

## کاربرد مدل‌های تراوایی در مدلسازی ریاضی فرآیند دی هیدروژناسیون سیکلوهگزان در راکتور غشایی زئولیتی نانوساختار

مجید پاکیزه<sup>\*</sup>، رضا کاشفی<sup>۲</sup>، سعید زینالی هریس<sup>۳</sup>

۱. دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد (pakizeh@um.ac.ir)

۲. کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود (kashefi.r@gmail.com)

۳. استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد (zeinali@um.ac.ir)

### چکیده

در این تحقیق، اثر جداسازی اجزاء توسط غشاء زئولیتی FAU از محیط واکنش در فرآیند تبدیل سیکلوهگزان به بنزن با استفاده از مدلسازی ریاضی راکتور غشایی مطالعه شده است. مدل‌های ریاضی تراوایی اجزاء واکنش از غشاء FAU بر اساس داده‌های آزمایشگاهی موجود نفوذپذیری از غشاهای زئولیتی نانوساختار در مدلسازی ریاضی فرآیند استفاده شده است. مدل تراوایی با روش حداقل مجموع مربعات برای سیکلو هگزان مدل نفوذ سطحی، برای هیدروژن مدل نفوذ آرایشی و برای بنزن معادله چند جمله‌ای درجه سه بدست آمد. به منظور بررسی تاثیر غشاء، درصد تبدیل سیکلوهگزان به محصول در سه نوع راکتور، شامل: بستر ثابت، غشایی و هیبریدی بررسی شده و مشاهده شد که میزان تبدیل راکتور غشایی بیشتر از راکتور هیبریدی و راکتور هیبریدی بیشتر از راکتور بستر ثابت است. نتایج نشان داد بیشترین میزان درصد تبدیل سیکلوهگزان در مقایسه با راکتور بستر ثابت، در راکتور غشایی در دمای K ۴۶۶ و در راکتور هیبریدی در دمای K ۴۸۱ قابل دستیابی می‌باشد. مطالعه شبیه سازی برای دو نوع شرایط خوراک، حاوی هیدروژن و بدون هیدروژن انجام شد و مشاهده شد که میزان تبدیل بستگی کامل با جداسازی و افزودن هیدروژن به خوراک و رقیق سازی خوراک با گاز بی اثر دارد.

### مشخصات مقاله

#### تاریخچه مقاله:

دریافت: ۲ خرداد ۹۰

دریافت پس از اصلاح: ۲۷ فروردین ۹۱

پذیرش نهایی: ۱ اردیبهشت ۹۱

#### کلمات کلیدی:

راکتور غشایی

غشاء زئولیتی نانوساختار FAU

مدل‌های تراوایی

مدلسازی ریاضی

## ۱- مقدمه

پوسته ناحیه واکنش است که با ذرات کاتالیست پر شده است. خوراک واکنش که مخلوطی از سیکلوهگزان و آرگون می باشد در این ناحیه نشان داده شده است. ناحیه سمت لوله ناحیه نفوذ است که در اینجا آرگون به عنوان گاز جاروب کننده بی اثر به صورت جریان هم جهت با خوراک برای حمل گازهای نفوذ کننده از ناحیه نفوذ بکار می رود. معادلات مدل دما ثابت یک بعدی غیر همگن برای توصیف رفتار راکتور غشایی در حالت پایا بر اساس فرضیات زیر بکار رفته است:

۱- گرادیان غلظت شعاعی ناچیز است.

۲- مکانیزم انتقال در راستای محور در هر دو ناحیه واکنش و نفوذ به صورت جریان قالبی می باشد.

۳- از اثر نفوذ جرم محوری و شعاعی صرف نظر شده است.

۴- افت فشار در طول راکتور ناچیز است. بنابراین شرایط فشار ثابت در سمت واکنش و سمت نفوذ حاکم است.

۵- در هر دو سمت راکتور رفتار توده گاز ایده آل است. معادلات موازنه جرم اجزاء سازنده در حالت پایا برای سمت واکنش و سمت نفوذ راکتور غشایی در بخش ذیل داده شده است.

### ۲-۱- ناحیه واکنش (سمت پوسته)

$n_1$  تعداد واکنشهایی است که در پوسته رخ میدهد و  $n_2$  کل تعداد اجزاء موجود می باشد. معادله موازنه جرم برای جزء  $i$ ام به صورت زیر است:

$$\frac{dF_{Si}}{dz} = \sum_{j=1}^{n_1} \eta_j (\pm s_{ij} r_j) \times \pi (R_3^2 - R_2^2) - J_i \times 2\pi R_2 \quad (1)$$

$$i = 1 \text{ to } n_2$$

$F_{Si}$  سرعت جریان مولی جزء  $i$ ام در پوسته بوده و بنابراین معادله کسر مولی جزء  $i$ ام در مخلوط گازی سمت پوسته به صورت زیر خواهد بود:

$$y_{Si} = \frac{F_{Si}}{\sum_{i=1}^{n_2} F_{Si}} \quad (2)$$

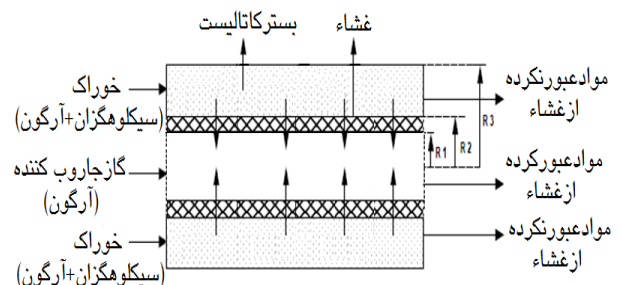
### ۲-۲- ناحیه نفوذ (سمت لوله)

گاز جاروب کننده نسبت به واکنش شیمیایی بی اثر است بنابراین واکنش در سمت نفوذ راکتور رخ نمیدهد.  $n_3$  تعداد اجزاء نفوذ کننده از طریق غشاء از سمت واکنش راکتور میباشد. معادله موازنه جرم برای جزء  $i$ ام به صورت زیر است:

در سالهای اخیر، افزایش تولید هیدروژن ناشی از افزایش کاربردهای صنعتی آن مانند تولید آمونیاک و متانول، هیدروژناسیون چربیها و روغنها، فرایندهای هیدروکراکینگ و هیدرو دی سولفوریزاسیون و مانند آن است [۱،۲]. یکی از سیستمهای با بازده بالا برای تولید هیدروژن، دی هیدروژناسیون هیدروکربنهای حلقوی مانند سیکلوهگزان است. مزیت اصلی این سیستم این است که اولاً در واکنشهای مورد بحث  $CO_2$  و  $CO$  که سبب تخریب لایه ازن می شود، تولید نمی شوند، ثانیاً واکنش اصلی برگشت پذیر است و واکنش دهنده ها و محصولات قابل بازیافت هستند. دی هیدروژناسیون سیکلوهگزان یک واکنش گرماگیر برگشت پذیر است که معمولاً در محدوده دمای  $423K$  تا  $523K$  واقع میشود. در صورتیکه یکی از محصولات واکنش توسط یک واحد جدا کننده مانند غشاء به صورت انتخابی حذف شود، تبدیل بالا در غیر از حالت تعادل قابل دسترس است. جداسازی بوسیله غشاء با واکنش شیمیایی در یک واحد ترکیب شده، راکتور غشایی نامیده میشود که در حال حاضر امید بخش ترین راه برای ذخیره مقدار بیشتری انرژی و واکنش دهنده ها و کاهش فرآورده های فرعی است [۳].

## ۲- مدلسازی ریاضی

در اینجا یک راکتور غشایی لوله ای که طرح کلی آن در شکل (۱) نشان داده شده، مورد بررسی قرار گرفته است. این راکتور یک راکتور استوانه ای مجهز به غشاء میباشد. این غشاء از نوع ژئولیتی FAU<sup>۱</sup> با تخلخل میکرو میباشد که نسبت به واکنش شیمیایی و شکل راکتور بی اثر است.



