

راکتورهای غشایی کاتالیستی

الهام عامری

شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام‌نگار: amerielham@yahoo.com

چکیده

امروزه استفاده از راکتورهای غشایی در فرایندهای شامل واکنش کاتالیستی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در چنین سیستم‌های ترکیبی، فرایند جداسازی غشایی با یک واکنش کاتالیستی همراه گشته و استفاده از غشاء موجب افزایش انتخابگری و بازدهی واکنش در فرایند ترکیبی می‌گردد. در تحقیق حاضر، در ابتدا به انواع راکتورهای غشایی بر اساس نوع هندسه، ساختار مواد سازنده غشاء، ساختار و نوع عملکرد راکتور بر اساس جایگاه و نوع کاتالیست اشاره می‌گردد. سپس سامانه‌های شامل واکنش همراه شده با فرایند جداسازی غشایی به مانند راکتورهای غشایی کاتالیستی، راکتورهای غشایی تراوش تبخیری و زیست‌راکتورهای غشایی مورد بررسی قرار می‌گیرد. علاوه بر این به شرح انواع راکتورهای غشایی کاتالیستی و واکنش‌های انجام شده در این گونه سامانه‌ها به تفصیل پرداخته می‌شود.

کلمات کلیدی: راکتورهای غشایی، واکنش کاتالیستی، فرایندهای ترکیبی، جداسازی

۱- مقدمه

مهم‌ترین و پر هزینه‌ترین مرحله در فرایندهای شیمیایی، واکنش شیمیایی و جداسازی جریان محصولات می‌باشد. ترکیب این دو فرایند در یک فرایند واحد باعث تحقق اهدافی به مانند ملاحظات اقتصادی فرایند، افزایش سرعت واکنش، صرفه‌جویی در مصرف انرژی و مصرف واکنش‌دهنده‌ها و کاهش تولید محصولات جانبی می‌شود. تا قبل از این، استفاده از غشاها در فرایندهای با دمای پائین و محیط‌های شیمیایی ملایم محدود شده بود. اما پیشرفت‌های اخیر در علم مواد، استفاده از غشاها را در دماهای بالا و شرایط شیمیایی سخت، گسترده کرده است. این امر باعث استفاده بیشتر غشاها در راکتورهای شیمیایی شده است. ایده راکتورهای غشایی که از بهم پیوستن دو فرایند متفاوت واکنش و جداسازی به وجود آمده به اولین سالهای استفاده از سیستم‌های غشایی برمی‌گردد.

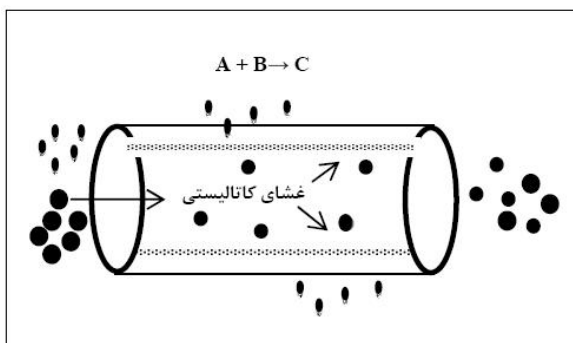
اولین تحقیقات انجام شده در رابطه با راکتورهای غشایی در سال ۱۹۶۰ میلادی صورت گرفت [۱]. با این وجود سیر رشد در زمینه تحقیقات علمی در ۲۰ سال اخیر به علت پیدایش غشاهای غیر آلی بسیار درخشان بوده است [۲ و ۳].

اولین بار، چنین فرایندی جهت افزایش بازدهی و برهم زدن تعادل در واکنش‌های هیدروژن زدایی^۱ و استری شدن بکار گرفته شد [۳۴-۴]. یک نمای اجمالی از راکتورهای غشایی کاتالیستی شامل واکنش برگشت پذیر $A \leftrightarrow B+C$ در شکل (۱) نمایش داده شده است.

در این فرایند غشاء نسبت به جزء B انتخابگر بوده و با خارج کردن این جزء از مخلوط واکنش موجب برهم زدن تعادل و دسترسی به مقادیر درصد تبدیل فراتر از مقادیر تعادلی می‌گردد. از دیگر واکنش‌های کاتالیستی انجام شده در راکتورهای غشایی می‌توان به واکنش‌های هیدروژن زدایی، اکسایش جزئی و کلی اشاره نمود [۳۴-۴].

1. Dehydrogenation

غشاهای در تحقیقات در مقیاس آزمایشگاهی، مکرراً استفاده شده، اما در عملیات در مقیاس تجاری به علت نیاز به نسبت‌های بالای سطح به حجم غشاء از ساختار لوله ای استفاده می‌شود. در حال حاضر راکتورهای غشایی کاتالیستی با ساختار چند لوله‌ای بسیار مورد توجه قرار گرفته و در این زمینه، کارهای تحقیقاتی زیادی بر روی ساختار لوله و پوسته منفرد انجام شده است [۴۴]. با این حال در سامانه‌های زیست‌راکتورهای غشایی کاربرد غشاهای الیاف میان تهی متداول تر است.



شکل ۱- طرح اجمالی یک راکتور غشایی [۴]

در چنین فرایندهایی استفاده از غشاء موجب افزایش بازدهی و انتخابگری واکنش گشته که میزان این افزایش علاوه بر پارامترهای فرایند به خواص غشاء نیز وابستگی شدید دارد.

به طور کلی سامانه‌های شامل واکنش همراه شده با فرایند جداسازی غشایی به سه دسته راکتورهای غشایی کاتالیستی^۱، راکتورهای غشایی تراوش تبخیری^۲ و زیست‌راکتورهای غشایی^۳ تقسیم‌بندی می‌شوند [۴۳].

در این مقاله، در ابتدا به انواع راکتورهای غشایی بر اساس نوع هندسه، ساختار مواد سازنده غشاء، ساختار و نوع عملکرد راکتور بر اساس جایگاه و نوع کاتالیست کاربردی اشاره می‌گردد. در ادامه مطالبی راجع به راکتورهای غشایی تراوش تبخیری و زیست‌راکتورهای غشایی ارائه شده و سپس به توصیف فرایندهای جداسازی غشایی کاتالیستی که مبحث اصلی این تحقیق است، پرداخته می‌شود. در پایان مهمترین واکنش‌هایی که در راکتورهای غشایی صورت می‌گیرند، مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲- راکتورهای غشایی

راکتورهای غشایی را می‌توان بر اساس هندسه، ساختار مواد سازنده غشاء و ساختار راکتور تقسیم‌بندی کرد [۴۴].

۱-۲ دسته‌بندی راکتورهای غشایی بر اساس هندسه غشاء

در دسته‌بندی اولیه، راکتورهای غشایی بر اساس هندسه غشاء مجزا می‌شوند. متداول ترین اشکال غشاء هندسه‌های تخت و لوله‌ای هستند. به علت سهولت ساخت غشاءهای تخت، از این

۲-۲ دسته‌بندی راکتورهای غشایی بر اساس ساختار مواد سازنده

غشاهای از نظر ساختار مواد سازنده به دو دسته متراکم و متخلخل تقسیم‌بندی می‌شوند. غشاهای متراکم از جنس بسیار، فلزات و آلیاژهای آنها و اکسیدهای فلزی می‌باشند و در این میان غشاهای بسیاری گران‌قیمت بوده و بجز موارد معدودی از مقاومت گرمایی پایینی برخوردار هستند. غشاهای متراکم فلزی نیز اغلب از جنس فلزاتی مانند پالادیم، پلاتین، روتنیم، رنیم، ایریدیم و نقره و آلیاژهای آنها می‌باشند [۴۵].

غشاهای متخلخل نیز از جنس بسیار، شیشه و مواد سرامیکی بوده، که در فرایندهای ترکیبی واکنش - جداسازی بکار می‌روند. در این میان غشاهای متخلخل آلی در بیوراکتورهای غشایی و یا در فرایندهای دمای پایین مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. مواد با قطر روزه‌های بزرگ، مانند غشاءهای آلفا آلومینا، مستقیماً در فرایند جداسازی شرکت نکرده، بلکه به عنوان تکیه‌گاه غشاءهای انتخابگر با روزه‌های کوچکتر در ساخت غشاءهای مرکب مورد استفاده قرار می‌گیرند. در حقیقت این نوع غشاءها انتخابگر نبوده و بر اساس قابلیت تراوایی بالا به عنوان تکیه‌گاه لایه‌های انتخابگر بکار می‌روند [۵].

مواد با اندازه حفرات متوسط برای ساخت غشاءهایی که عموماً روزه‌هایی در محدوده ۴ تا ۵ نانومتر نیاز باشد به کار می‌روند، بنابراین نفوذ اجزاء در طول غشاءهای حفره متوسط از مکانیسم نفوذ نودسن^۵ پیروی می‌کند. مقدار فاکتور جداسازی برای بیشتر سیستم‌هایی که در آنها از غشاءهای حفره متوسط استفاده شده

4. Support
5. Knudsen

1. Catalytic Membrane Reactors
2. Pervaporation Membrane Reactors
3. Membrane Bioreactor

نوع ساختار تحت عنوان راکتورهای غشایی با بستر فشرده^۳ نامگذاری می‌شوند. همچنین ممکن است غشاهای بکاررفته در راکتورهای غشایی با بستر فشرده به طور ذاتی از لحاظ کاتالیستی فعال باشند، به چنین راکتورهایی راکتورهای غشایی کاتالیستی با بستر فشرده^۴ اطلاق می‌گردد. در شکل (۲) سه ساختار فوق‌الذکر که از نظر موقعیت کاتالیستی متفاوتند به نمایش گذاشته شده‌اند. در نوعی دیگر از راکتورهای غشایی، از غشاء مسطح که دارای فعالیت کاتالیستی بوده، یا فاقد خاصیت کاتالیستی است. در یک بستر سیال شده استفاده گشته و در این صورت راکتورهای غشایی با بستر سیال شده و یا راکتورهای غشایی کاتالیستی با بستر سیال شده نامیده می‌شود. غشاهای در راکتورهای غشایی با بستر فشرده، جهت تغییر ترکیب فاز سیال در تماس با ذرات کاتالیست بکار می‌روند. بدین صورت که غشاء با حذف محصولات واسطه و یا محصولات جانبی و یا با توزیع تدریجی یکی از واکنشگرها بر فرایند واکنش تأثیر می‌گذارد. راکتورهای غشایی کاتالیستی، راهی دیگر برای تماس مواد واکنش‌دهنده و ذرات کاتالیست ایجاد می‌کنند.

جدول ۱- انواع راکتورهای غشایی بر اساس ساختار راکتور [۵]

مخفف	تعریف
CMR	راکتورهای غشایی کاتالیستی
PBMR	راکتورهای غشایی با بستر فشرده
PBCMR	راکتورهای غشایی کاتالیستی با بستر فشرده ^۵
PVMR	راکتورهای غشایی تراوش تبخیری ^۶
FBMR	راکتورهای غشایی با بستر سیال شده ^۷
FBCMR	راکتورهای غشایی کاتالیستی با بستر فشرده ^۸
CNMR	راکتورهای غشایی کاتالیستی غیر نفوذ‌گزين ^۹
ZMR	راکتورهای غشایی بستر زئولیتی ^{۱۰}
PFR(PBR, FBR)	راکتورهای با جریان پلاگ ^{۱۱} (بستر فشرده، بستر ثابت)

3. Packed Bed Membrane Reactor (PBMR)
4. Packed Bed Catalytic Membrane Reactor
5. Packed Bed Catalytic Membrane Reactor
6. Pervaporation Membrane Reactor
7. Fluidized Bed Membrane Reactor
8. Fluidized Bed Catalytic Membrane Reactor
9. Catalytic Non-permeable Membrane Reactor
10. Zeolite Membrane Reactor
11. Plug Flow Reactor (Packed Bed Reactor, Fixed Bed Reactor)

پایین بوده و در محدوده ۱/۵ تا ۱۰ گزارش می‌شود. موادی مانند شیشه ویکور^۱، و غشاهای مرکب گاما آلومینا که بر روی پایه‌ای از جنس آلفا آلومینا قرار گرفته‌اند جزء این طبقه‌بندی به شمار می‌روند.

غشاهای حفره کوچک که اخیراً موضوع بسیاری از تحقیقات بوده‌اند به عنوان غربال‌کننده‌های مولکولی در فرایند جداسازی بکاررفته و فاکتورهای جداسازی با مقادیر بالایی را نتیجه می‌دهند. کربن با خاصیت غربال‌کنندگی، شیشه‌هایی با اندازه حفرات کوچک و زئولیت‌ها از جمله موادی هستند که در ساخت این نوع غشاهای کاربرد دارند. در این میان، زئولیت‌ها به علت پایداری بالا در شرایط فرایندی بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند. بعضی از مواد مانند آلومیناهای آندیک نیز به علت کمبود اطلاعات راجع به مکانیسم جذب و انتقال اجزاء از داخل روزنه‌ها کمتر مورد بررسی قرار گرفته‌اند. اخیراً فعال‌ترین سطوح توسعه یافته برای ساخت غشاء، فیلم‌های متراکم نازکی هستند که برای حفظ پایداری بر روی لایه‌های محافظ قرار می‌گیرند. شایان ذکر است که مواد بکاررفته در لایه‌های محافظ نباید مقاومت اضافی در برابر تراوش داشته باشند. غشاهای مرکبی که بدین صورت ساخته می‌شوند قابلیت انتخابگری کامل برای یک جزء را داشته، ولی دارای سرعت تراوش پایینی می‌باشند [۵].

