

طراحی و بهینه سازی غشاء جدید PSS/NaX برای تصفیه هیدروژن با استفاده از

کاتالیست Pd-SiO₂مصطفی دهقانی مبارکه^{۱*}، محمدرضا حبیبی^۱، علی فقیهی زرنندی^۲^۱تهران، بلوار غربی ورزشگاه آزادی، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده انرژی، تهران، ایران^۲دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی کرمان، بهداشت حرفه ای، کرمان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۹/۰۷

تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۹/۰۳

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۴/۲۹

چکیده

برای جداسازی هیدروژن از مخلوط های گازی غشاء جدید Pd-SiO₂/PSS/NaX با استفاده از نانو زئولیت سدیم، NaX و بر پایه فولاد متخلخل، PSS طراحی و ساخته شد. در ابتدا نانو زئولیت سدیم به روش هیدروترمال سنتز و با استفاده از خلاء بر روی سطح فولاد متخلخل نشانده شد و در گام بعدی کاتالیست Pd-SiO₂ سنتز و به روش سل-ژل بر روی پایه PSS/NaX رسوب داده شد. در نهایت کاربرد مجموعه Pd-SiO₂/PSS/NaX برای تصفیه هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ساختار غشاء ساخته شده با استفاده از روش های آنالیز میکروسکوپ الکترونی روشی و پراش اشعه ایکس انجام شد. در طراحی آزمایش ها از برنامه Box-Behnken Design برای بررسی اثر متقابل پارامترهای ساخت و فرآیندی مانند مقادیر نانو زئولیت NaX (۰.۵ - ۱.۵ گرم)، درصد پالادیوم (۵-۱۵ درصد)، اختلاف فشار (۲-۴ بار) و دما (۳۵۰-۴۵۰ سانتی گراد) و پارامترهای خروجی مربوطه شامل: شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری H₂/N₂ بر مبنای شرایط ایده آل، استفاده گردید. با بهینه سازی پارامترها، حداکثر شار نفوذ هیدروژن و بهترین انتخابپذیری به ترتیب برابر با ۰.۲۳۵ mol / m².s و ۹۵۰ تعیین شد. علاوه بر این عملکرد غشاء در برابر مخلوط گازهای هیدروژن و نیتروژن با نسبت های مختلف آنها و در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نقش موثر بهینه سازی همزمان پارامترهای ساخت و فرآیند برای افزایش عملکرد غشاءهای مبتنی بر پالادیوم برای تصفیه هیدروژن را نشان می دهد.

کلمات کلیدی: سل-ژل، نانو زئولیت سدیم، طراحی آزمایش، بهینه سازی، تصفیه هیدروژن.

۱- مقدمه

یک عامل کلیدی در توسعه و بهینه سازی فن آوری های تولید پایدار هیدروژن و تصفیه آن، کاربرد هیدروژن در فرآیندهای مختلف مانند پیل های سوختی و پالایش نفت است [۱-۴]. غشاءهای تصفیه هیدروژن یکی از فن آوری های به روز و پیشرفته در تولید هیدروژن با خلوص بالا هستند [۵-۷]. در توسعه فن آوری های تصفیه هیدروژن داشتن شار بالا از نفوذ هیدروژن از غشاء، پایداری مکانیکی و شیمیایی بالا و انتخابپذیری بالا نسبت به هیدروژن بسیار مهم هستند [۸].

غشاءهای تصفیه هیدروژن به طور کلی به چهار دسته تقسیم می شوند: غشاءهای پلیمری، غشاءهای متخلخل، غشاءهای فلزی متراکم و غشاءهای هادی پروتون. غشاءهای فلزی متراکم به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و نیز انتخابپذیری بالا نسبت به هیدروژن، برای تولید و تصفیه هیدروژن با خلوص بالا ترجیح داده می شوند [۴] که در این میان برای تولید هیدروژن با خلوص بالا غشاءهای از جنس پالادیوم (Pd) و آلیاژ پالادیوم قابل اعتمادتر از بقیه می باشند [۸-۱۲]. برای ساخت لایه فلزی متراکم از روش های متعددی از جمله رسوب بخار فیزیکی (PVD)، رسوب بخار شیمیایی (CVD)، پوشش دهی الکترولس (ELP)، پوشش دهی به روش گالوانیزه (electro plating) و جوشکاری نفوذ (diffusion welding) استفاده شده است [۲].

پوشش دهی به روش الکترولس (ELP) دارای مزایا و معایب متعددی است که سادگی تجهیزات و هزینه کم از جمله نقاط قوت [۱۳، ۱۴] این روش است ولی منافذ بزرگ و ضخامت بالای غشاء هنوز از جمله نقاط ضعف اصلی این روش هستند. استفاده از غشاءهای سیلیکا (SiO_2) بعنوان پایه و به همراه یک لایه تصفیه کننده که معمولاً به روش های سل-ژل و رسوب بخار شیمیایی ساخته می شوند می توانند جایگزینی برای پوشش دهی الکترولس باشد. مزایای روش های سل-ژل و رسوب بخار شیمیایی ایجاد ساختار شیمیایی یکنواخت با چسبندگی خوب و شبیه به غربال مولکولی است که امکان شار بالا برای هیدروژن و همچنین انتخابپذیری بالا نسبت به هیدروژن را می دهد [۱۵-۱۸]. همچنین دپ کردن شبکه SiO_2 با فلز (metal doping) می تواند ثبات حرارتی در غشاءهای مبتنی بر سیلیکا آمورف را بهبود بخشد [۱۶، ۱۹-۲۱] که در نتیجه غشاءهای سیلیکا تلقیح شده با پالادیوم را کاندید خوبی برای تصفیه هیدروژن می کنند. علاوه بر این، اندازه منافذ بستر و زبری سطح غشاءهای سیلیکا می تواند با پوشش دهی توسط یک لایه میانی اصلاح شود. لایه میانی علاوه بر اصلاح سطح غشاء می تواند از مهاجرت یون های بستر غشاء به لایه پالادیوم پیشگیری کند. ژئولیت ها، با توجه به پایداری مکانیکی، شیمیایی و مقاومت حرارتی بالا نامزد خوبی برای لایه میانی برای غشاءهای مبتنی بر پالادیوم هستند [۲۲]. از غشاءهای سیلیکا تلقیح شده با پالادیوم برای استخراج فلزات سنگین به روش استخراج فاز ساکن استفاده نیز می شود. بسیاری از نانو ذرات بر پایه سلیس مانند نانو ذرات مزوپور سیلیکا (MSN)، بستر های گرافنی یا کربنی در ساخت غشاها برای جداسازی گازها و ذخیره سازی آن ها و یا به عنوان فاز ساکن در استخراج فلزات استفاده می شود [۲۳-۳۰]. در مراجع علمی به مواردی از کاربرد ژئولیت ها در ساخت غشاء ها اشاره شده است. گامپ (Gump) و همکاران با استفاده از ژئولیت، غشاء MFI را برای جداسازی مولکول های آلی ساختند [۳۱] و Chi YH و همکاران هم ژئولیت نوع A را در ساخت غشاء برای جداسازی H_2 از مخلوط گازی H_2 و N_2 پیشنهاد کرده اند [۳۲]. با این حال، مقاله ای در مورد استفاده از نانو ژئولیت NaX به عنوان لایه میانی در غشاءهای مبتنی بر پالادیوم یافت نشد. در تحقیق حاضر، بمنظور بهبود فرایند جداسازی H_2 از مخلوط گازهای H_2 و N_2 یک غشاء جدید بر اساس Pd- SiO_2 پیشنهاد می شود که به روش سل-ژل ساخته شده و با استفاده یک لایه میانی از جنس نانو ژئولیت NaX بر روی یک بستر از جنس فولاد متخلخل

(PSS) پوشش داده می شود. نانو زئولیت NaX به روش هیدروترمال ساخته شد. غشاءهای ساخته شده از حیث عملکرد در خصوص قابلیت جداسازی H₂ از مخلوط گازهای H₂ و N₂ و تعیین مشخصات، با استفاده از روش های آنالیز XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین برای اولین بار روش سطح پاسخ بر اساس روش طراحی آزمایش Box-Behnken برای بررسی اثر متقابل پارامترهای ساخت و فرآیندی و تاثیر آنها بر شارژ نفوذ هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت. بهینه سازی همزمان پارامترهای ساخت و فرآیند می تواند دستیابی به انتخابپذیری بالاتر نسبت به H₂ در مخلوط گازی H₂ / N₂ و افزایش مقادیر حداکثر شار نفوذ هیدروژن در غشاءهای پالادیومی را بخوبی امکانپذیر کند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- آماده سازی پایه غشاء- فولاد متخلخل

پایه های غشاء از جنس فولاد متخلخل (PSS) از شرکت Mott Metallurgical خریداری شدند. میانگین قطر حفرات در ورقه های فولاد ۰,۲ میکرومتر و حجم تخلخل از کل ۲۰٪ بود. برای انجام آزمایش ها ورق ها به روش وایرکات به قطعه های دایره ای کوچک به قطر ۲۸ میلی متر بریده شده و سپس بمنظور حذف آلاینده های سطحی در ابتدا به روش اولتراسونیک در محلول متشکل از NaOH و Na₂CO₃ • Na₃PO₄ • 12H₂O (از شرکت Sigma-Aldrich) با نسبت حجمی مساوی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار داده شده و سپس با آب مقطر به مدت ۴۰ دقیقه و در همان دما شستشو شدند. در انتها در خشک کن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت خشک شدند.