شکل (۱) نمودار طرح کلی یک راکتور غشایی

غشاء لوله ای شکل، راکتور را به دو ناحیه با نامهای ناحیه سمت پوسته و ناحیه سمت لوله تقسیم میکند. ناحیه سمت

<sup>۱</sup>-Faujiasite

آزمایشگاهی جنونگ و همکاران اخذ شده است [۶]. این داده های تجربی برای نفوذ با استفاده از نرم افزار متلب<sup>۲</sup> و با توجه به مدل‌های ریاضی نفوذ از غشاهای متخلخل تبدیل به یک معادله برای هر جزء شده است. معادلات به صورت زیر بدست آمدند:

$$Q_C = 1/3413 \times 10^{-4} \exp(-2/1162 \times 10^{-3} / T) \quad (11)$$

$$Q_B = 1/14 \times 10^{-13} T - 1/691 \times 10^{-92} T + \quad (12)$$

$$1/317 \times 10^{-7} T - 1/341 \times 10^{-4} \quad (13)$$

$$Q_H = 3/4429 \times 10^{-4} T^{0.5} \exp(-1/4548 \times 10^{-3} / T)$$

جدول (۱) مدل‌های بکاررفته و ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) را برای نفوذپذیری سیکلوهگزان، بنزن و هیدروژن نشان میدهد.  $R^2$  از روش حداقل مربعات محاسبه شده است.

جدول (۱) مدل‌های بکار رفته برای نفوذپذیری سیکلوهگزان، بنزن و هیدروژن

اجزاء	مدل	شکل ریاضی	$R^2$
سیکلو هگزان	نفوذسطحی [۷,۸]	$Q_C = A \exp(B/T)$	۰/۹۶۴۶
بنزن	چند جمله ای درجه ۳	$Q_B = AT^3 + BT^2 + CT + D$	-
هیدروژن	نفوذآرایشی [۱۱] [۹,۱۰]	$Q_H = AT^{0.5} \exp(B/T)$	۰/۸۹۷۱

جدول (۲) مقدار نفوذپذیری سیکلوهگزان، بنزن و هیدروژن را در سه دمای عملیاتی نشان میدهد. از جدول مشخص میشود که نفوذ بنزن از طریق ژئولیت FAU ماکزیمم و نفوذ سیکلوهگزان مینیمم است. جنونگ و همکاران در مطالعه آزمایشگاهی نشان دادند که نفوذ آرگون از طریق غشاء ژئولیتی در مقایسه با دیگر اجزاء بسیار کمتر است، بنابراین برای نفوذ آرگون عبارت ریاضی بیان نشده و مقدار ثابت  $Q_A = 1 \times 10^{-1} \text{ (mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$  برای نفوذ آرگون در تمام دماهای عملیاتی در نظر گرفته شده است.

جدول (۲) نفوذپذیری اجزاء از غشاء ژئولیتی FAU در دماهای مختلف بر حسب  $(\text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$

اجزاء	۴۴۸K	۴۷۳K	۴۹۸K
سیکلو هگزان	$1/1913 \times 10^{-7}$	$1/5291 \times 10^{-7}$	$1/9144 \times 10^{-7}$
بنزن	$1/6147 \times 10^{-6}$	$1/6075 \times 10^{-6}$	$1/5087 \times 10^{-6}$
هیدروژن	$6/324 \times 10^{-7}$	$7/307 \times 10^{-7}$	$8/3102 \times 10^{-7}$

$$\frac{dF_{ti}}{dz} = 2\pi R_2 J_i \quad i = 1 \text{ to } n_3 \quad (3)$$

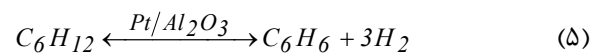
در این رابطه  $F_{ti}$  سرعت جریان مولی جزء  $i$ ام در لوله بوده و بنابراین معادله کسر مولی جزء  $i$ ام در مخلوط گازی در سمت لوله به صورت زیر خواهد بود:

$$y_{ti} = \frac{F_{ti}}{\sum_{i=1}^{n_3} F_{ti}} \quad (4)$$

### ۲-۳- مدل سینتیکی

دی هیدروژناسیون سیکلوهگزان با واکنش برگشت پذیر

$$\Delta H = 20.6/3 \text{ (kJ/mol)} \text{ می شود:}$$



جنونگ<sup>۱</sup> و همکاران دی هیدروژناسیون کاتالیستی سیکلوهگزان را بصورت آزمایشگاهی مطالعه کرده و مشاهده کردند غیر از بنزن و هیدروژن فرآورده فرعی در جریان محصول وجود نداشت. بنابراین در این مطالعه فقط واکنش دی هیدروژناسیون اصلی معادله (۵) مطرح شده و از تمام واکنشهای ممکن صرف نظر شده است. برای بیان سرعت واکنش دی هیدروژناسیون سیکلوهگزان به همراه یک درصد وزنی کاتالیست  $Pt/Al_2O_3$  عبارت سینتیکی زیر بکار رفته است [۴,۵]:

$$r_C = \frac{k [K_P P_{CH} - P_B P_H^3]}{P_H^3 + K_B K_P P_{CH}} \quad (6)$$

در اینجا  $k$ ,  $K_P$  و  $K_B$  به ترتیب ثابت سرعت واکنش، ثابت تعادل جذب سطحی برای بنزن و ثابت تعادل واکنش هستند، عبارتهای ریاضی این ثابتها به صورت زیر هستند:

$$k = 0.44 \exp(-4270/T) \text{ (mol m}^{-3} \text{pa}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad (7)$$

$$K_B = 2/0.3 \times 10^{-1} \exp(6270/T) \text{ (pa}^{-1}) \quad (8)$$

$$K_P = 4/19 \times 10^{-25} \exp(-26490/T) \text{ (pa}^3) \quad (9)$$

### ۲-۴- محاسبه نفوذ پذیری

شار جزء  $i$ ام عبوری از غشاء را میتوان به صورت زیر نوشت:

$$Q_i = J_i / \Delta p_i \quad (10)$$

در تحقیق حاضر بدلیل کمبود مشخصات غشاء مطلوب برای مدل ژئولیت FAU داده های آزمایشگاهی نفوذ برای سیکلوهگزان، بنزن و هیدروژن در دماهای مختلف از مطالعات

<sup>2</sup>MATLAB

<sup>1</sup>-Jeong

## ۲-۵- راکتور هیبریدی

داده شده است. این شرایط از مطالعات آزمایشگاهی جنونگ و همکاران بر روی دی هیدروژناسیون سیکلوهگزان با بکارگیری غشاء ژئولیتی FAU اخذ شده است. معادلات به صورت همزمان با به کارگیری روش اولر در نرم افزار متلب ۷ حل شده است [۶،۱۲].

