

سپاس گزارى...

از دوستان عزيزم على رسولى، مهدى سرلك، محمد شمس، مجتبى عبدالهاديان و ... كه بدون كمك آنها تهيه اين كتاب ممكن نبود بسيار سپاس گزاريم و از خداوند منان طلب بخشش و مغفرت و زندگى همراه با اميد را، براى ايشان خواستاريم.

تقديم



اگر تنها ترین تنها شوم، باز خدا هست
او جانشین همه ندانشین هست...

فهرست مطالب

ث	فهرست تصاویر
ج	فهرست جداول
۱	۱ غشاهای سرامیکی و فرایندهای غشایی
۱	۱-۱ مقدمه
۷	۲-۱ فرایندهای غشای
۸	۱-۲-۱ جداسازی گاز
۱۰	۲-۲-۱ تراوش تبخیری
۱۲	۳-۲-۱ اسمز معکوس و نانو فیلتراسیون
۱۴	۴-۲-۱ اولترا فیلتراسیون و میکرو فیلتراسیون
۱۶	۵-۲-۱ دیالیز
۱۸	۶-۲-۱ الکترودیالیز
۲۰	۷-۲-۱ کنتاکتورهای غشا
۲۳	۸-۲-۱ واکنشگاههای غشایی
۲۷	۳-۱ منابع

فهرست تصاویر

- ۱-۱ غشای کامپوزیتی غیر متقارن ۲
- ۲-۱ تغییرات اندازه منفذ برای یک غشای چهار لایه آلومینا با ساپورت کامپوزیتی [۳] . . . ۲
- ۳-۱ عکسبرداری TEM از غشای Si(۴۰۰) [۱] ۴
- ۴-۱ عکسبرداری SEM از غشای سرامیکی [۲] ۵
- ۵-۱ غشای عناصر چند کانالی آلومین [۳] ۵
- ۶-۱ مدل های چند کاناله سرامیکی a: $142mm$ قطر \times $864mm$ دراز - سطح غشای $10,7m^2$. b: اعضای غشاء داخل لایه‌ی آهن زنگ‌نزن با مراحل ساخت آسان. ارائه شده توسط شرکت CeraMem ۶
- ۷-۱ استک مدل $SEOS^{TM}$ [۵] ۶
- ۸-۱ مدل فیبری سرامیک‌های میان تهی. شرکت Hyflux - CEPArAtionBV ۷
- ۹-۱ نمودار علت نفوذ اکسیژن در مخلوط یون-الکترون غشاء ۸
- ۱۰-۱ مکانیزم تراوش تبخیری ۱۰
- ۱۱-۱ انحراف تعادل مایع-بخار توسط غشاء ۱۱
- ۱۲-۱ پدیده اسمز ۱۲
- ۱۳-۱ رابطه بین نوع فرایند و اندازه منافذ غشاء ۱۴
- ۱۴-۱ مکانیزم فرایند فیلتراسیون a: فیلتراسیون dead-end: b: فیلتراسیون cross-flow ۱۶
- ۱۵-۱ دیاگرام دیالیز ۱۷
- ۱۶-۱ اساس الکترودیالیز [۳۲] ۱۸
- ۱۷-۱ الکترودیالیز برای صنعت جوش شیرین ۱۹
- ۱۸-۱ اساس کار کنتاکتورهای غشا ۲۱
- ۱۹-۱ مکانیزم سوراخ کردن فیبر [۴۰] ۲۲
- ۲۰-۱ اساس کار واکنش‌گاه‌های غشایی a: انتخاب نفوذ توسط فرآورده‌ی در حال تعادلی واکنش‌گاه‌های غشایی b: استفاده از مخلوط دو واکنش‌گاه در مقابل غشاء ۲۴
- ۲۱-۱ همراه شدن غشاء با کاتالیست‌ها a: غشاء همراه با کاتالیست گلوله‌ای قراردادی b: غشاء خود کاتالیست فعال است c: کاتالیست همراه با غشاء دارای نقاط نفوذ میکرو ۲۵

فهرست جداول

- ۱-۱ دسته‌بندی غشاهای سرامیکی با استفاده در استاندارد *IUPAC* ۳
- ۱-۲ تفاوت بین دیالیز و الکترودیالیز ۱۸

فصل ۱

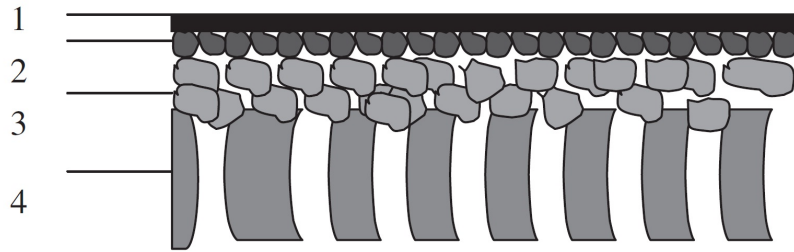
غشاهای سرامیکی و فرایندهای غشایی

۱-۱ مقدمه

به طور کلی یک غشای سرامیکی می‌تواند به‌عنوان یک سد نفوذ گزین یا الک خوب توصیف شود. نفوذپذیری و فاکتور جداسازی غشای سرامیکی دو عامل (شناساگر) مهم هستند. برای غشاهای سرامیکی متخلخل ضخامت آن‌ها، سایز سوراخ‌ها و سطح تخلخل غشاء تعیین‌کننده تراوش است در صورتی‌که برای غشاهای متراکم یک قاعده کلی برای تراوش و جداسازی هر کمپلکسی وجود دارد. در جدول ۱-۱ خصوصیات غشاهای سرامیکی متخلخل، کاربردها و تناظر مکانیسم‌های جداسازی سایز سوراخ‌ها نشان داده شده است. غشاهای سرامیکی معمولاً ترکیباتی متشکل از یک یا چندین لایه از مواد سرامیکی هستند. یک یا دو لایه میانی^۱ دارند که توسط ماکرو پروسها^۲ ساپورت می‌شوند. در نمونه نشان داده شده‌ی شکل ۱-۱ لایه آخری به‌عنوان یک ساپورت مکانیکی عمل می‌نماید؛ در صورتی‌که لایه میانی با منافذی با سایز متفاوت بین لایه ساپورت و لایه رویی که جداسازی واقعی را انجام می‌دهد پل شده است. معمولاً مواد استفاده شده برای غشاهای سرامیکی Al_2O_3 ، TiO_2 ، ZrO_2 ، SiO_2 ، ... یا ترکیباتی از این مواد هستند. یک نمونه از مشخصات منافذ از چهار لایه غشای آلومین در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. می‌توان دید که سایز منافذ از لایه جداکننده رویی، لایه‌های میانی و لایه نگه‌دارنده انتهایی به ترتیب در گستره 6 nm ، $0.2\text{ }\mu\text{m}$ تا $0.7\text{ }\mu\text{m}$ و $10\text{ }\mu\text{m}$ هستند. بیشتر غشاهای چندلایه‌ای پیشرفته ترکیبی از ساپورتهایی با تخلخل درشت α -آلومین، دو لایه داخلی γ -آلومین و یک لایه رویی سیلیکاتی با منافذ درشت توسط

^۱mesoporous-microporous

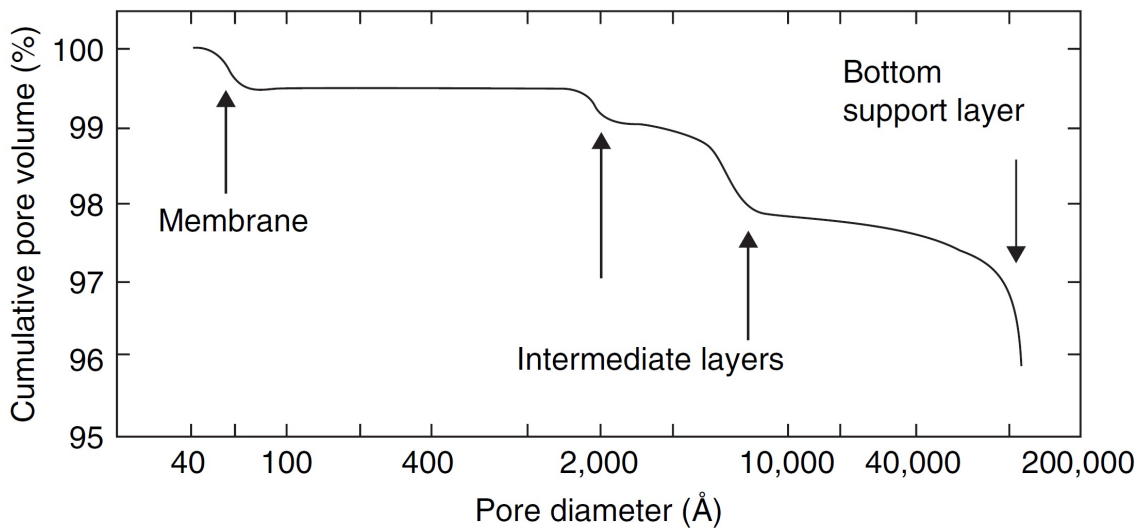
^۲macroporous



1. Modified separation layer (Dense or $<2\text{ nm}$)
2. Separation layer ($2\text{--}50\text{ nm}$)
3. Intermediate layer(s) ($50\text{--}1000\text{ nm}$)
4. Porous support ($1\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$)

- 1 + 2 + 3 + 4 nanofiltration or gas separation membranes
- 2 + 3 + 4 ultrafiltration membranes
- 3 + 4 microfiltration membranes

شکل ۱-۱: غشای کامپوزیتی غیر متقارن



شکل ۱-۲: تغییرات اندازه منفذ برای یک غشای چهار لایه آلومینا با ساپورت کامپوزیتی [۳]

جدول ۱-۱: دسته‌بندی غشاهای سرامیکی با استفاده در استاندارد IUPAC

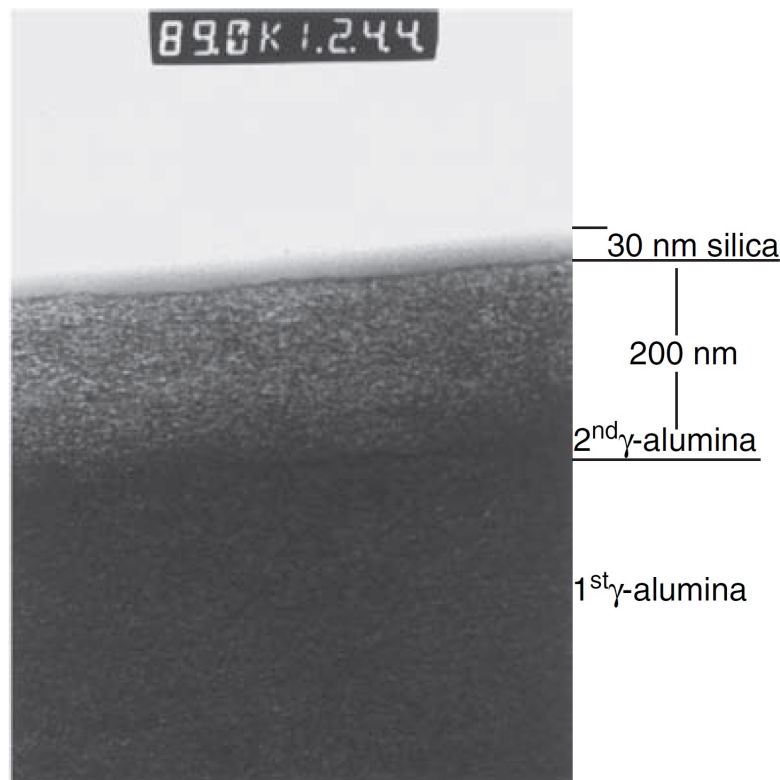
نوع	اندازه منفذ (نانومتر)	مکانیزم	استعمال
Macroporous	۵۰	غربال کردن	MF ، UF
Mesoporous	۲-۵۰	پخش نادن	UF ، NF ، جداسازی گاز
Microporous	<۲	پخش میکرو	جداسازی گاز
متراکم	-	پخش	جداسازی گاز ، واکنشی

اوس و ورویچ^۳ [۱] گزارش شده است. نمونه نشان داده شده در شکل ۱-۳ یک لایه سیلیکاتی خیلی نازک 30 nm با قطر منافذ $5\text{ }\mu\text{m}$ به دست آمده است. میکروسکوپ انتقال الکترونی^۴ بیشتر نشان می‌دهد که لایه سیلیکا روی لایه Al_2O_3 قرار گرفته است. یک بخش واضح بین سیلیکا و γ -آلومین (قابل دید) مرئی است تقریباً 250 nm از مرز بین اولین و دومین لایه $Al_2O_3 - \gamma$ به وضوح قابل دیدن است. غشاهای سرامیکی ذکر شده در بالا به تنهایی از میان چندین مرحله به دست آمده است. نمونه تصویر شده در شکل ۱-۱ یک لایه نگه‌دارنده^۵ دارد که ابتدا برای تهیه غشای مکانیکی بادوام، آن را آماده‌سازی کرده، و سپس در ادامه توسط یک یا چند لایه داخلی بر روی لایه ساپورت قبل از لایه جداکننده نهایی پوشش داده می‌شود.

