

کاربرد فناوری جدید راکتور غشایی در صنایع شیمیایی

کامران قاسم‌زاده^{۱*}، رحمان زینالی^۲، عباس آقائی‌نژاد میبدی^۳

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۸/۰۷ تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۲/۳۱

پیام‌نگار: Kamran.ghasemzadeh@uut.ac.ir

چکیده

در چند دهه اخیر، ادغام فرایندهای جداسازی و واکنشی در هر واحد، تحت عنوان فناوری جدید راکتورهای غشایی، در حکم ابزاری بسیار قدرتمند به منظور بهبود بازده و اقتصاد در صنایع شیمیایی، راه‌های امیدبخشی پیش روی محققان قرار داده است. از این رو هدف اصلی این تحقیق، ارائه گزارشی کامل در مورد کاربرد فناوری جدید راکتورهای غشایی در فرایندهای شیمیایی است. در این تحقیق، ابتدا انواع راکتورهای غشایی، از جمله راکتورهای غشایی بسیاری، سیلیسی، فلزی، ژئولیتی و پروسکائیتی بررسی می‌شود. سپس به کاربرد این فناوری نو در فرایندهای شیمیایی مختلف، از جمله انواع فرایندهای تبدیل^۱، هیدروژن‌زدایی، همپارش، تجزیه آمونیاک و تجزیه CO₂ و NO_x پرداخته می‌شود. در حال حاضر، به دلیل مصرف سوخت‌های فسیلی، مشکلات زیست محیطی ناشی از تولید گازهای گلخانه‌ای مورد توجه قرار گرفته است. از این رو، هیدروژن به عنوان یک سوخت پاک و جایگزین مطرح شده است. مطالعات نظری نشان داده‌اند که با بهره‌گیری از فناوری راکتور غشایی در فرایندهای تبدیل هیدروکربن‌ها، می‌توان به هیدروژن دست یافت. از یک سو، اگر هدف تولید هیدروژن و کاربرد آن در پیل‌های سوختی باشد، آمونیاک یک حامل انرژی مناسب برای تولید هیدروژن محسوب می‌شود و فرایند تجزیه آن شامل تولید گازهای گلخانه‌ای از جمله CO و CO₂ نخواهد بود. از سوی دیگر هم می‌توان با کاربرد این فناوری در تجزیه اکسیدهای نیتروژن و کربن، از میزان زیان‌های ناشی از تولید گازهای گلخانه‌ای کاهید.

کلیدواژه‌ها: راکتور غشایی، هیدروژن، تجزیه آمونیاک، غشا، تبدیل.

۱. مقدمه

اقداماتی که باید انجام شود، فاصله گرفتن از سوخت‌های فسیلی و تولید انرژی‌های پاک است، تا میزان تولید آلاینده‌ها به میزان چشمگیری کاهش یابد. سالانه در حدود ۴۰ میلیون تن گاز گلخانه‌ای ناشی از سوخت‌های فسیلی وارد جو می‌شود [۱]. هیدروژن یکی از منابع بسیار غنی انرژی به‌شمار می‌آید که سوختن آن هیچ‌گونه آلودگی تولید نمی‌کند. از این رو سرمایه‌گذاری در این

افزایش انتشار آلودگی‌های ناشی از صنایع شیمیایی که سالانه از سوی برنامه محیط زیست سازمان ملل (UNEP) اعلام می‌شود، زنگ خطر را برای زندگی سالم در کره خاکی به صدا در می‌آورد. از این رو، باید در این زمینه تحقیقات گسترده‌ای صورت گیرد. از جمله

* ارومیه، دانشگاه صنعتی ارومیه، دانشکده مهندسی شیمی

1. Reforming

زمینه به منظور تأمین انرژی موردنیاز در صنایع شیمیایی از مهمترین این اقدامات به حساب می‌آید. امروزه، با انجام فرایندهایی چون تبدیل، هیدروژن‌زدایی، تجزیه آمونیاک و مانند آنها در سامانه راکتور غشایی، می‌توان هیدروژن خالص تولید کرد و به این ترتیب، واکنش اجرا می‌شود و در عین حال نیز سوخت موردنیاز صنعت به‌دست می‌آید.

با انجام واکنش در راکتورهای غشایی، به دلیل متفاوت بودن انواع غشاها و انواع راکتورها، قدرت تصمیم‌گیری در نحوه مدیریت انجام فرایند افزایش می‌یابد. از این رو می‌توان با بهره‌گیری از این سامانه حین انجام واکنش، مواد مطلوب و موردنظر را جداسازی کرد.

۲. فناوری جدید راکتور غشایی^۱

امروزه فناوری غشایی در صنعت جهانی و کشور ایران جایگاه بسیار مهمی یافته که از جمله کاربردهای آن می‌توان به فرایند اسمز معکوس^۲ برای شیرین‌سازی آب دریا اشاره کرد.

در واقع، این فناوری جدید در چند دهه اخیر، به جایگزینی مناسب برای عملیات تقطیر و جذب در کشورهای توسعه‌یافته تبدیل شده است. در این میان، یکی از فرایندهای غشایی نیز که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته، فناوری راکتورهای غشایی است. در دهه اخیر، با رشد فناوری‌های غشایی، مفهوم ترکیب کردن واکنش با فرایندهای جداسازی غشایی در یک واحد عملیاتی، به عنوان یک سامانه بسیار سودمند با هدف بهبودبخشی بازده و اقتصاد فرایند معرفی شده است. به‌طور کلی، از مزایای راکتورهای غشایی نسبت به راکتور معمولی می‌توان موارد زیر را برشمرد [۲]:

- اگر غشای مورد استفاده از عبوردهی انتخابی دامنه‌داری برخوردار باشد، می‌توان از طریق این تجهیزات، محصول خالص و با ارزشی مانند هیدروژن به‌دست آورد.
- با جداسازی یک یا چند محصول توسط غشا از محیط واکنش، می‌توان به محدودیت‌های تعادل ترمودینامیکی واکنش‌ها غلبه کرد که به بهبود بازده واکنش می‌انجامد.
- توانایی جابه‌جایی تعادل ترمودینامیکی با بهره‌گیری از غشا می‌تواند به افزایش میزان تبدیل در همان دما و یا کاهش دما در همان میزان تبدیل شود.

- کاهش دمای عملیاتی به ایجاد راهکارهای جدید انجامیده، به طوری که می‌توان از منابع انرژی گرمایی حاصل از گازهای خروجی از توربین گازی و انرژی خورشیدی برای این منظور بهره گرفت [۳].

- کاهش دمای عملیاتی به کاهش هزینه تجهیزات ایمنی مورد نیاز می‌انجامد.

با ادغام دو فرایند جداسازی و واکنش، هزینه تجهیزات و انرژی مصرفی تا حد چشمگیری کاهش می‌یابد.

۳. انواع راکتورهای غشایی

غشا و راکتورهای غشایی را در تقسیم‌بندی‌های گوناگون گنجانیده‌اند که راکتورهای غشایی را می‌توان بر اساس جنس غشا یا نوع راکتور تقسیم‌بندی کرد. اغلب راکتورهای غشایی به صورت بستر پر شده کاتالیستی به کار گرفته می‌شوند که غشای به کار رفته نقش جداکننده را دارد. به این سامانه‌ها، راکتور غشایی بستر پر شده (PBMR) گفته می‌شود.