جدول (۳) شرایط عملیاتی و مشخصات سیستم

پارامتر	مقدار / نوع
طول راکتور (m)	$6 \times 10^{-2}$
شعاع داخلی پوسته (m)	$5 \times 10^{-3}$
نوع غشاء	ژئولیتی نانو ساختار FAU
شعاع داخلی لوله (m)	$0.85 \times 10^{-3}$
شعاع خارجی لوله (m)	$1.05 \times 10^{-3}$
کاتالیست	یک درصد وزنی $Pt/Al_2O_3$
سرعت جریان خوراک (mol/s)	$9.0434 \times 10^{-6}$
سرعت جریان گاز جاروب کننده (mol/s)	$4.5217 \times 10^{-5}$
جزء مولی سیکلوهگزان در خوراک	۰/۱
جزء مولی آرگون در خوراک	۰/۹
فشار در سمت واکنش (Pa)	$1.013 \times 10^5$
فشار در سمت نفوذ (Pa)	$1.013 \times 10^5$

غشاء ژئولیتی FAU یک غشاء متخلخل است و نفوذ اجزاء به اندازه منافذ غشاء و اندازه ملکولی اجزاء بستگی دارد. در نتیجه این غشاء برای تمام اجزاء نفوذپذیر است. در راکتور غشایی سرعت نفوذ واکنش دهنده ها همیشه در ابتدای راکتور زیاد است جایی که فشار جزئی واکنش دهنده ها بیشتر از فشار جزئی محصولات است. این واقعیت اتلاف قابل توجه واکنش دهنده ها را در پی دارد که مطلوب نیست. راکتور هیبریدی ترکیبی است از راکتور بستر ثابت و راکتور غشایی که راکتور بستر ثابت به عنوان مرحله اول و راکتور غشایی به عنوان مرحله دوم است. مخلوط واکنش دهنده ها به عنوان خوراک وارد بخش بستر ثابت شده و با هم وارد واکنش می شوند سپس مخلوط واکنش از میان راکتور غشایی برای تبدیل بیشتر عبور می کنند. در مطالعه حاضر در دماهای عملیاتی مختلف در بخش بستر ثابت به طول ۰/۰۴ متر راکتور به تعادل رسیده است. این بستر با راکتور غشایی به طول ۰/۰۲ متر متصل شده که کل طول راکتور هیبریدی ۰/۰۶ متر می شود [۱۲]. در شکل (۲) نمای طرح کلی یک راکتور هیبریدی نشان داده شده است.

عملکرد سه نوع راکتور تجزیه و تحلیل شده و برحسب درصد تبدیل سیکلوهگزان با هم مقایسه شده اند. درصد تبدیل سیکلوهگزان را می توان به وسیله معادله زیر نشان داد:

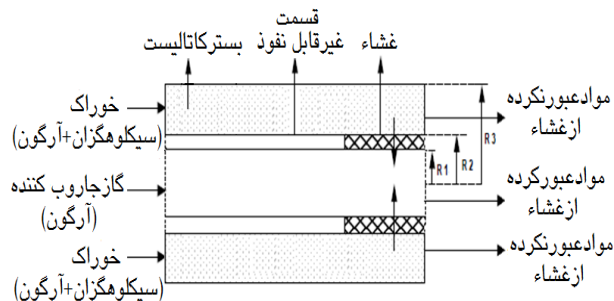
$$X_C = \left( \frac{F_{s,c0} - F_{s,c1} - F_{t,c1}}{F_{s,c0}} \right) \times 100 \quad (14)$$

## ۳- ارزیابی مدل و بحث

معادلات ریاضی برای راکتورهای بستر ثابت، غشایی و هیبریدی در شرایط عملیاتی و شرایط اولیه مذکور در جدول (۳) حل شده است. تحقیق حاضر برای دو نوع شرایط خوراک انجام شده است. ابتدا سیکلوهگزان و آرگون با نسبت مولی ۱ به ۹ مخلوط شده اند. دوم، هیدروژن نیز با سیکلوهگزان و آرگون مخلوط شده ولی سرعت جریان سیکلوهگزان عوض نشده است بنابراین نسبت مولی سیکلوهگزان، آرگون و هیدروژن ورودی به راکتور ۱ به ۸/۸ به ۰/۲ است.

### ۳-۱- خوراک بدون هیدروژن

خوراک در ابتدا به صورت مخلوطی از سیکلوهگزان و آرگون مطرح شده و میزان تبدیل سیکلوهگزان در خوراک با دماهای مختلف برآورد شده است. شکل (۳) مقایسه مدل

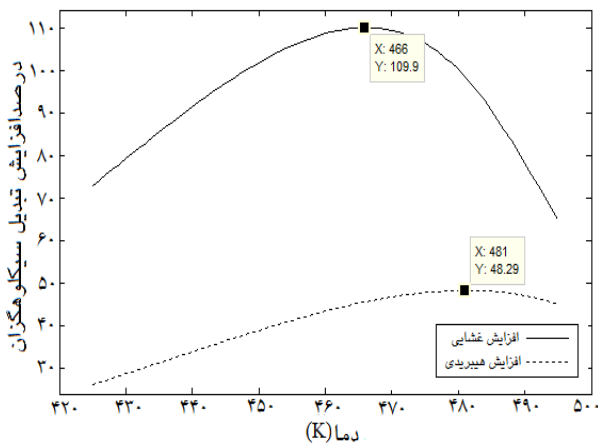


شکل (۲) نمودار طرح کلی یک راکتور هیبریدی

## ۲-۶- حل عددی

مدلسازی معادلات (۱) و (۳) بر طبق سیستم واکنش دی هیدروژناسیون داده شده، به صورت زیر ارائه میشود. همه فاکتورهای موثر بر سرعت واکنش ( $\eta$ ) با هم برابر و معادل واحد فرض شده است. نظریه اینکه فقط یک واکنش دی هیدروژناسیون اصلی یعنی معادله (۵) در راکتور رخ میدهد و مخلوط خوراک گازی محتوی آرگون و سیکلوهگزان است، تعداد اجزای حاضر در واکنش در هر لحظه شامل چهار جز سیکلوهگزان، بنزن، هیدروژن و آرگون هست. معادلات مدل از مسائل مقدار اولیه (IVP) تشکیل شده است. شرایط استاندارد عملیاتی، شرایط مرزی و پارامترهای فیزیکی در جدول (۳)

در شکل (۵) درصد افزایش تبدیل با دما برای راکتورهای غشایی و هیبریدی نسبت به راکتور بستر ثابت نشان داده شده است. در برخی دماها به علت اتلاف واکنش دهنده‌ها درصد تبدیل کاهش می‌یابد از سوی دیگر به علت افزایش دما تبدیل افزایش می‌یابد. به علت این دو اثر مخالف، در مورد درصد افزایش در میزان تبدیل نمیتوان تنها علت را افزایش دما دانست. شکل (۵) دمایی را که در آن راکتور غشایی و راکتور هیبریدی به بیشترین درصد افزایش تبدیل نسبت به راکتور بستر ثابت رسیده است را نشان می‌دهد. این دمای بهینه برای راکتور غشایی ۴۶۶ K و برای راکتور هیبریدی ۴۸۱ K است.

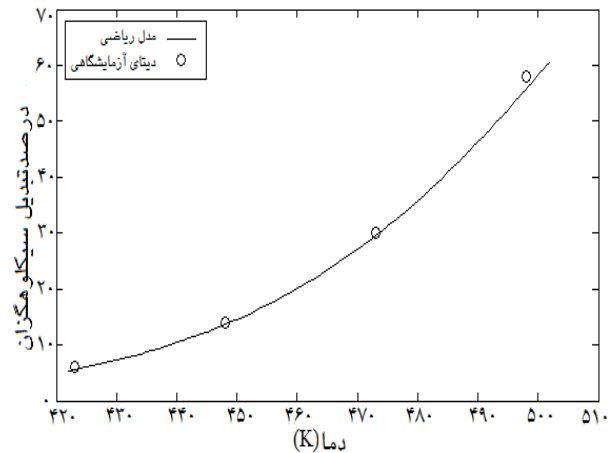


شکل (۵) دمای بهینه در راکتورهای غشایی و هیبریدی

### ۳-۱-۱- تغییرات سرعت جریان مولی در طول راکتور

شکل‌های (۶) و (۷) تغییرات سرعت جریان مولی سیکلوهگزان، بنزن و هیدروژن در راکتور بستر ثابت در دماهای ۴۴۸K و ۴۹۸K را به ترتیب نشان می‌دهد. در این شکل‌ها مشاهده می‌شود سرعت جریان سیکلوهگزان در طول راکتور کاهش می‌یابد در حالیکه سرعت جریان بنزن و هیدروژن افزایش می‌یابد و از آنجایی که بنزن و هیدروژن به نسبت مولی ۱ به ۳ تولید می‌شوند، سرعت جریان مولی بنزن کمتر از هیدروژن می‌شود.