واضح است که ساخت غشاهای سرامیکی بی‌نهایت پرهزینه است. مراحل ساخت دارای چندین مرحله در دماهای بالاست که البته ترکیب کردن مراحل چندگانه برای کاهش زمان و هزینه مورد توجه می‌باشد [۲]. ثابت کرده‌اند که فرایند ساخت مراحل چندگانه می‌تواند ترکیبی تک مرحله به نام فرایند وارونگی باشد. شکل ۱-۴ عکس SEM غشای سرامیکی که به وسیله لی^۶ و همکارانش [۲] کامل شده را نشان می‌دهد. ماده چگال و پوسته با ضخامت کم همراه با یک لایه متخلخل از مواد سرامیکی گویای این بحث است که می‌توان با یک مرحله آن را ساخت.

بیشتر غشای سرامیکی تجاری دیسکی، صفحه‌ای یا لوله‌ای است. بدین ترتیب برای افزایش مساحت سطح در مقایسه با نسبت حجمی که باعث ایجاد بیشترین جداسازی سطح در واحد حجم می‌گردد، از غشای عناصر چند کانالی آلومین و عناصر تک شبکه‌ای همانند شکل ۱-۵ استفاده می‌گردد. عناصر تک

Vos and Verweij^۳TEM^۴ساپورت^۵Li^۶

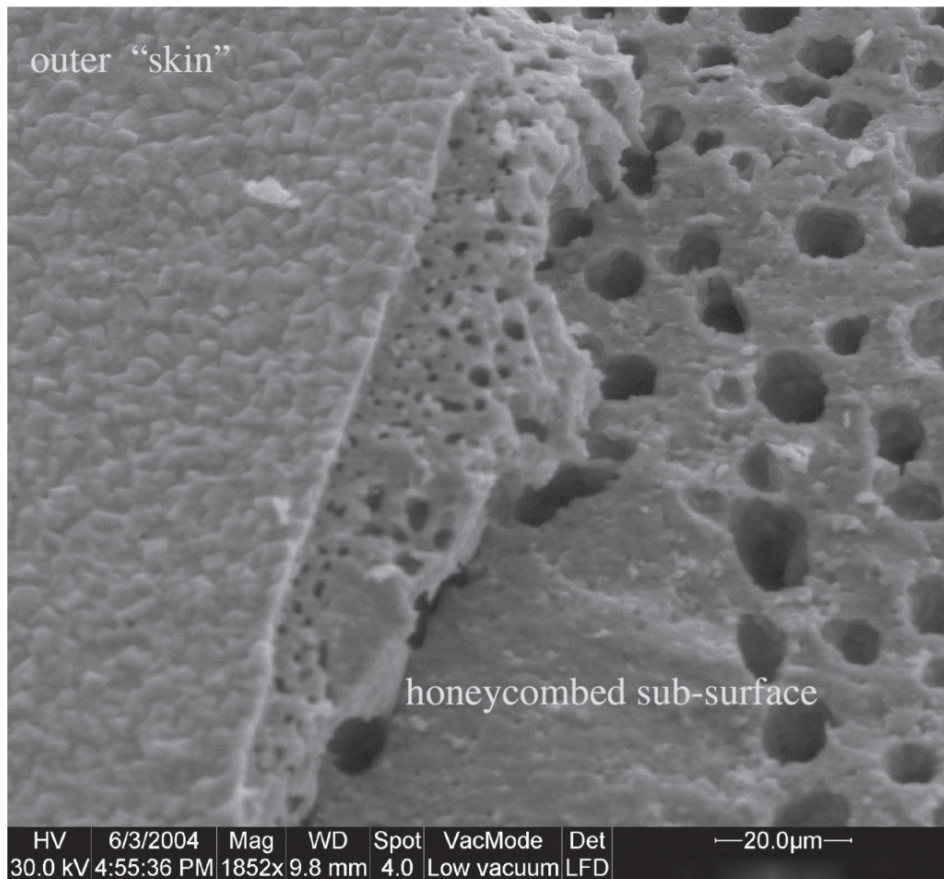


شکل ۱-۳: عکسبرداری TEM از غشای Si(۴۰۰) [۱]

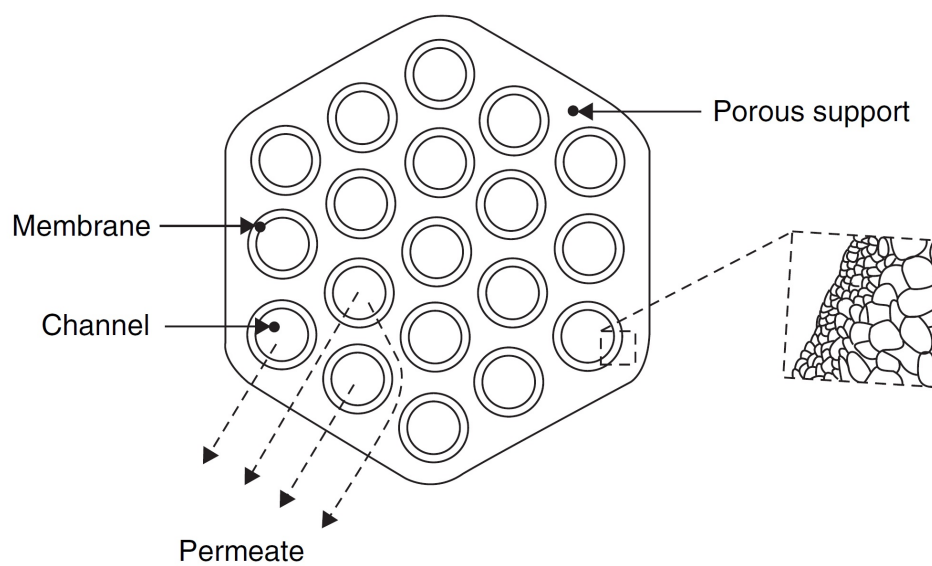
شبکه‌ای می‌تواند درون مدل‌های یک پارچه باشد. هسه^۷ [۴] گزارش داده است که سطح منطقه در مقایسه با نسبت حجمی حدوداً $۲۵۰ - ۳۰ m^2 m^{-3}$ برای لوله‌ها، $۱۳۰ - ۴۰۰ m^2 m^{-3}$ برای چند کانالی تک شبکه‌ای، $۸۰۰ m^2 m^{-3}$ برای چند کانالی تک شبکه‌ای شانه عسلی می‌باشد.

مدل‌های مشابه در حال گسترش به وسیله شرکت سرامیم^۸ در شکل ۱-۶ نشان داده شده است.

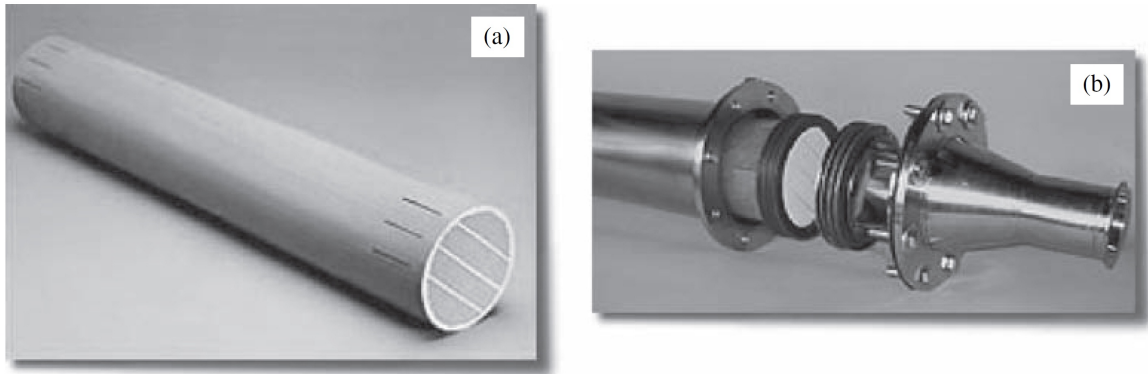
به همین نحو، چارچوب مدل‌های سرامیکی و صفحه‌ای می‌تواند به وسیله توده‌ی زیادی از سلول‌های غشایی باهم تجمع یابند. در این روش، غلظت پوششی بالا می‌تواند برای غشاهای ورقه‌ای یا دیسکی فراهم شود. این قاعده در شکل ۱-۷ نشان داده شده است. به نظر می‌رسد جریان‌های تغذیه به وسیله دو غشای ورقه‌ای درون تخلخل‌هایی ساندویچی شکل باشند. سیال نفوذی در طول غشاها و جریان‌های نفوذی نیم سل‌های فضاگونه که فضای لازم برای جریان نفوذی بین سل‌هاست را آماده می‌کند. شرح مفصل درباره‌ی چارچوب سیستم و صفحات را می‌توان در منابع علمی یافت. [۵] برای افزایش بیشتر دانسیته می‌توان از مدل‌های غشای بافت میان‌تهی نشان داده شده در شکل ۱-۸ استفاده کرد که برای توده با



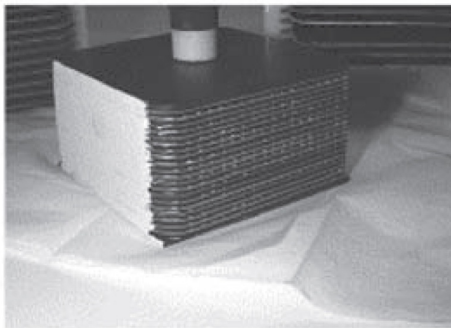
شکل ۱-۴: عکسبرداری SEM از غشای سرامیکی [۲]



شکل ۱-۵: غشای عناصر چند کانالی آلومین [۳]

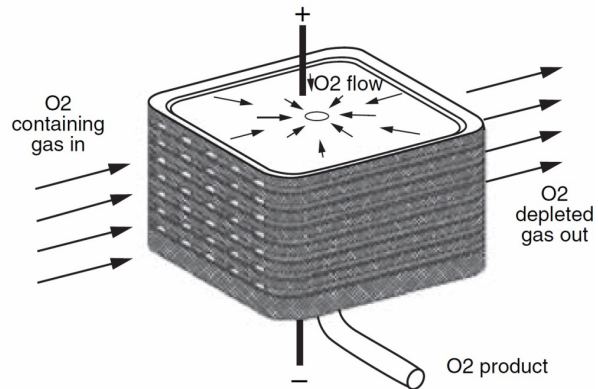


شکل ۱-۶: مدل های چند کاناله سرامیکی a: قطر 142mm \times دراز 864mm - سطح غشای $10,7\text{m}^2$.
b: اعضای غشاء داخل لایه ی آهن زنگ نزن با مراحل ساخت آسان. ارائه شده توسط شرکت CeraMem

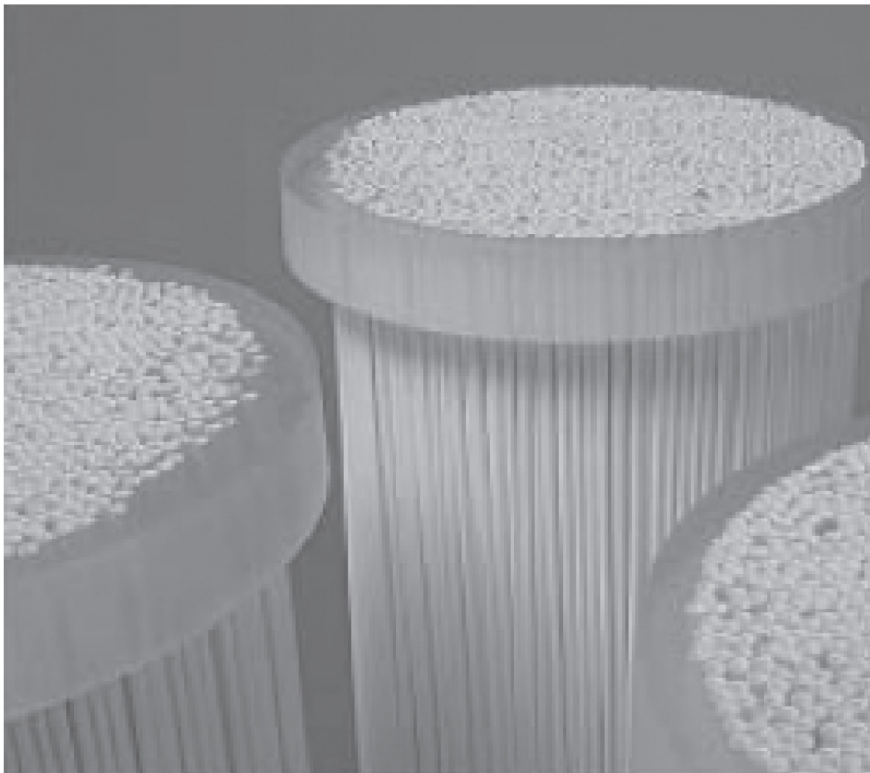


- Ceramic stack
 - ◆ front - inlet air
 - ◆ left - insulated air baffle
 - ◆ top - O₂ gas port
- Cells electrically in series