یکی از مهمترین مشکلات استفاده از پایه فولاد متخلخل، نفوذ عناصر فلزی پایه در دمای بالا به داخل غشاء پالادیومی می باشد. این موضوع سبب کاهش فلاکس هیدروژن می گردد. مطالعات گذشته نشان داده است که افزایش ۵,۲٪ آهن به پالادیوم سبب کاهش فلاکس هیدروژن عبوری آن نسبت به غشاء پالادیومی خالص می شود [۳۳]. ارتعاش حرارتی فلزات، در دمای تامان (که برابر با نصف دمای ذوب آنها می باشد) صورت می گیرد، دمای تامان پالادیوم و فولاد متخلخل ۶۴۰ و ۵۵۰ درجه سانتی گراد می باشد. بنابراین نفوذ هیدروژن در غشاء های پالادیومی با پایه فولاد متخلخل، در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی گراد کاهش می یابد. مطالعات نشان داده است که در دمای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی گراد عناصر فلزی از پایه فولاد متخلخل به لایه پالادیومی نفوذ می کند [۳۳]. بمنظور پیشگیری از نفوذ عناصر فلزی پایه در دمای بالا به داخل غشاء پالادیومی، غشاء را در داخل کوره و در دمای ۱۳۰ درجه سانتی گراد و بمدت ۴ ساعت در معرض جریان ملایم هوا قرار می دهیم تا سطح آن با تشکیل اکسید آهن بطور یکنواخت برنزه-قهوه ای گردد. لایه اکسید آهن مانع از نفوذ عناصر فلزی پایه در دمای بالا به داخل غشاء پالادیومی خواهد شد.

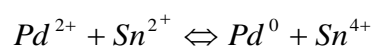
۲-۲- سنتز نانو زئولیت NaX و پوشش دهی پایه غشاء- فولاد متخلخل

در ساخت غشاء Pd-SiO₂/PSS/NaX، لایه نازکی از نانو زئولیت های NaX بر روی پایه غشاء و بعنوان لایه میانی غشاء پوشش داده می شود. نانو زئولیت های NaX به روش هیدروترمال بر اساس روش پیشنهادی در مرجع [۳۴] سنتز شدند. به طور خلاصه، در سنتز نانو زئولیت های NaX ژل آلومینوسیلیکات در یک بطری پلی پروپیلن ۲۵۰ میلی لیتری با مخلوط کردن محلول های تازه آلومینات و سیلیکات با هم به نسبت مولی 5.5 Na₂O:1.0 Al₂O₃:4.0 SiO₂:190 H₂O تهیه و سپس به مدت ۴ روز در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد نکه داشته شدند. سپس پودر تهیه شده با آب دیونیزه و تا زمانیکه PH به پایین تر از ۸ برسد شستشو و در نهایت بمدت ۵ ساعت و در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد.

لایه میانی NaX با پوشش نانو زئولیت های NaX بر سطح پایه غشاء (PSS) با استفاده از خلاء و به روش توضیح داده شده در مرجع [۳۵] بدست آمد. به طور خلاصه، در ابتدا ۱ گرم از نانو زئولیت سنتز شده NaX در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر در حمام اولتراسونیک بطور یکنواخت پراکنده شد. سپس پایه غشاء در یک اتوکلاو قرار داده شد و سوسپانسیون آماده شده به داخل اتوکلاو ریخته شد. در ادامه از پمپ خلاء برای ایجاد اختلاف فشار بین دو طرف دیواره های پایه غشاء استفاده شد. با غوطه ور کردن پایه غشاء در سوسپانسیون NaX بمدت ۱ دقیقه، نانوذرات زئولیت توسط یک جریان کنترلی ناشی از اختلاف فشار بین دیوارها، به صورت همگن و به طور پیوسته بسمت سطح غشاء حرکت می کنند. سپس، پایه غشاء با آب دیونیزه شسته و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در نهایت، پایه NaX / PSS در هوا به مدت ۱ ساعت و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد.

۲-۳- ساخت غشاء Pd-SiO₂

ساخت غشاء در طی دو مرحله انجام می گیرد. در مرحله اول سطح غشاء جهت پذیرش کاتالیست Pd-SiO₂ آماده می شود تا در نهایت بلورهای کاتالیست بتوانند چسبندگی خوبی به سطح داشته باشند و در مرحله دوم ساخت غشاء انجام می شود: فعالسازی سطح غشاء: در این مرحله با استفاده از Sn²⁺ ذرات پالادیومی بر سطح ایجاد می شود. در این روش یون پالادیوم با استفاده از Sn²⁺ ذرات پالادیومی بر سطح پایه NaX / PSS کاهش یافته و ذرات پالادیومی بر سطح تشکیل می شود، تشکیل ذرات پالادیوم بر اساس واکنش زیر می باشد:

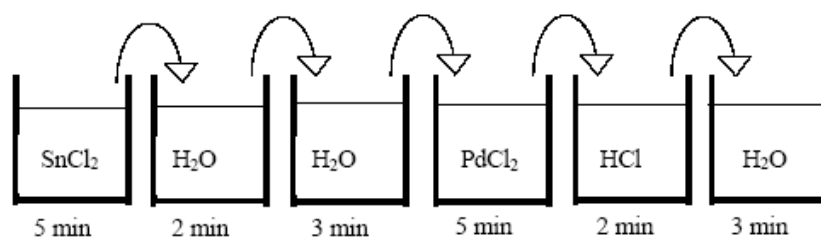


برای فعالسازی از دو محلول زیر استفاده شد:

محلول ۱: SnCl₂·2H₂O = 1 (g/l) و HCl (37%) = 1 (ml/l)

محلول ۲: PdCl₂ = 0.1 (g/l) و HCl (37%) = 1 (ml/l)

برای فعالسازی ابتدا پایه در محلول ۱ به مدت ۵ دقیقه غوطه ور می‌شود تا یون های قلع بر سطح پایه جذب شوند و سپس پایه در آب مقطر در مجموع به مدت ۵ دقیقه غوطه ور می‌شود. در ادامه پایه در محلول ۲ به مدت ۵ دقیقه غوطه ور می‌شود تا کاهش ذرات پالادیوم بر سطح صورت گرفته و قلع از سطح جدا شود. پس از این مرحله پایه در محلول اسید کلریدریک یکصدم مولار به مدت ۲ دقیقه غوطه ور می‌شود و در انتها پایه به مدت ۳ دقیقه در آب مقطر قرار داده می‌شود. کلیه مراحل در دمای محیط صورت می‌گیرد و فعالسازی آنقدر ادامه می‌یابد تا رنگ پایه، خاکستری متمایل به قهوه‌ای شود.



شکل ۱- مراحل فعالسازی سطح پایه را بصورت شماتیک نشان می‌دهد.