در راکتورهای غشایی کاتالیستی (CMR)، غشا هم به عنوان لایه جداکننده و هم به عنوان لایه کاتالیستی عمل می‌کند. در این نوع راکتورها، خود غشا می‌تواند خاصیت کاتالیستی داشته باشد و یا با پوشش‌دهی لایه کاتالیستی بر روی غشای چگال، رسوب دادن ذرات کاتالیستی بر روی حفره‌های غشا و یا افزودن مواد کاتالیستی به غشا در مرحله قالب ریزی می‌توان نقش کاتالیستی را به غشای مورد نظر افزود. این در حالی است که غشاها در راکتور غشایی از نوع FT-CMR، به عنوان گونه‌ای از غشاها به‌کار رفته در راکتورهای غشایی از نوع CMR به‌شمار می‌روند که در آنها ذرات کاتالیستی در درون حفره‌ها و ساختار متخلخل غشا قرار می‌گیرند و هنگام عبور مواد واکنش‌دهنده از داخل غشا، به عنوان جایگاه فعال عمل می‌کنند و در نهایت محصولات را تولید می‌کنند.

غشاها CNMR غالباً به عنوان توزیع کننده به کار گرفته می‌شوند. در این نوع راکتور غشایی، یکی از مواد واکنش دهنده توسط غشا در طول راکتور با بستر کاتالیستی پخش می‌شود. این راکتور غشایی غالباً برای واکنش‌های اکسایش جزئی هیدروکربن‌ها و پخش اکسیژن در طول راکتور به کار می‌رود. بهبود انتخاب‌پذیری و بازده در نتیجه توزیع مناسب و کاهش احتمال انفجار، از جمله مزایای

1. Membrane Reactor
2. Reverse Osmosis

که این کار را ازدمیر^{۱۲} و همکارانش در سطح گسترده‌ای مطالعه کردند[۸].

غشاهای بسیاری، به دلیل قابلیت گسترده در ترکیب شدن با مواد دیگر و تشکیل ترکیب جدیدی با خواص متفاوت، به ایجاد شاخه جدیدی در علوم مرتبط با غشا و راکتورهای غشایی شده است. مثلاً، وقتی یک کاتالیست ناهمگن (مانند: خوشه‌های فلزی، زئولیت و کربن فعال) به پیکره بسیار اضافه شود، به افزایش جذب و انتخاب بسیار می‌انجامد. از سوی دیگر، به دلیل تنوع زیاد غشاهای بسیاری نسبت به غشاهای فلزی و سرامیکی، قدرت مانور در انتخاب راکتور غشایی افزایش می‌یابد. به دلیل پیشرفت‌های شتابان در زمینه بسپارها، این دسته از راکتورها جایگاه ویژه‌ای در صنعت جداسازی گاز یافته‌اند.

یکی از عیب‌های بزرگ راکتورهای غشایی بسیاری، محدود بودن گستره دمایی این نوع راکتورهاست، زیرا بسپارها توانایی تحمل دماهای بالا را ندارند، که این عامل نقش غشاهای سرامیکی و فلزی را پر رنگ‌تر می‌کند.

بسپارهای آلی از مهمترین موادی‌اند که در غشاهای جداسازی گازها مصرف می‌شوند. بسیاری از بسپارها از انتخاب‌پذیری مناسبی برای گازها برخوردارند و آنها را می‌توان به سادگی در راکتورهای غشایی به کار برد. اما در بین مواد غیرالی، آلیاژهای پالادیوم تنها موادی‌اند که برای جداسازی گازها (تولید هیدروژن فوق خالص) در مقیاس صنعتی از آنها استفاده می‌شود.

در دو دهه اخیر، بسپارهای گوناگونی در پژوهش‌ها به منظور ساخت غشاهای جداسازی گاز در راکتورها ارائه شده است. بزرگترین گروه این بسپارها شاید پلی‌ایمیدها باشند. با این حال، در بین این بسپارها نزدیک به ۱۰ نوع آنها در جداسازی گازها در مقیاس صنعتی به کار گرفته شده‌اند. در جدول (۲) تعدادی از بسپارها درج شده‌اند.

استات سلولوز، پلی‌سولفون و پلی‌ایمیدها از جمله مهمترین بسپارهایی‌اند که در جداسازی گازها به کار می‌روند و مصرف می‌شوند [۹ و ۱۰].

در راکتورهای غشایی بسیاری واکنش‌های مهم زیادی انجام می‌شود که برخی از آنها عبارتند از: اکسایش، هیدروژن‌زایی و همپارش که در ادامه به آنها اشاره می‌شود.

12. Ozdemir et al.

استفاده از این نوع راکتورهای غشایی است. در جدول (۱) خلاصه‌ای از انواع راکتورهای غشایی درج شده است [۴-۵].

جدول ۱. انواع راکتورهای غشایی براساس نوع راکتور

نوع راکتور غشایی	نام اختصاری	توضیحات
راکتور غشایی با بستر پرشده	PBMR ^۱	کاتالیست اضافی درون راکتور بارگذاری می‌شود.
راکتور غشایی بستر سیال	FBMR ^۲	کاتالیست در حالت سیالیت در راکتور حضور دارد.
راکتور غشایی خنثی	IMR ^۳	غشا بصورت مستقیم در واکنش شرکت نمی‌کند.
راکتور غشایی کاتالیستی	CMR ^۴	غشا به عنوان جداکننده و کاتالیست عمل می‌کند.
راکتور غشایی کاتالیستی غیرانتخابی	CNMR ^۵	غشا خاصیت انتخابی ندارد اما به عنوان کاتالیست عمل می‌کند.
راکتور غشایی کاتالیستی دارای جریان	FTCMR ^۶	واکنش کاتالیستی ضمن عبور از غشا اتفاق می‌افتد.
ریزراکتور غشایی	MMR ^۷	غشا با یک راکتور در ابعاد ریز یکپارچه می‌شود.
راکتور غشایی الکترولیتی	EMR ^۸	یک جریان الکتریکی خارجی جهت انجام واکنش برقرار می‌شود.

در یک تقسیم‌بندی دیگر، راکتورهای غشایی را به دو گروه آلی^۹ و غیرآلی^{۱۰} دسته‌بندی می‌کنند که در ادامه به توضیح این دو گروه و واکنش‌هایی که در آنها انجام می‌شود، خواهیم پرداخت [۶-۷].

۱-۳ راکتورهای غشایی آلی

۱-۱-۳ راکتورهای غشایی بسیاری^{۱۱}

ترکیب واکنش و غشا با بهره‌گیری از غشاهای کاتالیستی بسیاری می‌تواند به ایجاد امکانات و توانایی‌های جدیدی در این زمینه انجام

1. Packed Bed Membrane Reactor
2. Fluidized Bed Membrane Reactor
3. Inert Membrane Reactor
4. Catalytic Membrane Reactor
5. Catalytic Non-Selective Membrane Reactor
6. Flow Through Catalytic Membrane Reactor
7. Membrane Microreactor
8. Electrolyte Membrane Reactor
9. Organic Membrane
10. Inorganic Membrane
11. Polymeric Membrane Reactor

جدول ۲. بسپارهای مورد استفاده در راکتورهای غشایی.