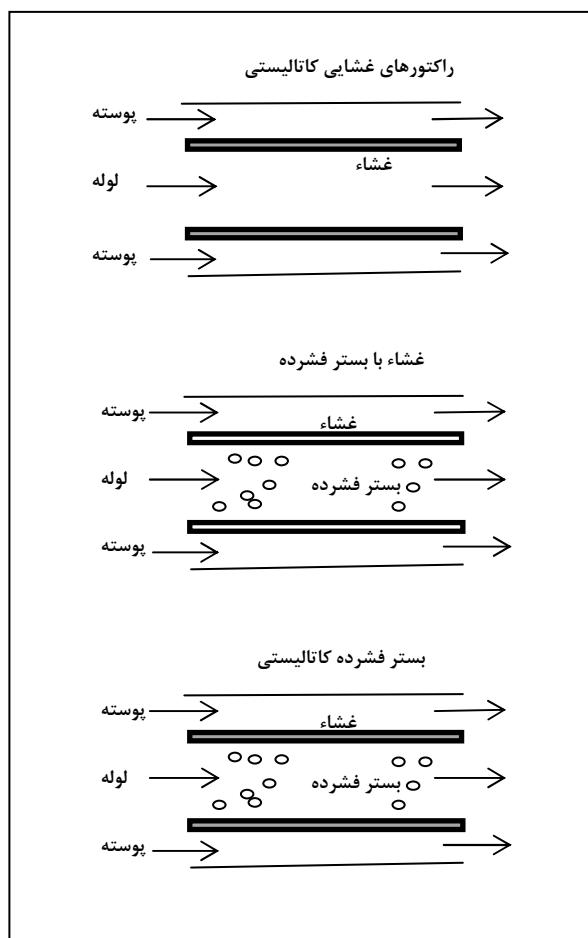
۲-۳ دسته‌بندی راکتورهای غشایی کاتالیستی بر اساس

ساختار راکتور

در تقسیم‌بندی دیگر، راکتورهای غشایی بر اساس ساختار راکتور از لحاظ موقعیت کاتالیست متمایز می‌شوند. این دسته‌بندی در جدول (۱) ارائه شده است [۵].

غشاهای بکاررفته در راکتورهای غشایی می‌توانند ذاتاً خاصیت کاتالیستی داشته باشند، بدین صورت که ذرات کاتالیست در روزنه‌های غشاء نشانده شوند. در این صورت این راکتور، راکتور غشایی کاتالیستی^۲ نامیده می‌شود. در نوعی دیگر از راکتورهای غشایی با ساختار لوله‌ای، غشاء از خود خاصیت کاتالیستی نشان نداده و ذرات کاتالیست به صورت فشرده در محفظه داخلی غشاء (لوله) و یا خارج از غشاء در قسمت پوسته قرار داده می‌شوند. این

1. Vycor
2. Catalytic Membrane Reactor (CMR)



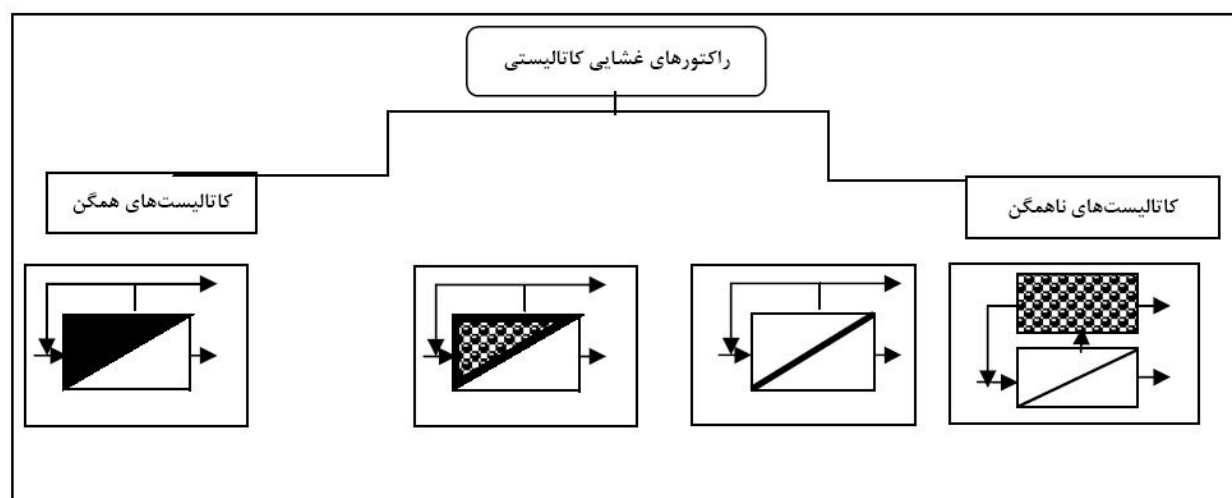
شکل ۲- ساختار راکتورهای غشایی

از نظر موقعیت کاتالیست [۵]

در این نوع سیستم‌ها از غشاهای حفره کوچک که دارای سطح گسترده بالایی در هر گرم هستند استفاده شده و اگر ذرات کاتالیست بخوبی و به صورت همگن داخل روزنه‌ها پراکنده شوند می‌توانند تأثیر بسزایی در بازدهی فرایند داشته باشند. همانطور که در قسمت اول شکل (۲) نشان داده شده، در این نوع راکتورهای غشایی هندسه غشاء این اجازه را به محصولات می‌دهد بدون این که مجبور باشند طی فرایند دفع محصولات از سطح در خلاف جهت واکنش‌دهنده‌ها نفوذ کنند، محل کاتالیست را ترک کنند و در نتیجه امکان واکنش بیشتر فراهم شود.

۲-۴ دسته‌بندی راکتورهای غشایی بر اساس نوع کاتالیست در مبحث راکتورهای غشایی کاتالیستی، فرایندهای واکنش را می‌توان در دو دسته واکنش‌های کاتالیستی همگن و ناهمگن دسته‌بندی نمود. همانطور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، در فرایندهای کاتالیستی همگن، ماژول‌های غشایی را می‌توان در راکتورهای به همراه جریان برگشتی استفاده نمود. برای واکنش‌های کاتالیستی ناهمگن نیز چندین پیکربندی در راکتورهای غشایی کاتالیستی امکان پذیر است [۴۶]:

- ۱- بستر ثابت کاتالیست در داخل ماژول غشایی افزوده شود.
- ۲- غشاء ذاتاً دارای خاصیت کاتالیستی باشد.
- ۳- ماژول غشایی و بستر ثابت کاتالیست به صورت سری در کنار هم قرار بگیرند.



شکل ۳- ساختار راکتورهای غشایی از لحاظ نوع کاتالیست [۴۶]

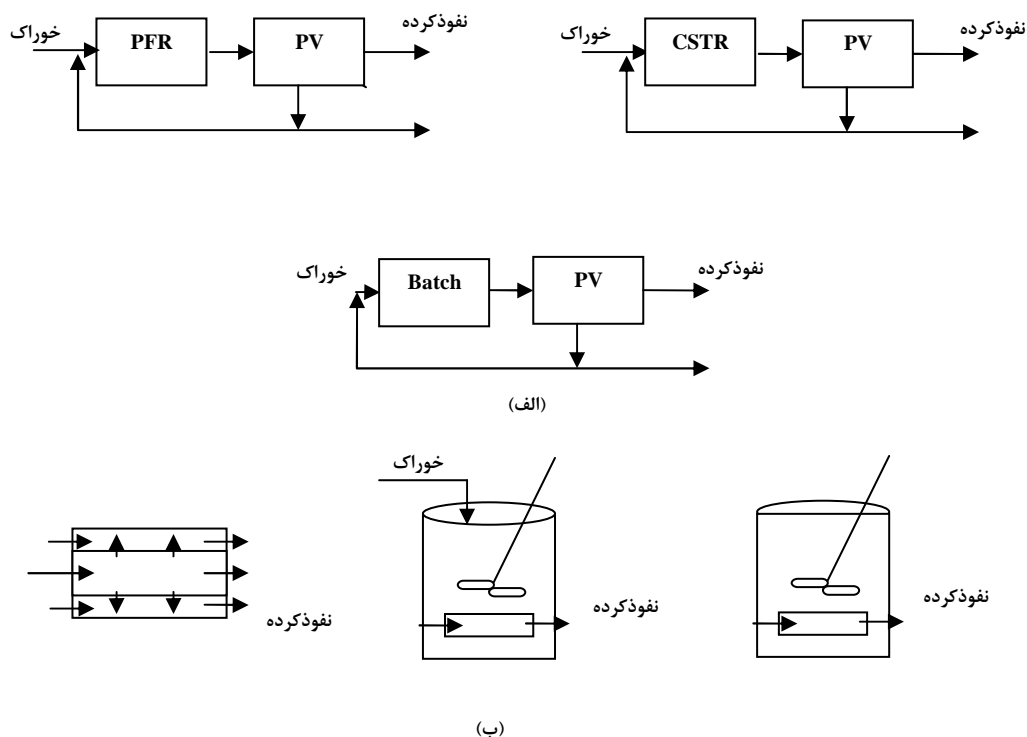
۵-۲ راکتورهای غشایی تراوش تبخیری

ایزوپروپیل پروپیونات، پروپیل پروپیونات و متیل ایزوبوتن کتن اشاره نمود [۴۷]. به عنوان مثال برای واکنش استری شدن اسیداولئیک و اتانول در ۸۵ درجه سلسیوس با کاربرد غشای پلی اترایمید و زمان اقامت ۶ ساعت، درصد تبدیل کامل گزارش شده است. این در حالی است که واکنش استری شدن مذکور در یک راکتور بدون واحد جداسازی به درصد تبدیل تعادلی محدود می‌شود [۴۸].

۲-۵-۱ ساختارهای مختلف راکتورهای غشایی تراوش تبخیری

متداول‌ترین نوع کاربردی راکتورهای غشایی تراوش تبخیری در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور که در سامانه‌های ارائه شده در قسمت (الف) این شکل مشاهده می‌شود، راکتور و غشاء در دو واحد جداگانه قرار گرفته ولی در قسمت (ب) راکتور و غشاء هر دو در یک واحد قرار داده شده‌اند [۴۷].

راکتورهای غشایی تراوش تبخیری با وجود توسعه بسیار در حال حاضر، اکتشاف تازه‌ای نبوده و استفاده از این نوع راکتورها به سال ۱۹۶۰ بر می‌گردد. توانایی غشاهای تراوشی تبخیری در جداسازی اجزای آلی با نقطه جوش نزدیک و مخلوط‌هایی که تشکیل آزنوتروپ می‌دهند و مزیت‌های ذاتی بر تقطیر واکنشی و سایر روش‌های ترکیبی جداسازی باعث توجه ویژه به آنها شده است. اکثریت چنین راکتورهایی، شامل غشاءهایی از جنس بسپارهای متراکم هستند که برای انتقال گزینشی یک جزء یا بیشتر از محصولات واکنش بوسیله تراوش تبخیری مفیدند. در بیشتر این راکتورها از غشاهای آب دوست بعنوان مثال پلی اترایمید، پلی ایمید، پلی وینیل الکل و اخیراً بیشتر از غشاهای ژئولیتی حفره متوسط استفاده شده است. استفاده از راکتورهای غشایی تراوش تبخیری، باعث افزایش درصد تبدیل راکتور می‌شود. از نمونه واکنش‌های استری شدن انجام گرفته در راکتورهای غشایی تراوش تبخیری، می‌توان به تولید اتیل استات، بوتیل استات، اتیل اولئات، نرمال بوتیل اولئات، دی اتیل تارتارات، دی متیل اوره، اتیل والرات،



شکل ۴- انواع راکتورهای غشایی تراوش تبخیری [۴۷]

می‌دهد که غشای کاتالیستی به صورت لایه‌ای در قسمت جداره داخلی راکتور قرار گرفته و پس از انجام واکنش بر روی سطح غشاء، محصولات از سمت خوراک به داخل غشاء نفوذ کرده و از راکتور خارج می‌شوند. دومین سامانه نشان داده شده در قسمت (ب) شکل (۴) نشانگر یک راکتور پیوسته همزن دار است و سامانه سوم نیز یک راکتور همزن دار ناپیوسته را نمایش می‌دهد. در راکتورهای همزن دار معمولاً غشاء کاتالیستی پس از قرار گرفتن بر روی پایه مناسبی در کف راکتور تعبیه می‌شود و قادر به جذب جریان نفوذکننده از مخلوط واکنش می‌باشد.

