

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



## دانشکده فنی مهندسی

### بخش مهندسی شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

### گرایش پیشرفته

---

بردسى و شبیه‌سازی واکنش زوج شدن غیر اکسایشی متان در رآکتور

غشایی بستر ثابت کاتالیستی

---

مؤلف:

سحر شریف‌زاده

اساتید راهنمای:

دکتر علی مرادی

دکتر حسن هاشمی پور فسنچانی

استاد مشاور:

دکتر ستار قادر

بهمن ماه ۱۳۹۱



این پایان نامه به عنوان یکی از شرایط درجه کارشناسی ارشد به

### بخش مهندسی شیمی

### دانشکده فنی مهندسی

### دانشگاه شهید باهنر کرمان

تسلیم شده است و هیچگونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمی شود.

دانشجو :

استاد راهنما :

استاد راهنما :

استاد مشاور :

داور ۱ :

داور ۲ :

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده:

معاونت پژوهشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده:

حق چاپ محفوظ و مخصوص به دانشگاه شهید باهنر کرمان است.

تقدیم به:

مادرم

پدرم....

خواهرم...

به وسعت دل نگرانیهای مقدسستان،

بی کران گل واژه سپاس نثار تان...!

## تقدیر و تشکر:

پیش از سپاس، ناتوانی ام بر سپاس را بپذیر، ای بی همتا، که یکایک لطف‌های بی دریغت را تا  
انتهای بی‌نهایت سپاس گزارم.

جناب آقایان دکتر حسن هاشمی و دکتر علی مرادی عزیز، اساتید راهنمای بزرگوارم

تا همیشه سپاس، بهر بی‌دریغ یاری‌هایتان، بهر صبوری‌های بی‌وصف و درک والايتان.

بهره‌مندی ام از محضر علم و اخلاق‌فان را، همیشه با افتخار یاد خواهم کرد.

و با سپاس از جناب آقای دکتر ستار قادر استاد مشاور محترم،

به پاس رهنمودهایتان که، همواره راهگشایم بودند.

داوران محترم، جناب آقایان دکتر عطاء الله سلطانی و دکتر محمد مهدی افصحی،

آغازین تا واپسین راهنمایی‌هایتان در طول این دو سال را، تا هماره سپاس می‌گوییم و همکاری  
صمیمانه شما را در پذیرفتن داوری این پایان‌نامه و نظرات مفید‌تان بی‌نهایت سپاس گزارم.

و

سپاس از آن.

هر یاری کننده‌ای که وسعت همراهیش حتی به قدر لحظه‌ای، مرا به سپاسی ابدی مدیون نمود...

مریم حمیدی راوری، علی فارسی، فواد امینیان، کیانا عالیخانی.

## چکیده:

از سال ۱۹۹۳، مطالعات در زمینهٔ واکنش زوج شدن غیر اکسایشی متان، به عنوان روشی ایده‌آل برای تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزش‌تر آغاز شد. در این تحقیق ابتدا با مطالعات کتابخانه‌ای و مرور بر کارهای گذشتگان، موانع صنعتی شدن این فرایند، بررسی شد. این موانع عبارتند از: موانع سنتیکی در انجام این واکنش به صورت همگن، که احتیاج به زمان اقامت مورد نیاز بالا دارد، و موانع ترمودینامیکی ناشی از تعادل نامطلوب این واکنش، که منجر به محدود شدن میزان تبدیل در حد ۱۲ درصد می‌گردد. در این کار با کمک از نتایج تحقیقات گذشته برای غلبه بر موانع سنتیکی، فرض شد که از کاتالیست‌هایی نظیر Mo/H-ZSM-5 استفاده شود، که زمان اقامت مورد نیاز را در حد  $10^{83}$  برابر کاهش می‌دهد، و برای غلبه بر موانع ترمودینامیکی، از غشاء‌های سرامیکی متخلخل و چگال استفاده شود، که منجر به تبدیل شدن کامل متan در زمان اقامت عملی می‌گردد. پارامتر مهم این شبیه‌سازی دامکولر (Da) می‌باشد که معرف زمان اقامت مورد نیاز رآکتور، یا به عبارتی طول رآکتور می‌باشد، بر اساس این پارامتر، نتایج شبیه‌سازی حاصل از مقایسه عملکرد دو رآکتور غشایی متخلخل و چگال، حاکی از تبدیل ۷۵ درصد متان در زمان اقامت بسیار کوتاه معادل با  $Da = 0.1$  می‌باشد، با این پذیری محدود (زیر ۱۰ درصد)، به علت خروج محصولات از حفره‌های غشاء، با استفاده از غشای سرامیکی متخلخل و دستیابی به تبدیل کامل متان و گزینش‌پذیری بالای محصولات مطلوب، مخصوصاً نفتالین به میزان ۸۵ درصد، در زمان اقامت معادل با  $Da = 8$ ، با استفاده از غشای سرامیکی چگال می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** تبدیل متان، زوج شدن غیر اکسایشی متان، موانع سنتیکی و ترمودینامیکی، کاتالیست Mo/H-ZSM-5، غشاء‌های سرامیکی متخلخل و چگال.