ساخت غشاء: غشاء Pd-SiO₂ به همان شکلی که در مرجع [۱۵] آورده شده است و با استفاده از واکنش هیدرولیز و کنداسیون تترا اتوکسی سیلان، TEOS در آب با استفاده از مقادیر مختلف از کلرید پالادیوم، PdCl₂ و اسید کلریدریک، HCl سنتز شد. به طور خلاصه، مقدار مشخصی از TEOS به آب محتوی PdCl₂ و HCl اضافه شد و محلول در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد بمدت ۱۲ ساعت همزده شد. در انتها، محلول بدست آمده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳ ساعت و در جریان ملایمی از هیدروژن خشک می‌شود. جهت مقایسه سه غشاء Pd-SiO₂ با ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی پالادیوم به روش مشابه تهیه شدند.

۴-۲- اندازه گیری میزان عبور از غشاء

برای تعیین نفوذ پذیری و انتخابپذیری غشاء آزمایش های اندازه گیری نفوذ در محدوده ۴-۸ بار در ۳۵۰-۴۵۰ درجه سانتی گراد و با استفاده از هیدروژن و نیتروژن خالص و مخلوط هر دو مورد انجام شدند. در آزمایش ها از مخلوط H₂ / N₂ با نسبت ۱۰/۹۰، ۳۰/۷۰ و ۵۰/۵۰ استفاده شد. در سیستم تست غشاء جریان گازهای خوراک و گاز عبور کرده از غشاء هر دو توسط یک جریان سنج جرمی گاز (drum-type) کنترل و اندازه گیری شد. فشار جریان خوراک و خروجی توسط شیر های کنترل، کنترل شد، در حالیکه جریان نفوذی در فشار اتمسفر نگهداری شد. در طی آزمایش ها دمای سیستم تست غشاء توسط یک ترموکوپل کنترل و در طول دوره های گرمایش و خنک سازی سیستم تست، جریان گاز N₂ به طرف گاز عبور یافته از غشاء اضافه می‌شد. ترکیب گاز خوراک و جریان گاز عبور کرده از غشاء با استفاده از یک کروماتوگرافی گازی تعیین شد.

در این مطالعه از کروماتوگرافی گازی GC وارین (Varian 3800 Gas Chromatograph ساخت کشور آمریکا) با فاز ساکن و فاز متحرک استفاده شد. فاز متحرک در واقع همان گاز حامل است که حاوی نمونه گاز خوراک می‌باشد. نمونه گاز خوراک معمولاً در حالت گاز به سیستم تزریق می‌شود. پس از آن با گاز حامل مخلوط شده و بعد از مخلوط شدن این فاز متحرک وارد

ستون می شود. در اثر عبور فاز متحرک از ستون کروماتوگرافی نمونه گاز خوراک توسط فاز ساکن جذب می شود. سایر گازها جذب شده بسته به میزان بر هم کنش با فاز ساکن در فواصل زمانی و به تدریج از آن جدا می گردد. پس از جدا شدن نمونه ترکیب گاز خوراک از فاز ساکن و خروج از ستون، شناسایی ماده و میزان آن در آنالیت توسط آشکارساز GC و سیگنال های خروجی از آن تعیین می گردد. از گاز حامل نیتروژن استفاده شد. از آنجا که هیدروژن گاز سبکی می باشد سرعت بالای حرکت آن در ستون موجب کاهش عملکرد ستون می شود از گاز حامل نیتروژن هیلوم و آرگون استفاده می شود. هلیوم مشکل سبکی هیدروژن را ندارد اما از آنجا که گازی گران است استفاده از آن مقرون به صرفه نمی باشد. نیتروژن معمولاً انتخاب مناسبی به عنوان گاز حامل می باشد. زیرا علاوه بر ارزان و در دسترس بودن، مشکل سبک بودن هیدروژن را هم ندارد. گاز حامل باید با درجه خلوص بالایی باشد و فاقد رطوبت و اکسیژن باشد. فشار و دمای گاز ورودی از پارامتر های مهم می باشد که کنترل تنظیمات آن توسط ریگولاتور و روتامتر صورت گرفت. همچنین از آشکارساز یونی شعله استفاده شد.

میزان شار عبور هیدروژن از غشاء Pd-SiO₂/PSS/NaX در دمای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ درجه سانتی گراد و در اختلاف فشار ۲ تا ۴ بار اندازه گیری شد. شار هیدروژن عبور کرده از غشاء را می توان با استفاده از معادله سیورت به شرح زیر بیان کرد:

$$J = \frac{F}{\delta} (P_{ret}^{0.5} - P_{per}^{0.5}) \quad (1)$$

در جایکه J شار گاز عبور کرده (mol m⁻² s⁻¹)؛ δ ضخامت پالادیوم (m⁻¹) و F نفوذپذیری (mol m⁻¹ s⁻¹ Pa^{-0.5}) است. علاوه بر این، اثر دما بر نفوذپذیری غشاء را می توان با معادله آرنیوس بیان کرد:

$$F = F_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (2)$$

در جایکه F₀ ثابت نفوذ هیدروژن (mol m⁻¹ s⁻¹ Pa^{-0.5})؛ T دمای مطلق (K)؛ R ثابت گاز ایده آل (kJ mol⁻¹ K⁻¹) و E_a انرژی فعال سازی (kJ mol⁻¹) است.

۵-۲- طراحی آزمایش ها براساس روش طراحی باکس- بنکن

چهار متغیر در سه سطح به روش باکس- بنکن (Box-Behnken design, BBD) برای مشخص نمودن ارتباط بین متغیرهای شامل مقدار NaX (۰، ۵ تا ۱، ۵ گرم)، درصد پالادیوم در محلول سیلیکا (۵ تا ۱۵ درصد)، اختلاف فشار (۲ تا ۴ بار) و دما (۳۵۰ تا ۴۵۰ سانتی گراد) بر روی شار نفوذ، در نظر گرفته شدند. طراحی آزمایش ها و نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱. طراحی آزمایش ها و نتایج بدست آمده

Run Order	NaX content (g) (X1)	Pd percentage (%) (X2)	Difference pressure (bar) (X3)	Temperature (X4)	Hydrogen permeation flux (mol/m ² .s)	H ₂ /N ₂ selectivity
1	0.5	5	3	400	0.158	694
2	1.5	5	3	400	0.183	756
3	0.5	15	3	400	0.182	800
4	1.5	15	3	400	0.208	862
5	1.0	10	2	350	0.192	806
6	1.0	10	4	350	0.210	860
7	1.0	10	2	450	0.208	855
8	1.0	10	4	450	0.222	917
9	0.5	10	3	350	0.180	756
10	1.5	10	3	350	0.198	818
11	0.5	10	3	450	0.190	806
12	1.5	10	3	450	0.210	868
13	1.0	5	2	400	0.182	744
14	1.0	15	2	400	0.205	849
15	1.0	5	4	400	0.190	806
16	1.0	15	4	400	0.220	911
17	0.5	10	2	400	0.176	744
18	1.5	10	2	400	0.195	808
19	0.5	10	4	400	0.190	809
20	1.5	10	4	400	0.210	868
21	1.0	5	3	350	0.183	756
22	1.0	15	3	350	0.208	861
23	1.0	5	3	450	0.199	808
24	1.0	15	3	450	0.221	910
25	1.0	10	3	400	0.208	880
26	1.0	10	3	400	0.210	875
27	1.0	10	3	400	0.211	871

چند جمله ای مورد استفاده مدلسازی ارتباط بین شار نفوذ و نسبت انتخابپذیری ایده آل هیدروژن به نیتروژن با متغیرهای فوق به شرح زیر می باشد:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i^2 + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \beta_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

در رابطه فوق Y پاسخ مدل و $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ ضرایب ثابت رگرسیون مدل می باشند. بعلاوه X_i, X_{ii} و X_{ij} به ترتیب ارتباط خطی، مجذوری و اثر متقابل جملات فوق را در حالتیکه متغیرهای مستقل کدگذاری نشده اند را نشان می دهند. ضریب تعیین (R^2) برای ارزیابی دقت رابطه کوادراتیک فوق مورد استفاده قرار گرفت.

۶-۲- تست های شناسایی

تصویربرداری پراش اشعه ایکس از زئولیت های ساخته شده NaX توسط دستگاه فیلیپس (مدل X'pert با استفاده از اشعه $\text{CuK}\alpha_1$) با سرعت $1-2^\circ \text{ min}^{-1}$ در محدوده $2\theta=15-90^\circ$ انجام شد. بررسی ساختار غشاءهای ساخته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, TESCAN, VEGA 3SB) و بعد از پوشش دهی با طلا انجام شد. میانگین قطر حفرات، سطح ویژه و حجم حفرات غشاء ساخته شده به روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) اندازه گیری شدند.