در راکتورهای غشایی تراوش تبخیری به مانند سامانه‌های زیست‌فناوری و سامانه‌های تصفیه آب، غشاءها یا باعث دفع محصول مطلوب گشته و یا در سامانه‌هایی به همراه واکنش موجب دفع محصول نامطلوب میشوند. در میان واکنش‌های مذکور، واکنش استری شدن جزء دسته اصلی واکنش‌هایی است که در راکتورهای غشایی تراوش تبخیری مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

در ادامه به معرفی فرایند ترکیبی استری شدن/تراوش تبخیری که نمونه بسیار کاربردی از سامانه‌های راکتورهای غشایی تراوش تبخیری است، پرداخته می‌شود.

۲-۵-۲ کاربرد راکتورهای غشایی تراوش تبخیری در

واکنش‌های استری شدن

استری شدن یکی از مهمترین واکنش‌ها در صنایع شیمیایی است. واکنش فیشر عمومی‌ترین روش تولید استر می‌باشد. در این واکنش هیدروژن از الکل و گروه هیدروکسیل از اسید با هم ترکیب شده و تشکیل یک مولکول آب را می‌دهند. افزودن یک ماده آگیر به واکنش استری شدن می‌تواند طبق اصل لوشاتلیه تعادل را به سمت راست پیش برده و موجب افزایش تولید استر شود.

جهت رفع مشکل تعادل در واکنش استری شدن، می‌توان از فرایند تقطیر واکنشی استفاده نمود. با توجه به اینکه استفاده از این فرایند در رفع مشکلات ناشی از واکنش استری شدن مورد توجه زیادی قرار گرفته است، اما کاربرد این روش نیازمند به استفاده از واحد ستون تقطیر برای جداسازی محصولات می‌باشد که انرژی زیادی می‌طلبد. علاوه بر این، استفاده از این روش هنگامی که موادشیمیایی و یا بیوکاتالیست‌های حساس به دما در مخلوط وجود داشته باشند توصیه نمی‌شود.

شکل (۴) نشانگر این واقعیت است که راکتورهای مجهز به غشای کاتالیستی، همان راکتورهای متداول همزن دار^۱ یا پیستونی^۲ می‌باشند که بسته به نوع واکنش و نوع راکتور، غشای کاتالیستی در محل مناسبی در داخل یا خارج راکتور تعبیه می‌شود.

در سه سامانه ارائه شده در قسمت (الف) شکل (۴) غشاء به عنوان واحد جداسازی از واحد واکنش جدا بوده و هیچ اندرکنشی بین فرایندهای واکنش و جداسازی وجود ندارد. در حقیقت واکنش و جداسازی به عنوان دو فرایند جداگانه هستند که به صورت سری به یکدیگر متصل شده‌اند. خالص‌سازی جریان از مواد سمی کاتالیستی و یا غنی‌سازی خوراک با یک جریان برگشتی مثالهایی از این دسته هستند. در این سامانه‌ها معمولاً واکنش به طور جداگانه در راکتور انجام شده و سپس مخلوط واکنش به محفظه‌ای که مجهز به غشاء است، هدایت می‌شود. بدین ترتیب غشاء با حذف جزئی از مخلوط موجب هدایت واکنش به سمت مورد نظر و احتمالاً افزایش بازدهی گشته و یا با حذف بخشی از ناخالصی باعث افزایش خلوص محصول نهایی می‌گردد. در محفظه جداکننده، جریان نفوذکننده از بقیه مخلوط واکنش جدا می‌شود و مخلوط واکنش نیز یا از فرایند خارج گشته و یا بصورت جریان برگشتی مجدداً به راکتور بازگردانده می‌شود.

سه سامانه ارائه شده در قسمت (ب) شکل (۴) شامل غشاهایی هستند که دیواره راکتورها را تشکیل می‌دهند و در این دیواره یک واکنش هموزن و یا هتروژن رخ می‌دهد. این حالت عملیاتی باعث می‌شود تا اندرکنش‌های قوی‌تری بین واحدهای واکنش و جداسازی اتفاق افتاده و موجب شود تا این دو فرایند در یک واحد عملیاتی انجام بپذیرند. در این حالت، غشاء با یک فرایند دفع پیوسته و انتخابی محصولات و یا با هدایت مواد واکنش‌دهنده به ناحیه واکنش بر فرایند واکنش مستقیماً تأثیر می‌گذارد.

در این نوع آرایش، غشا یا به صورت ذاتی دارای خاصیت کاتالیستی است و یا با ایجاد یک توزیع فعال کاتالیستی ویژه در ساختمان غشاء، خاصیت کاتالیستی در غشاء به وجود می‌آید. بدین منظور با نشان دادن ذرات یا با قرار دادن لایه‌ای از مواد کاتالیستی در غشاء، توزیع فعال کاتالیستی در آن ایجاد می‌شود. اولین سامانه ارائه شده در قسمت (ب) شکل (۴) یک راکتور با جریان پیستونی را نشان

1. CSTR
2. Plug Flow

همراه با رقابت پذیر گشتن فرایندهای غشایی با روشهای متداول جداسازی از نقطه نظر اقتصادی، امکان رشد بالقوه این فرایندها را دو چندان نموده است [۴۷].

در این نوع فرایند ترکیبی، واحد تراوش تبخیری، آب را به صورت پیوسته از محیط واکنش دور کرده و موجب بر هم زدن تعادل شیمیایی می‌گردد. در این میان محققان زیادی فرایند ترکیبی استری شدن/ تراوش تبخیری را مورد بررسی قرار دادند. در جدول (۲) به نوع فرایند استری شدن و نام محقق اشاره شده است.

جهت رفع این مشکلات استفاده از راکتورهای غشایی تراوش تبخیری صورت گرفته است. در راکتورهای غشایی تراوش تبخیری چنین مشکلاتی وجود نداشته و می‌توان گفت که واکنش‌های استری شدن جزء تقسیم‌بندی اصلی واکنش‌های مطالعه شده در راکتورهای غشایی تراوش تبخیری اینگونه سامانه‌ها به‌شمار می‌آیند. در بین روشهای شکستن تعادل در واکنش استری شدن، فرایندهای جداسازی غشایی روش‌های نسبتاً جدید به‌شمار آمده و ساخت غشاءهای جدید امکان انجام جداسازی‌هایی را فراهم آورده که پیش از این به لحاظ فنی دشوار و یا حتی ناممکن بوده است. این موضوع

جدول ۲- فرایندهای ترکیبی تراوش تبخیری/ واکنش

نوع واکنش	غشا کاربردی	محقق
واکنش استری شدن اتانول و کربوکسیلیک اسید	پلی اتر ایمید	کیتا ^۱ و همکاران [۴۹]
واکنش استری شدن بوتانول و اسید استیک	پلی وینیل الکل	بیتر لیخ ^۲ و همکاران [۴]
واکنش استری شدن اتانول	پلی وینیل الکل	دام و کروگ ^۳ [۵]
واکنش استری شدن پروپانول و ایزو پروپانول و پروپیونیک اسید	پلی وینیل الکل	دیوید ^۴ و همکاران [۶]
واکنش استری شدن اروسیک اسید و ستیل الکل	الیاف تو خالی	نیجیهوایس ^۵ و همکاران [۷]
واکنش استری شدن الیک اسید و اتانول	پلی اتر ایمید	اکاماتو ^۶ و همکاران [۸]
واکنش استری شدن استیک اسید و اتانول	پلی وینیل الکل	والد برگر ^۷ و همکاران [۹]
واکنش استری شدن تارتاریک اسید و اتانول	مرکب پلی وینیل الکل	کیورنتجس ^۸ و همکاران [۱۰]
واکنش استری شدن الیک اسید و نرمال بوتانول	اسنات سلولوز	ون ^۹ و همکاران [۱۱]
چندین واکنش استری شدن	پلی وینیل الکل	بروزک ^{۱۰} [۱۲]
واکنش استری شدن والریک اسید و اتانول	پلی ایمید آروماتیک	نی ^{۱۱} و همکاران [۱۳]
واکنش استری شدن استیک اسید و اتانول	غشای مرکب سرامیکی - بسیاری	زو ^{۱۲} و همکاران [۱۴]
واکنش استری شدن اتانول و اسید استیک	HZSM-5	برنال و همکاران [۱۵]
واکنش استری شدن الیک اسید و اتانول	NaA	تاناکا ^{۱۴} و همکاران [۵۱]
واکنش استری شدن استیک اسید و اتانول	T	تاناکا و همکاران [۵۲]
واکنش استری شدن استیک اسید و بوتانول	PERVAP® 2201	کسانتی ^{۱۵} و همکاران [۱۵]
واکنش استری شدن استیک اسید و اتانول	غشای ژئولیتی نوع A و موردنیت	ایگلزیا ^{۱۶} و همکاران [۱۶]
واکنش استری شدن استیک اسید و اتانول	PERVAP 1000	فیگوایردو ^{۱۷} و همکاران [۱۷]
واکنش استری شدن لاکتیک اسید و اتانول	غشای آبدوست	وسوار ^{۱۸} و همکاران [۱۸]
واکنش استری شدن استیک اسید و چند الکل	غشای مرکب PSA/PVA	اراکامی و نیشیکوا ^{۱۹} [۱۹]
واکنش استری شدن استیک اسید و ایزوپروپانول	پلی دی متیل سیلکسان	کرکماز ^{۲۰} و همکاران [۲۰]
واکنش استری شدن پروپیونیک اسید و ایزوپروپانول	NaA&PERVAP® 2201	عامری و همکاران [۵۳]

1. Kita
2. Bitterlich
3. Dams and Krug
4. David
5. Nijhuis
6. Okamoto
7. Waldburger
8. Keurentjes
9. Kwon
10. Bruschke
11. Ni
12. Zhu
13. Bernal
14. Tanaka
15. Kasaini
16. Iglesia
17. Figueiredo
18. Wasewar
19. Uragami and Nishikawa
20. Korkmaz

۲-۶ بیو راکتورهای غشایی

تصفیه زیستی از روش‌های مؤثر برای حذف مواد آلی نظیر مواد معلق و یا محلول در فاضلاب است [۵۴]. یکی از روش‌های تصفیه زیستی فاضلاب و فاضلاب‌های صنعتی، استفاده از حوضچه‌های هوادهی لجن فعال است. در این سامانه‌ها به منظور رساندن اکسیژن به باکتری‌ها برای تجزیه مواد آلی و ایجاد اختلاط مناسب در حوض هوادهی از هوادهای مکانیکی استفاده می‌شود. بعد از این مرحله، فاضلاب وارد حوض ته‌نشینی شده و لجن حاوی توده سلولی در حوض ته‌نشینی از فاضلاب جدا می‌گردد. فاضلاب خروجی برای تصفیه بیشتر به واحدهای جانبی منتقل می‌شود. مقداری از لجن ته‌نشین شده برای حفظ غلظت مناسب از توده سلولی به داخل حوض هوادهی برگشت داده می‌شود و باقی مانده آن حذف می‌گردد [۵۵]. معایب این فرایند عبارتند از نیاز به تجهیزات برقی و مکانیکی نسبتاً زیاد، بالا بودن هزینه‌های راهبری به علت مصرف انرژی بیشتر در طول زمان بهره‌برداری، مشکلات بهره‌برداری از قبیل ایجاد کف، حجیم شدن و بالا آمدن لجن، بالا بودن هزینه‌های تعمیرات و نگهداری، گرفتگی خطوط ارتباطی حوض هوادهی و ته‌نشینی و نیاز به فضای بیشتر برای احداث تصفیه‌خانه. علاوه بر این بازدهی دفع در چنین تصفیه‌خانه‌هایی برای پذیرش بارهای بیشتر مواد آلی و هیدرولیکی با محدودیت همراه بوده و تأسیسات دفع لجن با هزینه‌های سنگین روبرو می‌شود [۵۶]. تلفیق راکتورهای زیست‌شناختی با غشاءها یا زیست‌راکتور غشایی یکی از روش‌های مؤثر برای کاهش این مشکلات و افزایش کیفیت فاضلاب تصفیه شده می‌باشد. در زیست‌راکتورهای غشایی برای جداسازی لجن از فاضلاب تصفیه شده، فرایند غشایی جایگزین فرایند ته‌نشینی می‌شود. در حال حاضر بیش از ۲۲۰۰ واحد در حال بهره‌برداری و یا در دست ساخت در دنیا وجود دارد [۵۷]. تا اواخر سال ۲۰۰۸، در حدود ۱۰۰۰ سامانه زیست‌راکتور غشایی با ظرفیت ۱۰۰ مترمکعب در روز برای فاضلاب واحد شهری و ۲۰ مترمکعب در روز برای فاضلاب‌های صنعتی در اروپا و خاورمیانه در حال بهره‌برداری بودند [۵۸].