## فهرست مطالب

عنوان	شماره صفحه
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- روش‌های تبدیل گاز طبیعی	۴
۱-۲-۱- روش‌های فیزیکی	۴
۱-۲-۲- روش‌های شیمیایی	۴
۱-۲-۲-۱- روش‌های غیر مستقیم	۴
۱-۲-۲-۲- روش‌های مستقیم	۵
۱-۳- معرفی موضوع	۱۲
۱-۴- اهداف تحقیق	۱۳
۱-۵- ساختار پایاننامه	۱۳
فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین	
۱-۲- مقدمه	۱۶
فصل سوم: تئوری و روش تحقیق	
۱-۳- مقدمه	۲۸
۲-۳- فرضیات مسئله	۳۰
۳-۳- مکانیزم و ثابت‌های سرعت واکنش	۳۱
۴-۳- فرمولاسیون مسئله و موازنه حول رآکتور	۳۳

۳۵	۳-۵-روابط نهایی و شرایط مرزی
۳۶	۳-۶-روش حل معادلات
۳۷	۳-۷-محاسبات ضریب نفوذ در غشاء
۳۹	۳-۸-تعاریف پارامترهای مورد نیاز

#### **فصل چهارم: ارائه و تحلیل نتایج**

۴۲	۴-۱-مقدمه
۴۲	۴-۲-معتبرسازی صحت مدل با داده‌های آزمایشگاهی
۴۳	۴-۳-بررسی اثر اضافه کردن هیدروژن در خوراک ورودی رآکتور بدون غشاء
۴۵	۴-۴-بررسی عملکرد رآکتور غشایی متخلخل
۵۳	۴-۵-بررسی عملکرد رآکتور غشایی چگال
۶۱	۴-۶- مقایسه عملکرد دو رآکتور غشایی متخلخل و چگال

#### **فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات**

۶۷	۵-۱-مروری بر کل تحقیق
۶۹	۵-۲-پیشنهادات
۷۰	۵-۳-مراجع

## فهرست جداول

عنوان	شماره صفحه
۱-۱- خواص غشاء‌های عبور هیدروژن	۹
۲-۱- دسته‌بندی غشاء‌های متخلف	۱۰
۲-۲- میزان تبدیل متان بر روی زئولیت‌های مختلف ZSM-5	۱۷
۳-۱- مکانیزم واکنش زوچ شدن غیر اکسایشی متان	۳۱

## فهرست شکل‌ها

عنوان	شماره صفحه
۱-۱- نمودار توزیع جهانی منابع گاز طبیعی در سال ۲۰۰۹	۳
۱-۲- شمای کلی واکنش زوج شدن اکسایشی متان	۷
۱-۳- شمای کلی واکنش زوج شدن غیر اکسایشی متان در رآکتور غشایی کاتالیستی	۲۹
۱-۴- مقایسه‌ی نتایج آزمایشگاهی و شبیه‌سازی رآکتور بدون حذف هیدروژن	۴۳
۲-۱- بررسی اثر اضافه کردن هیدروژن در خوراک ورودی رآکتور بر روی میزان تبدیل	۴۴
۲-۲- شبیه‌سازی رآکتور با غشای سرامیکی متخلخل مزوپروس	۴۵
۲-۳- بررسی اثر پارامتر $\delta$ بر روی تبدیل متان	۴۶
۲-۴- بررسی اثر پارامتر $\delta$ بر روی گزینش پذیری اتیلن	۴۷
۲-۵- بررسی اثر پارامتر $\delta$ بر روی گزینش پذیری بنزن	۴۷
۲-۶- بررسی اثر پارامتر $\delta$ بر روی گزینش پذیری نفتالین	۴۸
۲-۷- بررسی اثر پارامتر $\delta$ بر روی گزینش پذیری نفتالین	۴۸
۲-۸- بررسی اثر پارامتر Da بر روی تبدیل متان	۴۸
۲-۹- بررسی اثر پارامتر Da بر روی بازده اتیلن	۴۹
۲-۱۰- بررسی اثر پارامتر Da بر روی بازده بنزن	۴۹
۲-۱۱- بررسی اثر پارامتر Da بر روی بازده نفتالین	۵۰
۲-۱۲- بررسی اثر پارامتر Da بر روی غلظت متان خروجی از رآکتور	۵۱
۲-۱۳- بررسی اثر پارامتر Da بر روی غلظت اتیلن خروجی از رآکتور	۵۱