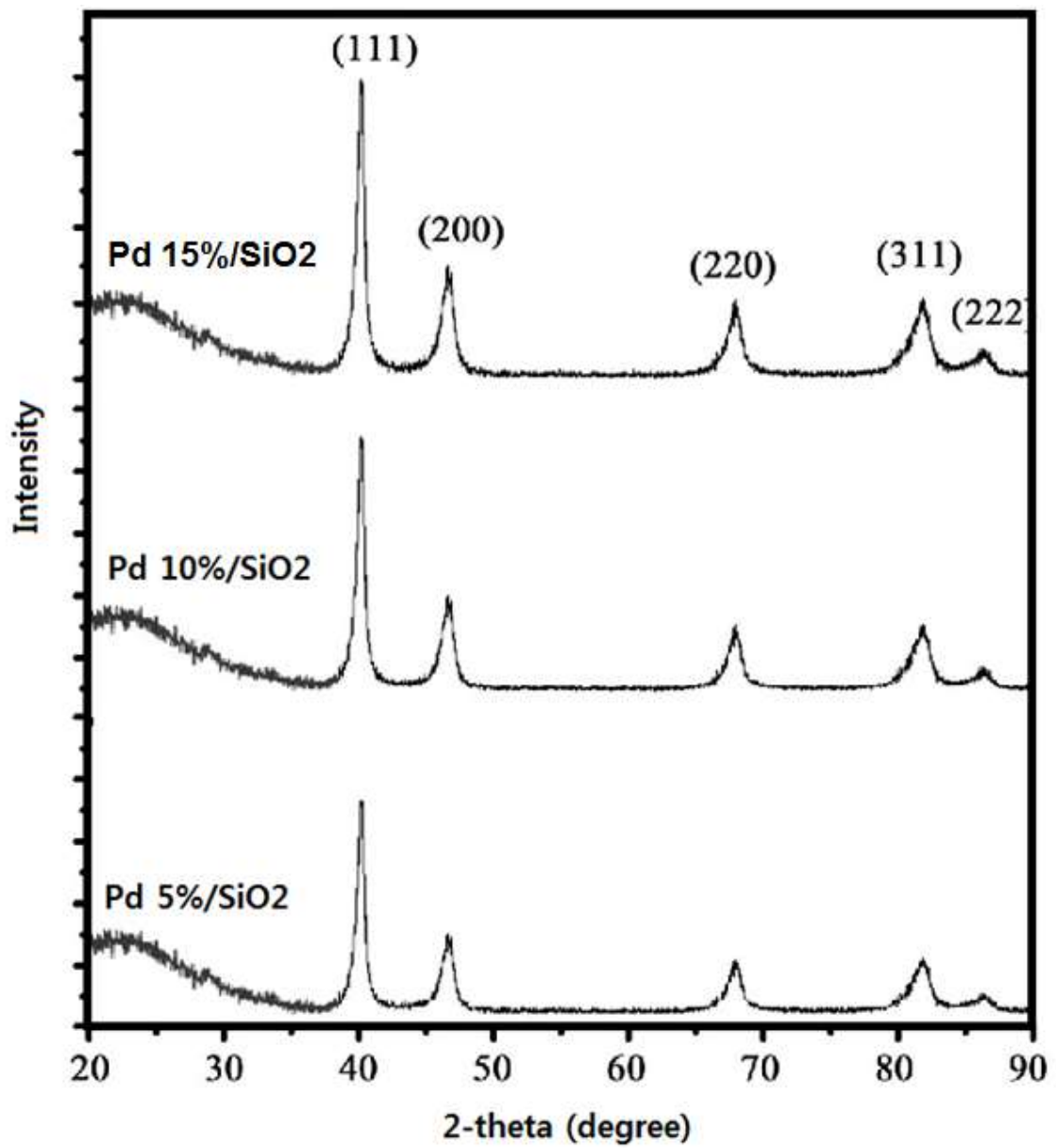
۳- بحث و بررسی نتایج

۳-۱- تعیین مشخصات غشاء

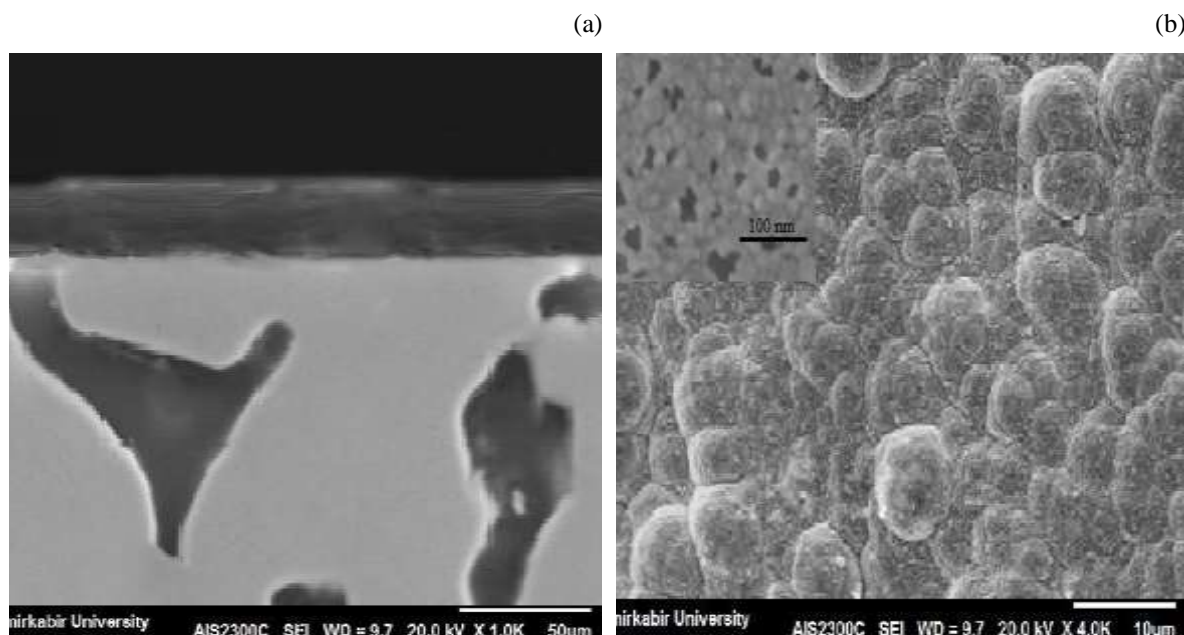
شکل ۲ پراش اشعه ایکس از غشاء Pd-SiO₂ با غلظت های متفاوت پالادیوم را نشان می دهد. افزودن نیترات های فلزی در مرحله هیدرولیز از واکنش کنداسیون TEOS نه تنها بر توزیع و پراکندگی گسترده پالادیوم در شبکه سیلیس بسیار موثر بود بلکه با افزایش مقدار پالادیوم در غشاءهای Pd-SiO₂ منجر به افزایش اندازه بلور در نانوذرات پالادیوم شد.

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و سطح مقطع غشاء Pd-SiO₂/PSS/NaX را نشان می دهد. براساس تصویر 3a ضخامت پالادیوم ۱۵ μm تعیین شد و طبق تصویر 3b اندازه نانوذرات پالادیوم نشانده شده بر روی پایه غشاء، NaX/PSS در غشاء Pd-SiO₂/PSS/NaX حدود ۲۰ nm است.

بر اساس نظریه BJH، سطح (S_{BET}) بدست آمده به روش Brunauer-Emmet-Teller (BET) برای غشاءهای ساخته شده در جدول ۲ خلاصه شده است. برای غشاءهای Pd-SiO₂/PSS/NaX، غلظت بالای پالادیوم منجر به کاهش سطح، S_{BET} شده است. کاهش سطح و اندازه منافذ با افزایش مقادیر پالادیوم از ۱۵ تا ۲۰٪ می تواند بدلیل تجمع ذرات پالادیوم در شبکه های سیلیس باشد که منجر به کاهش جذب مولکول های نیتروژن در منافذ غشاء می شود.