- Layered components
 - ◆ interconnect
 - ◆ cell
 - ◆ insulator
- Gas flow
 - ◆ air - cross flow
 - ◆ O₂ - radial flow
 - central port out



شکل ۱-۷: استک مدل SEOSTM [۵]

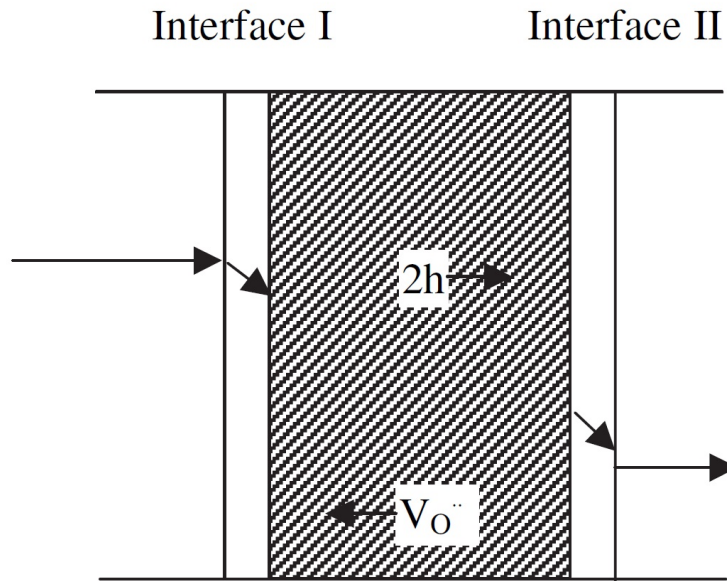


شکل ۱-۸: مدل فیبری سرامیک‌های میان تهی. شرکت *Hyflux – CEPArationBV*

دانسیتته بالا پیشنهادی اساسی است. دانسیته حدود $9000 m^2 m^{-3}$ برای این صفحات پیشنهاد شده است. بزرگ‌ترین چالش در فراورده یک غشای سرامیکی لوله‌ای میان تهی برطرف کردن شکنندگی فیزیکی که وابسته به ماده سرامیک می‌باشد، بخصوص برای کاربردهای صنعتی با دماهای بالا است. غشای رشته‌ای میان تهی سرامیکی بسته به نیازهای کاربردی‌شان در فرم متخلخل یا متراکم تولید می‌شود. آن‌ها در نواحی مانند جداسازی گاز، بازسازی حلال واکنشگر غشاء و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند. [۶-۹]

۱-۲ فرایندهای غشای

فرایندهای غشای برای نوعی عملیات جداسازی در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرایندها به وسیله فشار، غلظت یا عبور دادن رشته الکتریکی از غشا (بر طبق نوعی از نیروی تحریک‌کننده)، سایز مولکول یا عملکردشان متفاوت می‌باشند یعنی فرایندهای غشایی به شرح زیرند.



شکل ۱-۹: نمودار علت نفوذ اکسیژن در مخلوط یون-الکترون غشاء

۱-۲-۱ جداسازی گاز

مخلوط‌های گازی می‌توانند به وسیله دانسیته یا غشاهای سرامیکی متخلخل جداسازی شوند. دانسیته غشای سرامیکی از مواد سرامیکی بلورین ساخته شده است مانند پراکساید‌ها^۹ یا فلئورایت‌ها^{۱۰} که فقط اجازه تراوش اکسیژن یا هیدروژن را از شبکه بلوری خود می‌دهد. آن‌ها بیشتر نسبت به گازهای دیگر گزینش پذیری بی‌نهایت بالایی برای گازهای اکسیژن یا هیدروژن دارند. تراوش اکسیژن میان غشای سرامیکی متراکم با تعداد زیادی از جای خالی اکسیژن که به وسیله ناخالصی‌های ایجاد شده توسط حفره‌های الکترونی و وجود واکنش ناقص در الکترولیت‌های جامد انجام می‌شود. با استفاده از تغییرات فشار جزئی اکسیژن که روی غشاء در دمای بالا ایجاد می‌گردد، یون‌های اکسید از حفره‌های با فشار جزئی بالا به طرف فشار جزئی پایین مانند شکل ۱-۹ انتقال می‌یابند. علاوه بر این توده نفوذ، اکسیژن تراوش میان یک غشای رسانای مختلط یونی-الکترونی همچون متحمل واکنش‌های تبادل سطحی با اکسیژن سنگین و اکسیژن سبک جانبی غشاء می‌شود مرحله‌های زیر مانند جذب اکسیژن، تفکیک، ترکیب مجدد و انتقال جرم است. [۱۱، ۱۰]

perovskites^۹
fluorited^{۱۰}

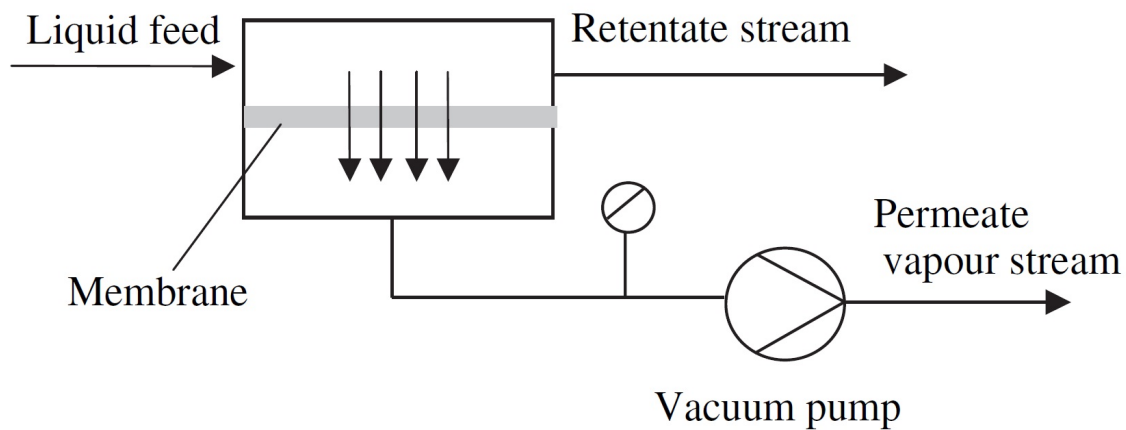
پایین جانبی به صورت مراحل زیر است:

۱. انتقال جرم گاز اکسیژن از بخار گاز به سطح غشاء (فشار جانبی بالا).
۲. واکنش بین مولکول اکسیژن و جای خالی اکسیژن با سطح غشاء (فشار جانبی بالا).
۳. جای خالی اکسیژن توده نفوذ از وسط غشاء.
۴. واکنش بین شبکه اکسیژن و حفره الکترون از سطح غشاء (فشار جانبی پایین).
۵. انتقال جرم اکسیژن از سطح غشاء به بخار گاز (فشار جانبی پایین).

به هر حال، مقاومت بین فاز گاز و غشاء (مراحل ۱ و ۵) به معمول کوچک و ناچیز است و به عنوان یک نتیجه، فقط توده نفوذی غشاء واکنش های سطحی نیاز دارند [۱۲].

همین طور، وقتی هیدروژن سر راه مخلوط پروتونی غشاء قرار می گیرد ممکن است تحت گرادیان فشار جزئی هیدروژن از میان (از طریق) غشاء انتقال یابد. بعلاوه واکنش های سطحی نیز مهم هستند و برای نفوذ هیدروژن لازم است که مورد ملاحظه قرار بگیرند.

غشاءهای سرامیکی متراکم برای جداسازی اکسیژن و هیدروژن با ذکر جزئیات به ترتیب در فصل های شش و هفت شرح داده شده است. در غشاءهای سرامیکی ریز متخلخل، رفتار تراوشی گاز ممکن است تحت تسلط نفوذ نادسن^{۱۱}، نفوذ سطحی، نفوذ چندلایه تراکم موئینگی یا غربالگری مولکول (به عنوان مثال نفوذ پیکربندی) قرار بگیرد و شدیداً به اندازه و حفره و توزیع اندازه حفره غشاء، دما و فشار عملیاتی و نیز ماهیت غشاء و مولکول های نفوذکننده بستگی دارد [۱۳]. پیشرفت از نفوذ نادسن به غربالگری مولکولی به موازات افزایش نفوذ گزینی می باشد. برای حفره هایی که نسبت به اندازه مولکولی گاز نفوذکننده بزرگ هستند، نفوذ نادسن، مکانیسم محتمل برای کنترل میران انتقال است. در این صورت، گازها متناسب با سرعت مولکولی شان نفوذ می کنند. اگر گاز به شدت در حفره های غشاء جذب شود، کشش سطحی میزان نفوذ را متناسب با نفوذ نادسن افزایش می دهد. زمانی که حفره های غشاء اکثراً با قطر مولکولی گاز هم اندازه هستند، غربالگری مولکولی ممکن است اتفاق بی افتد. این مکانیزم با وابستگی شدید دمایی و مهم تر از آن کاهش تند (شدید) در نفوذپذیری برای مولکول های گاز بزرگ تر، مشخص می شود. جداسازی گاز با استفاده از غشاءهای سرامیکی متخلخل یکی از موضوعات تحقیق است و بحث جامعی در این خصوص در فصل چهارم داده شده است.



شکل ۱-۱۰: مکانیزم تراوش تبخیری

۱-۲-۲ تراوش تبخیری

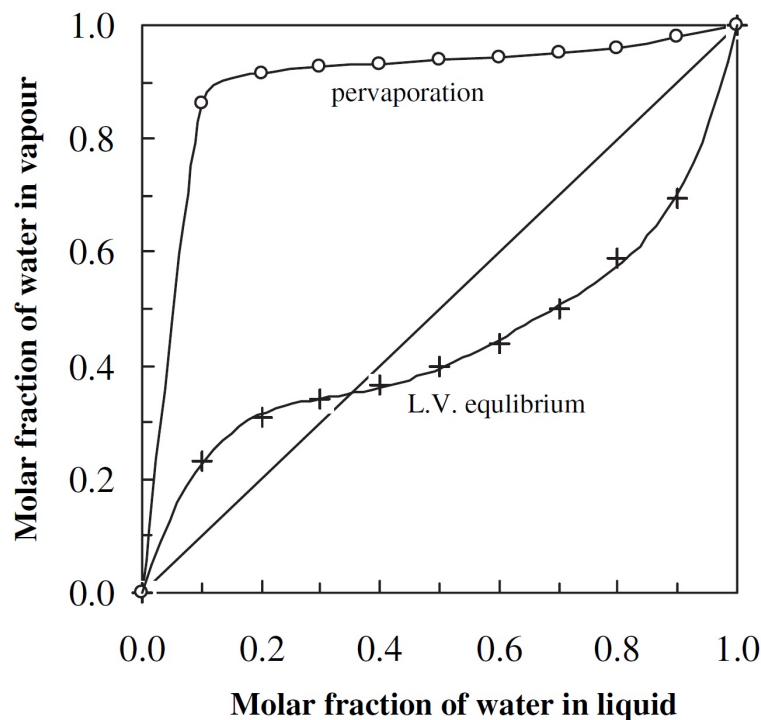
تراوش تبخیری^{۱۲}، همان‌گونه که در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است، فرآیند جداسازی است که مخلوط مایع در تماس مستقیم با یک طرف غشاء باشد و از طرف دیگر غشاء بخار به صورت تبخیر شونده بلند می‌شود. به خاطر وجود غشاء موازنه بخار-مایع، همان‌طور که در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده، مختل شده است. کاربرد تراوش تبخیری شامل جداسازی آزنوتروپیک^{۱۳} مخلوط‌ها، مخلوطی با نقاط جوش نزدیک به هم، محصولات حساس به گرما و غیره می‌باشد.

غشاهای سرامیکی برای تراوش تبخیری، نسب به غشاهای پلیمری چند مزیت مهم دارند؛ از جمله: پایداری شیمیایی و گرمایی بسیار بالاتر. بنابراین غشاء ساخته شده از مواد سرامیکی می‌تواند در دماهای بالاتر و نیز در حضور حلال‌هایی که غشاهای پلیمری را خراب می‌کنند، استفاده شود. آن‌ها پایداری مکانیکی بیشتری دارند و در حضور حلال‌ها متورم نمی‌شوند، بنابراین با تغییر غلظت خوراک، عملکرد ثابتی دارند. توانایی آن‌ها با جریان‌های بیشتر، همچنین نیاز به سطح غشاء برای عملیات نسبت به غشاهای پلیمری، به شدت کاهش می‌دهد. غشاهای حفاظت شده با سرامیک بسیار سخت تر از ساختار پلیمری غشاهای پلیمری هستند.