علامت اختصاری	پلیمرهای آلی
Poly Sulfone (PSU)	پلی سولفون
Cellulose acetat (CA)	استات سلولز
Polyimide(PI)	پلی ایمید
Polyetherimide(PEI)	پلی اتر ایمید
Polycarbonate(PC)	پلی کربنات (برم دار شده)
Poly phenylene oxide (PPO)	پلی فنیلن اکسید
Poly methyl pentene (PMP)	پلی متیل پنتن
Polydimethylsiloxane (PDMS)	پلی دی متیل سیلوکسان

۲-۳ راکتورهای غشایی غیر آلی

۳-۲-۱ راکتورهای غشایی ژئولیتی^۱

در سال‌های اخیر استفاده از غشاهای ژئولیتی که جزو مواد متخلخل‌اند، در تعداد محدودی از فرایندهای صنعتی رواج یافته است. این غشاهای ترکیبی چند لایه‌اند که از طریق پوشش‌دهی یک لایه گزینش‌پذیر ژئولیتی بر روی نگهدارنده‌های سرامیکی تشکیل می‌شوند. غشاهای ژئولیتی از طریق عملیات تبلور مستقیم محلول ژئولیتی، تحت دما و فشار بالا بر روی پایه‌ها ساخته می‌شوند. این غشاهای توسط شرکت‌های میتسو و سولزر^۲ برای آب‌زدایی الکل‌ها با فرایند تراوش تبخیری به بازار آمدند. این غشاهای اغلب به صورت لوله‌ای و چندگذر ساخته می‌شوند و در شرایط بالای دمایی قابل مصرف‌اند [۱۱].

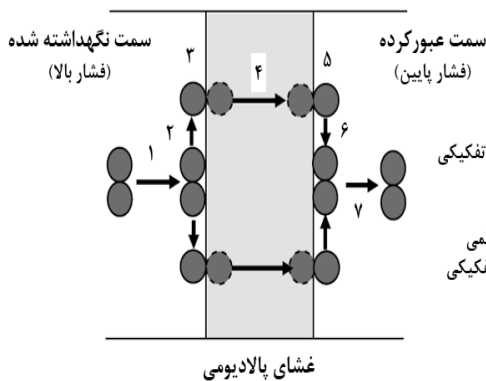
مشکل اصلی این نوع غشاهای، شار کم آنها در مقایسه با سایر غشاهای غیر آلی است. یکی از مشکلات مهم دیگر، آثار گرما بر آنهاست. ژئولیت‌ها ممکن است دستخوش انبساط منفی دمایی شوند، یعنی در دمای بالا بچروکند، ولی محافظی که ژئولیت بر آن سوار شده یا حتی ذرات بلوری که درون ژئولیت قرار گرفته‌اند، به صورت پیوسته با افزایش دما منبسط می‌شوند؛ این امر موجب تنش‌های گرمایی بین ژئولیت و مواد دیگر می‌شود [۱۲].

۳-۲-۲ راکتورهای غشایی فلزی^۳

هرچند اغلب فرایندهای جداسازی گاز در مقیاس صنعتی از غشاهای بسپاری بهره می‌برند، اما گرایش به استفاده از غشاهای فلزی به

دلیل دوام زیاد آنها در دمای بالا، رو به افزایش است. راکتورهای غشایی دما بالا و تولید هیدروژن بسیار خالص به منظور استفاده در پیل‌های سوختی از شاخص‌ترین کاربردهای غشاهای فلزی به‌شمار می‌آیند.

غشاهای پالادیمی، به دلیل شار و انتخاب‌پذیری مناسب برای کاربرد در فرایندهای هیدروژن‌زدایی و هیدروژن‌دار کردن مورد توجه قرار گرفته‌اند ولی کاربرد این نوع غشاهای به دلیل هزینه بالای آنها با مشکل مواجه شده است. علاوه بر این، به دلیل تولید محدود این فلز در جهان، قیمت آن در سال‌های اخیر دچار نوسان‌های زیادی بوده است. اخیراً، نوعی غشای فلزی نازک با لایه‌ای در حد چند میکرون از جنس پالادیم بر روی پایه‌های مختلف سرامیکی و فلزی ساخته شده‌اند، که نتیجه آن کم کردن هزینه و بالابردن مقاومت مکانیکی و شار بیشتر است. غشاهای متراکم انتخاب‌پذیر با تراوایی زیاد برای هیدروژن که از تیتانیوم، نیکل، وانادیم و تانتالیم ساخته می‌شوند، موجودند که نسبت به پالادیم و آلیاژهای آن از قیمت کمتری برخوردارند [۱۳ و ۱۴]. در شکل (۱)، سازوکار نفوذ هیدروژن در غشای پالادیمی را مشاهده می‌کنید.



شکل ۱. سازوکار نفوذ هیدروژن در راکتور پالادیمی [۹].

۳-۲-۳ راکتور غشایی پروسکایتی^۴

هر نوع ماده‌ای را که ساختار آن شبیه ساختار بلوری تیتانیوم-کلسیم اکسید باشد، پروسکایت می‌نامند. نام این ماده از موادی معدنی گرفته شده که برای اولین بار در کوه‌های اورال روسیه توسط گوستاورز^۵ در سال ۱۸۳۹ کشف شد.

1. Zeolite Membrane Reactor
2. Mitso & Sowlzer
3. Metal Membrane Reactor

4. Perovskite
5. Goustaourz

گرمایی و شیمیایی نسبت به سایر غشاها مانند غشاهای بسپاری، از پایداری و استحکام مکانیکی مطلوبی برخوردارند.

در جداسازی هیدروژن در واکنش تبدیل، با استفاده از راکتورهای غشایی، غشاهای پالادیمی، غشاهای کامپوزیت پالادیمی و غشاهای سیلیسی که به دوروش سل-ژل^۴ و CVI^۵ تهیه می‌شوند، دارای اهمیت زیادی‌اند [۱۹].

طول عمر غشاهای سیلیسی در مقایسه با سایر غشاها درازتر است و امکان تمیز کردن این غشاها با استفاده از مواد شیمیایی در دماهای بالا وجود دارد. فرایندهای تولید غشاهای سیلیسی، بر خلاف تولید سایر غشاها این امکان را فراهم می‌آورد که بتوان غشاهای سیلیسی بدون عیب با حفره‌هایی با ساختارهای غربال مولکولی تولید کرد.

۴. کاربردهای راکتورهای غشایی بستر پر شده

در ادامه، با توجه به آشنایی با انواع راکتورهای غشایی، به بررسی و تحلیل کاربردهای متنوع راکتورهای غشایی در فرایندهای مختلف خواهیم پرداخت.

۴-۱ فرایند هیدروژن‌زدایی^۶

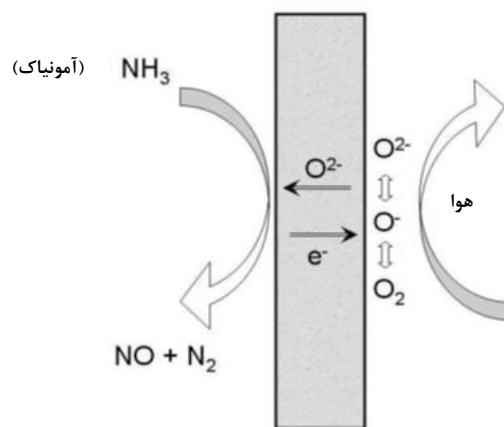
هیدروژن‌زدایی عبارت است از فرایندی که طی آن هیدروژن از ساختار ترکیب جدا می‌شود. این فرایند به شدت گرماگیر است و در دمای بالا انجام می‌شود. هیدروژن‌زدایی در صنایع مختلف، از جمله پلاستیک، مواد روان‌ساز و مواد منفجره کاربرد دارد [۲۰]. در جدول (۳)، تعدادی از واکنش‌های مهم هیدروژن‌زدایی به همراه شرایط واکنش که در راکتورهای غشایی انجام می‌گیرند، درج شده است.