۱۴-۴-بررسی اثر پارامتر Da بر روی غلظت بنزن خروجی از رآکتور	۵۲
۱۵-۴-بررسی اثر پارامتر Da بر روی غلظت نفتالین خروجی از رآکتور	۵۲
۱۶-۴-شبیه‌سازی رآکتور با غشای سرامیکی چگال	۵۴
۱۷-۴-بررسی اثر پارامتر $\delta$ بر روی تبدیل متان	۵۴
۱۸-۴-بررسی اثر پارامتر $\delta$ بر روی گزینش‌پذیری اتیلن	۵۵
۱۹-۴-بررسی اثر پارامتر $\delta$ بر روی گزینش‌پذیری بنزن	۵۶
۲۰-۴-بررسی اثر پارامتر $\delta$ بر روی گزینش‌پذیری نفتالین	۵۶
۲۱-۴-بررسی اثر پارامتر Da بر روی میزان تبدیل متان	۵۷
۲۲-۴-بررسی اثر پارامتر Da بر روی بازده اتیلن	۵۷
۲۳-۴-بررسی اثر پارامتر Da بر روی بازده بنزن	۵۸
۲۴-۴-بررسی اثر پارامتر Da بر روی بازده نفتالین	۵۸
۲۵-۴-بررسی اثر پارامتر Da بر روی غلظت متان خروجی از رآکتور	۵۹
۲۶-۴-بررسی اثر پارامتر Da بر روی غلظت اتیلن خروجی از رآکتور	۶۰
۲۷-۴-بررسی اثر پارامتر Da بر روی غلظت بنزن خروجی از رآکتور	۶۰
۲۸-۴-بررسی اثر پارامتر Da بر روی غلظت نفتالین خروجی از رآکتور	۶۱
۲۹-۴- مقایسه‌ی عملکرد دو رآکتور غشایی متخلخل و چگال در تبدیل برابر	۶۲
۳۰-۴- مقایسه‌ی میزان تبدیل در دو رآکتور غشایی چگال و متخلخل	۶۳
۳۱-۴- مقایسه‌ی میزان بازده اتیلن در دو رآکتور غشایی چگال و متخلخل	۶۳

۶۴.....۳۲-۴- مقایسه میزان بازده بنزن در دو رآکتور غشایی چگال و متخلخل

۶۵.....۳۳-۴- مقایسه میزان بازده نفتالین در دو رآکتور غشایی چگال و متخلخل

# فصل اول

## مقدمه

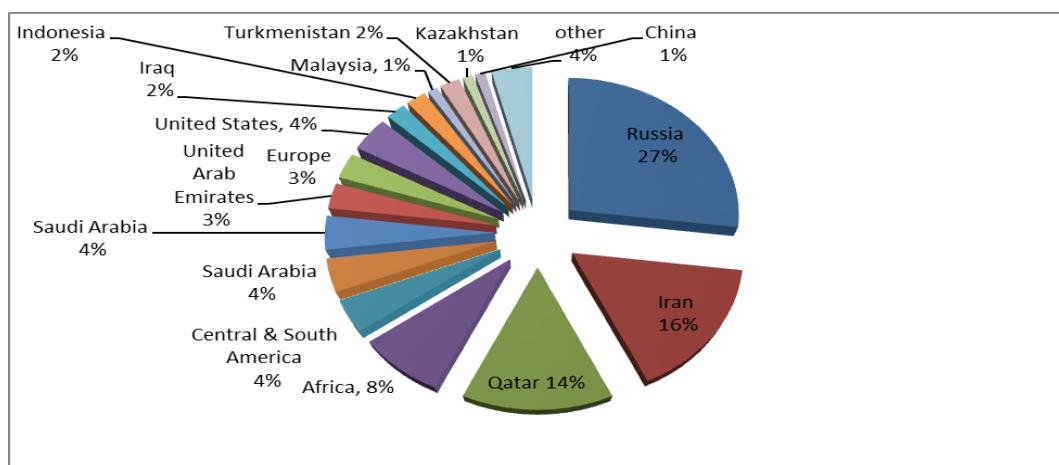
گاز طبیعی مخلوطی از متان، سایر هیدروکربن‌های سبک، مقادیر بسیار کمی نیتروژن و آب است، که متان ۹۰ درصد این مخلوط را تشکیل می‌دهد. از سال ۲۰۰۵ به بعد، جهش قیمت نفت در بازارهای جهانی و کاهش منابع ذخیره نفت، موجب گردیده است که به دنبال جایگزینی مناسب برای این منابع نفتی باشیم. از ۳۰ سال گذشته، بحث جایگزین کردن منابع نفتی با گاز طبیعی مطرح گشته است و بدین منظور، مطالعات در زمینه تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزش، بیش از پیش گسترش یافته است. به این امید که بتوان در آینده‌ای نه چندان دور به این منابع، به چشم جایگزینی مناسب برای ذخایر نفتی رو به زوال نگریست [۲۱-۲۲].