سرامیک مزایایی مثل خنثی بودن از نظر شیمیایی، و بنابراین عملکرد بهتر با ترکیبات به شدت واکنش پذیر و نیز شرایط اسیدی و قلیایی دارد.

^{۱۲} Pervaporation

^{۱۳} Azeotropic



شکل ۱-۱۱: انحراف تعادل مایع-بخار توسط غشاء

کالگو لیزن^{۱۴} و همکارانشان [۱۵، ۱۶] آزمایش‌های تراوش تبخیری را برای آب‌زدایی ایزو- پروپانول^{۱۵} و ت-پنتانول^{۱۶} با استفاده از تعدادی غشاء سرامیکی که در بازار موجود بود انجام دادند. آن‌ها دریافتند که زمانی که آب‌زدایی یک محلول ۹۰ درصد جرمی از ت- بوتانول غشاهای ریز متخلخل سیلیکا بالاترین شار را نشان دادند. با انجام دوباره آزمایشات با زئولیت‌ها، دریافتند که فاکتورهای جداسازی برای غشاءهای زئولیتی بزرگ‌ترین و (مهم‌ترین) بودند. ون وان^{۱۷} و همکارانش نیز غشاءهای سرامیکی نسبت به غشاءهای پلیمری مزایای زیادی دارند از جمله:

۱. عملکرد آنها در طی چندین هفته استفاده، ثابت می‌ماند.

۲. امکان استفاده در دماهای بالاتر از گونه پلیمری (۳۰۰ درجه سلسیوس)

۳. شار بسیار بالاتر ضمن حفظ گزینش پذیری بالا

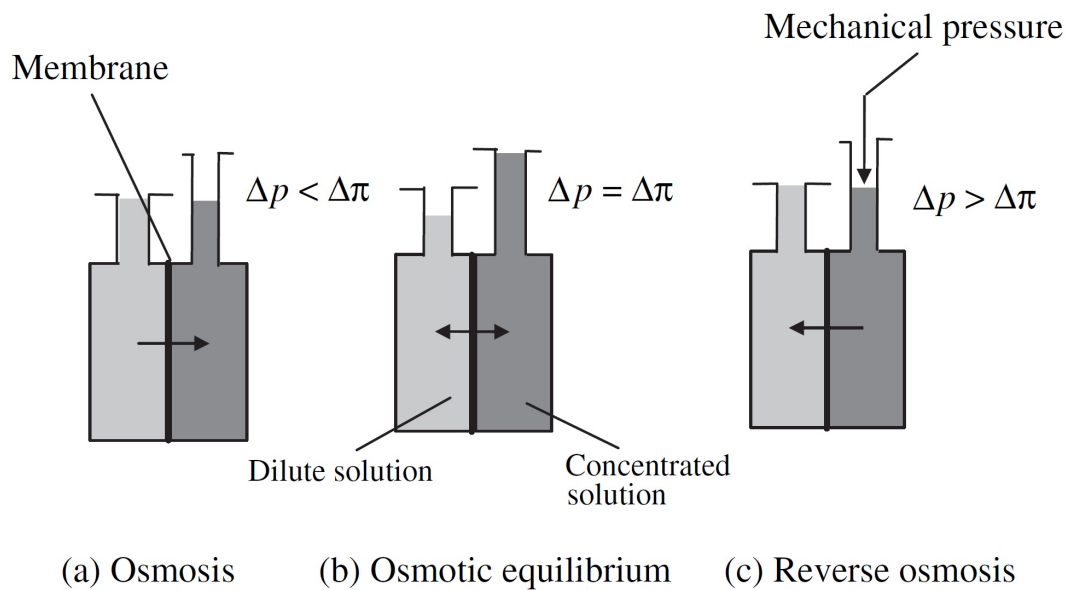
در عوض، پیشنهاد می‌شود که سطح غشاء مورد نیاز به طور زیادی می‌تواند کاهش پیدا کند.

^{۱۴}Gallego-Lizon

^{۱۵}iso-propanol

^{۱۶}t-propanol

^{۱۷}Van Veen



شکل ۱-۱۲: پدیده اسمز

۱-۲-۳ اسمز معکوس و نانو فیلتراسیون

فرایندهای اسمز معکوس (RO)^{۱۸} و نانو فیلتراسیون (NF یا اسمز آزاد)^{۱۹} اجازه عبور گزینشی ذرات خاص را درحالی که سایر اجزاء مثل حل شده‌ها، به صورت جزئی یا کامل حفظ شده باشند را، می‌دهد. جداسازی حل شده‌ها و تراوایی حلال از ویژگی‌های غشاهای غشاءها بوده به جنس غشاء و ساختار رویه‌ی غشاء بستگی دارند. تفاوت اصلی بین RO و NF در این است که تمام مواد حل شده در شامل یون‌های تک والانسی را پس می‌زنند درحالی که غشاهای NF تنها یون‌های چند والانسی را پس می‌زند و گزینش پذیری نسبت به منو والانس‌ها^{۲۰} ندارد. همان طور که در شکل ۱-۱۲ نشان داده شده است، اسمز یک پدیده‌ای طبیعی است که آب از میان یک غشاء از یک طرف عبور می‌کند و غلظت ماده حل شونده را به غلظت بالاتر افزایش می‌دهد و این ادامه پیدا می‌کند تا زمانی که تعادل اسمزی حاصل شود.

برای معکوس کردن جریان آب، فشار مکانیکال اعمال می‌شود (شکل ۱-۱۲ c) به شرایطی که اختلاف فشار بالاتر از اختلاف فشار اسمزی باشد و در نتیجه جداسازی آب از محلول امکان‌پذیر خواهد شد. کاربردهای اسمز معکوس عبارت‌اند از: نمک‌زدایی آب دریا، بازیافت پساب و تولید آب بسیار خالص. اسمز معکوس یک تکنولوژی تثبیت شده غشاء برای عمل‌آوری آب آب جهت کاربردهای متنوع است.

Reverse Osmosis^{۱۸}NanoFiltration^{۱۹}Monovalent^{۲۰}

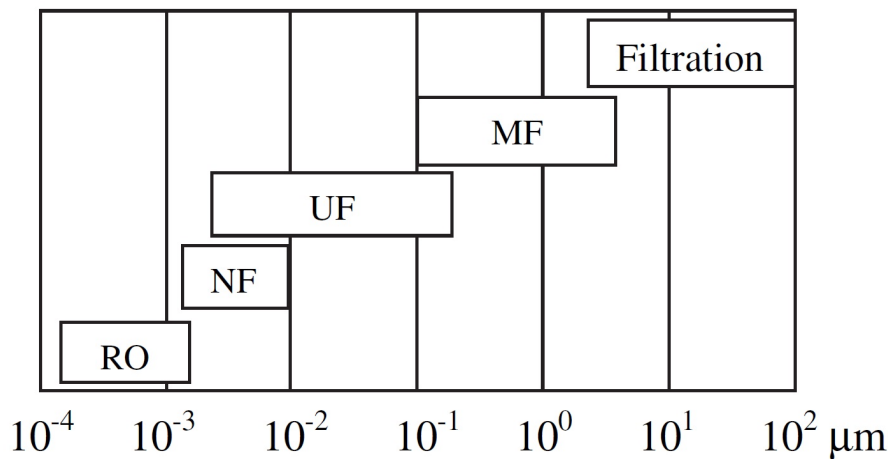
امروز مشکلات غشاهای پلیمری RO/NF عبارت‌اند از:

۱. رسوب زیاد به دلیل جریان ضعف خوراک هیدرودینامیک
۲. مقاومت کم بر کربن و سایر اکسیدان‌ها
۳. کاربرد زیاد شیمیایی/نفوذکننده به همراه تولید ضایعات فراوان
۴. فقدان بار الکتریکی مطلوب برای سطح

امروزه این غشاهای برای کاهش پتانسیل جرم‌گرفتگی غشاهای سرامیکی، نسبت به غشاهای پلیمری موجود در بازار، مزایایی دارند و اهمیت ویژه آن‌ها در غشاهای RO و NF مقاومت عالی شیمیایی به کلورات‌ها، اکسیدان‌ها، تابش، و حلال‌ها، پایداری گرمایی و شیمیایی و طول عمر بالا است. به‌رحال هزینه بالا، دانسیته‌ی کم و میزان گزینش پذیری پائین، ارائه تجاری آن‌ها برای کاربردهای صنعتی را غیراقتصادی می‌کند.

اخیراً تحقیقاتی بر روی تشکیل غشاهای سرامیکی انجام‌شده و ساخت غشاهایی از جنس تیتانیوم^{۲۱} [۱۸-۲۱]، زیرکونیوم^{۲۲} [۲۲-۲۴]، سیلیکا-زیرکونیا^{۲۳} [۲۵، ۲۶]، هافنیا^{۲۴} [۲۷، ۲۸]، γ -آلومین [۱۹، ۲۹] گزارش شده است.

بیشتر این غشاهای نانو فیلتراسیون برای جداسازی حلال‌های غیرآبی با استفاده از فرایند سل-ژل^{۲۵} گزارش شده که ساپورت سرامیکی^{۲۶} با یک رویه اکسید فلزی پوشیده شده که اندازه نهایی حفره را تعیین می‌کند. این یک نتیجه عالی در کنترل اندازه قطر از طریق انتخاب محلول کلوئیدی مناسب در مرحله پوشش دهی نهایی است. از شرکت MWCO گزارش شده که این غشاهای بین ۲۰۰ تا 1000 grmole^{-1} می‌باشد.



شکل ۱-۱۳: رابطه بین نوع فرایند و اندازه منافذ غشاء

۱-۲-۴ اولترا فیلتراسیون و میکرو فیلتراسیون

اولترافیلتراسیون^{۲۷} یک فرایند غربالگری است که غشاهای جدا کردن ذرات کلوئیدی و یا حل شونده‌های با جرم مولکولی بزرگ از حلال استفاده می‌شوند. در اولترافیلتراسیون مکانیسم جداسازی حل شونده/ذرات کلوئیدی از حلال شبیه به اسمز معکوس/نانوفیلتراسیون است. بنابراین پس زدن (عبور ندادن) کلی حل شونده بر اساس اندازه حفره‌ها و توزیع اندازه حفره‌ها و نیز برهم‌کنش بین سطح غشاء و حلال/حل شونده معین می‌شود. بنابراین حضور حتی میزان کمی از ذرات حفظ شده می‌تواند تأثیر زیادی روی تراوش حلال داشته باشد.

با این وجود تعریف دقیقی برای مرز بین اولترا فیلتراسیون و میکروفیلتراسیون^{۲۸} وجود ندارد. همان طور که در شکل ۱-۱۳ نشان داده شده، میکرو فیلتراسیون، به عنوان یک فرایند غربالگری، به شدت به فرایندهای فیلتراسیون هم رفتی شبیه است و ذرات مجزا را از هم جدا می‌کند همان طور که می‌توانید در شکل ۱-۱۳ ببینید مرز دقیقی بین میکروفیلتراسیون و فیلتراسیون ذرات درشت وجود ندارد، اما مرز بالایی محدود قابل قبولی حدود چندین μm است. حد پائین اندازه در $1/\mu\text{m}$ تنظیم شده است. میکروفیلتراسیون

^{۲۱} Titania

^{۲۲} Zirconia

^{۲۳} Silica-Zirconia

^{۲۴} Hafnia

^{۲۵} Sol-Gel

^{۲۶} Mesoporous

^{۲۷} Ultrafiltration

^{۲۸} Microfiltration

برای جداسازی ذرات ریز حل نشونده، سل‌های مخمر و باکتری، از جریان‌های آبی به‌کار می‌رود. فیلترهای معمولی شامل یک ماتریسی از الیاف هستند. اما جداسازی با مکانیزم گیر انداختن بین الیاف‌ها و جذب بر روی سطح انجام می‌شود.

فیبرها، اندازه حفره^{۲۹} ندارند. اما جاهای خالی بین الیاف یک عامل آماری است. به عبارت دیگر غشاهای میکروفیلتراسیون دارای اندازه حفره مشخص (تعریف شده) است و فیلتراسیون بر اساس غربالگری انجام می‌شود. به این خاطر که اندازه حفره‌ها در به‌اندازه کافی بزرگ هستند، حلال معمولاً از طریق حفره‌های غشاء از طریق همرفت انجام می‌شود.

میزان انتقال حلال از طریق غشاء متناسب با اختلاف فشار در غشاء و می‌تواند با معادله هایژن-پوازوی^{۳۰} تشریح شود، البته در صورتی که غشاءها استوانه‌ای فرض شوند.