۴-۲ فرایند تبدیل با بخار آب

گاهی تبدیل با بخار (SR)^۷ را تحت عنوان تبدیل با بخار متان از یک منبع گاز داغ به درون لوله‌هایی که در آن واکنش کاتالیستی رخ می‌دهد، می‌شناسند که در آن، هیدروکربن‌های سبک مانند متان، اتان، زیست‌گاز، یا موادخام پالایشگاه، متانول، اتانول و گلیسرول در حضور بخار، به هیدروژن و کربن مونوکسید (گاز سنتز)

اولین گزارش از نفوذ اکسیژن از طریق مواد پروسکایت پایه را در سال ۱۹۸۵ تراکا^۱ و همکاران ارائه دادند [۱۵]. آنان در این کار تحقیقاتی، شار اکسیژن از طریق صفحات قرصی شکل پروسکایت، به ضخامت ۱۰ میلی‌متر را مطالعه کردند. بعد از ۲۰ سال از این گزارش، هنوز هیچ‌گونه اقدام صنعتی در این زمینه انجام نشده است، که دلیل آن غالباً وجود مشکلات مختلف در عملیات آماده‌سازی و آب‌بندی غشا در دمای بالا ذکر می‌شود (شار اکسیژن از این نوع غشاها نیاز به دمای بالا دارد).

از کاربردهای اخیر راکتورهای غشایی پروسکایتی که در سال ۲۰۰۹ توسط سان^۲ و همکارانش ارائه شد، اکسید کردن آمونیاک و تبدیل آن به نیتروژن مونوکسید برای تولید نیتریک اسید بود که ۸۰ درصد آن در تولید کود مصرف می‌شود. باید گفت که قسمت اعظمی از این تبدیل بر روی کاتالیزگر آلیاژی پلاتین/رودیم انجام می‌شود. در شکل (۲) طرح‌واره این فرایند را مشاهده می‌کنید [۱۸-۱۵].



شکل ۲. اکسید شدن آمونیاک به نیتروژن مونوکسید با استفاده از غشای پروسکایتی [۱۸].

۴-۲-۳ راکتورهای غشایی سیلیسی^۳

غشاهای سیلیسی نمونه بسیار درخور توجهی از غشاهای ریز متخلخل‌اند که انتخاب‌پذیری خوب به همراه عبوردهی بالایی در جداسازی هیدروژن را بروز می‌دهند. بیشترین بررسی‌ها و مطالعات بر روی غشاهای بی‌ریخت سیلیسی که تا دماهای بالای ۹۰۰ C پایداری، انجام شده است. غشاهای سیلیسی از لحاظ

4. Sol-gel
5. Chemical Vapor Infiltration
6. Dehydrogenation
7. Steam Reforming

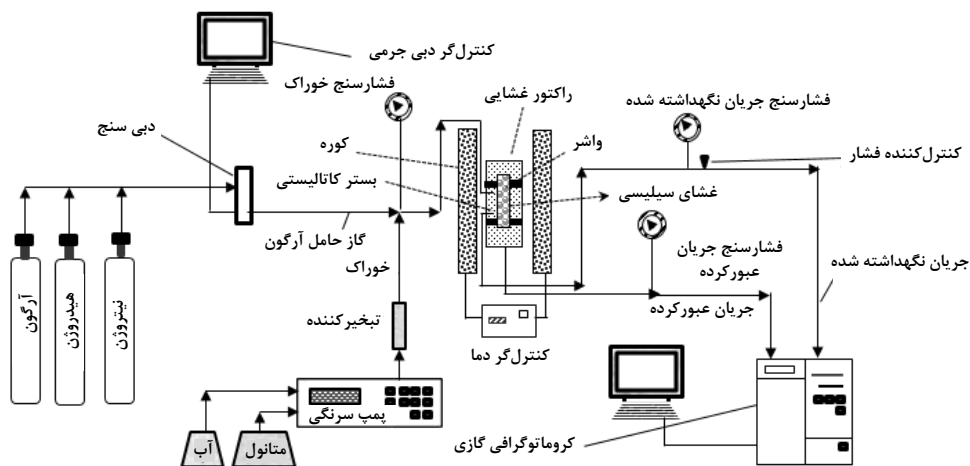
1. Teraoka Co-Workers
2. Sun
3. Silica Membrane Reactor

تبدیل می‌شوند. در ادامه، گاز سنتز در واکنش مشارکت و هیدروژن و کربن دی‌اکسید تولید می‌کند که اکسیدهای کربن قبل از مصرف با تکیه بر روش جذب بر اساس اختلاف فشار (PSA)^۱، سبب جذب ناخالصی‌های جریان گاز سنتز می‌شوند و به خروج گاز هیدروژن خالص می‌انجامد [۲۴]. در یک کار تحقیقاتی، قاسم‌زاده و همکاران

فرایند تبدیل متانول با بخار آب را برای تولید هیدروژن با استفاده از راکتور غشایی سیلیسی بررسی کردند؛ طرح‌وارهٔ سامانهٔ آزمایشگاهی این بررسی را در شکل (۳) مشاهده می‌کنید [۲۵]. در جدول (۴)، تعدادی از واکنش‌های مهم تبدیل با بخار آب که در راکتورهای غشایی انجام می‌شود، درج شده است.

جدول ۳. گزیده‌ای از تحقیقات انجام شده بر روی فرایندهای هیدروژن‌زدایی در راکتورهای غشایی مختلف.

مراجع	جنس غشا	کاتالیست	فشار (MPa)	دما (کلوین)	واکنش هیدروژن‌زدایی	راکتور غشایی
[۲۰]	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ لوله‌ای	Pt/Al ₂ O ₃	۰/۳	۵۳۸	سیکلوهگزان به بنزن	راکتور متخلخل (CMR)
[۲۱]	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ لوله‌ای	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	۰/۱	۵۰۰	پروپان به پروپیلن	راکتور متخلخل (PBMR)
[۲۲]	NaY/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	۰/۳	۴۲۳-۵۲۳	سیکلوهگزان به بنزن	زنولیتی (PBMR)
[۲۳]	Pd/Al ₂ O ₃	Pt/SBA-15	-	۷۷۳-۸۲۳	پروپان به پروپیلن	پالادیومی (CMR)



شکل ۳. سامانهٔ آزمایشگاهی راکتور غشایی سیلیسی برای تولید هیدروژن در فرایند تبدیل متانول با بخار آب [۲۵].

جدول ۴. گزیده‌ای از تحقیقات انجام شده بر روی واکنش تبدیل با بخار آب در راکتورهای غشایی.

