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که (J_{ms}) محاسبه شده و تجربی در توافق خوبی با آن ۰/۶۶ اختلاف فشار،



شکل ۴: نرخ عبور هیدروژن محاسبه شده و تجربی در مقابل فشار با توان ۰/۵ [۱]



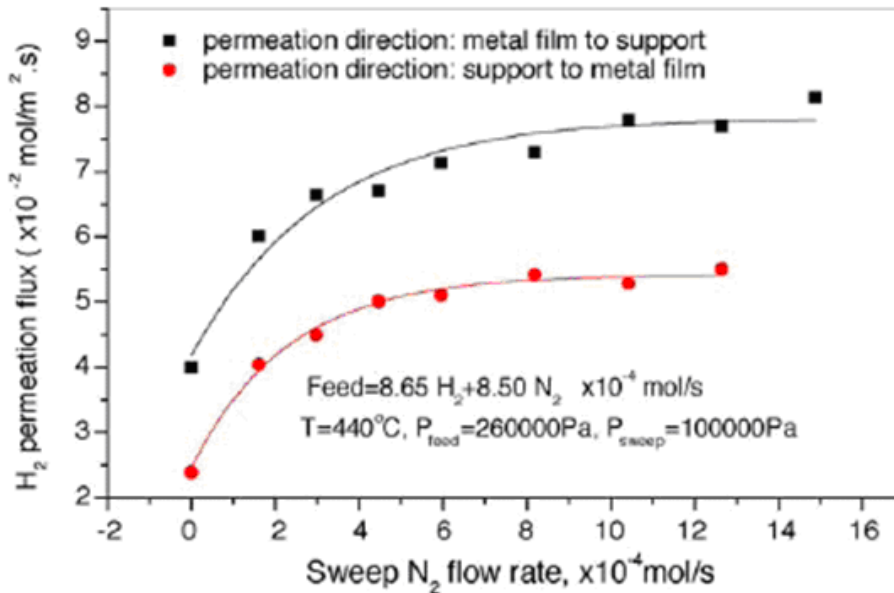
شکل ۵: نرخ عبور هیدروژن محاسبه شده و تجربی در مقابل فشار با توان ۰/۶۶ [۱]

دما، نرخ عبور هیدروژن در مسیر فیلم فلزی به ساپورت بیشتر از ساپورت به فیلم فلزی است. در مسیر ms هیدروژن همانند

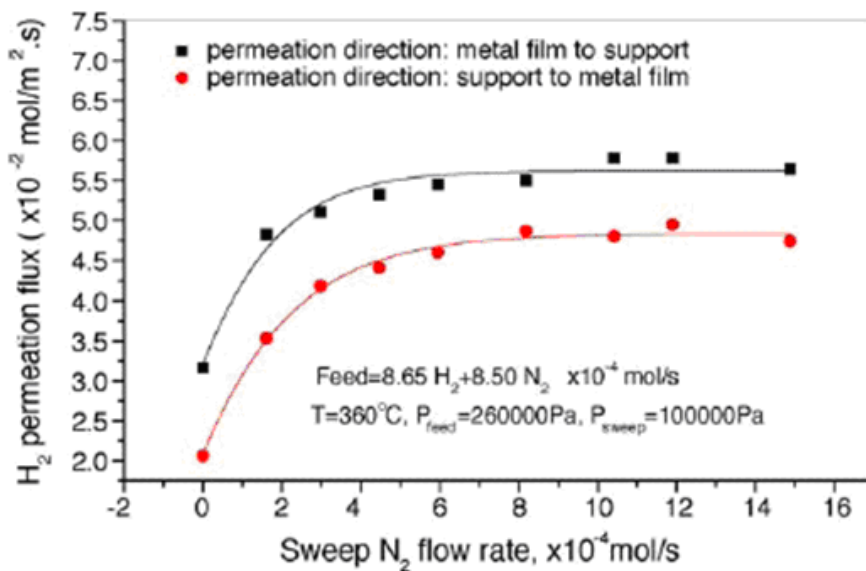
نتایج بدست آمده برای مخلوط هیدروژن/نیتروژن در شکل ۶ و ۷ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که در هر دو