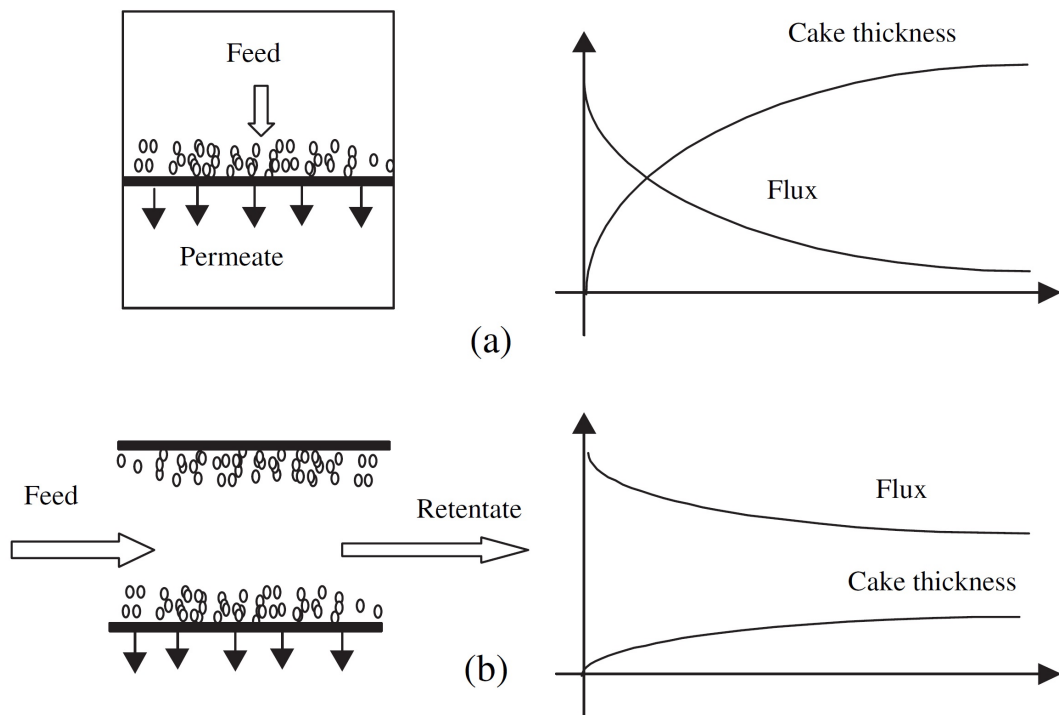
غشاهای اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون از یک انواع وسیعی از پلیمرها تهیه شده‌اند، مثل: استات سلولز^{۳۱}، نترات سلولز^{۳۲}، پلی‌آکریلونیتریل^{۳۳}، پلی‌آمید^{۳۴}، پلی‌اتر سولفون^{۳۵}، پلی‌آیمید^{۳۶}، پلی‌سولفون^{۳۷}، پلی‌وینیل الکل^{۳۸}، پلی‌وینیل ایدن فلوئورید^{۳۹} و غیره.

گسترش غشاهای سرامیکی اغلب توسط تولید غشاهای با مقاومت دمای و شیمیایی بالا عدد شده است زیرا حد دمای بالای غشاءها اغلب زیر ۲۰۰ درجه سلسیوس است. به علاوه بیشتر پلیمرهای نام‌برده در بالا در حلال مثل بنزن و تولوئن سالم نمی‌مانند.

غشاهای سرامیکی و غشاهای میکروصافش از موادی مثل اکسید آلومینم، اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکینیم تهیه می‌شوند به این دلیل که آن‌ها می‌توانند در برابر دمای بالا و شرایط محیطی خشن مقاومت کنند.

کاربردهای نمونه از اولترا صافش و میکروصافش با استفاده از غشاهای سرامیکی می‌توان در لبنیات، غذا، داروسازی، زیست‌شناسی، نقاشی کاغذ و آب‌های صنعتی یافت.

-
- Pore^{۲۹}
 - Hagen-Poiseuille^{۲۰}
 - cellulose acetate^{۳۱}
 - acetate nitrate^{۳۲}
 - polyacrylonitrile^{۳۳}
 - polyamide^{۳۴}
 - polyethersulfone^{۳۵}
 - polyimide^{۳۶}
 - polysulfone^{۳۷}
 - polyvinyl alcohol^{۳۸}
 - polyvinylidene fluoride^{۳۹}



شکل ۱-۱۴: مکانیزم فرایند فیلتراسیون a: فیلتراسیون dead-end b: فیلتراسیون cross-flow

دو نوع عملکرد در فراصافی و ریزصافی وجود دارد:

۱. فیلتراسیون کامل^{۴۰}

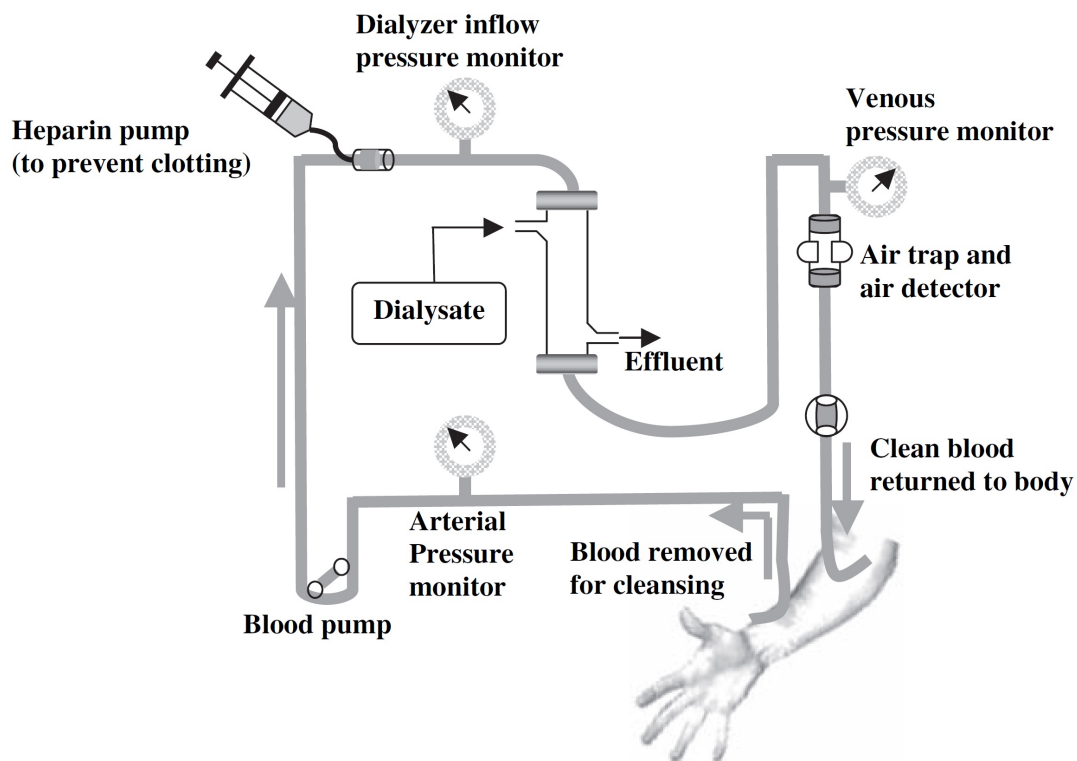
۲. فیلتراسیون جریان مستقیم^{۴۱}

به عنوان نمونه در شکل ۱-۱۴ صافی کامل به تنهایی برای رفتار با درنگ (کند) با حجم جامد خیلی کم مناسب است. در صورتی که جریان مستقیم برای غلظت‌های خیلی بالاتر به دلیل ته نشین شدن روی غشاء استفاده می‌گردد.

۱-۲-۵ دیالیز

دیالیز در واقع فرایند نفوذ و تشریح جداسازی مواد در محلول توسط (توازن) با سرعت نفوذ نابرابر از میان غشاهای متخلخل می‌باشد. بنابراین دیالیز توسط اعمال نفوذ یک غلظت گرادیانی در طول غشاءها به دست می‌آید. یک کاربرد نمونه برای این فرایند کلیه مصنوعی نشان داده شده در شکل ۱-۱۵ می‌باشد.

^{۴۰} dead end
^{۴۱} cross flow



شکل ۱-۱۵: دیاگرام دیالیز

واحد دیالیز غشای واحد دربرگیرنده یک دسته از فیبرهای میان‌تهی (پوک) را شامل می‌شود. خون از میان فیبر توخالی از میان قشر کناری نمونه جریان می‌یابد.

جریان دیالیز در یک فشار بالا در یک سرعت بالای مناسب (کافی) برای جلوگیری از تراکم غلظت در لایه پمپ می‌شود. اجزاء سمی در خون در میان دیوار متخلخل پخش می‌شوند و توسط سیال دیالیز ربوده می‌شوند. نفوذپذیری غشاء توسط مشخصات غشاء و حل شده‌های ویژه تعیین می‌شود. بنابراین طول، قطر داخلی و ضخامت خود غشاء همه‌ی متغیرهای تعیین‌کننده و مهمی هستند. همچنین در عمل باید شرایطی چون فشار انتقال و سرعت جریان در فیبرهای توخالی بهینه شوند. بیشتر غشاءهای استفاده‌شده در کلیه‌های مصنوعی از پلیمرها، اساساً از سلولز ساخته‌شده‌اند.

نتایج اخیر، غشاءهای مصنوعی پلی سولفون، پلی متیل متیرلیت و پلی اسیرونیتریل^{۴۲} برای استفاده در دیالیز، به‌طوری که آن‌ها بیشتر سازگار با محیط‌اند گسترش یافته‌اند.

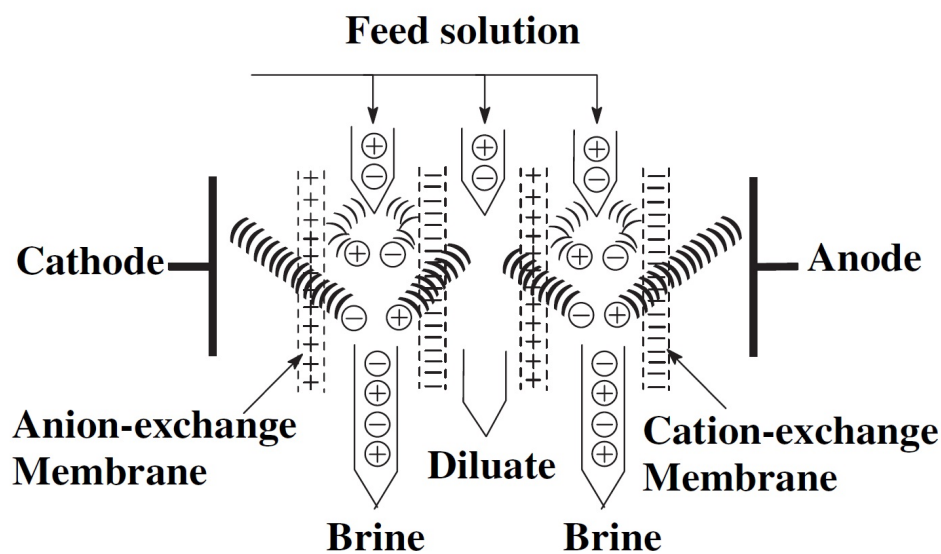
سال‌های متعددی غشاءهای سرامیکی برای استفاده در دیالیز وجود نداشت. بنابراین بندر^{۴۳} [۳۰] و

polyacrilonitrile^{۴۲}

Bender^{۴۳}

جدول ۱-۲: تفاوت بین دیالیز و الکترودیالیز

دیالیز عادی	الکترودیالیز
بر پایه تغییرات غلظت است.	بر پایه جریان الکتریکی خارجی است.
از غشاء ساده استفاده می‌شود.	از غشاء تبادل‌گر یونی استفاده می‌گردد.
جهت جریان: فشار بالا به طرف فشار پایین	جهت جریان: دو طرفه
تغییرات غلظت متناظر با انتقال جرم است.	دقت جدایش قابل دسترسی است.