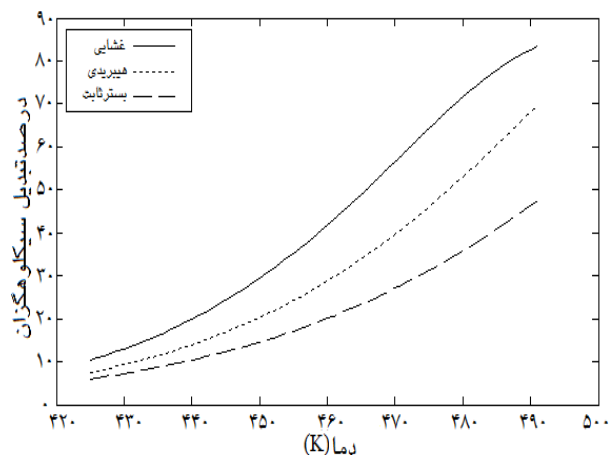
ریاضی را با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد. داده‌های آزمایشگاهی از مطالعه جئونگ و همکاران اخذ شده است [۶]. واضح است که مدل، توافق خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد.



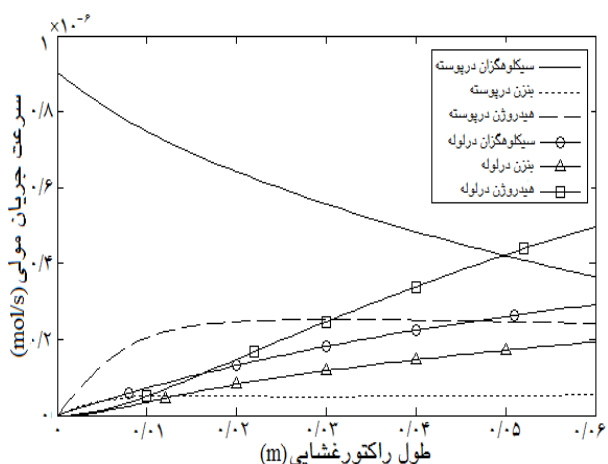
شکل (۳) مقایسه درصد تبدیل سیکلوهگزان از مدل در دماهای مختلف با مقادیر آزمایشگاهی در راکتور بستر ثابت [۶]

### ۳-۱-۱- تاثیر دما روی تبدیل سیکلو هگزان

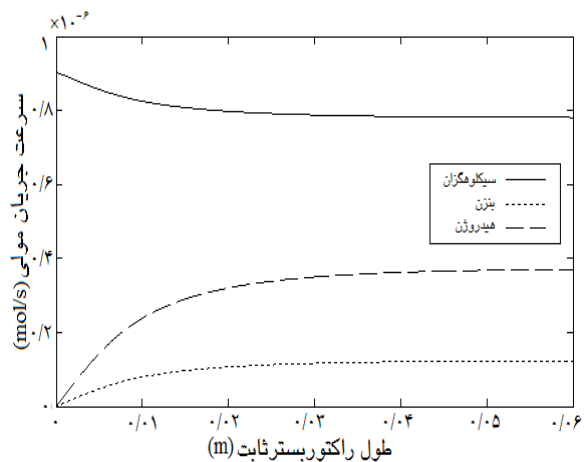
شکل (۴) درصد تبدیل سیکلو هگزان را در دماهای مختلف در سه راکتور نشان می‌دهد. تبدیل با افزایش دما افزایش می‌یابد زیرا واکنش دی‌هیدروژناسیون گرماگیر است و با افزایش دما سرعت واکنش رفت افزایش می‌یابد که این عامل واکنش را به افزایش در تبدیل سیکلو هگزان پیش می‌برد. همچنین افزایش تبدیل در دمای بالا در مقایسه با افزایش تبدیل در دمای پایین در راکتورهای غشایی و هیبریدی نسبت به راکتور بستر ثابت بیشتر است که این هم نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش است.



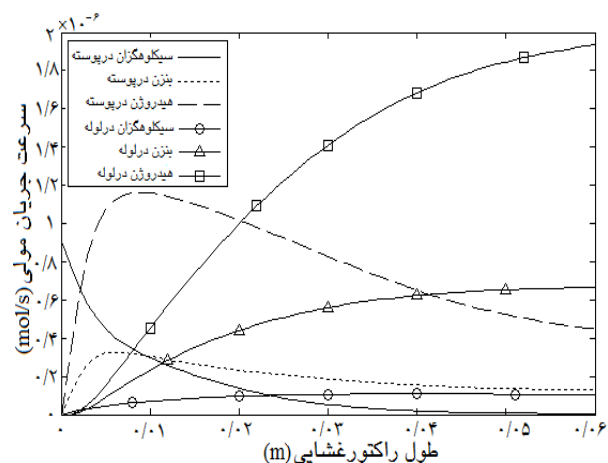
شکل (۴) تغییرات درصد تبدیل سیکلوهگزان با دما و خوراک بدون هیدروژن در راکتورهای بستر ثابت، غشایی و هیبریدی



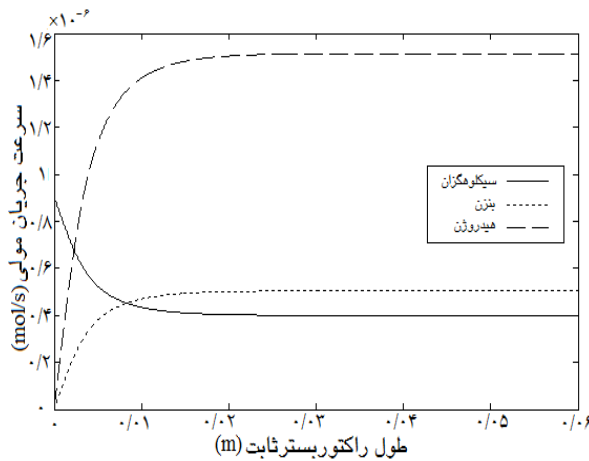
شکل (۸) تغییرات سرعت جریان مولی نسبت به طول راکتور غشایی در دمای ۴۴۸K



شکل (۶) تغییرات سرعت جریان مولی نسبت به طول راکتور بستر ثابت در دمای ۴۴۸K



شکل (۹) تغییرات سرعت جریان مولی نسبت به طول راکتور غشایی در دمای ۴۹۸K

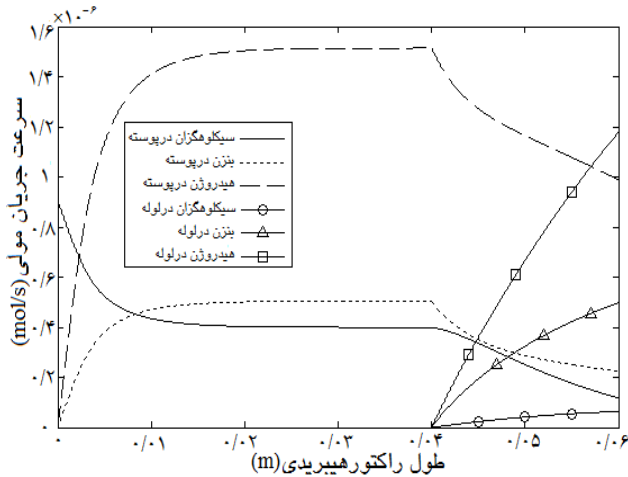


شکل (۷) تغییرات سرعت جریان مولی نسبت به طول راکتور بستر ثابت در دمای ۴۹۸K

دمای بالا فقط باعث افزایش نفوذ نمی شود (جدول (۲)) بلکه سرعت تشکیل هیدروژن و بنزن را که در تغییر نیروی محرکه برای نفوذ از طریق غشاء موثر است را نیز افزایش میدهد. در دمای ۴۴۸K (شکل (۸)) هنگامی که سرعت جریان هیدروژن حداکثر است سرعت جریان بنزن حداقل است، در ابتدا سرعت جریان سیکلوهگزان بیشتر از بنزن و هیدروژن است اما بعد از واکنش در بین سرعت جریانهای بنزن و هیدروژن قرار می گیرد. دلیل آن این است که نفوذپذیری بنزن از طریق غشاء زئولیتی FAU حداکثر و نفوذپذیری سیکلوهگزان حداقل است (جدول (۲)). در سمت واکنش در ۴۴۸K، تبدیل کم است در نتیجه فشار جزئی سیکلوهگزان زیاد و فشار جزئی بنزن و هیدروژن کم است و به علت تبدیل کم سیکلوهگزان، فشار جزئی سیکلوهگزان در ابتدای راکتور که نفوذ بیشتری برای سیکلوهگزان اتفاق می افتد بیشتر است در نتیجه