ایده استفاده از فرایند جداسازی اولترافیلتراسیون، به جای ته‌نشینی، در سال ۱۹۶۹ توسط اسمیت و همکارانش ارائه شد. در زیست‌راکتورهای غشایی برای جداسازی فاضلاب تصفیه شده از ریزاندام‌های داخل مخلوط مایع، از میکروفیلتراسیون یا اولترافیلتراسیون استفاده می‌شود. وجود واحد غشاء در این راکتورها

این امکان را فراهم می‌کند که به دور از مسائل مربوط به مشکلات ته‌نشینی در فرایندهای معمول، بتوان سن لجن را تا میزان دلخواه بالا برد و با این کار، امکان رشد میکروارگانیسم‌های ویژه را فراهم نمود. در این فرایند با جایگزینی واحد ته‌نشینی ثقلی با سامانه جداکننده غشایی، منافع زیادی از قبیل پایداری در بهره‌برداری، کاهش تولید لجن مازاد تا ۷۰ درصد و کیفیت بسیار بالاتر فاضلاب خروجی به دست می‌آید. سامانه ماژول غشایی با افزودن ماژول‌های دیگری از غشاءها به آسانی برای رسیدن به ظرفیت‌های بالاتر قابل توسعه است. هوای تمیزکننده که از کف مدول‌های غشایی به واحد هوادهی وارد می‌شود و شستشوی معکوس و خودکار غشاءها، سامانه کارآمدی را به وجود آورده و از گرفتگی آنها جلوگیری می‌کند. استفاده از فرایند غشایی برای تصفیه فاضلاب‌های نفتی اولین بار در سال ۱۹۷۶ توسط بنسال مطرح شد. در این سامانه از یک غشای اولترافیلتراسیون برای تصفیه فاضلاب‌های نفتی استفاده شده بود [۵۹]. در سال ۱۹۹۲ عملکرد غشای اولترافیلتراسیون برای سه نوع امولسیون نفتی بررسی شد [۶۰]. وثوقی و مصلحی در سال ۲۰۰۴ از یک غشای میکروفیلتراسیون لوله‌ای برای جداسازی و برگشت توده سلولی، مواد جامد معلق و مولکول‌های سنگین خروجی از زیست‌راکتور استفاده کرده و به بازدهی حذف بین ۹۳ تا ۹۷ درصد رسیدند [۶۱]. در سال ۲۰۰۷ یک زیست‌راکتور غشایی غوطه‌ور شامل ۳ مدول غشای صفحه‌ای از جنس پلی اتیلن کلرینه برای تصفیه فاضلاب پتروشیمی استفاده شد. براساس نتایج به دست آمده، شار مناسب ۱۲/۵ لیتر بر ساعت متر و زمان ماند هیدرولیکی^۱ ۱۳ ساعت کاربردی تر بوده است [۶۲]. لساگ^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۸، به بررسی تصفیه فاضلاب سنتزی با استفاده از غشایی از جنس پلی سولفون مستغرق داخل زیست‌راکتور پرداختند و به بازدهی حذف ۹۴ درصد در زمان ماند ۲۴ ساعت دست یافتند [۶۳]. فرتوس و همکارانش در سال ۲۰۱۰ فرایند حذف بیولوژیکی فسفر از فاضلاب مصنوعی در فرایند فیلتراسیون رو به بالا با بستر لجن را در مجموعه آزمایشگاهی به حجم ۶۰ لیتر مورد بررسی قرار داده و زمان ماند هیدرولیکی بهینه را برابر با ۱۰ ساعت گزارش نمودند [۶۴]. اخیراً در سال ۲۰۱۳ نیز جادها^۳ و داواند^۴ تأثیر دو عامل زمان ماند

1. Hydraulic Residence Time (HRT)
2. Lesage
3. Jadhao
4. Davande

جدول ۳- زیستراکتورهای غشایی غوطه ور و جانبی

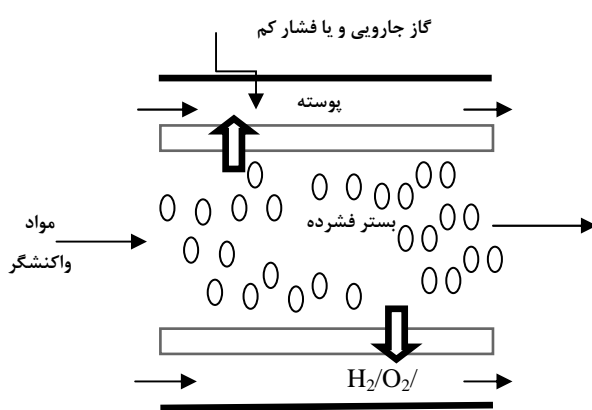
زیستراکتورهای غشایی جانبی	زیستراکتورهای غشایی غوطه ور	فرایند
کم	زیاد	هزینه هوادهی زیاد کم
زیاد	کم (در صورت استفاده از پمپ خلاء این هزینه افزایش می یابد)	هزینه پمپاژ
زیاد (اشغال فضای کمتر)	کم (اشغال فضای بیشتر)	شار جریان گذرنده از غشاء
زیاد	کم	تناوب شستشوی غشاءها

۲-۷ راکتورهای غشایی کاتالیستی

به طور کلی راکتورهای غشایی بر اساس عملکرد به سه دسته استخراج کننده ها^۲، توزیع کننده ها^۳ و تماس دهنده ها^۴ تقسیم بندی می شوند.

۲-۷-۱ راکتورهای غشایی برای انتقال ترجیحی یک جزء (استخراج کننده ها)

رایج ترین این نوع راکتور غشایی به طور اجمالی در شکل (۶) نشان داده شده است [۵].

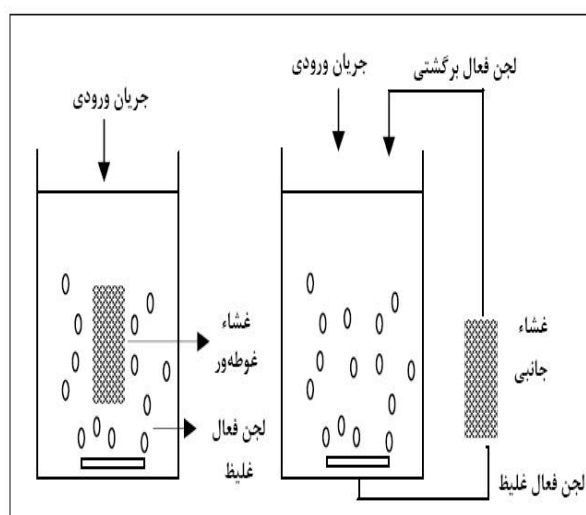


شکل ۶- راکتور غشایی برای انتقال ترجیحی یک جزء [۵]

هیدرولیکی و زمان ماند لجن^۱ را بر فرایند حذف بیولوژیکی با کاربرد غشای لیاف توخالی مستغرق بررسی نموده و به بازدهی ۹۲ تا ۹۸ درصد رسیدند [۶۵].

۲-۶-۱ انواع زیستراکتورهای غشایی

زیستراکتورهای غشایی بر اساس محل قرار گرفتن غشاء در دو شکل غوطه ور و جانبی دیده می شوند. همان گونه که در شکل (۵) مشاهده می شود، در زیستراکتورهای غشایی غوطه ور، سامانه غشایی در داخل زیستراکتور قرار داده شده و مایع مخلوط داخل زیستراکتور، آن را می پوشاند. معمولاً از ارتفاع مایع بالای سامانه غشایی به عنوان نیروی محرکه لازم برای عبور فاضلاب تصفیه شده از دیواره غشاء استفاده می شود. در برخی موارد، از یک پمپ خلاء در سمت خروجی سامانه نیز استفاده می شود تا شار عبوری تا حد مورد نظر افزایش یابد. در سامانه های غوطه ور، برای تمیز کردن مداوم سطح غشاء و جلوگیری از گرفتگی آنها، از یک سامانه هوادهی حباب درشت استفاده می شود. در زیستراکتورهای غشایی جانبی، سامانه غشایی در خارج از زیستراکتور قرار دارد و مایع مخلوط داخل زیستراکتور توسط پمپهایی به داخل غشاء انتقال می یابد. مایع مخلوط غلیظ شده نیز از انتهای سامانه غشایی خارج شده و به داخل زیستراکتور برگشت داده می شود [۵۹]. در جدول (۳) زیستراکتورهای غشایی غوطه ور و جانبی با هم مقایسه شده اند [۶۶].



شکل ۵- زیستراکتور به همراه غشای غوطه ور

و یا غشای جانبی [۵۹]

2. Extractors
3. Distributors
4. Contactors

1. Sludge Residence Time (SRT)

نفوذ گاز از میان غشاء ناچیز باشد، تأثیر غشاء بر روی فرایند واکنش کم شده و رفتار سیستم به رفتار راکتور متداول با جریان پیستونی به خوراک گازی نزدیک شده و تأثیر غشاء در فرایند واکنش محو می‌شود. از طرف دیگر، اگر فرایند نفوذ گاز از میان غشاء بسیار سریع صورت گیرد، غلظت جزء نفوذکننده از غشاء در دو سمت پوسته و لوله به سرعت به حالت تعادل می‌رسد. محدوده مناسب برای این عدد بدون بعد بین ۰/۱ تا ۱۰ گزارش شده است [۵].

نقش کاتالیست بر پیشرفت واکنش نیز فاکتور مهمی است که در مقدار عدد دامکهلر لحاظ شده است. اگر فعالیت کاتالیستی کاتالیزور شرکت‌کننده در واکنش کم بوده و یا به هر دلیل سرعت واکنش پائین باشد، تعادل بین سرعت‌های بیان شده برقرار نشده و انتقال محصول از غشاء و خارج کردن محصول از محیط واکنش بر بازدهی نهایی اثر نمی‌گذارد. بعنوان مثال بکارگیری غشاء در انجام واکنش‌های آهسته مانند واکنش هیدروژن‌زدایی ایزوبوتان به ایزوبوتن تأثیری در بهبود فرایند ندارد، زیرا این دسته از واکنش‌ها از نظر سینتیکی محدود شده‌اند. از موارد کاربرد این نوع آرایش، می‌توان به فرایندهای جداسازی غشایی هیدروژن و اکسیژن در راکتورهای غشایی اشاره کرد.

از جدیدترین مطالعات صورت گرفته در راکتورهای غشایی استخراجی، بررسی واکنش‌های تجزیه گازهای سولفید هیدروژن و فلئورید هیدروژن و همچنین واکنش هیدروژن‌زدایی آلکانهای ساده به مانند واکنش هیدروژن‌زدایی از اتان در یک راکتور غشایی کاتالیستی می‌باشد [۵]. اهمیت صنعتی واکنش‌های هیدروژن‌زدایی منجر به مطالعه و بررسی این دسته از واکنش‌ها توسط گروه‌های تحقیقاتی زیادی شده که در ادامه به بعضی از این تحقیقات اشاره می‌شود.

به عنوان مثال واکنش‌های هیدروژن‌زدایی تبدیل سیلکوهگزان به بنزن، اتیل بنزن به استایرن در راکتور غشایی با بستر فشرده و راکتور غشایی کاتالیستی به همراه بستری از کاتالیست بررسی شده است. همچنین واکنش‌های هیدروژن‌زدایی آلکان‌های سنگین‌تری چون پروپان، ایزوبوتان و نرمال بوتان، واکنش هیدروژن‌زدایی الکل‌ها، واکنش هیدروژن‌زدایی تبدیل متیل سیکلوهگزان به تولوئن و واکنش ریفورمینگ بخارمتان از جمله واکنش‌های مشهوری هستند که مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۵].

اغلب غشاءهای کاربردی در این نوع فرایند دارای ساختار متخلخل یا متراکم بوده و بیشتر اوقات دارای ساختار لوله - پوسته می‌باشند. هر سه نوع راکتورهای PBCMR, CMR, PBMR می‌توانند در این نوع فرایند کاربرد داشته باشند. در این نوع آرایش، خوراک گازی شکل یا در سمت لوله و یا در قسمت پوسته (سمتی که واکنش انجام می‌شود) جریان داشته و به منظور انتقال اجزاء از میان غشاء، سمت دیگر در فشاری پائین‌تر قرار گرفته و یا یک گاز کششی خنثی در آن جریان دارد. اصول کار در این نوع فرایند به صورت زیر شرح داده می‌شود.

در این نوع آرایش وظیفه غشاء انتقال محصول از مخلوط واکنش به صورت گزینشی است. در این واکنش‌های تعادلی غشاء با انتقال یکی از محصولات از محیط واکنش و کاهش غلظت جزء انتقال یافته در مخلوط واکنش باعث شکسته شدن تعادل و دستیابی به درصد تبدیلی‌های بالا و در برخی موارد درصد تبدیل کامل می‌شود. در این فرایند دستیابی به درصد تبدیلی‌های بالاتر از درصد تبدیل تعادلی به «انتقال تعادل^۱» یا گاهی اوقات «تعادل افزایش‌یافته^۲» تعبیر می‌شود.

در یک راکتور تک‌دما متداول با جریان پیستونی سرعت واکنش و شدت جریان ورودی خوراک بر حجم کاتالیست در عملکرد راکتور تأثیرگذار است. نسبت این دو سرعت تحت عنوان عدد بی بعد دامکوهلر^۳ بیان می‌شود [۵]. این عدد به صورت نسبت خاص ضرب در حجم راکتور در ماکزیمم سرعت واکنش بر واحد حجم راکتور بر شدت جریان ورودی خوراک تعریف می‌گردد.