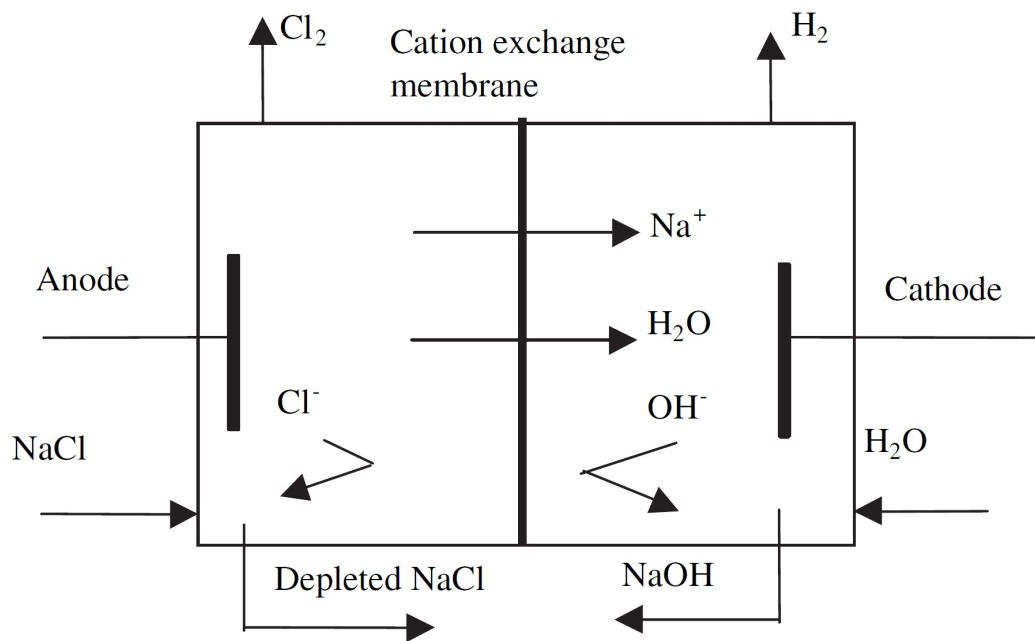


شکل ۱-۱۶: اساس الکترودیالیز [۳۲]

زرماک^{۴۴} [۳۱] پیشنهاد دارند از غشاهای سرامیکی برای رفع زهر (سم) درونی از دیالیز استفاده شود و به دلیل این که غشاهای سرامیکی در شرایط عمل خشن مقاوم هستند.

۱-۲-۶ الکترودیالیز

الکترودیالیز فرایندی است که یون‌های حل شده در طول غشاء در تبادل یون با استفاده از یک زمینه الکتریکی حرکت می‌کنند. اگرچه الکترودیالیز با دیالیز معمولی توسط افزایش یک جفت الکتروود شروع شد؛ دو فرایند به وضوح متفاوت‌اند همان‌طور که در جدول ۱-۲ نشان داده شده است. اصل الکترودیالیز



شکل ۱-۱۷: الکترودیالیز برای صنعت جوش شیرین

توسط استراسمن^{۴۵} [۳۲] با یک مثال از نمک زدایی از آب شور تشریح شد. در شکل ۱-۱۶ می‌توان دید یک نوع فرایند الکترودیالیز که یک سری‌های از غشاءهای آنیونی و کاتیونی به طور متناوب جا به جا می‌شوند و یک پتانسیل الکتریکی از یک کاتد به کار می‌رود و یک جایگاه آند در انتها و برای نمک زدایی از آب شور استفاده می‌شود.

وقتی آب شور شامل کلراید سدیم کلراید خوراک سل‌های انفرادی است کاتیون‌های بار مثبت (یون‌های سدیم) به طرف پتانسیل الکتریکی درون کاتد می‌روند. یون‌های سدیم می‌توانند از طریق غشاء کاتیونی بار منفی جدا شوند اما، به طور مشابه نیز می‌توانند از طریق غشاء کاتیونی بار مثبت باز پس فرستاده شوند (برگشت داده شوند). یون‌های بار منفی، مانند یون‌های کلرید از طریق غشاء کاتیونی باز گردانیده می‌شوند. الکترودیالیزها در نهایت می‌توانند جهت غلیظ کردن نمک یا تولید آب آشامیدنی از آب شور استفاده شوند. غشاءهای تغییر یونی می‌توانند هم‌جنس در صنعت سود سوزآور جهت الکترولیز محلول کلرید سدیم استفاده گردند تا بتوان از آن هیدروکسید سدیم و کلرین تولید نمود. این فرایند به صورت اجمالی در تصویر ۱-۱۷ نمایش داده شده است.

همچنین می‌توان مشاهده نمود که غشاء کاتیونی ساخته شده‌اند از یک پلیمر پرفلورکربنی در مرکز یک غشاء الکترولیز قرار داده شده است. وقتی که یک محلول کلرید سدیم به سمت چپ غشاء کاتیونی هدایت

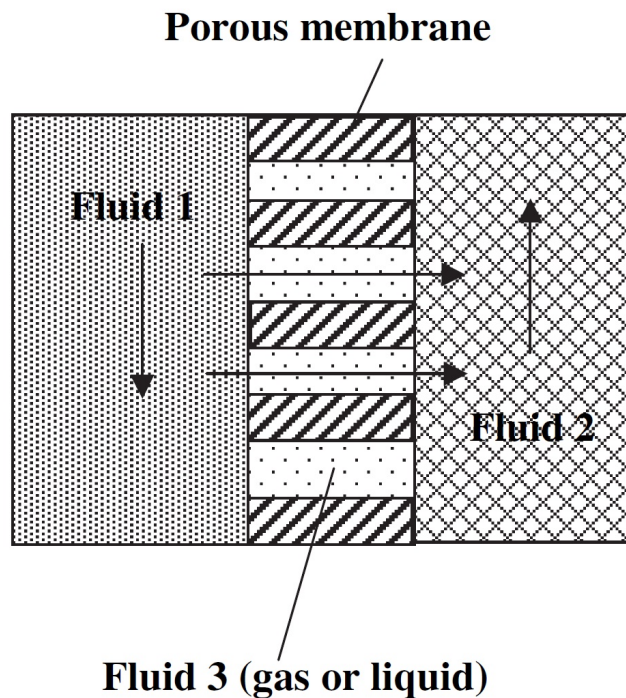
می‌شود یون‌های سدیم جذب شده توسط کاتد، به سمت راست غشاء کاتیونی حرکت می‌کنند. روی سطح کاتد، دو یون هیدروکسید و پروتون ترکیب نمی‌گردد. پروتون‌ها فوراً اتم‌های هیدروژن را کاهش می‌دهند. توسط دریافت یک الکترون از سطح کاتد دو اتم هیدروژن جهت ساختن یک مولکول هیدروژن ترکیب می‌شوند و کاتد را ترک می‌کنند و محلول هیدرواکسید سدیم در قسمت کاتد تولید می‌گردد. به عبارت دیگر یون‌های کلرین به سمت آند حرکت می‌کنند. روی آندهای غنی شده، یون‌های کلر یک الکترون به آند اهدا می‌کنند و به اتم‌های کلر تبدیل می‌شوند. دو اتم کلر تشکیل شده از یک مولکول کلر هستند قبل از این که بدنه آند را ترک کنند.

معایب غشاهای پلیمری قدرت انتخاب یون (یون‌گزینی)، قدرت‌گزینش نسبتاً پایین و پایداری گرمایی آن‌ها می‌باشد. غشاهای سرامیکی سدیم‌گزین در این مقوله، باعث تقویت و تشدید بازدهی جریان می‌شود و می‌توانند در گرمای بالا کار کنند بدون اینکه به آن‌ها آسیبی برسد. به‌هرحال ضخامت مورد نیاز برای غشاهای سرامیکی خود-محافظ موجب مقاومت بالا (استقامت) می‌شود و مصرف انرژی را تا حد غیرمعقولی بالا می‌برد. کورمیر^{۴۶}[۳۴] و همکارانش یک غشای کامپوزیتی پیشنهاد دادند که حاوی یک نوار نازک سرامیکی به اسم ناسیکون^{۴۷} ($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, $0 \leq x \leq 3$) می‌باشد که به‌صورت رسوب برداری غشاء با نوار نازک سرامیکی بر روی یک غشای پلیمری باعث افزایش کارایی جریان می‌شود و زمانی که غشاء از مزایای پلیمر (انعطاف‌پذیری مکانیکی و مقاومت کم الکتریکی) و غشاهای سرامیکی باهم استفاده می‌کند.

۱-۲-۷ کنتاکتورهای غشا

بر خلاف فرایندهای متداول غشا، جایی که غشاء یک لایه‌گزینشی به‌طرف سیالاتی است که باید از هم تفکیک شوند، غشاهایی که در کنتاکتورهای غشاء بکار می‌روند، غیر‌گزینشی (فاقد قدرت‌گزینش‌پذیری) می‌باشند. بنابراین جداسازی یا تفکیک که از طریق این کنتاکتورهای غشاء انجام می‌گیرد اصولاً بر مبنای همان اصولی است که در فرایندهای متداول تماسی بکار می‌رود.

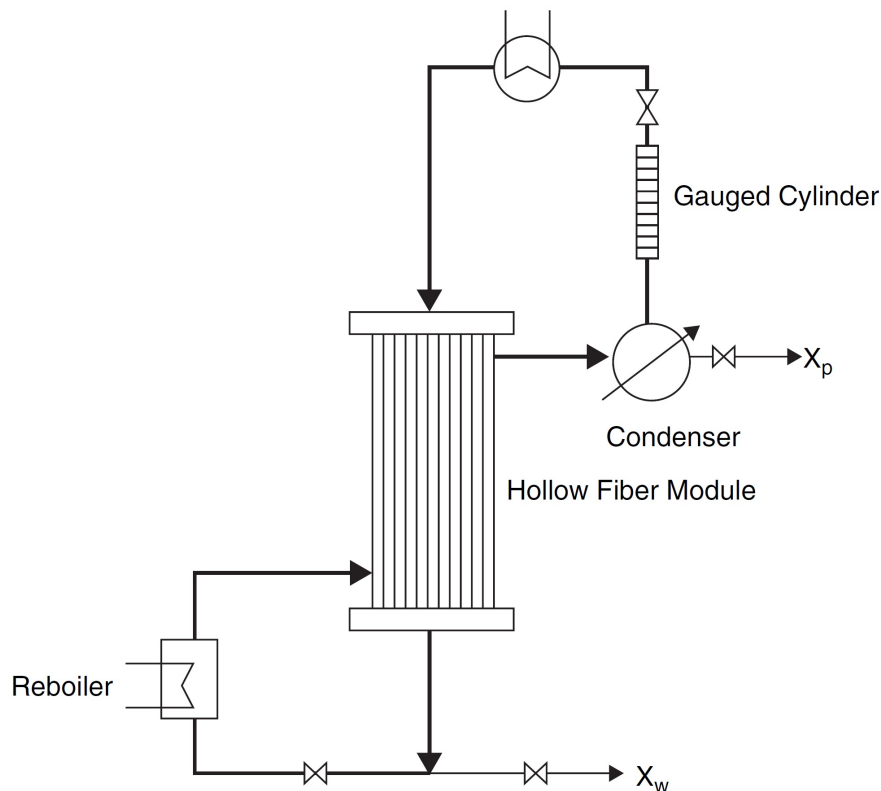
شکل ۱-۱۸ اصول این فرایندها را به تصویر می‌کشد. همچنان که می‌توان مشاهده نمود غشاهای متخلخل بکار رفته دو سیال (مایع) (گاز یا مایع) را از هم جدا می‌سازد و انتقال جرم ریز از طریق غشای متخلخل صورت می‌گیرد. بسته به جنس غشا، خواص فیزیکی و شیمیایی سیال و هم چنین اعمال فشار،



شکل ۱-۱۸: اساس کار کنتاکتورهای غشا

سوراخ‌های غشاء می‌توانند توسط گاز یا سیال بسته شوند و از این امر موجب اختلاف زیاد در مقاومت انتقال جسم (جرم) غشای بکار رفته می‌شود. در کنتاکتورهای غشاء فناوری بکار رفته است که غشاهای متخلخل را به‌عنوان وسیله دسته‌بندی مواد برای انتقال جرم (حجم) فاز میانی بکار می‌برند. بنابراین کلیه کارهای سنتی اعم از رنگ‌گیری و جذب [۳۸،۳۹]، تقطیر [۴۰،۴۱] و استخراج سیال [۴۲،۴۳] و همچنین امولسیون‌سازی [۴۴]، تبلور [۴۵،۴۶] و کاتالیز انتقال مرحله‌ای [۴۷] (مرحله انتقال) را می‌توان با استفاده از کنتاکتورهای غشاء انجام داد. عملکرد کنتاکتورهای غشاء به شدت تحت تأثیر خواص غشاها، خواص فیزیکی و شیمیایی سیالات و اعمال فشار به‌کاررفته، می‌باشد.