شکلهای (۸) و (۹) تغییرات سرعت جریان مولی سیکلوهگزان بنزن و هیدروژن در سمت واکنش و سمت نفوذ راکتور غشایی در دماهای ۴۴۸K و ۴۹۸K را به ترتیب نشان میدهد. سرعت جریان سیکلوهگزان در طول راکتور کاهش یافته در حالیکه سرعت جریان بنزن و هیدروژن افزایش می یابد و به مقدار حداکثر میرسد و سپس کاهش می یابد. سرعت جریان هیدروژن در ۴۹۸K به سرعت کاهش یافته ولی سرعت جریان بنزن خیلی کند کاهش می یابد. این روند به علت سرعت نفوذ بالای هیدروژن در مقایسه با سرعت نفوذ بنزن در این دما میباشد. سرعت تشکیل مولی هیدروژن سه برابر بنزن است و فشار جزئی هیدروژن سه برابر فشار جزئی بنزن میباشد بنابراین نیروی محرکه نفوذ از طریق غشاء که تفاضل فشار جزئی از میان غشاء است، برای هیدروژن سه برابر بنزن است از این رو با وجود نفوذپذیری بالا، سرعت جریان نفوذ بنزن از سرعت جریان نفوذ هیدروژن کمتر است.

سیکلوهگزان در هر دو شکل حداقل است. در دمای بالا یعنی ۴۹۸K، اتلاف سیکلوهگزان خیلی کم است در حالیکه جداسازی هیدروژن خیلی زیاد است که این بدلیل تبدیل بالای سیکلوهگزان در سمت واکنش می باشد.



شکل (۱۱) تغییرات سرعت جریان مولی نسبت به طول راکتور هیبریدی در دمای ۴۹۸K

### ۳-۱-۲- تاثیر سرعت جریان گاز جاروب کننده

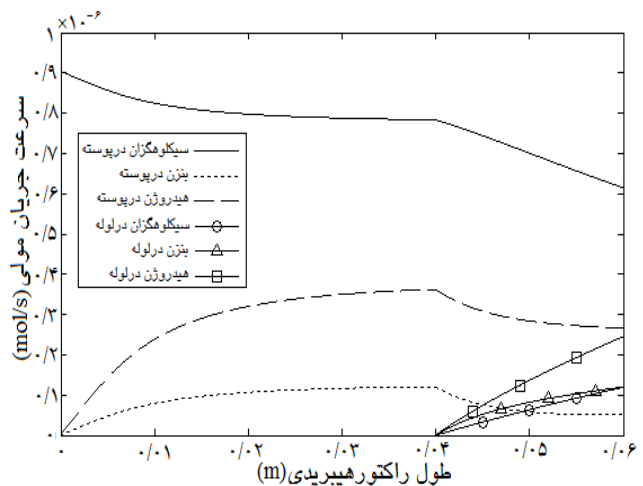
سیاورالا<sup>۱</sup> و همکاران نشان دادند هنگامی که در خوراک ورودی گاز جاروب کننده هم جهت به کار می رود نفوذ یک جزء به فشار جزئی آن در سمت نفوذ و واکنش بستگی دارد و جریان بالای گاز جاروب کننده برای بدست آوردن استخراج بالا لازم است [۱۳].

شکل‌های (۱۲) و (۱۳) درصد تبدیل سیکلوهگزان را در دماهای مختلف برطبق سرعت جریان های مختلف از گاز جاروب کننده برای راکتورهای غشایی و هیبریدی به ترتیب نشان می دهند. نکته قابل توجه این است که نفوذ پذیری آرگون پایین است و به همین علت می توان از تاثیر نفوذ آرگون بر فشار صرف نظر کرد. شار نفوذ یک جزء از طریق غشاء به تفاضل فشار جزئی بین سمت واکنش و سمت نفوذ بستگی دارد. مقدار زیاد گاز جاروب کننده فشار جزئی اجزاء را در سمت نفوذ کاهش می دهد که این عامل سبب افزایش نیروی محرکه برای نفوذ بیشتر می شود همچنین زمانی سرعت نفوذ افزایش می یابد که سرعت تبدیل سیکلوهگزان افزایش یابد. در سرعت بالای جریان گاز جاروب کننده، فشار جزئی بنزن و هیدروژن و سیکلوهگزان بطور جزئی کم می شود در حالیکه فشار جزئی آنها بر روی سطح غشاء در سمت واکنش بالاست.

سرعت جریان سیکلوهگزان در سمت نفوذ بیشتر شده و در محصولات واکنش فشار جزئی سیکلوهگزان کاهش می یابد اما فشار جزئی سیکلوهگزان باقی مانده بیشتر از فشار جزئی بنزن است بنابراین در شکل (۸) سرعت جریان سیکلوهگزان بین هیدروژن و بنزن قرار می گیرد.

هنگامیکه دما افزایش می یابد (شکل (۹)) سرعت واکنش گرماگیر دی‌هیدروژناسیون افزایش می‌یابد در نتیجه تبدیل سیکلوهگزان افزایش یافته و فشار جزئی سیکلوهگزان در سمت واکنش کاهش می‌یابد و سرعت جریان بنزن و هیدروژن افزایش می‌یابد و باعث نفوذ بیشتر بنزن و هیدروژن از طریق غشاء می‌شود. بنابراین در دمای بالاتر، سیکلوهگزان کمترین سرعت جریان را دارد در صورتیکه هیدروژن در سمت نفوذ راکتور در بالاترین سرعت جریان قرار دارد.

شکل‌های (۱۰) و (۱۱) تغییرات سرعت جریان مولی در سمت واکنش و سمت نفوذ راکتور هیبریدی در دماهای ۴۴۸K و ۴۹۸K را به ترتیب نشان میدهد. در ۴۴۸K بعد از طول ۰/۰۴ متر، سرعت جریان سیکلوهگزان به علت تغییر جهت تعادل به سمت راست در نتیجه نفوذ محصولات از طریق غشاء کاهش یافته و سرعت جریان بنزن و هیدروژن افزایش می یابد ضمناً سرعت نفوذ آنها نیز افزایش می یابد که دلیلش کاهش سرعت جریان بنزن و هیدروژن در سمت غشاء است.