اکثر منابع گاز طبیعی معمولاً در کنار معادن نفت و زغال‌سنگ و یا همچنین به حالت‌های هیدراته در دریا و اقیانوس‌های عمیق و در نقاطی که به راحتی نمی‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد، یافت می‌شود، که برای انتقال آن‌ها به نقاط مصرف باید از فشار بالای ۸۱۰۶ کیلو پاسکال و لوله‌کشی‌های مخصوصی استفاده نمود که هزینه‌های بالایی را در بر دارد، و مهم‌ترین عامل بازدارنده‌ی استفاده مطلوب از این منابع، همین مشکلات موجود بر سر راه انتقال آن‌ها می‌باشد [۳-۵].

بنا بر دلایل ذکر شده سعی براین است که، گاز طبیعی را با انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی به صورت مستقیم به مواد با ارزش افزوده‌ی بالا تبدیل کنند [۴-۹].

ایران با در دست داشتن ۲۸ تریلیون متر مکعب گاز طبیعی، دارای رتبه دوم جهان، در بین دارندگان مخازن گازی می‌باشد [۴۰-۵]. طبق برآورد شرکت ملی نفت ایران پس از توسعه ۲۵ فاز میدان گازی در منطقه‌ی پارس جنوبی، در روز ۶۲۵ میلیون متر مکعب متان، استحصال خواهد شد [۱۰]، که ماده‌ای ارزان و شروع مناسبی برای تولید گاز سنتر و بعضی از ترکیبات مهم صنعتی می‌باشد، و قیمت جهانی آن در سال ۱۳۸۷ شمسی ۱۷۵ دلار به ازای هر تن بوده است، در حالی که می‌توان با تبدیل متان به مواد با ارزش افزوده‌ی بالاتر، ارزش گاز طبیعی را به میزان قابل توجهی افزایش داد. برای مثال قیمت هر تن اتیلن در همان سال، بین ۷۱۵ تا ۷۳۰ دلار بوده است. تبدیل متان علاوه بر اینکه ارزش اقتصادی بالایی را فراهم می‌کند، در جهت بهبود محیط زیست نیز یک گام کلیدی محسوب می‌شود، زیرا متان نقش قابل ملاحظه‌ای در گرم شدن زمین ایفا می‌کند و نیز گازهای ساطع شده از متان شعله‌ور هستند. مهم‌ترین محصولات مورد نیاز از منابع

گاز طبیعی، اتیلن، بنزن، آروماتیک‌ها، متانول و هیدروکربن‌های سبک می‌باشد [۱۰-۱۲]. در شکل ۲-۱، نمودار جهانی توزیع منابع گاز طبیعی و جایگاه ایران در سال ۲۰۰۹ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: نمودار توزیع جهانی منابع گاز طبیعی در سال ۲۰۰۹ [۵].

روشن است که ایران با در دست داشتن ۱۶ درصد از کل منابع گاز طبیعی جهان، باید قسمت اعظمی از تحقیقات خود را به گاز طبیعی و روش‌های تبدیل آن اختصاص دهد، با این حال سوزاندن این گاز در منازل و تزریق آن به چاههای نفت و یا صادرات آن به دیگر کشورها از جمله ساده‌ترین راه کارهایی است که وزارت نفت در خصوص این منابع عظیم خدادادی، اتخاذ نموده است [۱۲]. علاوه بر این لازم به ذکر است که در خصوص واکنش زوج شدن غیر اکسایشی متان، که عنوان این پایان‌نامه می‌باشد، تا کنون در ایران گزارشی منتشر نشده است.