مرجع	غشا	کاتالیست	فشار (بار)	دما (سیلسیوس)	واکنش تبدیل	نوع راکتور
[۲۴]	Pd-Ag	CuO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	۶-۲	۳۲۵-۲۷۵	WGS	پالادیومی (PBMR)
[۲۶]	Pd/Al ₂ O ₃	Cu-Zn/Al ₂ O ₃	۴/۴۶	۳۰۰	WGS	پالادیومی (PBMR)
[۲۷]	Pd-Ag	Ni/Al ₂ O ₃	-	۴۵۰	MSR	پالادیومی (PBMR)
[۲۸]	Pd-Ag	Rh/La ₂ O ₃	۱	۵۵۰	MDR	پالادیومی (PBMR)
[۲۹]	Pd-Ag	Ni/Al ₂ O ₃	۵-۱	۴۵۰	GSR	پالادیومی (PBMR)
[۳۰]	Pd-Ag	Cu/Al ₂ O ₃	۵-۳	۳۰۰	MSR	پالادیومی (PBMR)
[۳۱]	Pd-Ag	Ru/Al ₂ O ₃	۸-۱	۴۵۰-۴۰۰	ESR	پالادیومی (PBMR)

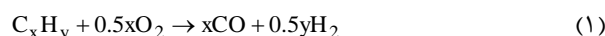
** واکنش تبدیل گاز- آب (WGS)^۲- واکنش تبدیل متان با بخار آب (MSR)^۳- واکنش تبدیل اتانول با بخار آب (ESR)^۴- واکنش تبدیل گلیسرول با بخار آب (GSR)^۵- واکنش تبدیل خشک متان (MDR)^۶.

1. Pressure Swing Adsorption
4. Ethanol Steam Reforming

2. Water Gas Shift
3. Methane Steam Reforming
5. Glycerol Steam Reforming
6. Methane Dry Reforming

۳-۴ فرایند اکسایش جزئی^۱

اکسایش جزئی از جمله فرایندهای صنعتی است که از آن برای تولید هیدروژن یا گاز سنتز بهره می‌گیرند و واکنش شیمیایی و استوکیومتری آن از این قرار است:



اکسایش جزئی، از تبدیل با بخار بهتر است زیرا هم واکنش غیرکاتالیستی است و نیاز به انرژی خارجی ندارد، و هم فرایند در دماهای ۱۴۰۰ تا ۱۷۰۰ کلوین و فشار ۱۰ تا ۳۰ بار انجام می‌شود. به منظور جلوگیری از مرحله جداسازی نیتروژن، از اکسیژن خالص به جای هوا در فرایند استفاده می‌شود. که در این فرایند برای کاهش دما می‌توان از کاتالیست نیز سود جست. اشکال عمده این فرایند در مقایسه با تبدیل در حضور بخار آب، کم بودن میزان محصول هیدروژن است [۳۲].

تعدادی از واکنش‌های اکسایش جزئی در راکتورهای غشایی به همراه شرایط عملیاتی واکنش را در جدول (۵) درج کرده‌ایم.

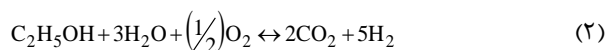
۴-۴ واکنش تبدیل خودگرما (ATR)

آمیزه دو واکنش اکسایش جزئی و تبدیل در حضور بخار آب، به صورت ATR^۲ انجام شده است. در این واکنش، بخار و اکسیژن به

عنوان خوراک وارد می‌شوند. نسبت اکسیژن به سوخت می‌تواند به منظور تنظیم دمای فرایند تغییر کند. ابتدا اکسیژن با ماده اولیه (سوخت) واکنش داده می‌شود و گرما تولید می‌شود. سپس گرمای تولید شده در واکنش تبدیل بخار مشارکت می‌کند و واکنش بر روی کاتالیست انجام می‌شود. به دلیل مصرف گرمایی که خود واکنش تولید می‌کند، آن را خودگرما می‌نامند. در این فرایند، هیدروژن تولیدی از اکسایش جزئی بیشتر و از تبدیل در حضور بخار آب کمتر است. اما نیاز به هیچگونه منبع خارجی انرژی ندارد.

واکنش تبدیل خودگرما، از اکسیژن و کربن دی‌اکسید یا بخار در واکنش با هیدروکربن‌های سبک، به منظور تولید گاز سنتز استفاده می‌کند. این واکنش در محفظه‌ای انجام می‌گیرد که در آن هیدروکربن به صورت جزئی اکسید می‌شود. واکنش ناشی از اکسایش گرمازا است. وقتی در واکنش از کربن دی‌اکسید استفاده می‌شود، نسبت H_2/CO تولیدی ۱:۱ است. و زمانی که از بخار استفاده شود، نسبت H_2/CO_2 معادل ۱: ۲/۵ به دست می‌آید [۳۹].

نمونه‌ای از یک واکنش خودگرما که در راکتور غشایی پالادیمی در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۵ اتمسفر انجام می‌شود، از این قرار است:



جدول ۵. گزیده‌ای از تحقیقات انجام شده بر روی واکنش‌های اکسایش جزئی در راکتورهای غشایی.

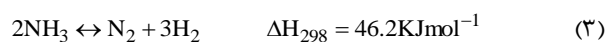
مرجع	پایه غشا	کاتالیست	دما (سلسیوس)	واکنش اکسایش	راکتور غشایی
[۳۲]	Al ₂ O ₃	VOx/Al ₂ O ₃	۶۵۰-۴۵۰	اتان به اتیلن	غشای متخلخل (PBMR)
[۳۳]	α-Al ₂ O ₃	Vγ/Al ₂ O ₃	۵۰۰-۳۸۰	پروپان به پروپیلن	غشای متخلخل (PBMR)
[۳۴]	PSS	Fe-Mo	۲۵۰-۲۰۰	اکسایش متانول	غشای متخلخل (PBMR)
[۳۵]	Al ₂ O ₃	Mo-Co	۷۹۰-۶۱۰	اکسایش متان	غشای متخلخل (PBMR)
[۳۶]	Silicate	V-MgO	۶۵۰-۵۵۰	اکسایش پروپان	زنولیتی (CMR)
[۳۷]	La.Ba.Fe.O	NiO/YSZ	۹۵۰	اکسایش متان	MIEC ^۳
[۳۸]	PSF, PES ^۴	H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	۱۲۰-۲۱۰	۲-پروپانول و اتانول	غشای بسپاری

1. Partial Oxidation
4. Polysulfone

2. Auto Thermal Reforming
5. Polyethersulfone

3. Mixed Ionic and Electronic Conductivity

ندارد و مایع هم هست، از لحاظ زیست محیطی نیز مشکلی به وجود نمی‌آورد. واکنش تجزیه آمونیاک واکنشی گرماگیر است و در شرایط محدود ترمودینامیکی انجام می‌شود. واکنش تجزیه آمونیاک از این قرار است:



از مزیت‌های مطلوب مصرف آمونیاک به عنوان حامل انرژی، می‌توان به این امر مهم اشاره کرد که بر اثر تجزیه آن، گازهای گلخانه‌ای مانند CO_2 و CO تشکیل نمی‌شوند. تاکنون در زمینه کاربرد فرایند تجزیه آمونیاک در راکتورهای غشایی چندان مقاله‌هایی نگاشته و منتشر نشده است. در یک کار تحقیقاتی [۴۲]، برای فرایند تجزیه آمونیاک، از یک راکتور غشایی جدید (شکل (۴)) استفاده شد. با توجه به شکل، این راکتور غشایی از یک لایه سیلیسی به منظور جداسازی و یک پایه کاتالیستی $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ به منظور انجام واکنش تجزیه آمونیاک بهره گرفته شد. سازوکار انجام واکنش تجزیه آمونیاک را در شکل (۴) مشاهده می‌کنید.