شکل (۱۰) تغییرات سرعت جریان مولی نسبت به طول راکتور هیبریدی در دمای ۴۴۸K

در دمای بالاتر یعنی ۴۹۸K سرعت جریان هیدروژن به بیشترین مقدار افزایش یافته و سپس بدلیل نفوذ از طریق غشاء در سمت غشاء کاهش می یابد. این نمودارها نشان می دهند که اتلاف سیکلوهگزان در راکتور هیبریدی در مقایسه با اتلاف سیکلوهگزان در راکتور غشایی خیلی کمتر است. سرعت جریان

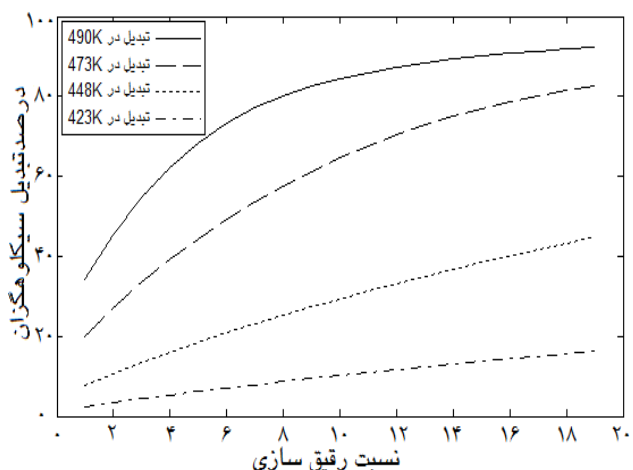
<sup>۱</sup>-Ciavarella

### ۳-۱-۳- تاثیر نسبت رقیق سازی

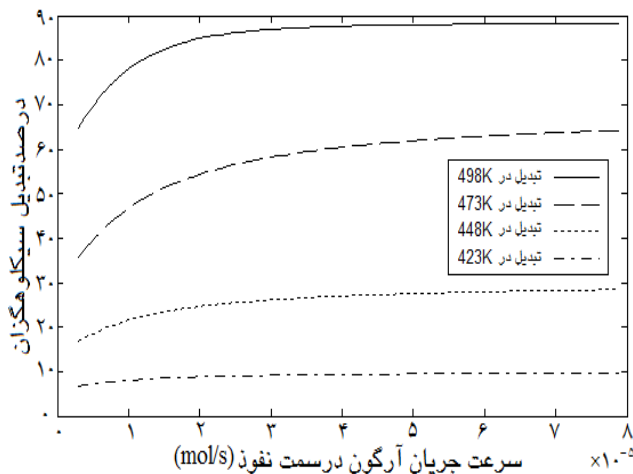
واکنش دهنده سیکلوهگزان بوسیله آرگون در خوراک رقیق می شود. نسبت رقیق سازی همان نسبت سرعت جریان آرگون به سرعت جریان سیکلوهگزان می باشد. در مطالعه حاضر با ثابت نگه داشتن سرعت جریان کل و تغییر در سرعت جریانهای سیکلوهگزان و آرگون نسبتهای رقیق سازی گوناگون ایجاد شده است. شکلهای (۱۴) و (۱۵) تغییر در تبدیل سیکلوهگزان بر حسب نسبت رقیق سازی در دماهای مختلف را برای راکتورهای غشایی و هیبریدی به ترتیب نشان میدهد. تبدیل با افزایش نسبت رقیق سازی افزایش می یابد. در راکتور غشایی، از آنجایی که نفوذ رقیق ساز آرگون ناچیز است افزایش تبدیل ناشی از رقیق سازی واکنش دهنده سیکلوهگزان بوسیله آرگون بی اثر است.

افزایش نفوذ محصولات بنزن و هیدروژن به خوبی واکنش دهنده سیکلوهگزان است و نفوذ محصولات تبدیل را افزایش می دهد درحالیکه نفوذ واکنش دهنده تبدیل را کاهش میدهد. این دو اثر مخالف مانع تبدیل میشود بنابراین در سرعت جریان بالای گاز جاروب کننده افزایش تبدیل بسیار ناچیز است.

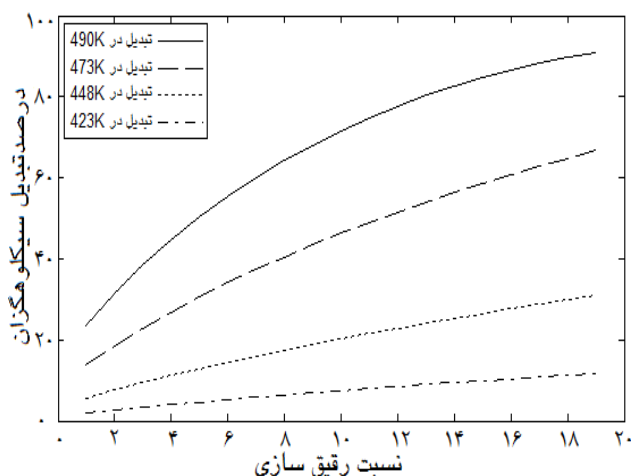
تبدیل سیکلوهگزان با دما افزایش می یابد بنابراین در دماهای بالاتر تبدیل در مقادیر بالاتر سرعت جریان گاز جاروب کننده بالاتر است در نتیجه همیشه دماهای بهینه ای وجود دارد که بیشترین افزایش درصد با حداقل سرعت جریان گاز جاروب کننده بدست آید. ملاحظه میشود که در راکتور غشایی بیشترین افزایش تبدیل در حدود دمای ۴۶۶K و در راکتور هیبریدی در حدود دمای ۴۸۱K اتفاق می افتد و جریان گاز جاروب کننده بهینه در حدود  $4/5 \times 10^{-5}$  (mol/s) میباشد.



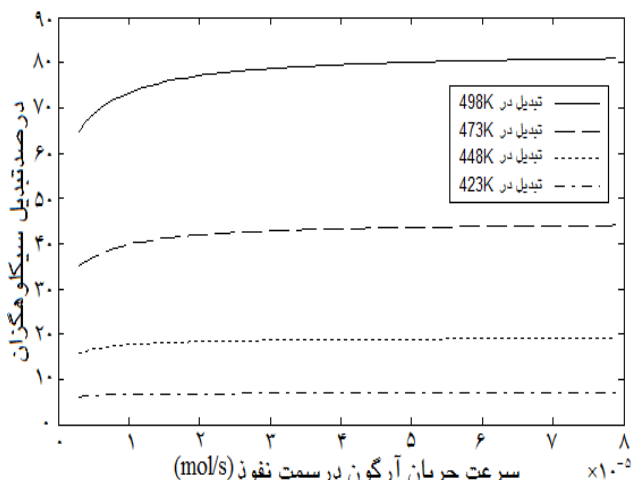
شکل (۱۴) تغییرات درصد تبدیل سیکلوهگزان نسبت به نسبت رقیق سازی در راکتور غشایی



شکل (۱۲) تغییرات درصد تبدیل سیکلوهگزان نسبت به سرعت جریان گاز جاروب کننده در راکتور غشایی



شکل (۱۵) تغییرات درصد تبدیل سیکلوهگزان نسبت به نسبت رقیق سازی در راکتور هیبریدی



شکل (۱۳) تغییرات درصد تبدیل سیکلوهگزان نسبت به سرعت جریان گاز جاروب کننده در راکتور هیبریدی



### ۳-۲- خوراک با هیدروژن

از نتایج فوق روشن است که راکتور غشایی می‌تواند مدعی یک بازده بالاتر از راکتور بستر ثابت باشد. محققان کارایی راکتور غشایی را برحسب پایداری غشاء و کاتالیست تحت شرایط واکنش مورد بررسی قرار دادند. نتیجه این بود که پیش از مطرح شدن راکتور غشایی به عنوان یک جایگزین واقعی برای راکتورهای معمولی موجود دی هیدروژناسیون سیکلوهگزان، بهبود پایداری غشاء و کاتالیست لازم است. در مطالعات آزمایشگاهی مشاهده شد که فقدان هیدروژن در خوراک و استخراج مداوم محصول هیدروژن از طریق غشاء ممکن است موجب ایجاد مشکلاتی در پایداری کاتالیست و غشاء شود و بکارگیری هیدروژن در خوراک سمت واکنش، کاتالیست و غشاء را پایدار میکند. با در نظر گرفتن این جنبه، در فرآیند های صنعتی معمول جریان هیدروژن در خوراک بکار می‌رود [۵].