امروزه یکی از بحث انگیزترین و جذاب‌ترین موضوعات تحقیقاتی در صنایع پتروشیمی، تبدیل مستقیم متان به فراورده‌های با ارزشی هم چون اتیلن، بنزن، نفتالین و دیگر هیدروکربن‌ها می‌باشد و ایالت متحده‌ی آمریکا، جهت دست‌یابی به این تکنولوژی تا سال ۲۰۲۰ میلادی برنامه‌ریزی نموده است. با توجه به این که، متان یکی از پایدارترین و متقاضی‌ترین ترکیبات آلی، شامل چهار پیوند کووالانسی کربن - هیدروژن با انرژی پیوند ۴۵۳ کیلو ژول بر مول می‌باشد [۱۲]، لذا دست‌یابی به این هدف، سیاست‌ها و برنامه‌ریزی‌های دقیق علمی و حساب شده‌ای را در جهت رسیدن به دانش فنی تبدیل متان به مواد شیمیایی با ارزش‌تر طلب می‌کند، تا بتوان در آینده‌ای نه چندان دور با تبدیل گاز طبیعی به محصولات مصرفی، این ثروت عظیم را چندین برابر نمود [۱۲].

## ۱-۲-۱- روش‌های تبدیل گاز طبیعی

روش‌های تبدیل گاز طبیعی را می‌توان به دو دسته‌ی کلی روش‌های فیزیکی و شیمیایی، تقسیم نمود.<sup>[۵]</sup>

### ۱-۲-۱-۱- روش‌های فیزیکی

در روش‌های فیزیکی گاز طبیعی را به دو صورت گاز متراکم شده CNG<sup>۱</sup> و گاز طبیعی مایع شده LNG<sup>۲</sup> درآورده و به بازارهای مصرف عرضه می‌کنند، که همان گاز مصرفی خانگی را تشکیل می‌دهد.<sup>[۵]</sup>

### ۱-۲-۱-۲- روش‌های شیمیایی

در روش‌های شیمیایی، سعی می‌شود تا گاز طبیعی را به فرآورده‌های با ارزش افروده‌ی بالا، نظیر بنزن، اتیلن، آروماتیک‌ها، گاز سنتز و متانول تبدیل کرده و سپس این محصولات در بازارهای مصرف عرضه شوند.<sup>[۵]</sup> روش‌های شیمیایی خود به دو دسته‌ی روش‌های مستقیم و غیرمستقیم طبقه‌بندی می‌شوند.

#### ۱-۲-۱-۲-۱- روش‌های غیرمستقیم

از جمله روش‌های غیرمستقیم می‌توان به دو روش رفرمنینگ متان با بخار آب و رفرمنینگ خشک اشاره نمود.

الف) رفرمنینگ متان با بخار آب<sup>۳</sup>:

این واکنش به صورت زیر صورت می‌گیرد:



که در طی آن متان از طریق واکنش با بخار آب تولید گاز سنتز (CO و H<sub>2</sub>) می‌نماید، و گاز سنتز حاصله از طریق فرایندهایی نظیر فیشر - تراپش<sup>۱</sup> و تولید متانول، به هیدروکربن‌های مایع تبدیل می‌شود. این روش در حال حاضر در مقیاس صنعتی صورت می‌گیرد.<sup>[۵]</sup>

- 
1. Compressed Natural Gas
  2. Liquid Natural Gas
  3. Reforming

ب) رفرمنیگ خشک<sup>۱</sup>:

این واکنش به صورت زیر انجام می‌گیرد:



که در طی آن متان با دی اکسید کربن تولید گاز سنتز می‌نماید و تلاش‌ها برای توجیه اقتصادی این واکنش هم چنان ادامه دارد.

این واکنش‌ها که هر دو در حضور کاتالیست نیکل و روی انجام می‌شوند، عمدتاً گرماگیر می‌باشد و در نتیجه نیازمند مصرف انرژی بالا، برای تامین فشار و دمای مورد نیاز می‌باشد و اغلب گران تمام می‌شوند از این رو توسعه‌ی مسیرهایی که بتواند متان را به صورت مستقیم و در شرایط متوسط عملیاتی به محصولات با ارزش تبدیل کند، بسیار مطلوب و مورد توجه می‌باشد[۱۵].