گزیده‌ای از تحقیقات انجام شده در زمینه کاربرد راکتور غشایی در فرایند تجزیه آمونیاک را در جدول (۶) مشاهده می‌کنید.

۴-۵ واکنش همپارش

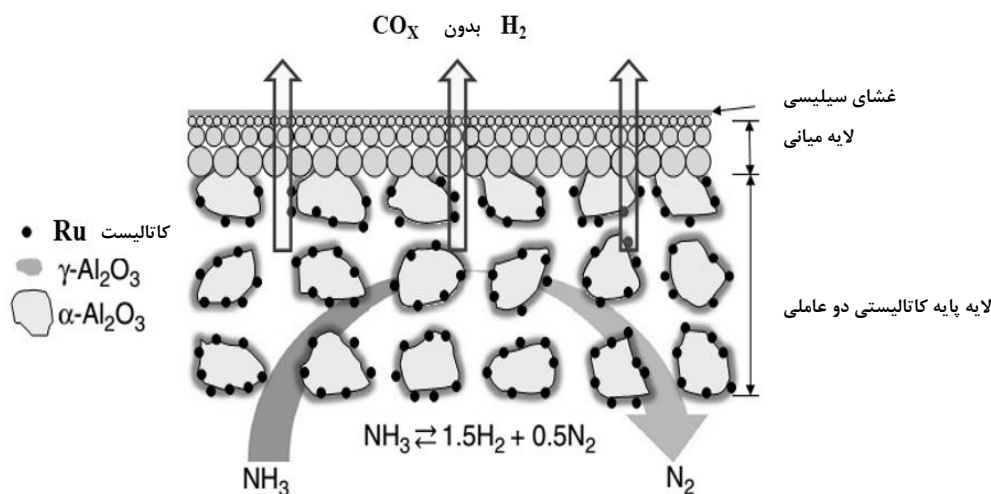
همپارش یکی از واکنش‌های مهم در صنایع پتروشیمی به‌شمار می‌آید که کاربرد راکتورهای غشایی کمک شایانی به این فرایند کرده است. مثلاً، واکنش همپارش زایلن یک فرایند مهم در صنعت پتروشیمی است که اصلی‌ترین مرحله آن، به‌دست آوردن پارا-زایلن از همپارهای کم مصرف آن (اورتوزایلن-متازایلن) است. در دهه‌های اخیر، تلاش‌های زیادی در جهت گسترش همپارش انتخابی زایلن و کاهش هزینه‌های جداسازی آن انجام شده است.

در سامانه راکتور غشایی، فرایند همپارش زایلن و جداسازی به‌طور همزمان انجام می‌شود که بیشتر در راکتور MFI^۱ براساس غشاهای زئولیتی تحقق می‌یابد.

با حذف سریع و انتخابی پارازایلن از محیط واکنش، عملکرد واکنش به سرعت افزایش می‌یابد و به سوی محصول بالا دستی و انتخاب‌پذیری بیشتر پیش می‌رود. دستیابی به شار بالا با استفاده از این راکتور غشایی در واکنش همپارش نیاز به گسترش این سامانه دارد [۴۰-۴۱].

۴-۶ فرایند تجزیه آمونیاک

آمونیاک به دلیل محتوای هیدروژن زیادش، یکی از حامل‌های مطلوب انرژی هیدروژنی به حساب می‌آید. این ماده چون کربن

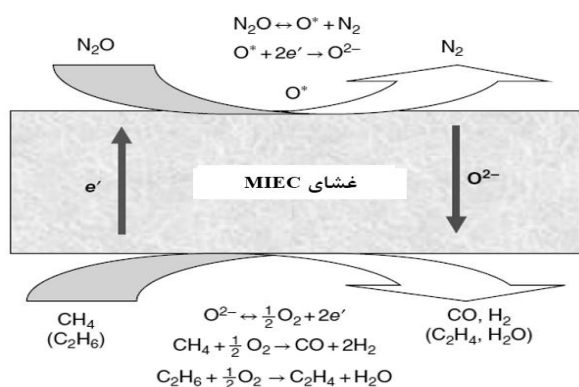


شکل ۴. طرح‌واره راکتور غشایی به منظور تولید هیدروژن در فرایند تجزیه آمونیاک [۴۲].

جدول ۶. گزیده‌ای از تحقیقات انجام شده بر روی فرایند تجزیه آمونیاک در راکتورهای غشایی.

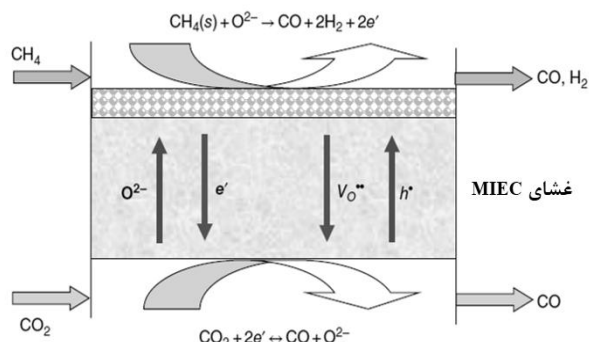
مرجع	غشا	کاتالیست	فشار (kPa)	دما (C)	نوع غشا
[۴۳-۴۲]	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Ru@γ-Al ₂ O ₃	۱۰۱	۴۵۰	متخلخل CMR
[۴۴]	Pd/α-Al ₂ O ₃	70%Ni-Al ₂ O ₃	۵۰۰-۱۰۰	۶۰۰-۵۰۰	فلزی-پالادیمی PBMR
[۴۵]	Pd/α-Al ₂ O ₃	Ni/La-Al ₂ O ₃	۵۰۰-۱۰۰	۷۷۳-۶۹۸	فلزی-پالادیمی PBMR

آن به CO و O₂ است. زیرا CO می‌تواند به عنوان ماده خام در سنتز مواد پایه شیمیایی مصرف شود.



شکل ۵. فرایند تجزیه N₂O در راکتور غشایی [۹].

با توجه به این که این واکنش بسیار گرماگیر است و در دمای بالا اتفاق می‌افتد، انجام آن در راکتور بستر ثابت معمولی بسیار دشوار است. در راکتورهای سرامیکی متراکم، تجزیه CO₂ می‌تواند با واکنش اکسایش جزئی متان (POM) همراه شود که به عنوان تأمین‌کننده اکسیژن این واکنش عمل می‌کند و سرعت نفوذ در تجزیه CO₂ نقش اساسی دارد [۴۷]. در شکل (۷) طرح‌واره ساده‌ای از این فرایند را مشاهده می‌کنید.



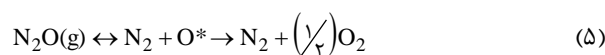
شکل ۶. فرایند تجزیه CO₂ در راکتور غشایی [۹].

۷-۴ فرایند تجزیه نیتروژن و کربن اکسیدها

نیتروژن اکسیدها (NO_x, i.e. NO, NO₂, N₂O) از جمله مهم‌ترین آلوده‌کننده‌های هوا به‌شمار می‌آیند که باعث ایجاد دود فوتوشیمیایی، باران اسیدی، کاهش ازن و تغییرات آب و هوایی می‌شوند. روش مرسوم برای حذف آلودگی NO_x، کاهش آن به N₂، با استفاده از آمونیاک، اوره، هیدروژن، کربن مونوکسید و هیدروکربن‌ها به عنوان عوامل کاهنده است. واکنش تجزیه N₂O از لحاظ سینتیکی واکنشی محدودکننده است که اکسیژن تولید شده آن را کنترل می‌کند.