شکل ۲- پراش اشعه ایکس از غشاء Pd-SiO₂ با غلظت های متفاوت پالادیوم



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از (a) سطح مقطع و (b) سطح غشاء Pd-SiO₂/PSS/NaX

جدول ۲. مشخصات فیزیکی غشاءهای ساخته شده

Sample	SBET (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Average pore diameter (nm)
SiO ₂	105.4	0.161	4.53
Pd ₅ /SiO ₂	127.2	0.265	9.32
Pd ₁₀ /SiO ₂	136.3	0.347	9.71
Pd ₁₅ /SiO ₂	118.7	0.242	8.81
Pd ₂₀ /SiO ₂	108.2	0.218	7.45

۳-۲- نفوذ هیدروژن در غشاءهای ساخته شده

۳-۲-۱- تاثیر پارامترها بر شار نفوذ و انتخابپذیری H₂/N₂

اثرات چهار متغیر آزمایشگاهی مقدار NaX، درصد پالادیوم، اختلاف فشار و دما بر روی شار نفوذ هیدروژن و نسبت انتخابپذیری ایده آل هیدروژن به نیتروژن در سه سطح (جدول ۱) مورد ارزیابی قرار گرفت. اثر مقدار NaX بر روی شار نفوذ هیدروژن و نسبت انتخابپذیری هیدروژن به نیتروژن در شکل ۴a و ۴b نشان داده شده است. همانطور که نشان داده شده است، حداکثر شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری H₂ / N₂ از غشاء Pd-SiO₂/PSS/NaX در NaX= ۱ g به دست آمد. بنابراین، لایه میانی NaX در تخلیص هیدروژن موثر بوده است. کاهش در شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری H₂ / N₂ در مقادیر بالاتر NaX می تواند منجر به تجمع ذرات NaX شود که کارایی غشاءهای تصفیه هیدروژن را کاهش داده است.

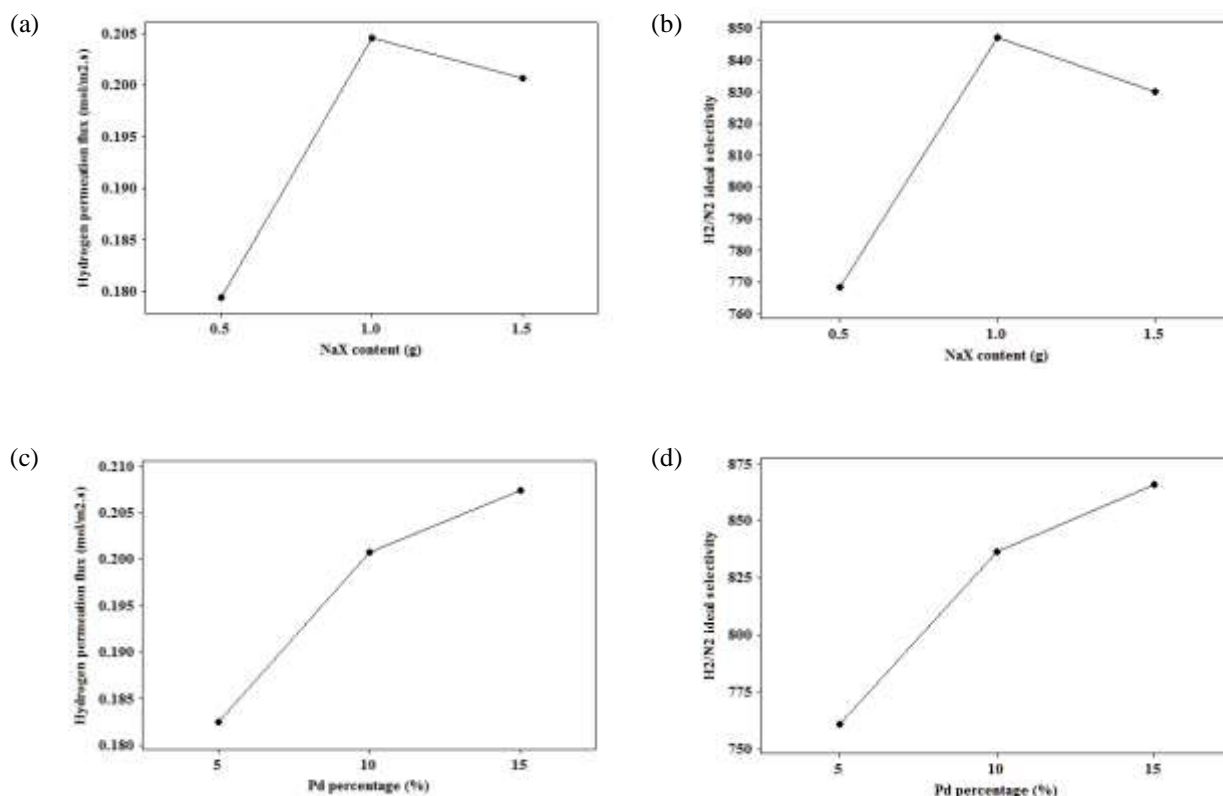
شکل ۴c و ۴d تاثیر غلظت Pd بر عملکرد غشاء Pd-SiO₂/PSS/NaX را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، افزایش غلظت Pd منجر به افزایش شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری می شود که می تواند به تسهیل انتقال گاز H₂ از طریق غشاء منجر

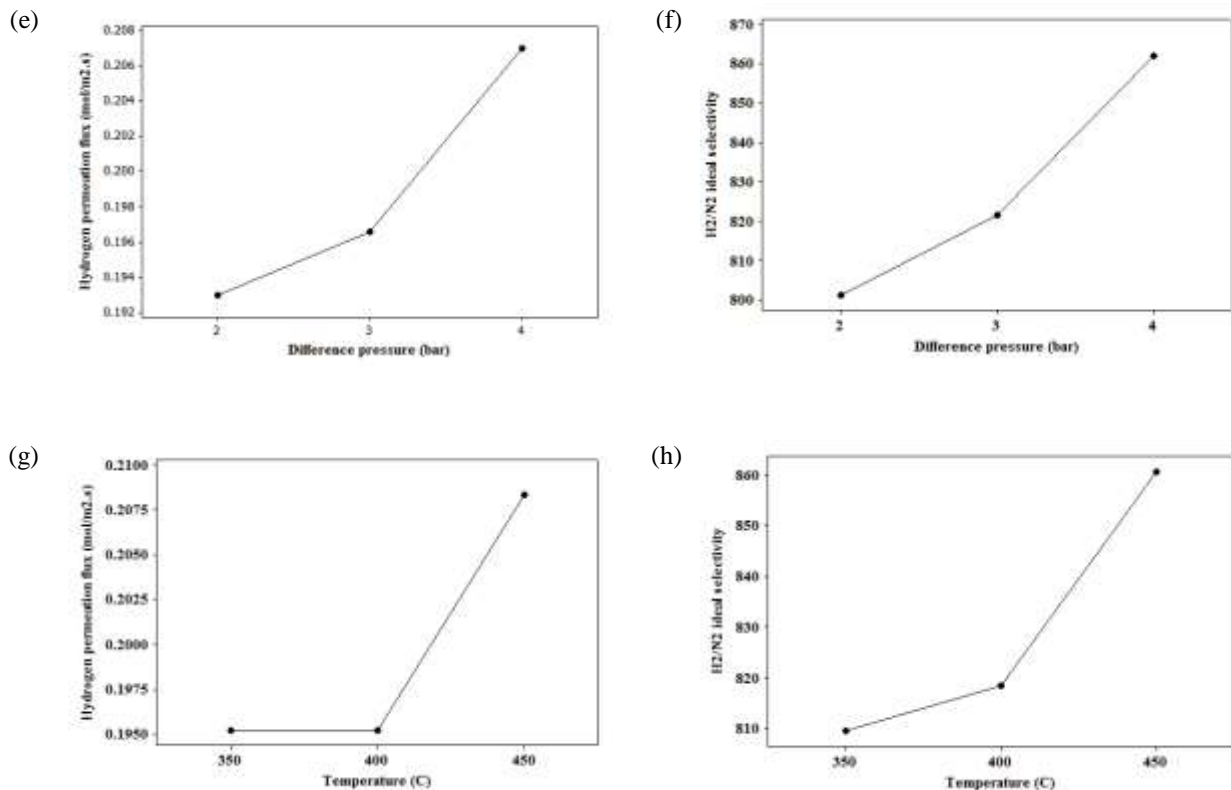
شود. این تاثیر به میل قوی Pd نسبت به H_2 نسبت داده می شود. آزمایشات نشان دادند که تفاوت بین عملکرد غشاهای Pd-SiO₂/PSS/NaX در درصدهای مختلف Pd از ۱۰ تا ۱۵٪ کم است.