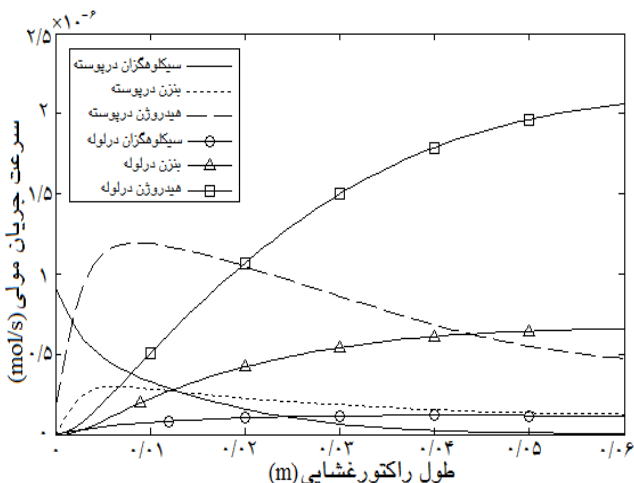
بنابراین در این قسمت کارایی راکتور با خوراک حاوی هیدروژن مطالعه شده است. نسبت مولی سیکلوهگزان، آرگون و هیدروژن ورودی به راکتور ۱ به ۸/۸ به ۰/۲ است. شرایط عملیاتی دیگر همان شرایط لیست شده در جدول (۳) می باشد. واکنش دی هیدروژناسیون واکنشی برگشت پذیر بوده و در این واکنش یکی از محصولات هیدروژن است. اضافه کردن هیدروژن به خوراک راکتور واکنش را در مسیر معکوس پیش می برد که باعث کاهش در تبدیل سیکلوهگزان می شود. درصد کاهش در تبدیل در سه راکتور در جدول (۴) ارائه شده است. از جدول (۴) مشخص می شود که درصد کاهش در تبدیل سیکلوهگزان در خوراک هیدروژن دار در راکتور بستر ثابت ماکزیمم و در راکتور غشایی مینیمم است.

جدول (۴) درصد کاهش تبدیل سیکلوهگزان در دماهای مختلف

راکتورها	۴۴۸K	۴۷۳K	۴۹۸K
بستر ثابت	۳۴/۴۵	۱۵/۸۵	۷/۳۸
غشایی	۱۵/۴۷	۵/۷۳	۱/۳۹
هیبریدی	۲۷/۹۹	۱۱/۳۳	۴/۰۵

و هنگامیکه سرعت جریان سیکلوهگزان در طول راکتور کاهش می یابد، سرعت جریان بنزن افزایش می یابد. کاهش سرعت جریان سیکلوهگزان در ابتدا سریع می باشد زیرا سرعت تبدیل در دمای بالا زیاد است. نمودار همچنین نشان می دهد که با افزایش تبدیل سرعت جریان بنزن افزایش مییابد و کاهش سرعت جریان بنزن بدلیل نفوذ، در مقایسه با سرعت جریان هیدروژن کمتر است. با اینکه در دمای بالا تبدیل سیکلوهگزان زیاد است مقدار نفوذ سیکلوهگزان از طریق غشاء نیز قابل توجه است. سرعت جریان هیدروژن در خوراک هیدروژن دار بیشتر از سرعت جریان هیدروژن در خوراک بدون هیدروژن است و هیدروژن اضافه شده به خوراک فشار جزئی هیدروژن را در سمت واکنش بیشتر میکند. با اینکه تبدیل سیکلوهگزان در خوراک با هیدروژن کمتر است سرعت نفوذ هیدروژن بدلیل فشار جزئی بالا در سمت واکنش زیاد می شود.

شکل (۱۷) تغییرات سرعت جریانهای سیکلوهگزان، بنزن و هیدروژن در سمت واکنش و سمت نفوذ راکتور هیبریدی را در دمای ۴۹۸K نشان می دهد. در بخش غشایی راکتور سرعت جریان هیدروژن بیشتر از سیکلوهگزان و بنزن است همچنین بیشتر از سرعت جریان هیدروژن در خوراک بدون هیدروژن است.



شکل (۱۶) تغییرات سرعت جریان مولی نسبت به طول راکتور غشایی در دمای ۴۹۸K (خوراک هیدروژن دار)

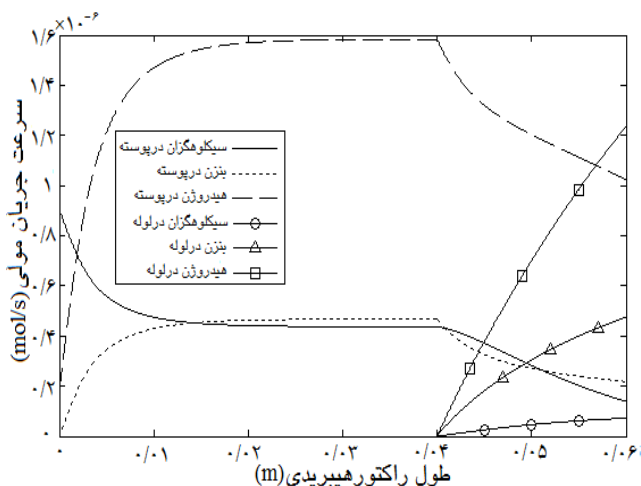
در شکل (۱۶) سرعت جریانهای سیکلوهگزان، بنزن و هیدروژن در سمت واکنش و سمت نفوذ راکتور غشایی در ۴۹۸K رسم شده است. سرعت جریان هیدروژن بالاترین و سرعت جریان بنزن پایین ترین است. هنگامیکه دما افزایش مییابد سرعت جریان هیدروژن بدلیل تبدیل بالا سریعاً افزایش می یابد سپس در نتیجه نفوذ زیاد از طریق غشاء کاهش یافته

مانع از تشکیل کک بر روی کاتالیست و غشاء شده و باعث پایداری در فعالیت کاتالیست و غشاء میشود و هیدروژن را میتوان از جریان خروجی بازیافت کرد. تبدیل با خوراک هیدروژن دار از خوراک بدون هیدروژن کمتر است. درصد کاهش در تبدیل در ۴۹۸K در راکتور غشایی از بقیه کمتر است. افزایش در سرعت جریان گاز جاروب کننده تبدیل سیکلوهگزان را افزایش میدهد. مقدار بهینه برای سرعت جریان گاز جاروب کننده در راکتورهای هیبریدی و غشایی  $4/5 \times 10^{-5}$  (mol/s) واکنش دهنده سیکلوهگزان با آرگون بی اثر و ثابت نگه داشتن سرعت جریان کل افزایش می یابد.

بنابراین از دست آوردهای مذکور می توان نتیجه گرفت که راکتور هیبریدی لزوما یک انتخاب بهتر از راکتور غشایی نیست. هر چند که در مورد هزینه اتلاف واکنش دهنده در غشاء متخلخل ممکن است راکتور هیبریدی در مقایسه با راکتور غشایی انتخاب شود. رقیق سازی خوراک با آرگون بی اثر و سرعت جریان گاز جاروب کننده به عنوان یک فاکتور کلیدی معتبر برای افزایش درصد تبدیل ظاهر می شود.