روی هم‌رفته، یک غشاء با سطح آب‌گریزی و اندازه منافذ نسبتاً یکنواخت و یک اندازه مورد نیاز است تا در نمناک کردن و مخلوط کردن بین فازهای در تماس با هم، بتوان ممانعت و جلوگیری کرد. غشاء دارای سایز منفذی بزرگ و ساختارهای نامتقارن، خلل و فرج و روزنه‌های زیاد، می‌تواند جریان‌ات سیال تراوشی و نشتی بالایی پدید آورد؛ لکن ممکن است موجب ایجاد حباب‌هایی در عملکردهای گازی-مایع شود. لذا، فشارهای عملکردی در فاز مایع نیاز است تا به‌طور مناسبی کنترل‌شده باشند. علی‌رغم دشواری‌هایی در انتخاب غشاء و برخی پیچیدگی‌های عملی، ارتباط‌دهنده‌های غشایی برای تقریباً بیشتر عملکردهای یک‌دست استعمال شده‌اند که ناشی از مزایا و فواید چشم‌گیر آنهاست، همچون ناحیه‌ی حد



شکل ۱-۱۹: مکانیزم سوراخ کردن فیبر [۴۰]

واسط بزرگتر در هر واحد از حجم و کنترل مستقل از نسبت‌های جریان مایع و گاز بدون هر گونه طغیان و تهیه کردن و کف به بار آوردن و ... ناحیه حد واسط مایع-گاز برای یک افزایش مقیاسی آسان مشخص شده است. نقاط ضعف و کاستی‌ها عمدتاً به وجود و حضور مقاومت جابجایی توده اضافی مرتبط هستند و نیز به رنج محدود شده یکدست و کاملی از فشارهای عملی زیر آستانه فشار نمناکی مربوط اند. بعلاوه، معمولاً ارتباط‌دهنده‌های غشاء عمدتاً از غشای پلیمری ساخته شده‌اند و هزینه جابجایی و تعویض بررسی شده است که از مزیت دیگر آن است. به‌هرحال، غشاهای فیبری تو خالی سرامیکی [۴۸] اخیراً برای ارتباط‌دهنده‌های غشاء توسعه یافته‌اند. این مطمئناً طول عمر ارتباط‌دهنده غشاء را طولانی می‌کند و این مزیت غالب و بارز است.

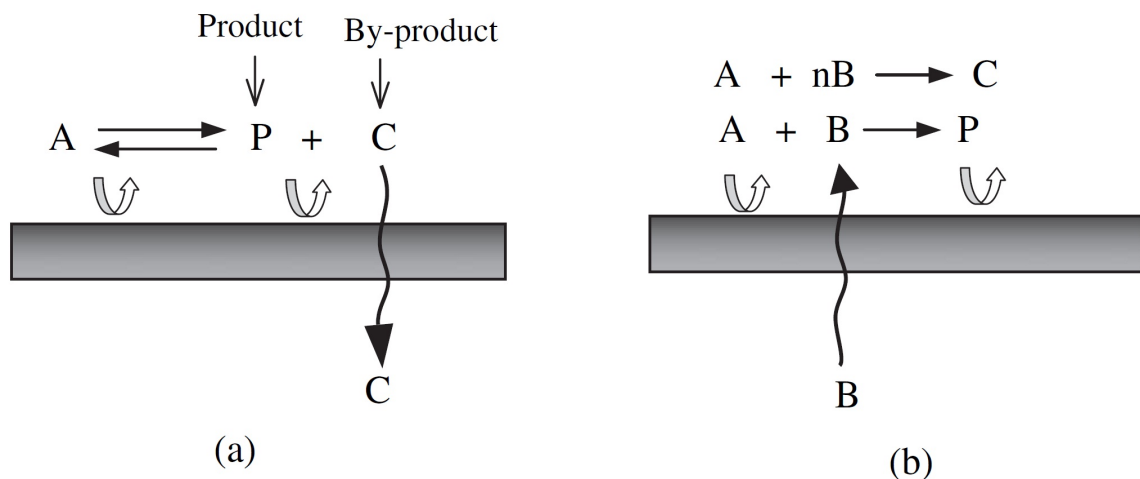
کاسلر^{۴۸} و ژانگ^{۴۹} [۴۰] کاربرد ارتباط‌دهنده‌های غشای فیبر تو خالی را به‌عنوان یک خردکننده و منهدم‌کننده پتانسیلی و بالقوه برای تقطیر سریع‌تر بررسی و کنکاش کردند. به‌خاطر مزایای قابل پیش‌بینی در خردکننده فیبر تو خالی، همان‌طور که در شکل ۱-۱۹ نشان داده شده، یک سیستم تنظیم و نصب گردید.

همان طور که می بینید، این سیستم متشکل از یک ستون و یک بازجوش آور و یک دستگاه تقطیر کلی است. تنها تفاوت این است که این ستون سکوبندی نشده است. اما از فیبرهای توخالی ساخته شده است. کاملاً واضح است که چنین ستون فیبری توخالی، چندین مزیت بر برج خردکننده سنتی دارد. اولاً، یک ناحیه حد واسط بزرگ را در هر حجم معرفی و نمایان می سازد. تمام این ناحیه به طور فعال در جابجایی توده و جرم بین مایع و بخار آب درگیر شده است. دوماً، چون همیشه مایع به درون فیبرهای توخالی سقوط می کند، این ناحیه ی تماس حتی در جریانات بسیار کند حفظ شده است، بنابراین هیچ محدودیتی و مانعی در خصوص بارگذاری ستون وجود ندارد؛ و نسبت رد کردن ستون و برگشت زدن بار نامحدود است. سوماً، هیچ طغیان و جاری شدنی به واسطه هر یک از دو جریان فازی پدید نیامده چرا که جریانات بخاری و مایع در تماس مستقیم باهم نبودند. لذا، می تواند به طور عمده در نواحی به اجرای عملی در آید که در دسترس ستون های بسته بندی شده نرمال نیستند. همچنین به خاطر جریانات مایع و بخار بالا، پیرامون اشیاء غوطه ور شده در آب نبودند، لذا فشار قطرات در ستون بیشتر از آن مقداری که در اسباب و لوازم سنتی است، ناچیز می باشد اگر چه، همان طور که توسط کاسلر و ژانگ تصدیق شده، هر گونه بهبودی و اصلاح، که در آنها حاصل شده، مربوط به مقدار تجاری مستقیم نمی شود زیرا، فیبرهای توخالی به کاررفته توسط آنها ساخته شده از پلیمر هستند و توسعه و پیشرفت اخیر در صنعت غشاهای فیبری توخالی سرامیکی ممکن است بسیار زود به انجام برسد. این فرایند در رویه و روش عملی تجاری به عنوان فیبر توخالی سرامیکی در محل ها و در دماهای معمولاً بکار رفته برای خرد کردن و انهدام صحیح و سالم باقی خواهد ماند.

بخش های روی کنتاکتورهای غشاء در فصل پنجم با تاکید روی یکی از واحدهای عملیاتی به معنی جذب گاز ارائه خواهد شد. همان گونه که نتایج آنالیز گاز جذبی می تواند به آسانی برای دیگر فرایندهای عملیاتی مانند استخراج مایع، مایع و تقطیر به کار برده شود.

۱-۲-۸ واکنشگاه های غشایی

واکنش گاه غشاء ۵۰ وسیله ای است که جداسازی غشاء یا فرایند توزیع را با یک واکنش گاه شیمیایی در یک واحد ترکیب می کند. به علت انتگرال گیری از واکنش و جداسازی توزیع فرایندهای شیمیایی ساده تر می شوند و در نتیجه هزینه فرایند بسیار کمتر می شود. به علاوه واکنش های غشاء قادر به جلو انداختن فرایند واکنش از روش های زیر می شود:



شکل ۱-۲۰: اساس کار واکنش‌گاه‌های غشایی a: انتخاب نفوذ توسط فرآورده‌ی در حال تعادلی واکنش‌گاه‌های غشایی b: استفاده از مخلوط دو واکنش‌گاه در مقابل غشاء

۱. رفع گزینشی حداقل یکی از محصولات از محل واکنش در غشا
واکنش موازنه را به سمت محصول تغییر می‌دهند.

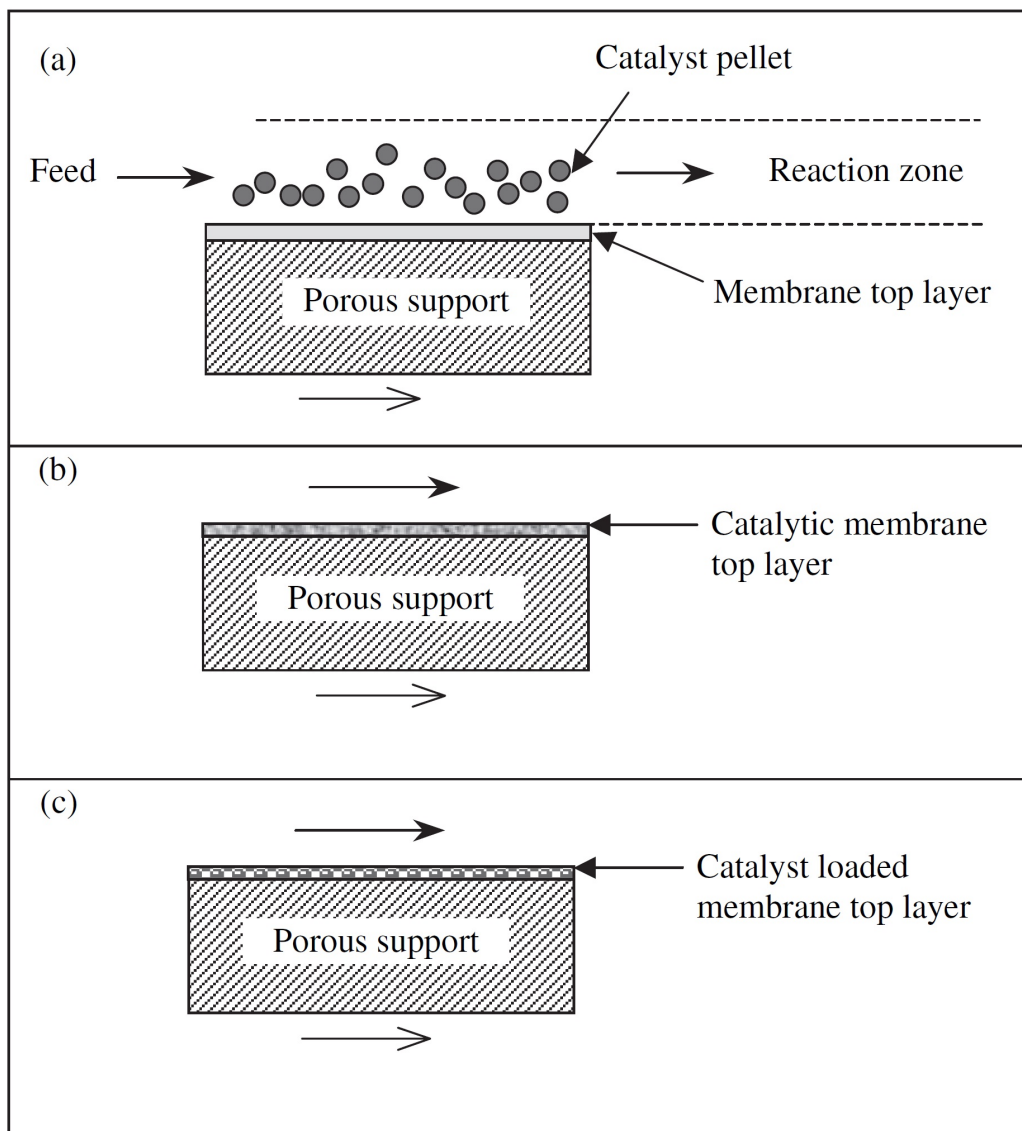
۲. تهیه تنها یک واکنشگر ویژه برای ناحیه واکنش

یک غلظت بهینه به نسبت دو واکنشگر در حالت بخار می‌دهد.

در نتیجه محصول افزایش پیدا می‌کند (حتی بیشتر از مقدار موازنه برای واکنش‌های موازنه) و انتخاب می‌تواند با جلوگیری از سایر واکنش‌های جانبی ناخواسته یا واکنش فرعی محصولات افزایش پیدا کند. شکل ۱-۲۰ دو عملکرد اصلی واکنش‌گاه‌های غشاء را نشان می‌دهند. استفاده از واکنش‌گاه‌های غشاء به منظور تغییر موازنه یا تعادل در یک واکنش برگشت‌پذیر در واکنش‌های دی‌هیدروژنه مورد مطالعه قرار گرفته است. برای مثال زمانی که هیدروژن تولید شده بر واکنش دی‌هیدروژنه^{۵۱} به طور پی در پی در طی غشاء نیمه انتخابی برداشته شود، تعادل واکنش به سمت محصول تغییر پیدا می‌کند و باعث تولید محصول بیشتر در دماهای پایین‌تر می‌شود و از این رو ممکن است از غیر فعال‌سازی کاتالیزور و واکنش‌های جانبی ناخواسته اجتناب کرد.

استفاده از غشاءها برای کنترل افزایش و توزیع واکنش‌دهنده در واکنش‌های اکسایشی جزئی هیدروکربن‌ها به طور اساسی مورد مطالعه قرار گرفته است [۴۹]. غشاء اکسیژن واکنش‌دهنده تهیه‌شده برای اجزای هیدروکربن را کنترل می‌کند و از حضور مستقیم اکسیژن فاز گازی که اغلب برای گزینش هیدروکربن

^{۵۱}dehydrogenation



شکل ۱-۲۱: همراه شدن غشای با کاتالیست‌ها: a: غشای همراه با کاتالیست گلوله‌ای قراردادی b: غشای خود کاتالیست فعال است c: کاتالیست همراه با غشای دارای نقاط نفوذ میکرو

زیان‌آور است جلوگیری می‌کند از این‌رو تا حدی اکسایش عمیق هیدروکربن‌ها را فرومی‌نشاند یا کاهش می‌دهد. استفاده از واکنش‌های غشاء همچنین در کنترل نقاط داغ در واکنش‌های گرماده مفید هستند [۵۰،۵۱].