همانطور که از تعریف فوق نتیجه می‌شود، این عدد ابعاد هندسی راکتور را نیز شامل می‌شود. وجود غشاء در راکتورهای غشایی باعث به وجود آمدن حداقل یک سرعت اضافی تحت عنوان سرعت نفوذ سریع‌ترین گاز از داخل غشاء می‌شود، که می‌تواند در تعریف عدد بی‌بعد داپکلت^۴ بیان گردد.

این عدد بدون بعد به صورت نسبت ماکزیمم سرعت واکنش بر واحد حجم بر ماکزیمم سرعت نفوذ بر واحد حجم تعریف می‌شود.

برای دستیابی به کارایی مناسب در راکتورهای غشایی لازم است که تعادل بین این سه سرعت به طرز صحیحی برقرار شود. اگر سرعت

1. Equilibrium Shifting
2. Exceeding Equilibrium
3. Damkohler
4. Da. Peclet

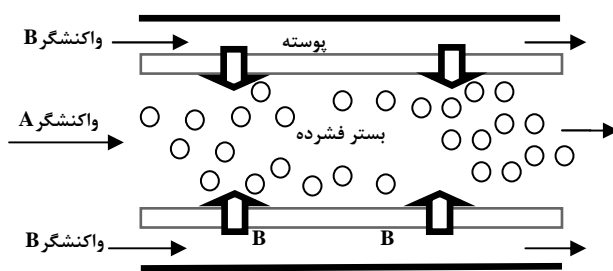
یک راکتور غشایی حاوی بستری فشرده از کاتالیست مورد بررسی قرار دادند. انجام این فرایند در یک راکتور غشایی باعث می‌شود تا واکنش مذکور در دمایی پایین‌تر ولی با درصد تبدیل منطقی و قابل قبول صورت پذیرد. همچنین از غشاهای جدیدی از نوع پروسکابت برای انتقال ملکولهای گاز اکسیژن در فرایند تجزیه گاز دی اکسید کربن و مونوکسید نیتروژن در راکتور غشایی استفاده شده است. استفاده از این نوع غشاهای موجب حصول فلاکس بالای اکسیژن می‌شود [۵].

۲-۷-۲ راکتورهای غشایی برای توزیع مواد واکنش‌دهنده (توزیع‌کننده‌ها)

در دومین نوع اصلی از راکتورهای غشایی، از غشاهای نفوذپذیر متراکم و یا متخلخل که معمولاً دارای ساختار لوله- پوسته هستند استفاده می‌شود.

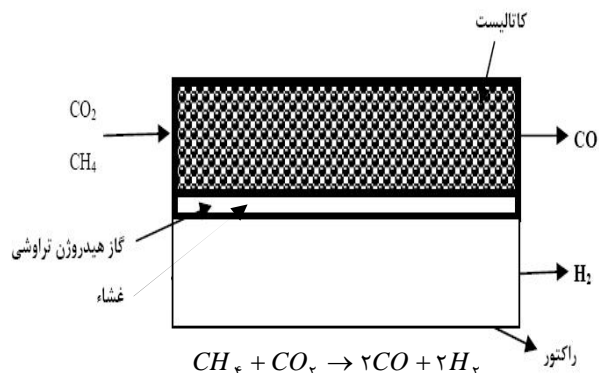
همانطور که در شکل (۸) نشان داده شده جریانی از ماده اولیه A در محفظه داخلی غشاء جریان داشته و جریان B که در قسمت پوسته جاری است به صورت توزیع شده در طول غشاء وارد محفظه واکنش می‌شود.

این نوع آرایش که در آن واکنش در محفظه داخلی غشاء انجام می‌شود بنام جریان درونی^۲ شناخته می‌شود. ولی اگر جزء توزیع شونده در درون لوله جریان داشته و واکنش در قسمت خارجی انجام گیرد، آرایش با جریان بیرونی^۳ نامیده می‌شود.



شکل ۸- راکتور غشایی برای توزیع واکنش‌دهنده [۵]

واکنش ریفرمینگ خشک متان برای تولید یک مخلوط با نسبت مولی ۱:۱ از هیدروژن و مونوکسید کربن با کاربرد چندین غشای مختلف به مانند غشای شیشه‌ای و ویکور جهت انتقال هیدروژن از مخلوط واکنش در یک راکتور غشایی کاتالیستی بررسی شده است. در شکل (۷) واکنش هیدروژن زدایی از گاز متان در یک راکتور غشایی کاتالیستی همراه با بستری از کاتالیست به صورت اجمالی نشان داده شده است.



شکل ۷- هیدروژن زدایی از گاز متان در یک CMR [۵]

در این فرایند در طول زمان واکنش مولکولهای گاز هیدروژن حاصل از انجام واکنش از میان غشاء عبور کرده و در نتیجه موجب شکسته شدن مرزهای ترمودینامیکی می‌شوند. در نهایت، انجام این واکنش در یک راکتور غشایی موجب کاهش مراحل واکنش از هفت مرحله به تنها یک مرحله می‌گردد.

هر چند که بیشتر کاربردهای راکتورهای غشایی استخراج‌کننده شامل انتقال مولکولهای گاز هیدروژن حاصل از انجام واکنش‌های هیدروژن زدایی می‌باشد، ولی بررسی بعضی از واکنش‌های تجزیه که در آن گاز اکسیژن به عنوان محصول جانبی تولید و از مخلوط واکنش توسط غشاء جدا می‌گردد نیز مشاهده می‌شود. در این نوع راکتورها از غشاهای ساخته شده از مواد اکسیدکننده متراکم جهت انتقال گاز اکسیژن استفاده می‌شود. از جدیدترین کارهای صورت گرفته در این زمینه تجزیه گاز دی اکسید کربن و مونوکسید نیتروژن با استفاده از غشای زیرکونیا می‌باشد.

اخیراً ایتو^۱ و همکارانش واکنش تجزیه گاز دی اکسید کربن را در

2. Inner Flow Membrane Reactor
3. Outer Flow Membrane Reactor

1. Itoh

می‌بایست به این نکته توجه نمود که بالابردن افت فشار به منظور کاهش سرعت نفوذ جزء B ممکن است منجر به کاهش نیروی محرکه جهت انتقال این جزء و یا حتی نفوذ معکوس^۱ ماده A گردد. غشاءهای حفره کوچک نیز به علت قابلیت تراوانی خیلی پائین برای این نوع آرایش مناسب نیستند. غشاءهای متراکم گاهی اوقات برای توزیع یکنواخت خوراک هیدروژن در واکنش‌های هیدروژن‌زدایی بکار می‌روند. برای مثال جهت انجام واکنش هیدروژن‌زدایی سیکلوپنتا دی ان، ۱ و ۳ - پنتادی ان و استیلن.

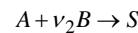
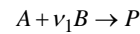
همچنین در بررسی‌های اخیر از غشاءهای نقره‌ای متراکم جهت توزیع یکنواخت خوراک اکسیژن استفاده شده است. اما هزینه بالا و سرعت نفوذ پائین اکسیژن از میان این غشاها، موجب نامطلوب جلوه دادن این غشاها جهت استفاده در این نوع آرایش شده است.

در تازه‌ترین کارها، به منظور انتقال اکسیژن از الکترولیت‌های اکسیدی جامد، به عنوان غشاء استفاده کرده‌اند. در ابتدا محققین از زیرکونیاهای ایتریا^۲ و کالیکا^۳ پایدار شده که قابلیت هدایت آنیون اکسیژن را به میزان قابل قبولی دارند، استفاده نمودند. همانطور که در شکل (۹) نمایش داده شده، این نوع غشاها به علت هدایت الکتریکی پائین احتیاج به استفاده از یک منبع خارجی جهت انتقال الکترون در سیستم دارند [۵].

الکترولیت‌های اکسیدی جامد با رسانایی الکترونیکی و یونی بالا به عنوان مواد سازنده غشاء بسیار جذاب بوده و جهت انتقال الکترون در سیستم به هیچ منبع خارجی نیاز نمی‌باشد.

همچنین برای ساخت غشاءهای مناسب جهت انتقال اکسیژن از ترکیبات پروسکایت استفاده شده است. یک پروسکایت معمولی، فرمولی به شکل ABO_3 دارد (مانند $LaAlO_3$)؛ جانشینی کاتیون‌ها با ظرفیت و بنیان پائین‌تر در محل‌های A و B، باعث افزایش بی‌نظمی آنیون و در نتیجه باعث افزایش هدایت‌پذیری غشاء می‌شود. در این نوع سیستم‌ها برای دستیابی به فلاکس‌های مناسب اکسیژن، نیاز به دماهای بالا (بالا تر از ۷۰۰ درجه سلسیوس) می‌باشد. از این‌رو می‌توان از این سیستم‌ها در واکنش‌هایی به مانند کوبلینگ اکسایشی متان^۴ سود جست [۵].

واکنش‌ها، واکنش اکسایش جزئی یک هیدروکربن است. این واکنش‌ها عموماً به صورت زیر نمایش داده می‌شوند [۵]. چنین آرایشی برای سیستم‌هایی با دو واکنش در حال رقابت کاربرد دارد. یک مثال نوعی از این دسته:



در معادلات فوق P محصول اصلی مطلوب، S محصول جانبی نامطلوب و A و B اجزای واکنش‌دهنده هستند. سرعت هر واکنش متناسب با توانهای فشار جزئی B در نظر گرفته شده و هر گونه وابستگی به فشار جزء A در ثابت‌های سرعت (K_1 و K_2) منعکس شده است:

$$r_1 = K_1 P_B^{n_1}$$

$$r_2 = K_2 P_B^{n_2}$$

اگر $n_1 < n_2$ باشد، در فشار جزئی پائین از B واکنش (۲) بسیار آهسته‌تر از واکنش (۱) انجام شده، در نتیجه این امر باعث افزایش محصول مطلوب P می‌شود. با توجه به شکل (۵) می‌توان با ایجاد جریان توزیع شونده از جزء B در یک راکتور غشایی، فشار جزء B را در مقادیر پایین تنظیم نمود و با این عمل واکنش با سینتیک بیان شده را به سمت تولید محصول مطلوب سوق داد.

همچنین باید به این نکته توجه داشت که در یک راکتور غشایی ممکن است سینتیک واکنش دستخوش تغییراتی شود و احتمال تغییر مرتبه واکنش نسبت به ماده B وجود دارد.

غشاءهای متخلخل بکار رفته برای این نوع آرایش، عموماً از نوع حفره متوسط یا حفره بزرگ هستند. در این فرایند امکان به وجود آمدن مشکلات زیر وجود دارد:

مشکل کنترل سرعت نفوذ بالا و توزیع غیر یکنواخت جزء واکنش‌دهنده B و نفوذ معکوس جزء واکنش‌دهنده A. برای کنترل توزیع یکنواخت B، غشایی لازم است که مقاومت کافی برای یکنواخت کردن فشار در سمت واکنش‌دهنده B را ایجاد کند و این کار با ایجاد افت فشار ثابت در طول لوله امکان‌پذیر است. برای برقراری شرط فوق می‌توان از غشاءهای حفره متوسط گاما آلومینا اصلاح شده و یا از لوله‌های شیشه‌ای ویکور استفاده نمود. همچنین

1. Back-Diffusion
2. Yttria
3. Calica
4. Oxidative Coupling of Methane (OCM)

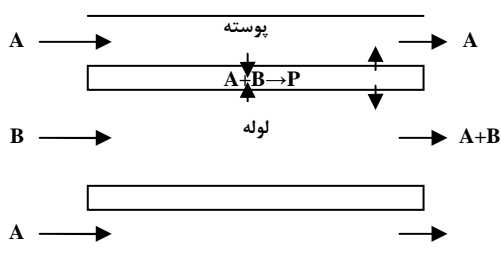
نگه داشت. برای دو حالت فوق‌الذکر، غشاء نقش جدا کننده را ایفا نمی‌کند و یا خیلی کم این کار را انجام می‌دهد. در قسمت بعدی این دو نوع آرایش توضیح داده می‌شوند.