از میان مخلوط گازی عبور خواهد کرد. لذا مقاومت انتقال هیدروژن از میان ساپورت به دلیل برخورد هیدروژن با دیگر مولکول‌های گازی در ساپورت، بیشتر از حالتی است که هیدروژن خالص به عنوان خوراک می‌باشد به همین دلیل در مخلوط گازی نرخ عبور هیدروژن، در مسیر ساپورت به فیلم فلزی کمتر خواهد بود [۱].

خوراک حاوی هیدروژن خالص از فیلم فلزی عبور می‌کند با این تفاوت که فشار جزئی هیدروژن با فشار خوراک برابر نیست. اما در مسیر ساپورت به فیلم فلزی (SM) ابتدا هیدروژن و ناخالصی از ساپورت متخلخل عبور می‌کنند سپس فقط هیدروژن از میان فیلم فلزی نفوذ می‌کند. بعد از رسیدن به شرایط پایدار، فقط هیدروژن از ساپورت به فیلم فلزی انتقال یافته و هیدروژن با نفوذ مولکولی (نفوذ نادسون)



شکل ۶: تاثیر مسیر انتقال بر روی نرخ عبور هیدروژن در مخلوط گازی در دمای ۴۴۰°C [۱]



شکل ۷: تاثیر مسیر انتقال بر روی نرخ عبور هیدروژن در مخلوط گازی در دمای ۳۶۰°C [۱]

۳- نتیجه گیری

کامپوزیتی، مسیر نفوذ هیدروژن، نرخ عبور را تحت تاثیر قرار می‌دهد. نرخ عبور هیدروژن در مسیر فیلم فلزی به ساپورت بیشتر از ساپورت به فیلم فلزی است. چنانچه خوراک هیدروژن خالص باشد نتیجه برعکس خواهد بود و نرخ عبور هیدروژن خالص در مسیر SM بیشتر از مسیر MS می‌باشد.

استفاده از غشا یکی از بهترین و مقرون به صرفه ترین روش‌ها برای خالص سازی هیدروژن می‌باشد. در عبور هیدروژن از غشا مرحله محدودکننده نفوذ هیدروژن اتمی از میان غشا بوده و عبور هیدروژن از غشا فلزی اغلب از قانون سیورت تبعیت می‌کند. غشاهای کامپوزیتی پالادیمی و آلیاژهای پالادیمی نرخ عبور هیدروژن را افزایش می‌دهند. در غشاهای

منابع

- [5] M. Whysall, K.W. Picioccio; " Selection and Revamp of Hydrogen Purification Processes", Prepared for presentation at the 1999 AIChE Spring Meeting, Houston, Texas, March 13-18, 1999.
- [6] G. J. Grashoff, C. E. Pilkington and C. W. Corti; "The Purification of Hydrogen", *Platinum Metals Rev.*, 27, (4) 157-169, 1983.
- [7] D. S. Sholl, Y. K. Ma; " Dense metal membrane for production of high purity hydrogen", Submitted to *MRS Bulletin*, 2006.

- [۱] ابوالحمد گیتی، " مبانی پالایش نفت"، دانشگاه تهران، ۱۳۷۵.
- [2] W. Liang, R. Hughes; " The effect of diffusion direction on permeation rate of hydrogen in palladium composite membrane", *Chemical Engineering Journal*, 112, 81-86, 2005.
- [3] K. Hou, R. Hughes; " Preparation of thin and highly stable Pd/Ag composite membranes and simulative of transfer resistance for hydrogen separation", *Journal of membrane science*, 214, 43-55, 2003.
- [4] G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz; " Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective", *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 589-603, 2007.