شکل ۴e و ۴f تاثیر اختلاف فشار، ΔP را بر شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری هیدروژن نشان می دهد. همانطور که انتظار می رفت با افزایش اختلاف فشار مقادیر شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری ایده آل افزایش یافتند. علاوه بر این، نفوذپذیری هیدروژن در غشاء با شکستن مولکول هیدروژن در سطح غشاء شروع و با انتشار از طریق شبکه غشاء ادامه می یابد.

در نهایت، اثر دما بر روی شار نفوذ و انتخابپذیری ایده آل هیدروژن در غشاء Pd-SiO₂/PSS/NaX در شکل ۴g و ۴h نشان داده شده است. همانطور که نشان داده شده است، با افزایش دما شارژ نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری افزایش می یابد. این رفتار را می توان از طریق مکانیسم حل و انتشار در غشاء Pd-SiO₂/PSS/NaX توضیح داد. متناسب با افزایش درجه حرارت شاهد افزایش

شارژ نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری هستیم





شکل ۴- شکل ۴a و ۴b اثر مقدار NaX بر روی شار عبور هیدروژن و انتخابپذیری H₂ / N₂، شکل ۴c و ۴d تاثیر غلظت Pd بر عملکرد غشاء Pd- شکل ۴e و ۴f تاثیر اختلاف فشار، ΔP بر شار عبور هیدروژن و انتخابپذیری هیدروژن، شکل ۴e و ۴f تاثیر دما، T بر شار عبور هیدروژن و انتخابپذیری هیدروژن

۲-۲-۳- تجزیه و تحلیل طراحی آزمایش ها

آنالیز واریانس (ANOVA) بمنظور ارزیابی پاسخ مدل سطح پاسخ دومجدوری کامل مورد استفاده قرار گرفت. مقدار P معیاری برای اهمیت آماری و متغیرهایی است که بیشترین تاثیر را بر روی شار نفوذ و انتخابپذیری ایده آل دارا می باشند که مقدار P با محدوده اطمینان ۹۵ درصد، کمتر از ۰,۰۵ می باشد. جدول ۳ نشان می دهد که عبارات خطی و مجدوری بهترین تاثیر را در پاسخ با مقادیر کمتر از ۰/۰۵ نشان می دهند. با حذف عبارات کم اهمیت، $p > 0/05$ از مدل کوادراتیک کامل، روابط ۲ و ۳ شامل سری عبارات خطی و دومجدوری برای متغیرهای طراحی شده به صورت زیر است: در عبارت فوق Y1 و Y2 به ترتیب شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری ایده آل می باشند. میزان انطباق مدل با استفاده از ضریب تعیین (R^2) ارزیابی گردید. مقدار بالای این ضریب ($R^2 > 0.976$) اطمینان بالای مدل را در پیش بینی پاسخ ها (Y1 و Y2) را نشان می دهد. منحنی توزیع احتمالی مقادیر باقیمانده (اختلاف بین پیش بینی مدل و مقادیری که از آزمایش بدست آمده است) در شکل ۵ ارائه شده است. همانطور که مشخص است خطاها به طور نرمال توزیع شده است. علاوه بر این نشان می دهد که مدل ارائه شده بخوبی قادر است شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری ایده آل را با مقادیر باقیمانده کمتر از ۵ درصد را تخمین بزند.

جدول ۳. نتایج تجزیه و تحلیل متغیرها (ANOVA) برای (a) مقادیر تجربی شار عبور هیدروژن (b) انتخابپذیری بهینه برای سطوح مختلف

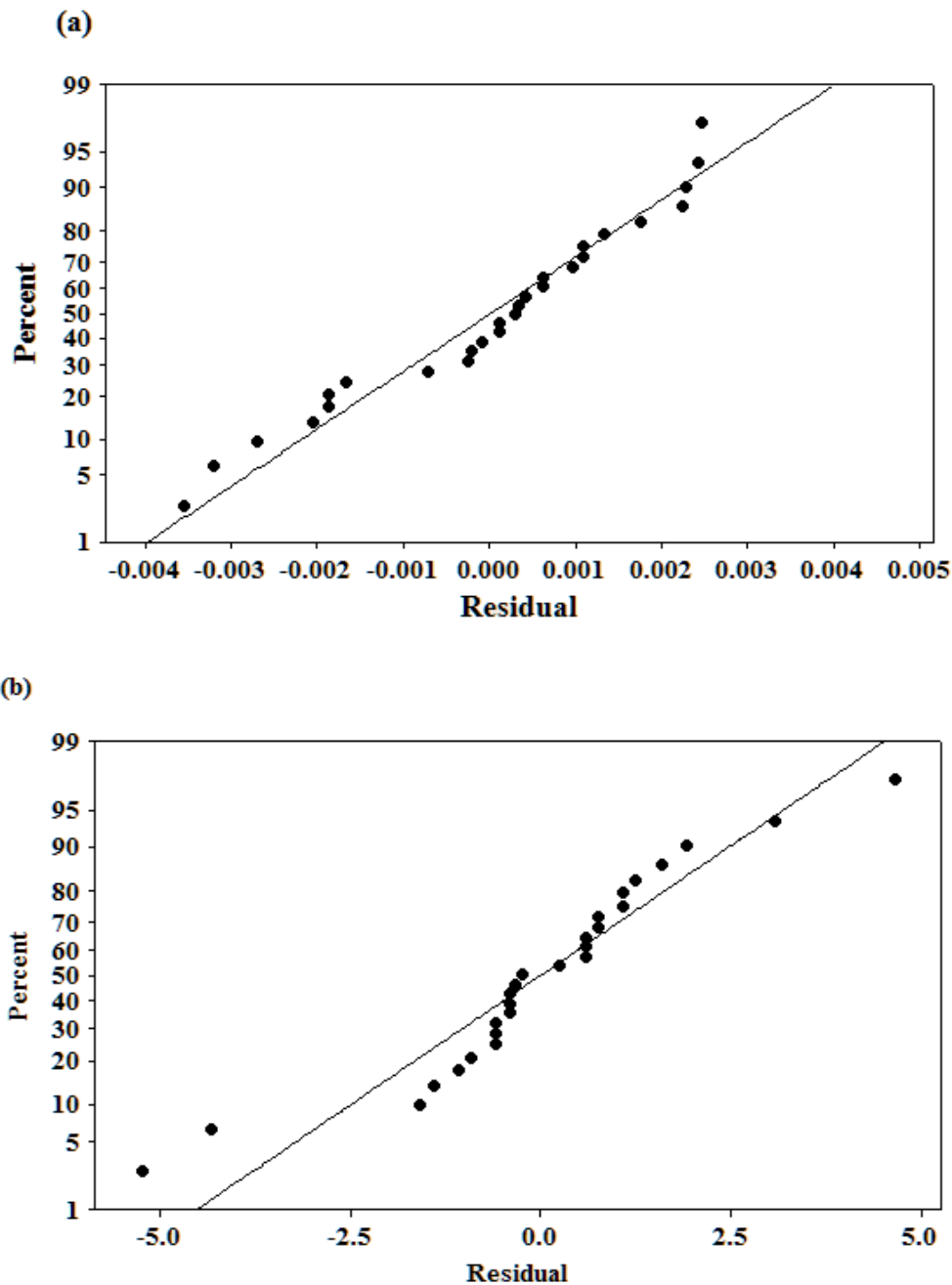
(a)

Source	DF	Adj MS	F	P
Regression	14	1884.91	70.98	0.000
Linear	4	956.95	170.1	0.000
Square	4	867.22	7754	0.002
Interaction	6	60.74	0.52	0.780
Residual Error	12	116.45		
Lack-of-Fit	10	103.45	3.07	0.271
Pure Error	2	13.00		
Total	26			

(b)

Source	DF	Adj MS	F	P
Regression	14	86853.7	1010.58	0.000
Linear	4	63396.3	2581.75	0.000
Square	4	23432.9	954.28	0.001
Interaction	6	24.5	0.67	0.680
Residual Error	12	73.7		
Lack-of-Fit	10	33.0	1.16	0.982
Pure Error	2	40.7		
Total	26			