• راکتور غشایی چندفازی

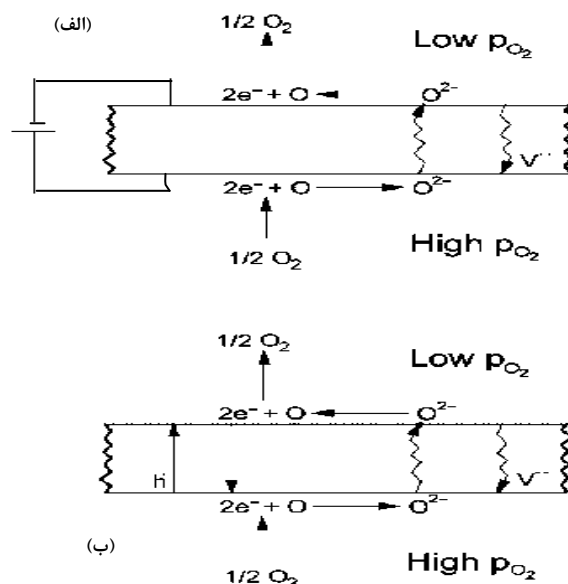
اساس کار در این نوع راکتور بهینه کردن تماس بین مواد واکنشگر فرار و غیر فرار است. از نمونه‌های کاربردی این فرایند می‌توان به انجام واکنش هیدروژن‌زدایی آلفا متیل استایرن به کیومین با استفاده از Pd/Al_2O_3 و واکنش هیدروژن‌زدایی نیترو بنزن به آنیلین با کاربرد Pt/Al_2O_3 اشاره نمود. این واکنش‌ها عموماً در بستری قطره‌ای^۱ یا راکتورهای دوغابی^۲ که در آنها اجزای فرار برای رسیدن به محل کاتالیست در فاز مایع نفوذ می‌کنند، انجام می‌گیرد. در راکتورهای غشایی فازهای مایع و گاز به صورت متقابل (از دو سمت غشاء) به غشاء لوله ای متخلخل از جنس سرامیک تغذیه می‌شوند. بنابراین دو فاز گاز و مایع با نفوذ در داخل غشاء با یکدیگر تماس برقرار می‌کنند و در این صورت سرعت واکنش ۱۵ تا ۲۰ برابر بیشتر، در مقایسه با راکتورهای معمولی بدست می‌آید [۴].

• راکتورهای غشایی کاتالیستی غیر نفوذ گزین

در این نوع راکتورهای غشایی، غشاء نقش جداکننده را بازی نکرده و تنها محلی را برای انجام واکنش فراهم می‌نماید. نمونه‌ای از این نوع فرایند برای واکنش $A+B \rightarrow P$ در شکل (۱۰) نمایش داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود جزء A از سمت پوسته و جزء B از سمت لوله به غشاء تغذیه می‌شود. شایان ذکر است که گرادیان فشار ایجاد شده از سمت دستگاه موجب انتقال مواد به داخل غشاء می‌شود.



شکل ۱۰- نمونه‌ای از فرایند ترکیبی در راکتورهای غشایی کاتالیستی غیر نفوذ گزین برای واکنش $A+B \rightarrow P$ [۵]



شکل ۹- غشاهای متراکم اکسیدی جامد [۵]

راکتورهای غشایی توزیع کننده، هم چنین برای استفاده در واکنش‌های هیدروژن‌زدایی اکسایشی مانند تبدیل اتان به اتیلن، پروپان به پروپیلن، بوتان به بوتن مورد بررسی قرار گرفته و در این رابطه نتایج نوید بخشی، همراه با بازدهی بالاتر در قیاس با حالت بستر ثابت، بدست آمده است. فرایندهای اکسایش جزئی نیز مکرراً مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند. از این جمله می‌توان به واکنش‌هایی مانند اکسایش جزئی متان، تبدیل ارتو - زایلن به انیدرید فتالیک و هم چنین واکنش اپوکسیداسیون اتیلن به اکسیداتیلن اشاره نمود [۵].

۲-۷-۳ راکتورهای غشایی برای کنترل تماس

واکنش‌دهنده‌ها (تماس‌دهنده‌ها)

در این شیوه آرایش، نوع هندسه غشاء، امکان تماس مواد واکنشگر را به دو روش متفاوت فراهم می‌نماید. در این نوع آرایش دو واکنش‌دهنده متفاوت می‌توانند از دو سوی مقابل، به راکتور غشایی تغذیه شوند، به طوری که یک سطح مشترک در داخل غشاء ایجاد کنند. از این نظریه دو زمینه کاربردی اصلی پدیدار شده است. در این نوع آرایش می‌توان دو خوراک با فازهای متفاوت (گاز و مایع) را از دو سمت غشاء با یکدیگر تماس داد و یا دو خوراک با فازهای مشابه را تا قبل از رسیدن به محل حضور کاتالیست از یکدیگر جدا

1. Trickle Beds
2. Slurry

در سامانه غشایی تحت شرایط آزمایشگاهی یکسان به طور قابل توجهی باریکتر است [۶۷]. آنها در این تحقیق به این نتیجه رسیدند که با زیاد شدن زمان ماند در راکتور غشایی از ۱۴ به ۴۲ ثانیه، در صد تبدیل در مدت ۵۰ دقیقه اولیه از مقدار حاصل در راکتور معمولی برابر ۰/۲۴ به مقدار ۰/۳۴ افزایش می‌یابد. در این فرایند به علت وجود غشاء نفوذ گاز در راستای شعاعی از میان بستر کاتالیست به سمت دیواره غشاء امکان پذیر بوده و به همین دلیل توزیع زمان ماند در راکتور غشایی باریک‌تر بدست می‌آید.

از دیگر واکنش‌ها می‌توان به واکنش هیدروژن‌زدایی کاتالیستی آلکان‌های سبک به آلکن‌ها به منظور تولید مواد شیمیایی با ارزش اشاره نمود. برای انجام این واکنش‌ها در یک راکتور غشایی از غشاهای متراکم از جنس پالادیم و یا آلیاژهای آن استفاده شده که به میزان ۱۰۰ درصد هیدروژن را از خود عبور می‌دهند [۳۰]. به عنوان مثال سیواورال^۵ و همکارانش در واکنش هیدروژن‌زدایی از ایزو بوتان از غشای ژئولیتی MFI نگهداشته شده بر لایه ای از گاما آلومینا استفاده نمودند [۳۰]. با وجود موفقیت در به کار بردن غشاهای پالادیم در واکنش‌های هیدروژن‌زدایی آلکانهای سبک، کاربرد این غشاهای در مقیاس صنعتی هنوز مشکلاتی را به همراه دارد و این به دلیل مسائلی مانند هزینه بالای غشاء، محدودیت در دسترسی تجاری، پایداری نامطلوب مکانیکی و حرارتی و مسمومیت کاتالیست به خاطر نشست کربن بر روی غشاء می‌باشد [۶۸].

البته برای بهبود ویژگی‌های این غشاهای در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری صورت گرفته است. از جمله این تلاش‌ها می‌توان به قراردادن فیلم‌های نازکی از فلزاتی مانند پالادیم و آلیاژهای آن بر روی پایه متخلخل با استفاده از تکنیک‌هایی مانند سل ژل^۶ و یا الکترو پلیتینگ^۷ اشاره نمود. هم چنین برای انجام واکنش هیدروژن‌زدایی بسیاری از ترکیبات آلی نظیر پروپان استفاده از غشاهای متخلخلی چون گاما آلومینا، پیشنهاد شده است [۶۷].

به علاوه از این راکتورهای غشایی می‌توان در فرایند هیدروژن‌زدایی هیدروکربن‌های مختلف دیگری نیز سود جست. از مهمترین این کاربردها می‌توان به واکنش هیدروژن‌زدایی اتیل بنزن به استایرن (مهم‌ترین مونومر بکاررفته در صنعت بسپار) اشاره نمود. در این نوع فرایند از غشاهای کامپوزیتی، آلومینای متخلخل یا فولاد ضد زنگ،

در مورد واکنش‌های آنی، می‌توان ناحیه انجام واکنش را یک صفحه در نظر گرفت. به بیان دیگر به علت سریع انجام شدن واکنش، می‌توان فضای اندر کنش بین مواد واکنشگر را ناحیه‌ای با ضخامت ناچیز تقریب زد. ولی برای واکنش‌های آهسته‌تر، هنگامی که تعادل بین سرعت‌های واکنش و نفوذ بدرستی برقرار باشد، فرایند واکنش در داخل غشاء اتفاق می‌افتد. در این فرایند ترکیبی، غلظت دو جزء واکنش‌دهنده، به علت جدا نگه داشتن مواد واکنش‌دهنده در دو قسمت لوله و پوسته، هیچگاه صفر نمی‌شود [۵].

۲-۸ فرایندهای جداسازی غشایی کاتالیستی

مهمترین واکنش‌هایی را که در راکتورهای غشایی صورت می‌گیرد می‌توان به موارد زیر تقسیم‌بندی کرد [۱]:

- واکنش‌های هیدروژن‌زدایی

- واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن^۱

- واکنش‌های اکسایش^۲

در ادامه به توصیف این واکنش‌ها در راکتورهای غشایی پرداخته می‌شود.

۲-۸-۱ واکنش‌های هیدروژن‌زدایی

به طور کلی واکنش‌های هیدروژن‌زدایی در دسته واکنش‌های گرماگیر قرار گرفته و در دماهای نسبتاً بالایی انجام می‌گیرند. انجام این واکنش‌ها در دمای بالا منجر به غیر فعال شدن کاتالیست و تولید محصولات جانبی می‌شود [۴].

با استفاده از راکتورهای غشایی نوید بخش انجام چنین واکنش‌هایی در دماهای پائین تر بوده و بنابراین راه‌حلی جهت حذف مشکلات ذکر شده است. علاوه بر این استفاده از راکتورهای غشایی موجب افزایش میزان پیشرفت واکنش از طریق تغییر بر توزیع زمان ماند^۳ در راکتور غشایی می‌شود. برای روشن شدن این مطلب نتایج تجربی در واکنش هیدروژن‌زدایی پروپان انجام شده در دو سامانه یکی در راکتور غشایی کاتالیستی لوله‌ای شکل، و همچنین، در یک راکتور معمولی به همراه گرانول‌های سیلیکا و گاما آلومینا مقایسه می‌گردد. نتایج تحقیق انجام شده توسط والفرد^۴ نشان داد که توزیع زمان ماند

1. Hydrogenation
2. Oxidation
3. Residence Time Distribution (RTD)
4. Wolfrath

5. Ciavarella
6. Sol-Gel
7. Electro Plating

۲-۸-۳ واکنش‌های اکسایش

در واکنش‌های اکسایش کاتالیستی هیدروکربن‌ها که مسأله انتخابگری واکنش‌ها مطرح می‌شود، مسأله کنترل غلظت اکسیژن در راکتور به منظور جلوگیری از ترکیب محصولات واسطه با اکسیژن مسأله بسیار مهمی بوده و موجب بروز مشکل در راکتورهای معمولی می‌گردد [۴].

یک راه برای افزایش انتخابگری نسبت به محصولات حد واسطه، کنترل غلظت اکسیژن در طول راکتور می‌باشد. این امر می‌تواند به کمک یک راکتور غشایی انجام شود. انجام این فرایند در یک راکتور غشایی کاتالیستی امکان تماس اکسیژن و واکنش‌دهنده‌های هیدروکربنی را در سایتهای فعال (از نظر کاتالیستی) موجود در غشاء فراهم نموده و وجود غشاء در این فرایند از زمان تماس طولانی بین محصولات مطلوب و اکسیژن و انجام واکنش‌های نامطلوب جلوگیری بعمل می‌آورد. یکی از مزیت‌های کاربردی راکتورهای غشایی با در نظر داشت اکسایش جزئی کاتالیستی این است که جدا نگهداشتن اکسیدان و ماده اصلی آلی، شرایط راکتور را برای احتمال انفجار و دیگر تأثیرات امنیتی نامطلوب که معمولاً در ارتباط با اکسایش هیدروکربن‌های گازی بوجود می‌آیند، کمتر کرده و بنابراین باعث افزایش انعطاف‌پذیری عملیات می‌شود. استفاده از غشاءهایی از جنس نقره و دیگر آلیاژهای فلزاتی چون وانادیم بعلاوه انتخابگری بالا نسبت به اکسیژن در فرایندهای اکسایش، ایده‌آل است. برای مثال از غشاءهای نقره غیرمتخلخل برای واکنش اکسایش آمونیاک و واکنش هیدروژن‌زدایی اکسایشی اتانول به استالدهید در راکتور غشایی استفاده شده است [۷۴]. تجزیه هیدروکربن‌هایی مانند اتان و گازولین به هیدروژن و کربن در یک راکتور غشایی با بستر فشرده با استفاده از غشای پالادیم - نقره و کاتالیست گرافیت / کلسیم / نیکل، با هدف تولید آسانتر هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است. در واکنش تجزیه اتان که در یک راکتور غشایی با بستر فشرده انجام شد میزان تشکیل محصول جانبی متان در قیاس با حالتی که از یک راکتور با جریان لوله‌ای جهت انجام واکنش استفاده شد، بسیار کمتر گزارش شده است [۷۵].

از دیگر کاربردهای صنعتی واکنش اکسایش جزئی می‌توان به تولید گاز سنتز از متان اشاره کرد. برای این منظور از غشاهای ysz یا

استفاده شده و این امر موجب افزایش بازدهی تولید استاین در قیاس با فرایند بدون حضور غشاء شده است [۶۹].

علاوه بر این، غشاءها در فرایند واکنش هیدروژن‌زدایی الکل‌ها نیز جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده‌اند. برای مثال واکنش هیدروژن‌زدایی کاتالیستی ایزوپروپانول با کاربرد مس بر روی کاتالیست اکسید سیلیسیم در یک راکتور غشایی با کاربرد غشایی از آلیاژ مس - پالادیم انجام شده است [۷۰].