اکثر کاتالیست‌های پروسکایتی تحمل همزیستی با O₂ را ندارند، زیرا O₂ جذب شده جایگاه‌های فعال برای تجزیه N₂O را مسدود می‌کند که با استفاده از راکتور غشایی MIEC، اکسیژن کنترل‌کننده می‌تواند به صورت یون O²⁻ از طریق غشا خارج شود.



بر اساس واکنش بالا، تجزیه کامل N₂O در راکتور غشایی امکان‌پذیر است [۴۶]. برای افزایش نیروی محرکه انتقال اکسیژن از طریق غشا، از متان و اتان به عنوان گاز روبرونده در بخش محصولات استفاده می‌شود تا اکسیژن نفوذ کرده را به مصرف برساند. طرح‌واره فرایند تجزیه N₂O را در شکل (۵) مشاهده می‌کنید.

مطابق شکل (۶)، مشخص است در این فرایند اکسایش جزئی متان و اتان نیز اتفاق می‌افتد که به تولید هیدروژن می‌انجامد. باید گفت که در واکنش تجزیه آب برای تولید هیدروژن، اکسایش جزئی هیدروکربن‌ها نیز اتفاق می‌افتد.

در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی در زمینه جذب CO₂ انجام گرفته است. یکی از روش‌های مهم در مصرف CO₂، تجزیه گرمایی

۵. نتیجه‌گیری کلی

در سال‌های اخیر، با رشد فناوری‌های غشایی، مفهوم ادغام فرایندهای جداسازی غشایی و واکنشی در یک واحد، به عنوان ابزاری بسیار توانمند به منظور بهبود بازده و شرایط اقتصادی و بازار فرایند مطرح شده است. به این ترتیب، ارائه سامانه راکتورهای غشایی به عنوان راهکاری نویدبخش پیش روی محققان قرار گرفته است. در این تحقیق، در ابتدا کلیاتی در مورد انواع راکتورهای غشایی از جمله راکتورهای غشایی بسپاری، فلزی، پروسکایتی و سیلیسی بررسی شد. با توجه به تمرکز این تحقیق بر روی کاربرد راکتورهای غشایی در فرایندهای شیمیایی، مطالعات کتابخانه‌ای روی کاربرد راکتورهای غشایی در فرایندهای تبدیل بخار آب، تبدیل جزئی، تبدیل خودگرما، هیدروژن زدایی، همپارش، تجزیه آمونیاک و تجزیه گازهای CO₂ و NO_x متمرکز شد. با توجه به مصرف روزافزون سوخت‌های فسیلی و در پی آن ایجاد آلاینده‌هایی تحت عنوان گازهای گلخانه‌ای، استفاده و تولید سوختی جایگزین و پاک بدون آلودگی زیست‌محیطی، از اهمیت زیادی برخوردار است. در همین جهت، استفاده از فناوری راکتورهای غشایی در فرایندهای یادشده در این تحقیق می‌تواند نوید بخش این امر باشد که از یک سو می‌توان به سوخت پاکمانند هیدروژن دست یافت، و از سوی دیگر هم در صورت استفاده از منابع سوخت فسیلی، می‌توان گازهای گلخانه‌ای را با استفاده از این فناوری به ترکیباتی کم مخاطره تبدیل کرد.

مراجع

- Chichester, (2004).
- [6] Li, K., "Ceramic Membranes for Separation and Reaction", 1st edn, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, (2007).
- [7] Bhave, R. R., "Inorganic Membranes: Synthesis, Characteristics and Applications", Springer-Verlag, New York, (1991).
- [8] Ozdemir, S. S., Buonomenna, M. G., Drioli, E., "Catalytic polymeric membranes: Preparation and application", Applied Catalysis. A: General, 307(2), 167-183, (2006).
- [9] Tan, X., Li, K., "Inorganic Membrane Reactors: Fundamentals and Applications", First Edition, John Wiley & Sons, Ltd, (2015).
- [10] Koros, W. J., Chern, R. T., Separation of gaseous mixtures using polymer membranes. in: Ronald W. Rousseau (Ed.). Handbook of separation process technology, John Wiley and Sons, pp. 862-953, (1987).
- [11] Xu, X., Bao, Y., Song, C., Yang, W., Liu, J., Lin, L., "Synthesis, characterization and single gas permeation properties of NaA zeolite membrane", Journal of Membrane Science, 249, 51-64, (2005).
- [12] Sato, K., Nakane, T., "A high reproducible fabrication method for industrial production of high flux NaA zeolite membrane", Journal of Membrane Science, 301, 151-161, (2007).
- [13] Israni, S. H., Nair, B. K. R., Harold, M. P., "Hydrogen generation and purification in a composite Pd hollow fiber membrane reactor: Experiments and modeling", Catalysis Today, 139, 299-311, (2009).
- [14] Dolan, M., Dave, N., Morpeth, L., Donelson, R., Liang, D., Kellam, M., Song, S., "Ni-based amorphous alloy membranes for hydrogen separation at 400°C", Journal of Membrane Science, 326, 549-555, (2009).
- [15] Teraoka, Y., Zhang, H. M., Furukawa, S., Yamazoe, N., "Oxygen permeation through perovskite type oxides", Chemistry Letters, 11, 1743-1746, (1985).
- [16] Tan, X., Li, K., "Oxidative Coupling of Methane in a Perovskite Hollow-Fiber Membrane reactor", Industrial & engineering chemistry research, 45, 142-149, (2006).
- [17] Olivier, L., Haag, S., Mirodatos, C., Van Veen, A. C., "Oxidative coupling of methane using catalyst modified dense perovskite membrane reactors", Catalyst Today, 142, 34-41, (2009).
- [18] Gallucci, F., Basile, A., Hai, F. I., "Introduction—A review of Membrane reactors" in Membranes for membrane reactors: Preparation, Optimization and Selection (eds. Basile, A., Gallucci, F.), Wiley InterScience, page 1-62, USA, (2011).
- [19] Tsuru, T., Shintani, H., Yoshioka, T., Asaeda, M., "A bimodal catalytic membrane having a hydrogen-permeable silica layer on a bimodal catalytic support: Preparation and application to the steam reforming of methane", Applied Catalyst A: General, 302, 78-85, (2006).
- [1] Ni, M., Leung, M. Kh., Sumathy, K., Leung, D.Y.C., "Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong", International Journal of Hydrogen Energy, 31(10), 1401-1412, (2006).
- [2] Falco, M. D., Iaquaniello, G., "Membrane reactors for hydrogen production processes", Springer, (2011).
- [3] Falco, M. D., Barba, D., Cosenza, S., Iaquaniello, G., Marrelli, L., "Reformer and membrane modules plant powered by a nuclear reactor or by a solar heated molten salts: Assessment of the design variables and production cost evaluation", International Journal of Hydrogen Energy, 33(20), 5326-5334, (2008).
- [4] Nunes, S. P., Peinemann, K. -V., "Membrane Technology in the Chemical Industry", Wiley-VCH, Weinheim, (2006).
- [5] Baker, R. W., "Membrane Technology and Applications", 2nd edn, John Wiley & Sons, Ltd,