#### علائم اختصاری و نمادها

$\Delta H$	گرمای واکنش (KJ/mol)
$\Delta p_i$	اختلاف فشار جزئی برای جزء $i$ ام (Pa)
$F_{s,c0}$	سرعت جریان مولی سیکلوهگزان ورودی به پوسته (mol/s)
$F_{s,c1}$	سرعت جریان مولی سیکلوهگزان خروجی از پوسته (mol/s)
$F_{s,i}$	سرعت جریان مولی جزء $i$ ام در پوسته (mol/s)
$F_{t,c1}$	سرعت جریان مولی سیکلوهگزان خروجی از لوله (mol/s)
$F_{t,i}$	سرعت جریان مولی سیکلوهگزان جزء $i$ ام در لوله (mol/s)
$J_i$	شار مولی جزء $i$ ام عبوری از غشاء ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$n_1$	تعداد واکنشهای پوسته
$n_2$	تعداد اجزای پوسته
$n_3$	تعداد اجزای لوله
$P_B$	فشار جزئی بنزن (Pa)
$P_{CH}$	فشار جزئی سیکلوهگزان (Pa)
$P_H$	فشار جزئی هیدروژن (Pa)
$Q_B$	نفوذپذیری بنزن از غشاء ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )
$Q_C$	نفوذپذیری سیکلوهگزان از غشاء ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )
$Q_H$	نفوذپذیری هیدروژن از غشاء ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )
$Q_i$	نفوذپذیری جزء $i$ ام از غشاء ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )
$R_1$	شعاع داخلی لوله (m)
$R_2$	شعاع خارجی لوله (m)
$R_3$	شعاع داخلی پوسته (m)
$r_C$	سرعت مصرف سیکلوهگزان ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$r_j$	سرعت واکنش $j$ ام ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )



شکل (۱۷) تغییرات سرعت جریان مولی نسبت به طول راکتور هیبریدی در دمای ۴۹۸K (خوراک هیدروژن دار)

#### ۴- نتیجه گیری

دی هیدروژناسیون کاتالیستی سیکلوهگزان در یک راکتور غشایی با تخلخل میکرو با بکارگیری مدل ریاضی دما ثابت و حالت پایای یک بعدی شبیه سازی شده است. یک غشای زئولیتی از نوع FAU در راکتور غشایی به کار رفته و سه نوع راکتور به نامهای بستر ثابت، غشایی و هیبریدی با دو نوع شرایط خوراک مطالعه شده است. در یک نوع خوراک آرگون و هیدروژن به سیکلوهگزان اضافه شده و در خوراک نوع دوم فقط آرگون با سیکلوهگزان مخلوط شده است.

نفوذپذیری سیکلوهگزان، بنزن و هیدروژن از طریق غشاء FAU بر اساس داده های آزمایشگاهی و با توجه به مدل های ریاضی نفوذ از غشاهای متخلخل تبدیل به یک معادله برای هر جزء شده است و معادلات ریاضی بدست آمده در مدل سازی مورد استفاده قرار گرفته است. معادلات مدل به صورت همزمان با به کارگیری روش اولر در نرم افزار متلب ۷ در شرایط مرزی و عملیاتی داده شده حل شده و نتایج شبیه سازی به شرح ذیل است:

تبدیل سیکلوهگزان با افزایش دما افزایش می یابد زیرا واکنش دی هیدروژناسیون واکنش گرماگیر است. تبدیل در طول ۰/۰۴ متر راکتور بستر ثابت ماکزیمم است. تبدیل راکتور غشایی از تبدیل در راکتور بستر ثابت بیشتر و تبدیل راکتور هیبریدی بین تبدیل راکتور بستر ثابت و راکتور غشایی قرار دارد. حداکثر افزایش درصد تبدیل سیکلوهگزان در راکتور غشایی در ۴۶۶K و در راکتور هیبریدی در ۴۸۱K نسبت به راکتور بستر ثابت بدست آمده است و اتلاف واکنش دهنده در راکتور غشایی ماکزیمم است. ورود هیدروژن با سیکلوهگزان

- [6] B-H. Jeong, K-I Sotowa, and K. Kusakabe (2003) "Catalytic dehydrogenation of cyclohexane in an FAU-type zeolite membrane reactor", *Journal of Membrane Science*, 224, 151-158.
- [7] F.Jareman, J. Hedlund, D. Creaser, and J. Sterte (2004) "Modelling of single gas permeation in real MFI membranes" *Journal of Membrane Science*, 23, 681-89.
- [8] R. C. Reid, J.M. Prusnitz, and B. E. Poling (1987) *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill, New York, United State.
- [9] E. A. Mason, A. P. Malinauskas, and R.B. Evans (1983) *Gas transport in porous media: Dusty Gas Model*. Chem. Eng. Monograph 17, Elsevier, New York.
- [10] C. Y. Tsai, S. Y. Tam, Y. F. Lu, and C. J. Brinker (2000), "Dual layer asymmetric microporous silica membrane", *Journal of Membrane Science*, 169, 255-268.
- [11] R.M. De Vos and H. Verweij (1998) "high-selectivity high flux silica membrane for gas separation", *Science*, 279, 1710-1711.
- [12] S. Kumar, T. Gaba, and S. Kumar (2009) "Simulation of Catalytic Dehydrogenation of Cyclohexane in Zeolite Membrane Reactor", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7, 13.
- [13] P. Ciavarella, D. Casanave, H. Moveddeb, S. Miachon, K. Fiaty, and J. A. Dalmon (2001) "Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor: Influence of the operating conditions on the performance", *Catalysis Today*, 67, 177-184.

ضریب استوکیومتری جزء $i$ در واکنش زام	$s_{ij}$
درجه حرارت (K)	$T$
درصد تبدیل سیکلوهگزان	$X_C$
کسر مولی جزء $i$ در پوسته	$y_{si}$
کسر مولی جزء $i$ در لوله	$y_{ti}$
طول راکتور (m)	$Z$
فاکتور موثر واکنش زام	$\eta_j$

## مراجع

- [1] N. Kariya, A. Fukuoka, and M. Ichikawa (2002) "Efficient evolution of hydrogen from liquid cycloalkanes over Pt-containing catalysts supported on active carbons under 'wet-dry multiphase conditions'", *Applied Catalysis A: General*, 233, 91-102.
- [2] N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto, Y. Goto, and M. Ichikawa (2003) "Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulse-spray mode reactor, with Pt catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 247, 247- 259.
- [3] A. G. Dixon (2003), " Recent Research in Catalytic Inorganic Membrane Reactors ", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1, 1-37.
- [4] N. Itoh, (1987) "A Membrane Reactor Using Palladium", *AIChE Journal*, 33, 1576-1578.
- [5] B-H. Jeong, K-I. Sotowa, K. Kusakabe (2004) " Modelling of an FAU-type zeolite membrane reactor for the catalytic dehydrogenation of cyclohexane", *Chemical Engineering Journal*, 103, 69-75.

# Application of permeation models for mathematical modeling of cyclohexane dehydrogenation in a nanostructure zeolite membrane reactor

Majid Pakizeh<sup>1,\*</sup>, Reza Kashefi<sup>2</sup>, Saeed Zeinali Heris<sup>3</sup>

1. Associate Professor of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad (pakizeh@um.ac.ir)
2. M.Sc in Chemical Engineering, Islamic Azad University of Shahrood (kashefi.r@gmail.com)
3. Assistant Professor of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad (zeinali@um.ac.ir)

---

## ABSTRACT

A mathematical model is presented to investigate the performance of tubular membrane reactor for dehydrogenation of cyclohexane using a FAU type zeolite membrane. Permeation models for cyclohexane, benzene and hydrogen were obtained from reported experimental data using least square method. Surface diffusion, configurational diffusion and a polynomial equation models were used for cyclohexane, benzene and hydrogen permeation, respectively. Three reactor configurations have been considered: conventional fixed bed, full length membrane reactor and hybrid reactor. The reactor performance has been studied in terms of conversion of cyclohexane to produce hydrogen. The observed conversions are ranked in the order of: full length membrane reactor > hybrid reactor > fixed bed reactor.

The percent increase in conversion from fixed bed is found to be maximum at 481K in hybrid reactor and at 466K in full length membrane reactor. The simulation studies have been carried out for two feed conditions: one with hydrogen and another without hydrogen. The conversion is observed to be suppressed by cofeeding of hydrogen and enhancement in the conversion is observed as a consequence of dilution of the feed with inert gas.

All right reserved.

---

## ARTICLE INFO

Article history:

Received: 22 May 2011

Received in revised form: 15 Apr. 2012

Accepted: 20 Apr. 2012

---

Keywords:

Membrane reactor

FAU nanostructure zeolite membrane

Permeation models

Mathematical modeling

---

\* Corresponding author