DF=degree of freedom; Adj MS=adjusted mean of square

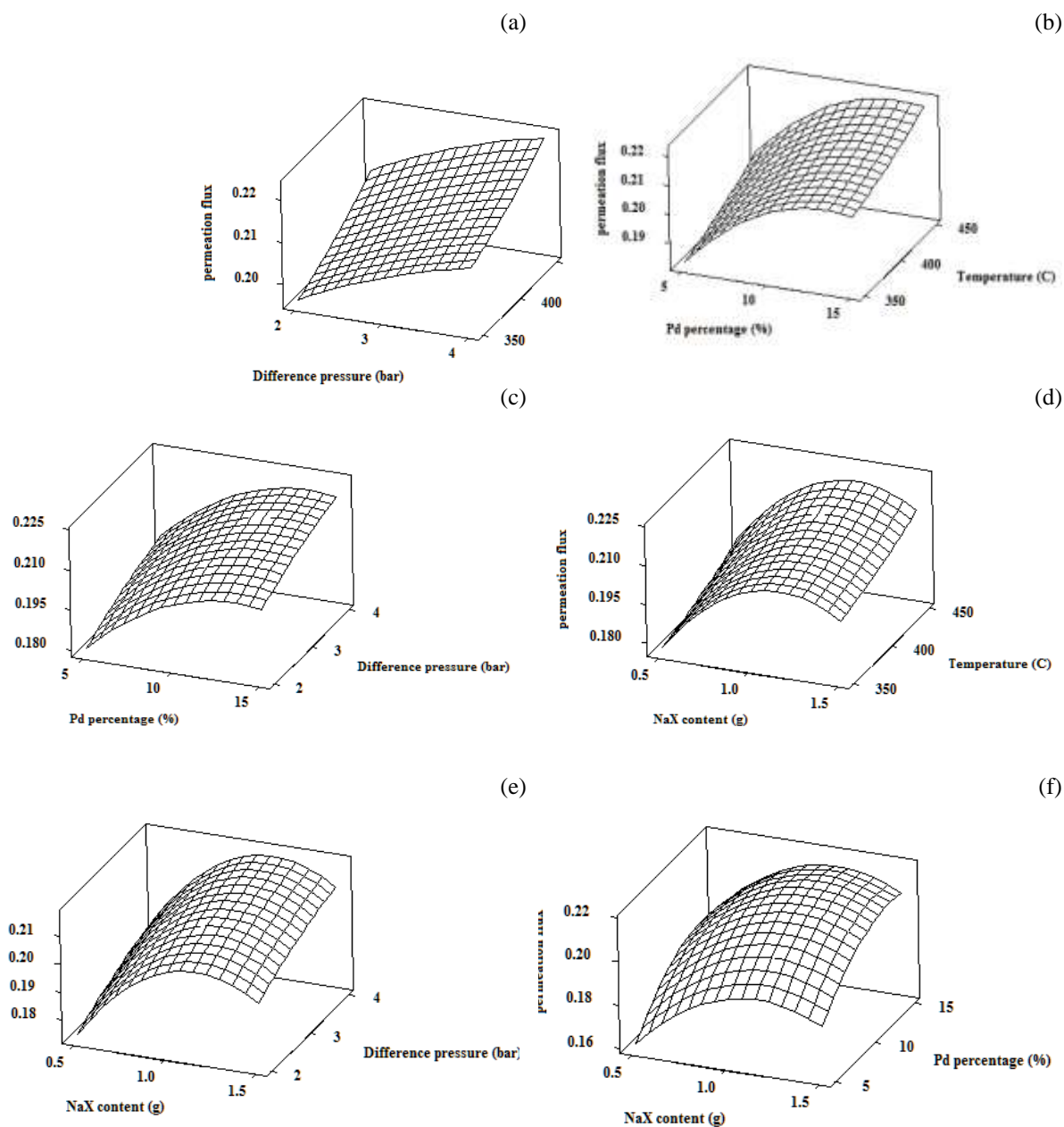


شکل ۵- توزیع نرمال (a) شار عبور هیدروژن و (b) انتخاب پذیری بهینه

۳-۲-۳- تجزیه و تحلیل سطح پاسخ

شکل ۶ (a-f) نمودار سه بعدی سطح از پارامترهای فرایندی را در مقابل شار هیدروژن عبوری از غشاء را نشان می دهد. هر شکل رابطه همزمان بین دو پارامتر در سطح مرکز پارامتر سوم از چهار پارامتر را نشان می دهد. نمودارهای سطح برای مقادیر NaX و غلظت Pd نشان می دهند که تاثیر تغییرات در مقادیر NaX و Pd در ساختار غشاء PSS/NaX/SiO₂/Pd سبب دستیابی به حداکثر شار برای هیدروژن عبوری شد. نمودارهای سطح پاسخ مربوط به اختلاف فشار و درجه حرارت نشان می دهد که در همه شرایط افزایش در اختلاف فشار و دما منجر به افزایش جریان هیدروژن عبوری می شود. همچنین تغییر همزمان مقادیر

در Pd و NaX عملکرد غشاء Pd-SiO₂/PSS/NaX بسیار مهم بود. روند مشابهی هم برای انتخابپذیری بهینه مشاهده شد (شکل نشان داده نشده است).



شکل ۶- (a-f) نمودار سه بعدی سطح از پارامترهای فرایندی را در مقابل شار هیدروژن عبوری (دو فاکتور بطور همزمان)

۳-۲-۴- بهینه سازی عملکرد غشای Pd-SiO₂/PSS/NaX

در فرایند تصفیه هیدروژن به روش غشایی داشتن حداکثر نفوذپذیری در غشاء برای هیدروژن و انتخابپذیری بالا نسبت به هیدروژن بسیار مهم است. با حل مدل های آماری و بهینه سازی متغیرها مقادیر بهینه غلظت NaX (X1)، غلظت Pd (X2)، اختلاف فشار (X3) و دما (X4) به ترتیب ۱،۱۵ گرم، ۱۳،۳۸ درصد، ۴ بار و دما ۴۵۰ درجه سانتی گراد برای شار هیدروژن

نفوذی و برای انتخابپذیری هیدروژن به ترتیب ۱,۱۲ گرم، ۱۳,۴۳ درصد، ۴ بار و ۴۵۰ درجه سانتی گراد است. مقادیر پیش بینی شده برای شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری هیدروژن بر اساس مدل به ترتیب برابر با $0,23 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ و 940 بود. مقادیر تجربی برای شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری مطلوب در شرایط بهینه $0,235 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$ و 950 بود که به مقادیر پیش بینی شده توسط مدل پاسخ بسیار نزدیک است.

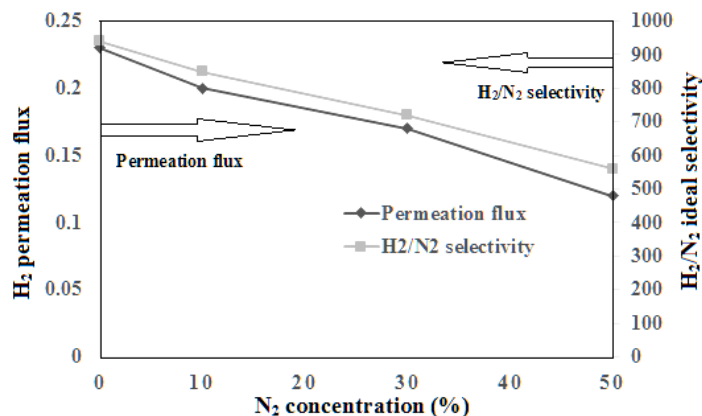
در جدول ۴ مقایسه بین انتخابپذیری H_2/N_2 غشای ساخته شده با داده های غشاءهای پالادیومی مشابه، ارائه شده در مقالات مختلف نشان داده شده است [۳۶-۴۰]. همانطور که نشان داده شده است، انتخابپذیری H_2/N_2 غشاء $\text{Pd-SiO}_2/\text{PSS}/\text{NaX}$ قابل مقایسه و بعضاً "بالاتر از غشاءهای پالادیومی آورده شده در مراجع مختلف است.