- [20] Akamatsu, K., Ohta, Y., Sugawara, T., Kanno, N., Tonokura, M., Hattori, T., Nakao, Sh. -i.. "Stable high-purity hydrogen production by dehydrogenation of cyclohexane using a membrane reactor with neither carrier gas nor sweep gas", *Journal of Membrane Science*, 330, 1–4, (2009).
- [21] Weyten, H., Keizer, K., Kinoo, A., Luyten, J., Leysen, R., "Dehydrogenation of propane using a packed-bed catalytic membrane reactor", *AIChE Journal*, 43, 1819–1827, (1997).
- [22] Jeong, B.-H., Sotowa, K.-I., Kusakabe, K., "Catalytic dehydrogenation of cyclohexane in an FAU-type zeolite membrane reactor", *Journal of Membrane Science*, 224, 151–158, (2003).
- [23] Gbenedio, E., Wu, Z., Hatim, I., Kingsbury, B. F. K., Li, K., "A multifunctional Pd/alumina hollow fibre membrane reactor for propane dehydrogenation", *Catalysis Today*, 156, 93–99, (2010).
- [24] Brunetti, A., Barbieri, G., Drioli, E., "Upgrading of a syngas mixture for pure hydrogen production in a Pd–Ag membrane reactor". *Chemical Engineering Science*, 64, 3448–3454, (2009).
- [25] Ghasemzadeh, K., Aghaeinejad-Meybodi, A., Vaezi, M. J., Gholizadeh, A., Abdi, M. A., Babaluo, A. A., Haghighi, M., Basile, A., "Hydrogen production via silica membrane reactor during the methanol steam reforming process: experimental study", *RSC Advances*, 5(116), 95823–95832, (2015).
- [26] Abdollahi, M., Yu, J., Liu, P. K. T., Ciora, R., Sahimi, M., Tsotsis, T. T., "Ultra-pure hydrogen production from reformat mixtures using a palladium membrane reactor system", *Journal of Membrane Science*, 390/391, 32–42, (2012).
- [27] Basile, A., Campanari, S., Manzolini, G., Iulianelli, A., Longo, T., Liguori, S., De Falco, M., Piemonte, V., "Methane steam reforming in a Pd–Ag membrane reformer: An experimental study on reaction pressure influence at middle temperature", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1531–1539, (2011).
- [28] Coronel, L., Múnera, J. F., Lombardo, E. A., Cornaglia, L. M., "Pd based membrane reactor for ultra pure hydrogen production through the dry reforming of methane. Experimental and modeling studies", *Applied Catalysis A: General*, 400, 185–194, (2011).
- [29] Iulianelli, A., Seelam, P. K., Liguori, S., Longo, T., Keiski, R., Calabrò, V., Basile, A., "Hydrogen production for PEM fuel cell by gas phase reforming of glycerol as byproduct of bio-diesel. The use of a Pd–Ag membrane reactor at middle reaction temperature", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 3827–3834, (2011).
- [30] Iulianelli, A., Longo, T., Basile, A., "Methanol steam reforming reaction in a Pd–Ag membrane reactor for CO-free hydrogen production". *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5583–5588, (2008).
- [31] Tosti, S., Fabbicino, M., Moriani, A. Agatiello, G., Scudieri, C., Borgognoni, F., Alessia Santucci, A., "Pressure effect in ethanol steam reforming via dense Pd-based membranes", *Journal of Membrane Science*, 377, 65–74, (2011).
- [32] Klose, F., "Operation modes of packed-bed membrane reactors in the catalytic oxidation of hydrocarbons", *Applied Catalysis A: General*, 257, 193–199, (2004).
- [33] Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., "Catalytic membrane reactors for the oxidehydrogenation of propane: Experimental and modelling study", *Journal of Membrane Science*, 197, 75–88, (2002).
- [34] Diakov, V., Blackwell, B., Varma, A., "Methanol oxidative dehydrogenation in a catalytic packed-bed membrane reactor: Experiments and model", *Chemical Engineering Science*, 57, 1563–1569, (2002).
- [35] O'Neill, C., Wolf, E. E., "Partial oxidation of propane to acrolein in a dual bed inert membrane reactor", *Catalysis Today*, 156, 124–131, (2010).
- [36] Julbe, A., Farrusseng, D., Jalibert, J. C., Mirodatos, C., Guizard, C., "Characteristics and performance in the oxidative dehydrogenation of propane of MFI and V-MFI zeolite membranes", *Catalysis Today*, 56, 199–209, (2000).
- [37] Zhu, X., Li, Q., Cong, Y., Yang, W., "Syngas generation in a membrane reactor with a highly stable ceramic composite membrane", *Catalysis Communications*, 10, 309–312, (2008).
- [38] Lee, J. K., Song, I. K., Lee, W. Y., Kim, J. J., "Modification of 12-molybdophosphoric acid catalyst by blending with polysulfone and its catalytic activity for 2-propanol conversion reaction", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 104, 311, (1996).
- [39] Lin, W. -H., Hsiao, C. -S., Chang, H. -F., "Effect of oxygen addition on the hydrogen production from ethanol steam reforming in a Pd–Ag membrane reactor", *Journal of Membrane Science*, 322, 360–367, (2008).
- [40] Zhang, C., Hong, Z., Gu, X. H., Zhong, Z. X., Jin, W. Q., Xu, N. P., "Silicalite-1 zeolite membrane reactor packed with HZSM-5 catalyst for meta-xylene isomerization", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48, 4293–4299, (2009).
- [41] Fong, Y., Abdullah, A., Ahmad, A., Bhatia, S., "Development of functionalized zeolite membrane and its potential role as reactor combined separator for para-xylene production from xylene isomers", *Chemical Engineering Journal*, 139, 172–193, (2008).
- [42] Li, G., Kanezashi, M., Tsuru, T., "Highly enhanced ammonia decomposition in a bimodal catalytic membrane reactor for COx-free hydrogen production", *Catalysis Communications*, 15, 60–63, (2011).
- [43] Li, G., Kanezashi, M., Lee, H. R., Maeda, M., Yoshioka, T. Tsuru, T., "Preparation of a novel bimodal catalytic membrane reactor and its application to ammonia decomposition for COx-free hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*", 37, 12105–12113, (2012).

- [44] García-García, F. R., Ma, Y. H., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., "High purity hydrogen production by low temperature catalytic ammonia decomposition in a multifunctional membrane reactor", *Catalysis Communications*, 9, 482–486, (2008).
- [45] Zhang, J., Xu, H., Li, W., "High-purity CO_x-free H₂ generation from NH₃ via the ultra permeable and highly selective Pd membranes", *Journal of Membrane Science*, 277, 85–93, (2006).
- [46] Jiang, H., Wang, H., Liang, F., Werth, S., Schirmeister, S., Schiestel, T., Caro, J., "Improved water dissociation and nitrous oxide decomposition by in situ oxygen removal in perovskite catalytic membrane reactor", *Catalysis Today*, 156, 187–190, (2010).
- [47] Zhang, C., Jin, W., Yang, C., Xu, N. "Decomposition of CO₂ coupled with POM in a thin tubular oxygen-permeable membrane reactor", *Catalysis Today*, 148, 298–302, (2008).