۲-۸-۲ واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن

از راکتورهای غشایی می‌توان در واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن کاتالیستی به مانند واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن هیدروکربن‌های مایع در جداسازی مایع از مخلوط واکنشگر گازی (برای مثال هیدروژن) استفاده نموده و با چنین عملی می‌توان موجب جلوگیری از افزایش نامطلوب دما و واکنش‌های جانبی نامطلوب شد [۷۱]. با کاربرد غشاهای متخلخل در راکتورهای غشایی کاتالیستی می‌توان یک سطح مشترک سه گانه میان سه فاز مختلف گاز، مایع و کاتالیست جامد واقع بر روی غشاء ایجاد نموده و با این عمل می‌توان موجب کاهش محدودیت‌های انتقال جرم که معمولاً در راکتورهای بستر جریان آرام یا دوغابی به وجود می‌آیند، شد.

با توجه به نفوذ انتخاب پذیرانه هیدروژن از میان غشاهای پالادیمی برای تهیه منبع هیدروژن جهت انجام واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن پیشنهاد شده است که واکنش هیدروژن‌دار کردن و هیدروژن‌زدایی همزمان در یک واحد انجام شوند. به این صورت که واکنش هیدروژن‌زدایی در یک طرف غشا اتفاق افتاده و محصول هیدروژن پس از عبور از طریق غشاء در سمت دیگر غشاء در واکنش هیدروژن‌دار کردن فاز مایع شرکت نماید [۶۸].

واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن در راکتورهای غشایی سرامیکی، با غشاهایی از نوع متخلخل نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این نوع غشاءها می‌توان با نشان دادن کاتالیست در شبکه‌های متخلخل موجب افزایش خاصیت کاتالیستی در غشاء شد [۷۲].

همچنین غشاءهای بسپاری و آلی نیز جایگاه ویژه‌ای در انجام واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن به عنوان تماس‌دهنده پیدا کرده‌اند. غشاهای فیبری توخالی با پایه بسپاری و کاتالیست پالادیم که بر روی دیواره داخلی فیبرهای توخالی استات سلولوز (CA) قرار گرفته‌اند، از این نوعند [۷۳].

- ریفرورمینگ خشک متان به کمک راکتور غشایی الکتروشیمیایی.
 - ریفرورمینگ متانول برای تولید هیدروژن در یک راکتور غشایی با بستر فشرده با غشایی از نوع پالادیم.
 - تجزیه مستقیم آب به منظور تولید هیدروژن در راکتور غشایی با غشای زیرکونیا در دمای بالا (۱۴۰۰ تا ۱۸۰۰ درجه سلسیوس).
 - هیدروژن زدایی کاتالیستی دی اکسید کربن جهت تولید متان و آب با کمک غشای نفوذگزين نسبت به هیدروژن از فیلم نازک پالادیم-روبییدیم.
 - تجزیه دی اکسید کربن و مونو اکسید کربن با کاربرد Pt/Sz/Pt در یک راکتور غشایی الکتروشیمیایی.

- هیدروژن زدایی دی اکسید کربن به منظور تولید متانول در یک راکتور غشایی با دمایی کمتر از ۲۰۰ درجه سلسیوس همراه با غشاءهای هیدروکربنی.
 فهرستی از مهمترین واکنش‌های صورت گرفته در راکتورهای غشایی در جدول (۴) ارائه شده است [۵].
 در جدول (۵) نیز فرایندهای صنعتی راکتورهای غشایی مشاهده می‌شود [۷۶].

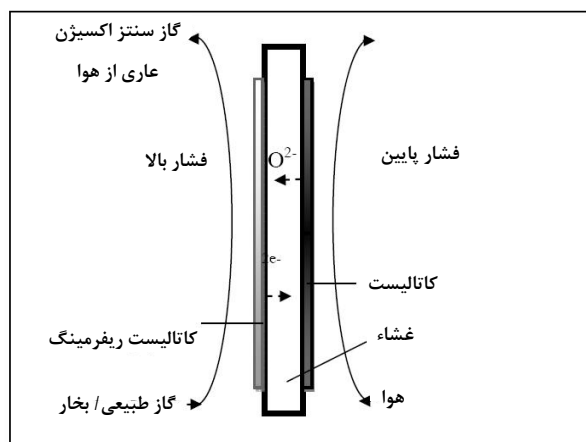
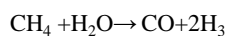
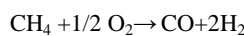
۳- نتیجه‌گیری

در طی سالهای اخیر توانایی‌های پنهان فرایندهای غشایی، در ساخت سیستم‌های شامل واکنش به نمایش گذاشته شده است. خصوصیات ذاتی کارآمد اینگونه سیستم‌ها مانند: قابلیت انعطاف‌پذیری و راحتی استفاده، گزینش پذیری و قابلیت تراوش نسبتاً بالا برای انتقال ترکیبات ویژه، نیاز به انرژی کم، پایداری خوب تحت طیف وسیعی از شرایط عملیاتی، سازش‌پذیری محیطی، کنترل آسان و امکان استفاده همزمان از آنها در عملیات‌هایی چون کریستالیزاسیون، خالص‌سازی، تغلیظ و دیگر عملیات‌ها در طیف وسیعی از پارامترهای عملیاتی مانند pH، دما و فشار از جمله مواردی هستند که باعث شده‌اند این سیستم‌ها مورد توجه قرار بگیرند. ساخت غشاءهای کاتالیستی و راکتورهای غشایی از اهداف تحقیقات مهم در سطوح صنعتی و آکادمیک می‌باشد. ایده اصلی استفاده از راکتورهای غشایی برای دور کردن مخلوط مواد واکنشگر از ترکیب تعادلی بوده که اینکار با خارج کردن انتخابی محصول از ناحیه واکنش با یک فرایند پیوسته انجام گرفته است.

کامپوزیتی از فلز YSZ در راکتور الکتروشیمیایی غشایی استفاده می‌شود. در این روش می‌توان به بازدهی حدود ۹۷٪ رسید. تولید گاز سنتز به طور اجمالی در شکل (۱۱) نشان داده شده است [۳]. از دیگر غشاهای کاربردی در فرایند سنتز گاز می‌توان به غشای آلومینای متخلخل غیر نفوذگزين در راکتورهای با ساختار راکتور غشایی با بستر فشرده، غشاهایی از جنس لایه‌های سیلیس بر روی آلومینا یا پایه‌های فولادی ضد زنگ در راکتور غشایی با بستر سیال شده و کاتالیست Ni/x-Al₂O₃ و غشاهایی از جنس پالادیم و غشاهای متخلخل آلومینا - زیرکونیا، کلسیا اشاره نمود.

۲-۸-۴ دیگر واکنش‌های کاتالیستی

علاوه بر واکنش‌هایی که عنوان شد واکنش‌های دیگری نیز ممکن است به کمک راکتورهای غشایی صورت بگیرند.



شکل ۱۱- تولید گاز سنتز در یک راکتور غشایی [۴]

این واکنش‌ها عبارتند از [۴]:

- تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن در راکتور غشایی با کاربرد غشای متخلخل ZrO₂-SiO₂
 - واکنش کاتالیستی NO_x با هیدروکربن‌های مختلف در حضور اکسیژن
 - تجزیه مخلوط‌های رقیق آمونیاک در یک راکتور غشایی با بستر فشرده، با استفاده از غشاءهای پالادیم و آلیاژهایش.

جدول ۴- مهمترین واکنش‌های صورت گرفته در راکتورهای غشایی [۵]

نوع واکنش	واکنش	نوع راکتور	نوع غشا
هیدروژن زدایی	تبدیل متانول به فرمالدهید	PBMR	L-SS۳۱۶
هیدروژن زدایی	تبدیل بوتان به بوتادئین	CMR	آلومینا
هیدروژن زدایی	تبدیل دی اکسید کربن به متانول	CMR	۵ZSM/موردنیت/ کابازیت
اکسایش	اکسایش آلکان ها	PBMR	اکسید آلومینیم MFI
اکسایش	اکسایش جزئی اتان	CMR	غشای سرامیکی غیر متخلخل
اکسایش	اکسایش جزئی متان	PBMR	غشای سرامیکی غیر متخلخل
اکسایش	اکسایش جزئی متانول	NMR	L-SS۳۱۶
اکسایش	اکسایش انتخابی اتان به اتیلن	CMR	غشای سرامیکی غیر متخلخل
اکسایش	اکسایش انتخابی مونوکسید کربن	CMR	الفا آلومینا ۷/ ژئولیت
اکسایش	اکسایش بنزن به فنول	CMR	پالادیم بر اکسید آلومینیم
سنتر مواد آلی	اولیگومریزاسیون ایزو بوتن	PBMR	MFI/SS
سنتر مواد آلی	استریفیکاسیون	CMR	پلی اتر ایمید/ گاما آلومینا

جدول ۵- فرایندهای صنعتی راکتور غشایی [۷۶]

نام شرکت	روش جداسازی	کاربرد	غشاء یا نوع ماده بکاررفته در غشاء
دی گوسا	اولترافیلتراسیون	تولید آمینو اسیدها	آسیلاز
سرماتیک	هدایت یون	سنتر گاز	غشای سرامیکی غیر متخلخل
آکزو نوبل	میکروفیلتراسیون	واکنش پلی کندانساسیون	سیلیس

مراجع

- [1] Wood, B. J., Wise, H., "Dehydrogenation of cyclohexane on a hydrogen-porous membrane", J. Catal., 11, 30-34, (1986).
- [2] Armor, J. N., "Applications of catalytic inorganic membrane reactors to refinery products", J. Membr. Sci., 147, 217- 233, (1998).
- [3] Soria, R., "Overview on industrial membranes", Catal. Today, 25, 285-290, (1995).
- [4] Bitterlich, S., Meibner, H., Hefner, W., "Enhancement of the conversion of esterification reactions by non-porous membranes", Bakish, R. (Ed.), Proceedings of the Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Bakish Material Corporation, Englewood, NJ, USA, 273-281, (1991).
- [5] Dams, A., Krug, J., "Pervaporation aided esterification-alternatives in plant extension for an existing chemical process", Bakish, R. (Ed.), Proceedings of the Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Bakish Material Corporation, Englewood, NJ, USA, 338-348 (1991).

اخیراً استفاده از راکتورهای غشایی برای رسیدن به ۲ هدف توسعه یافته است:

۱- بالا بردن درصد تبدیل در واکنش‌های شیمیایی (به عنوان مثال با انتقال دادن وضعیت تعادل شیمیایی).

۲- اثر گذاشتن روی مسیر واکنش شیمیایی (به عنوان مثال با تأثیرگذاری روی انتخابگری واکنش).

در مقاله مروری حاضر انواع راکتورهای غشایی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین فرایندهای جداسازی غشایی کاتالیستی توصیف شده و به مهمترین واکنش‌هایی که در راکتورهای غشایی صورت می‌گیرند اشاره شده است.

پیش‌بینی می‌شود تا دهه اخیر سرمایه‌گذاری در تولید غشا و استفاده از آنها در فرایندهای ترکیبی واکنش - جداسازی، رشد چشم‌گیری داشته باشد.