جدول ۴. مقایسه بین انتخابپذیری H_2/N_2 غشای ساخته شده با داده های غشاءهای پالادیومی مشابه، ارائه شده در مقالات

Membrane	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	ΔP (kPa)	H_2/N_2	Ref
Pd- α -alumina	350	300	213	27
Pd-SiO ₂ -PSS	500	50	450	28
Pd-TiO ₂ -PSS	500	50	762	29
Pd/YSZ/PSS	400	110	320	30
Pd/ γ -Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	500	100	1000	31
Pd/NaX/PSS	450	300	950	In this work

۳-۳- نفوذ در مخلوط H_2/N_2

مقادیر شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری هیدروژن به نیتروژن بر مبنای شرایط واقعی برای مخلوط های گازی مختلف هیدروژن به نیتروژن با نسبت های $10/90$ ، $30/70$ و $50/50$ و با استفاده از نتایج روش سطح پاسخ برای بهینه سازی همزمان متغیرها (مقدار $\text{NaX} = 1,13$ ، غلظت پالادیوم = $13,40\%$ ، اختلاف فشار ۴ بار و دما 450°C)، بررسی شد که نتایج آن در شکل ۷ ارائه شده است. همانطور که نشان داده شده است، شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری بهینه هیدروژن به نیتروژن با افزایش مقادیر نیتروژن و در شرایط بهینه ی پارامترها بطور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. این می تواند به جذب فیزیکی نیتروژن بر روی سطح غشاء مربوط باشد که مانع از واجذب موثر مولکول های هیدروژن می شود.



شکل ۷- شار هیدروژن عبوری و انتخابپذیری H_2/N_2 بر مبنای شرایط واقعی برای مخلوط های گازی مختلف H_2/N_2

۴- نتیجه گیری

غشاء های پایه فولاد متخلخل Pd-SiO₂/PSS/NaX با موفقیت ساخته شدند. ساختار غشاء با استفاده از روش های پراش اشعه ایکس، XRD و میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM بررسی شد. از متدلوژی سطح پاسخ بر مبنای روش طراحی Box-Behnken برای تعیین رابطه بین شرایط متفاوت ساخت و پارامترهای فرآیند مانند: مقادیر نانوزئولیت NaX (۰,۵ - ۱,۵ گرم)، درصد پالادیوم (۵-۱۵ درصد)، اختلاف فشار (۲-۴ بار) و دما (۳۵۰-۴۵۰ سانتی گراد) و پارامترهای خروجی مربوطه شامل: شار نفوذ هیدروژن و انتخابپذیری هیدروژن به نیتروژن بر مبنای شرایط بهینه استفاده شد. با بهینه سازی پارامترها، حداکثر شار نفوذ هیدروژن و بهترین انتخابپذیری به ترتیب برابر با ۰,۲۳۵ mol / m².s و ۹۵۰ بود. نتایج نشان داد که بهینه سازی همزمان شرایط ساخت و پارامترهای فرآیند برای دستیابی به انتخابپذیری بالای هیدروژن به نیتروژن بر مبنای شرایط واقعی و همچنین حداکثر شار نفوذ هیدروژن از غشاء مبتنی بر پالادیوم موثر است.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از پژوهشگاه صنعت نفت بابت حمایت های مادی و معنوی از فعالیت های موضوع این مقاله تشکر و قدردانی می کنند.

۶- مراجع

- [1] M. Faraji, P. Derakhshi, K. Tahvildari, *J. Of Applied Chemistry*, **12** (2018) 31.
- [2] F. Gallucci, E. Fernandez, P. Corengia, M. VS. Annaland, *Chem. Eng. Sci.*, **92** (2013) 40.
- [3] M. Gh. Hosseini, F. Hosseinzadeh, *J. Of Applied Chemistry*, **13** (2019) 89.
- [4] KJ. Bryden, JY. Ying, *J. Of Membr. Sci.*, **203** (2002) 29.
- [5] SCA. Kluiters, *Intermediate Report EU Project MIGREYD NNE5*, 2001, 670 (December 2004).
- [6] Ø. Hatlevik, SK. Gade, MK. Keeling, PM. Thoen, AP. Davidson, JD. Way, *J. Of Sep. Purif. Tech.*, **73** (2010) 59.
- [7] TA. Peters, M. Stange, R. Bredesen, *J. Of Membrane Science*, **378** (2011) 28.
- [8] AL. Mejdell, TA. Peters, M. Stange, HJ. Venvik, R. Bredesen, *J. Of Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **40** (2009) 253.
- [9] SN. Paglieri, JD. Way, *J. Of Sep. Purif. Methods*, **31** (2002) 169.
- [10] S. Yun, ST. Oyama, *J. Of Membrane Science*, **375** (2011) 28.
- [11] TA, Peters, T. Kaleta, M. Stange, R. Bredesen, *J. Of Membrane Science*, **383** (2011) 124.
- [12] S. Tosti, M. Zerbo, A. Basile, V. Calabr, F. Borgognoni, A. Santucci, *J. Of Hydrogen Energy*, **38** (2013) 701.
- [13] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, *J. Of Chem. Eng. Sci.*, **64** (2009) 3448.
- [14] M. Kanezashi, M. Sano, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Of Chem. Commun.*, **46** (2010) 6171.

- [15] M. Kanezashi, M. Sano, T. Yoshioka, T. Tsuru, *J. Of Membrane Science*, **439** (2013) 78.
- [16] M. Tsapatsis, GR. Gavalas, *J. Of Membrane Science*, **87** (1994) 281.
- [17] BK. Sea, M. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, SS. Kim, *Gas Sep. Purif.*, **10** (1996) 187.
- [18] M. Kanezashi, M. Asaeda, *J. Of Membrane Science*, **271** (2006) 86.
- [19] R. Igi, T. Yoshioka, YH. Ikuhara, Y. Iwamoto, T. Tsuru, *J. Of Am. Ceram. Soc.*, **91** (2008) 2975.
- [20] S. Battersby, MC. Duke, S. Liu, V. Rudolph, JCD. Costa, *J. Of Membrane Science*, **316** (2008) 46.
- [21] X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **43** (2001) 299.
- [22] E. Zolfonoun, *J. Of Anal. Method. Environ. Chem.*, **1** (2018) 5.
- [23] A. Vahid, M. Abdous, S. Nayyeri, *J. Of Anal. Method. Environ. Chem.*, **1** (2018) 29.
- [24] B. Fahimirad, A. Asghari, *J. Of Anal. Method. Environ. Chem.*, **1** (2018) 47.
- [25] S. Davari, F. Hosseini, H. Shirkhanloo, *J. Of Anal. Method. Environ. Chem.*, **1** (2018) 57.
- [26] C. Jamshidzadeh, H. Shirkhanloo, *J. Of Anal. Method. Environ. Chem.*, **2** (2019) 73.
- [27] A. Ghozatloo, M. Shariaty-Niassar, *J. Of Anal. Method. Environ. Chem.*, **2** (2019) 31.
- [28] M. Arjomand, H. Shirkhanloo, *J. Of Anal. Method. Environ. Chem.*, **2** (2019) 97.
- [29] A. Ebrahimi, A. Salarifar, *J. Of Anal. Method. Environ. Chem.*, **2** (2019) 79.
- [30] CJ. Gump, VA. Tuan, RD. Noble, JL. Falconer, . *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40** (2001) 565.
- [31] YH. Chi, PS. Yen, MS. Jeng, ST. Ko, TC. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (2010) 6303.
- [32] K.J. Bryden, J.Y. Ying, *J. of Membrane Science*, **203** (2002) 29.
- [33] MB. Jakubinek, BZ. Zhan, MA. White, *Micropor. Mesopor. Mater*, **103** (2007) 108.
- [34] ML. Bosko, F. Ojeda, EA. Lombardo, LM. Cornaglia, *J. Of Membrane Science*, **331** (2009) 57.
- [35] H. Chen, C. Chu, T. Huang, *Micropor. Mesopor. Mater, Sep. Sci. Technol.*, **39** (2005) 1461.
- [36] C. Su, T. Jin, K. Kuraoka, Y. Matsumura, T. Yazawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (2005) 3053.
- [37] Y. Huang, R. Dittmeyer, *J. Of Membrane Science*, **282** (2006) 296.
- [38] Y. Huang, R. Dittmeyer, *J. Of Membrane Science*, **302** (2007) 160.
- [39] XL. Pan, GX. Xiong, SS. Sheng, N. Stroh, Y Huang, R. Dittmeyer, *Chem. Commun.*, **24** (2001) 2536.