در واکنشگاه‌های غشای کاتالیزوری اتصال غشاء با کاتالیزورها عمدتاً به سه روش امکان‌پذیر است [۵۲] همان‌گونه که در تصویر ۱a-۲۱ نشان داده‌شده غشاء با کاتالیزورهای ساچمه‌ای قراردادی متصل می‌شود و غشاء دیوار درونی واکنش‌گاه لوله‌ای را شکل می‌دهد.

لازم به ذکر است که لایه بالای غشاء که موجب تسهیل جداسازی می‌شود تنها بخش کوچکی از ضخامت کلی غشاء را تشکیل می‌دهد. این ترکیب اساساً در واکنش‌های دی هیدروژنه به‌کاربرده شده‌اند. برخی اوقات کاتالیزور به شکل خمیر بر رویه لایه بالایی غشاء پوشانده می‌شود اما شبیه کاتالیزور ساچمه‌ای عمل می‌کند. در آرایش دوم همان‌گونه که در تصویر ۱b-۲۱ نشان داده‌شده غشاء خود به طور کاتالیزوری فعال می‌شود. کاتالیزور فعال یک لایه غشاء با تراکم نازک است که بر سطح محافظ متخلخل ته نشین می‌شود. مشکل بالقوه این ترکیب این است که غشاء حمل کاتالیزوری کافی برای تأثیرگذاری کامل را ندارد. ترکیب نهایی نشان داده‌شده در تصویر ۱c-۲۱ در مورد کاتالیزوری است که به درون حفره‌های ماده میکروسکوپی به‌صورت ذرات انفرادی یا به‌صورت یک لایه تزریق شده است این یک روش مناسب برای ورود کاتالیزور به غشاء می‌باشد که در واکنش‌های دی هیدروژنه مورد استفاده قرار گرفته است. تحلیل تفصیلی واکنش‌گاهی غشاء به‌عنوان جداکننده محصولات و یا توزیع‌کننده واکنش‌ها در فصل هشتم مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

٣-١ منابع

1. Vos, R. M. de and Verweij, H., Improved performance of silica membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 143 (1-2): 37-51 (1998).
2. Li, K., Tan, X. and Liu, Y., Single-step fabrication of ceramic hollow fibres for oxygen permeation. *Journal of Membrane Science*, 272(1-2): 1-5 (2006).
3. Hsieh, H. P., Bhave, R. R. and Fleming, H. L., Microporous alumina membranes. *Journal of Membrane Science*, 39 (3): 221-241 (1988).
4. Hsieh, H. P., *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*. (1996) Amsterdam, the Netherlands: Elsevier Science B.V., 23-86.
5. Dyer, P. N., Richards, R. E., Russek, S. L. and Taylor, D. M., Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production. *Solid State Ionics*, 134: 21-33 (2000).
6. Way, J. D. and Roberts, D. L., Hollow fibre inorganic membranes for gas separations. *Separation Science and Technology*, 27 (1): 29-41 (1992).
7. Liu, S. and Gavalas, G. R., Oxygen selective ceramic hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science*, 246 (1): 103-108 (2005).
8. Liu, Y.T., Tan, X.Y. and Li, K., Nonoxidative methane coupling in a $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ (SCYb) hollow fibre membrane reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45 (11): 3782-3790 (2006).
9. Liu, S. M., Teo, W. K., Tan, X. Y. and Li, K., Preparation of $PDM\text{Si}-Al_2O_3$ composite hollow fibre membranes for VOC recovery from waste gas streams. *Separation and Purification Technology*, 46 (1-2): 110-117 (2005).
10. Ishihara, T., Kilner, J. A., Honda, M., Sakai, N., Yokokawa, H. and Takita, Y., Oxygen surface exchange and diffusion in $LaGaO_3$ based perovskite type oxides. *Solid State Ionics*, 113-115: 593-600 (1998).
11. Lane, J. A. and Kilner, J. A., Oxygen surface exchange on gadolinia doped ceria. *Solid State Ionics*, 136-137: 927-932 (2000).

12. Xu, S. J. and Thomson, W. J., Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes. *Chemical Engineering Science*, 54(17): 3839–3850 (1999).
13. Shelekhin, A. B., Dixon, A. G. and Ma, Y. H., Theory of gas-diffusion and permeation in inorganic molecular-sieve membranes. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 41 (1): 58–67 (1995).
14. Pohl, P. I. and Heffelfinger, G. S., Massively parallel molecular dynamics simulation of gas permeation across porous silica membranes. *Journal of Membrane Science*, 155 (1): 1–7 (1999).
15. Gallego-Lizon, T., Edwards, E., Lobiundo, G. and Santos, L. F. dos, Dehydration of water/t-butanol mixtures by pervaporation: comparative study of commercially available polymeric, microporous silica and zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 197: 309–319 (2002).
16. Gallego-Lizon, T., Ho, Y. S. and Santos, L. F. dos, Comparative study of commercially available polymeric and microporous silica membranes for the dehydration of IPA/water mixtures by pervaporation/vapour permeation. *Desalination*, 149: 3–8 (2002).
17. Veen, H. M. van, Delft, Y. C. van, Engelen, C. W. R. and Pex, P. P. A. C., Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes. *Separation and Purification Technology*, 22–23: 361–366 (2001).
18. Sekulic, J., ten Elshof, J. E. and Blank, D. H. A., A microporous titania membrane for nanofiltration and pervaporation. *Advanced Materials*, 16 (17): 1546 (2004).
19. Van Gestel, T., Van der Bruggen, B., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Luyten, J., Vandecasteele, C. and Maes, G., Surface modification of $g - Al_2O_3/TiO_2$ multilayer membranes for applications in non-polar organic solvents. *Journal of Membrane Science*, 224 (1–2): 3–10 (2003).
20. Voigt, I., Fischer, G., Puhlfurss, P., Schleifenheimer, M. and Stahn, M., TiO_2 -NF-membranes on capillary supports. *Separation and Purification Technology*, 32 (1–3): 87–91

(2003).

21. Van Gestel, T., Vandecasteele, C., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., Luyten, J., Leysen, R., Van der Bruggen, B. and Maes, G., Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO_2 membranes. *Journal of Membrane Science*, 209 (2): 379–389 (2002).

22. Weber, R., Chmiel, H. and Mavrov, V., Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes. *Desalination*, 157 (1–3): 113–125 (2003).

23. Benfer, S., Popp, U., Richter, H., Siewert, C. and Tomandl, G., Development and characterization of ceramic nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 22–23 (1–3): 231–237 (2001).

24. Vacassy, R., Guizard, C., Palmeri, J. and Cot, L., Influence of the interface on the filtration performance of nanostructured zirconia ceramic. *Nanostructured Materials*, 10 (1): 77–88 (1998).

25. Tsuru, T., Miyawaki, M., Yoshioka, T. and Asaeda, M., Reverse osmosis of nonaqueous solutions through porous silica–zirconia membranes. *Aiche Journal*, 52 (2): 522–531 (2006).

26. Tsuru, T., Sudoh, T., Yoshioka, T. and Asaeda, M., Nanofiltration in non-aqueous solutions by porous silica–zirconia membranes. *Journal of Membrane Science*, 185 (2): 253–261 (2001).

27. Palmeri, J., Blanc, P., Larbot, A. and David, P., Hafnia ceramic nanofiltration membranes –part II. Modeling of pressure-driven transport of neutral solutes and ions. *Journal of Membrane Science*, 179 (1–2): 243–266 (2000).

28. Blanc, P., Larbot, A., Palmeri, J., Lopez, M. and Cot, L., Hafnia ceramic nanofiltration membranes –part I. Preparation and characterization. *Journal of Membrane Science*, 149 (2): 151–161 (1998).

29. Alamiyounsi, S., Larbot, A., Persin, M., Sarrazin, J. and Cot, L., Rejection of mineral salts on a gamma-alumina nanofiltration membrane application to environmental process. *Journal of Membrane Science*, 102: 123–129 (1995).

30. Bender, H., Pflanzel, A., Saunders, N., Czermak, P., Catapano, G. and Vienken, J., Membranes for endotoxin removal from dialysate: considerations on feasibility of commercial ceramic membranes. *Artificial Organs*, 24 (10): 826–829 (2000).
31. Czermak, P., Ebrahimi, M. and Catapano, G., New generation ceramic membranes have the potential of removing endotoxins from dialysis water and dialysate. *International Journal of Artificial Organs*, 28 (7): 694–700 (2005).
32. Strathmann, H., *Electrodialysis*, in *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, P. M. Bungay, H. K. Lonsdale and M. N. de Pinho, Editors. (1983) D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, p. 197.
33. Paleologou, M., Thibault, A., Wong, P. Y., Thompson, R. and Berry, R. M., Enhancement of the current efficiency for sodium hydroxide production from sodium sulphate in a two-compartment bipolar membrane electrodialysis system. *Separation and Purification Technology*, 11(3): 159–171 (1997).
34. Sutija, D., Balagopal, S., Landro, T. and Gordon, J., Environmental uses of sodium super-ionic conducting ceramics. *Electrochemical Society Interface*, 5 (4): 26–34 (1996).
35. Cormier, L. M., Ma, F., Bah, S. T., Guetre, S., Meunier, M., Paleologou, M. and Yelon, A., Sodium salt-splitting performance of a novel ceramic-polymer composite cation-selective membrane. *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (1): D21–D26 (2002).
36. Girard, F., Izquierdo, R., Quenneville, E., Bah, S. T., Paleologou, M., Meunier, M., Ivanov, D. and Yelon, A., Evaluation of a ceramic-polymer composite cation-selective membrane for sodium salt splitting. *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (8): 2919–2924 (1999).
37. Karoor, S. and Sirkar, K. K., Gas absorption studies in microporous hollow fibre membrane modules. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 32 (4): 674–684 (1993).
38. Li, K., Tai, M. S. L. and Teo, W. K., Design of a CO_2 scrubber for self-contained breathing systems using a microporous membrane. *Journal of Membrane Science*, 86 (1–2): 119–125 (1994).

39. Tai, M. S. L., Chua, I., Li, K., Ng, W. J. and Teo, W. K., Removal of dissolved-oxygen in ultrapure water production using microporous membrane modules. *Journal of Membrane Science*, 87 (1-2): 99-105 (1994).
40. Zhang, G. L. and Cussler, E. L., Distillation in hollow fibres. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 49 (9): 2344-2351 (2003).
41. Chung, J. B., DeRocher, J. P. and Cussler, E. L., Distillation with nanoporous or coated hollow fibres. *Journal of Membrane Science*, 257 (1-2): 3-10 (2005).
42. Prasad, R. and Sirkar, K. K., Hollow fibre solvent-extraction –performances and design. *Journal of Membrane Science*, 50 (2): 153-175 (1990).
43. Basu, R., Prasad, R., and Sirkar, K. K., Nondispersive membrane solvent back extraction of phenol. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 36 (3): 450-460 (1990).
44. Gijsbertsen-Abrahamse, A. J., van der Padt, A. and Boom, R. M., Status of cross-flow membrane emulsification and outlook for industrial application. *Journal of Membrane Science*, 230 (1-2): 149-159 (2004).
45. Di Profio, G., Curcio, E., Cassetta, A., Lamba, D. and Drioli, E., Membrane crystallization of lysozyme: kinetic aspects. *Journal of Crystal Growth*, 257 (3-4): 359-369 (2003).
46. Curcio, E., Criscuoli, A. and Drioli, E., Membrane crystallizers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40 (12): 2679-2684 (2001).
47. Trusek-Holownia, A. and Noworyta, A., Catalytic membrane preparation for enzymatic hydrolysis reactions carried out in the membrane phase contactor. *Desalination*, 144 (1-3): 427-432 (2002).
48. Tan, X., Liu, S. and Li, K., Preparation and characterization of inorganic hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science*, 188 (1): 87-95 (2001).
49. Eng, D. and Stoukides, M., Catalytic and electrocatalytic methane oxidation with solid oxide membranes. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 33 (3-4): 375-412 (1991).

50. Tsai, C. Y., Ma, Y. H., Moser, W. R. and Dixon, A. G., Modeling and simulation of a nonisothermal catalytic membrane reactor. *Chemical Engineering Communications*, 134: 107–132 (1995).
51. Coronas, J., Gonzalo, A., Lafarga, D. and Menendez, M., Effect of the membrane activity on the performance of a catalytic membrane reactor. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 43 (11): 3095–3104 (1997).
52. Scott, K. and Hughes, R., *Industrial membrane separation technology*. 1st edn. (1996) Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall.
53. Koros, W. J., Ma, Y. H. and Shimidzu, T., Terminology for membranes and membrane processes. *Pure and Applied Chemistry*, 68 (7): 1479–1489 (1996).