- [6] David, M. O., Nguyen, T. Q., NeAel, J., "Pervaporation-esterification coupling: Part I. Basic kinetic model", *Chem. Eng. Res. Des.*, 69, 335-340, (1991).
- [7] Nijhuis, H. H., Kemperman, A., Derksen, J. T. P., Cuperus, F.P., "Pervaporation controlled biocatalytic reactions", Bakish, R. (Ed.), *Proceedings of the Sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Bakish Material Corporation, Englewood, NJ, USA, 368- 379, (1992).
- [8] Okamoto, K. I., Yamamoto, M., Otoshi, Y., Semoto, T., Yano, M., Tanaka, K., Kita, H., "Pervaporation-aided esterification of oleic acid", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 26, 75-481, (1993).
- [9] Waldburger, R., Widmer, F., Heinzelmann, W., "Kombination von Veresterung und Pervaporation in einem kontinuierlichen Membranreaktor", *Chem. Eng. Tech.*, 66, 850-854 (1994).
- [10] Keurentjes, J. T. F., Janssen, G. H. R., Gorissen, J.J., "The esterification of tartaric acid with phenol-kinetics and shifting the equilibrium by means of pervaporation", *Chem. Eng. Sci.*, 49, 4681-4689, (1994).
- [11] Kwon, S. J., Song, K. M., Hong, W. H., Rhee, J. S., "Removal of water produced from lipase-catalyzed esterification in organic solvent by pervaporation", *Biotechnol. Bio. eng.*, 46, 393-395, (1995).
- [12] Brueschke, H. E. A., Ellinghorst, G., Schneider, W. H., "Optimization of a coupled reaction-pervaporation process", R. Bakish (Ed.), *Proceedings of the Seventh International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Bakish Material Corporation, Englewood, NJ, USA, 310-320, (1995).
- [13] Ni, X., Xu, Z., Shi, Y., Hu, Y., "Modified aromatic polyimide membrane preparation and pervaporation results for esterification system", *Water Treat.*, 10, 115-120, (1995).
- [14] Zhu, Y., Minet, G., Tsotsis, T. T., "A continuous pervaporation membrane reactor for the study of esterification reactions using composite polymeric/ceramic membrane", *Chem. Eng. Sci.*, 51, 4103-4113, (1996).
- [15] Kasaini, H., Malherbe, L., Everson, R., Keizer, K., Neomagus, H., "A predictive model for permeation flux in a membrane reactor: Aspects of esterification", *Sep. Sci. Technol.*, 40, 433-452, (2005).
- [16] Iglesia, O., Mallada, R., Men'endez, M., Coronas, J., "Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid", *Chem. Eng. J.*, 131, 35-39, (2007).
- [17] Figueiredo, K., Salim, V., Borges, C., "Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors", *Catal. Today*, 133, 809-814, (2008).
- [18] Wasewar, K., Patidar, Sh., Agarwal, V.K., "Esterification of lactic acid with ethanol in a pervaporation reactor: modeling and performance study", *Desalination*, 243, 305-313, (2009).
- [19] Uragami, T., Nishikawa, M., "Syntheses of esters through poly (styrene sulfonic acid)/poly(vinyl alcohol) membrane reactor", *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 5, 3-11, (2010).
- [20] Korkmaz, S., Salt, Y., Hasanoglu, A., Ozkan, S., Salt, I., Dincer, S., "Pervaporation membrane reactor study for the esterification of acetic acid and isobutanol using polydimethylsiloxane membrane", *Applied Catal. A: Genera*, 366, 102-107, (2009).
- [21] Lipnizki, F., Hausmanns, S., Laufenberg, G., Field, R., Kunz, B., "Use of pervaporation/bioreactor hybrid processes in biotechnology", *Chem. Eng. Tech.*, 70, 1587-1595, (1998).
- [22] Jennings, J. F., Binning, R. C., "Organic chemical reactions involving liberation of water", U.S. Patent, 2, 956, 070, (1960).
- [23] Pearse, O. K., Esterification Process, European Patent, 0,210,055, (1987).
- [24] Tanaka, K., Yoshikawa, R., Ying, C., Kita, H., Okamoto, K., "Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol", *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1577-1584, (2002).
- [25] Jafar, J. J., Budd, P. M., Hughes, R., "Enhancement of esterification reaction yield using A zeolite vapour permeation membrane", *J. Membr. Sci.*, 199, 117-123, (2002).
- [26] Inoue, T., Nagase, T., Hasegawa, Y., Kiyozumi, Y., Sato, K., Nishioka, M., Hamakawa, S., Mizukami, F., "Stoichiometric ester condensation reaction processes by pervaporative water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 3743-3750, (2007).
- [27] Sanz, M., Gmehling, J., "Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation Part I: Kinetics and pervaporation studies", *Chem. Eng. J.*, 123, 1-8, (2006).
- [28] Lauterbach, S., Kreis, P., "Experimental and theoretical investigation of apervaporation membrane reactor for a heterogeneouslycatalysedesterification", *Desalination*, 199, 418-420, (2006).
- [29] Benedict, D. J., Parulekar, S. J., Tsai, S. P., "Esterification of lactic acid and ethanol with/without pervaporation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2282-2291, (2003).
- [30] Ciavarella, P., Casanave, D., Moueddeb, H., Miachon, S., Fiaty, K., Dalmon, J. A., "Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor-Influence of the operating conditions on the performance", *Catal. Today*, 67, 177-184, (2001).
- [31] Liu, B.S., Gao, L.Z., Au, C.T., "Preparation, characterization and application of a catalytic NaA membrane for CH₄/CO₂ reforming to syngas", *Appl. Catal. A: General*, 235, 193-206, (2002).
- [32] Zhang, X. F., Li, Y. S., Wang, J.Q., Tong, H., Liu, C., "Synthesis and characterization of Fe-MFI zeolite membrane on a porous α -Al₂O₃ tube", *Sep. Purif. Technol.*, 25, 269-274, (2001).
- [33] Casanave, D., Giroir-Fendler, A., Sanchez, J., Loutaty, R., Dalmon, J.A., "Control of transport properties with a microporous membrane reactor to enhance yields in dehydrogenation reactions", *Catal. Today*, 25, 309-314, (1995).
- [34] Casanave, D., Ciavarella, P., Fiaty K., Dalmon, J.A., "Zeolite membrane reactor for isobutane dehydrogenation: Experimental results and theoretical modelling", *Chem. Eng. Sci.*, 54, 2807-2815, (1999).
- [35] Farrusseng, D., Julbe, A., Guizard, C., "Evaluation of porous ceramic membranes as O₂ distributors for the partial oxidation of alkanes in inert membrane reactors", *Sep. Purif. Technol.*, 25, 137-149, (2001).
- [36] Wang, H., Cong, Y., Yang, W., "Partial oxidation of ethane to syngas in an oxygen-permeable membrane reactor", *J. Membr. Sci.*, 209, 143-152, (2002).

- [37] Wang, H., Cong, Y., Yang, W., "Investigation on the partial oxidation of methane to syngas in a tubular Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membrane reactor", *Catal. Today*, 82, 157–166, (2003).
- [38] Diakov, V., Varma, A., "Reactant distribution by inert membrane enhances packed-bed reactor stability", *Chem. Eng. Sci.*, 57, 1099–1105, (2002).
- [39] Akin, F. T., Lin, Y. S., "Selective oxidation of ethane to ethylene in a dense tubular membrane reactor", *J. Membr. Sci.*, 209, 457–467, (2002).
- [40] Hasegawa, Y., Kusakabe, K., Morooka, S., "Selective oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich mixtures by permeation through a platinum-loaded Y-type zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, 190, 1–8, (2001).
- [41] Niwa, S. I., Eswaramoorthy, M., Nair, J., Raj, A., Itoh, N., Shoji, H., Namba, T., Mizukami, F., "A one-step conversion of benzene to phenol with a palladium membrane", *Science*, 295, 105–107, (2002).
- [42] Barbieri, G., Marigliano, G., Golemme, G., Drioli, E., "Simulation of CO₂ hydrogenation with CH₃OH removal in a zeolite membrane reactor", *Chem. Eng. J.*, 85, 53–59, (2002).
- [43] Nunes, S. P., Peinemann, K. V., *Catalytic membranes and membrane reactors*, Wiley-VCH Verlag GmbH, (2002).
- [44] Dixon, A., "Innovations in catalytic inorganic Membrane reactors", *Catal.*, 14, 40-89, (1999).
- [45] Saracco, G.H.W., Neomagus, J.P., Versteeg, G.F., Van Swaaij, W.P.M., "High-temperature membrane reactors: potential and problems", *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1997-2017, (1999).
- [46] Waldburger, R.M., Widmer, F., "Membrane reactors in chemical production processes and the application to the pervaporation-assisted esterification", *Chem. Eng. Technol.*, 1, 117-125, (1996).
- [47] Lim, S., Park, B., Hung, F., Sahimi, M., Tsotsis, Th. T., "Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification", *Chem. Eng. Sci.*, 57, 4933 – 4946, (2002).
- [48] Lilja, J., Murzin, Yu, D., Salmi, T., Aumo, J., Mki-Arvela, P., Sundell, M., "Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 182, 555–563, (2002).
- [49] Kita, H., Sasaki, S., Tanaka, K., Okamoto, K.I., Yamamoto, M., "Esterification of carboxylic acid with ethanol accompanied by Pervaporation", *Chem. Lett.*, 17, 2025-2028, (1988).
- [50] Bernal, M. P., Coronas, J., Mene'ndez, M., Santamar'ia, J., "Coupling of reaction and separation at the microscopic level: esterification processes in a H-ZSM-5 membrane reactor", *Chem. Eng. Sci.*, 57, No. 9, 1557–1562, (2002).
- [51] Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K., "Application of zeolite membranes to esterification reactions", *J. Santamaria (Ed.)*, Proceedings of the 4th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, ICCMR 2000, 73-74, (2000).
- [52] Tanaka, K., Yoshikawa, R., Ying, C., Kita, H., Okamoto, K., "Application of zeolite membranes to esterification reactions", *Catal. Today*, 67, 121-125, (2001).
- [53] Ameri, E., Moheb, A., Roodpeyma, R., "Vapor-permeation-aided esterification of isopropanol/propionic acid using NaA and PERVAP® 2201 membranes", *Chem. Eng. J.*, 162, 355–363, (2010).
- [54] Rhee, C. H., Martyn, P. C., Kremer, J. G., "Removal of oil and grease in the hydrocarbon perocessing industry", *The Proceeding of the 42nd Purdue Univesity Industrial Waste Conference*, 143-150 (1987).
- [55] رنلذ ت. د. بو، ریچاردز، پ.ا.، ترجمه: ترکیان، ا.، مردان، س.، شرکت شهرک‌های صنعتی تهران، واحدهای عملیاتی و فرایندی در مهندسی محیط زیست، جلد دوم (۱۳۷۹).
- [56] توفیقی، ه. مردان، س.، آشنایی با سامانه لجن فعال با رشد چسبیده ثابت در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی، سازمان صنایع کوچک و شهرک‌های صنعتی ایران، ۱۲–۱۹ (۱۳۸۶).
- [57] Takht Ravanchi, M., Kaghazchi, T., Kargari, A., "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review", *Desalination*, 235, 199–244, (2009).
- [58] Lesjan, B., "Introducing the MBR technology and the euorpean market, Membrane technologies for alternative water resources", *Workshop, Thessaloniki, Greece*, (2009).
- [59] Stephenson, T., Brindle, K., Judd, S., Jefferson, P., "Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment, International water Assosiation", London, (2000).
- [60] Lin, S. H., Lan, W. J., "Waste Oil/Water Emulsion Treatment by Membrane Process", *J. Hazard. Mater.*, 59, Nos. 2-3, 189-199 (1998).
- [61] وثوقی، م.، مصلح آبادی پ.، "کاربرد فناوری بیوراکتورهای غشایی در تصفیه فاضلاب‌های نفتی"، *نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران* (۱۳۸۳).
- [62] Qin, J., Htun Oo, M., Tao, G., Kiran A. K., "FeasibiLy study on petrochemical wastewater treatment andreuse using submerged MBR", *J. Membr. Sci.*, 293, 161–166, (2007).
- [63] Lesage, N., Sperandio M., Cabassud, C., "Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater", *Chem. Eng. Process.*, 47, 303–307, (2008).
- [64] فرتوس، س.، گنجی دوست، ح.، آیتی، ب.، "تعیین زمان ماند هیدرولیکی بهینه برای زدایش بیولوژیکی فسفر در راکتور USBF"، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، ۲۹ (۱۳۸۹).
- [65] Jadhao, R. K., Davande, S. D., "Effect of Hydraulic Retention Time and Sludge Retention Time on Membrane Bioreactor: Performance in Summer Season", *Int. J. Chem. Phys. Sci.*, 2, 1-18, (2013).
- [66] Till, S., Mallia, H., "Membrane bioreactors: wastewater treatment applications to achieve highquality effluent, 64th Annual Water Industry Engineers and Operators Conference, (2001).
- [67] Wolfrath, O., Kiwi-Minsker, L., Renken, A., "Novel Membrane Reactor with Filamentous Catalytic Bed for Propane Dehydrogenation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 5234-5239, (2001).
- [68] Bitter, J., Br. Patent 2,201,159, (1988).
- [69] Michaels, J. N., Vayenas, C. G., "Styrene production from ethylbenzene on platinum in a zirconia

- electrochemical reactor", *J. Electrochem. Soc.*, 131, 2544-2550, (1984).
- [70] Mouton, D. W., Keuler, J. N., Lorenzen, L. L., Proc. 6th International Congress on Inorganic Membranes, Montpellier, France, June, 137, 26-30, (2000).
- [71] Lambert, C. K., Gonzalez, R. D., "Activity and selectivity of a Pd/-Al₂O₃ catalytic membrane in the partial hydrogenation reactions of acetylene and 1,3-butadiene", *Catal. Lett.*, 57, 1-7, (1999).
- [72] Veldsink, J. M., "Selective hydrogenation of sunflower seed oil in a three-phase catalytic membrane reactor", *Am. Oil Chem. Soc.*, 78, 443-445, (2001).
- [73] Liu, Ch., Xu, Y., Liao, Sh., Yu, D., Zhao, Y., Fan, Y., "Selective hydrogenation of propadiene and propylene in propene with catalytic polymeric hollow-fiber reactor", *J. Membr. Sci.*, 137, 139-144, (1997).
- [74] Gryaznov, V. M., "Hydrogen Permeable Palladium Membrane Catalysts", *Platinum Met. Rev.*, 30, 68-72, (1986).
- [75] Keller G. E., Bhasin, M. M., "Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts", *J. Catal.*, 73, 9-19, (1982).
- [76] McLeary, E. E., Jansen, J.C., Kapteijn, F., "Zeolite based films, membranes and Selective hydrogenation of sunflower seed oil in a three-phase catalytic membrane reactor", *Micropor. Mesopor. Mater.*, 90, 198-220, (2006).