### ۱-۲-۲- روش‌های مستقیم

از جمله روش‌های مستقیم تبدیل متان، می‌توان به روش‌های زیر اشاره نمود:

الف) اکسیداسیون جزئی متان<sup>۲</sup>:

در طی این روش متان، مطابق واکنش (۳-۲) به متانول تبدیل می‌گردد.



از مشکلات این فرایند این است که میزان تبدیل و گزینش پذیری در خلاف جهت یکدیگر عمل می‌کنند. به عبارتی، در این روش متانول تولیدی نسبت به متان پایداری کمتری دارد، و به راحتی به محصولات نامطلوبی، نظیر اکسیدهای کربن تبدیل می‌شود و چنانچه میزان تبدیل متان، در حد پایینی نگه داشته شود گزینش پذیری متانول افزایش می‌یابد[۵].

ب) زوج شدن متان با کلر:

<sup>1</sup>: Fischer-Tropsch  
2. Dry Reforming

3.Partial Oxidation of Methane

متان و کلر به چند صورت می‌توانند به همراه یکدیگر، هیدروکربن‌های با ارزشی را تولید کنند. یکی از این روش‌ها فرایند پیتس بورگ<sup>۱</sup> است که در آن هیدروکلریک اسید، متان و اکسیژن در یک رآکتور بستر سیال، در حضور کاتالیزور مس، در واکنش زیر شرکت می‌کنند:



دماهای پایین این واکنش و نیز میزان تبدیل زیاد متان (حدوداً ۵۰ درصد)، این واکنش را از لحاظ اقتصادی توجیه می‌نماید، منتها میزان زیاد خروج اسید کلریدریک از رآکتور، از معایب این فرایند می‌باشد[۵].

پ) زوج شدن حرارتی متان (پیرولیز):

در فرایند پیرولیز متان، متان در اثر حرارت بالا، مطابق مکانیزم واکنش (۵-۲)، هیدروژن زدایی شده و پس از زوج شدن به اتان و اتیلن تبدیل می‌شود اما با توجه به انرژی گیس بالای آن، از لحاظ اقتصادی توجیه پذیر نمی‌باشد[۵].



ج) زوج شدن اکسایشی متان<sup>۲</sup>:

این واکنش‌های به شدت گرمaza، به طور معمول در محدوده‌ی دمایی ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه‌ی کلوین و تحت فشار اتمسفری مطابق مکانیزم‌های زیر، انجام می‌شوند.

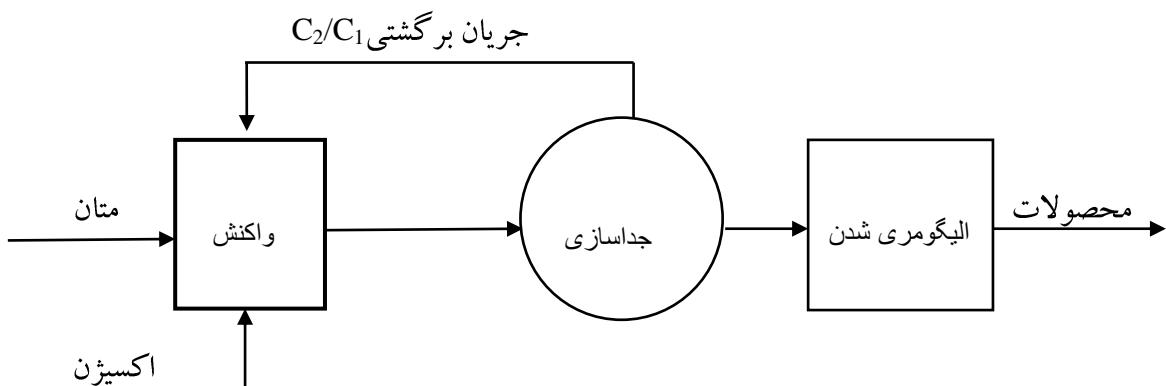


در این فرایند، هم واکنش‌های فاز گاز و هم واکنش‌های سطحی بر روی کاتالیزور، نقش دارند. کاتالیزورهای این واکنش عمدتاً اکسیدهای فلزی، نمک‌های فلز آلکالی و نمک‌های فلز قلیایی خاکی آلکالی، می‌باشند[۶]. نمای کلی این واکنش به شکل زیر است:

---

1. Pittsburgh

2. Oxidative Coupling Of Methane (OCM)



شکل ۱-۲: شمای کلی واکنش زوج اکسایشی متان[۵].

همانطور که مشاهده می‌کنید، متان و اکسیژن رقیق شده به وسیله‌ی یک گاز بی‌اثر نظری هلیم، در مجاورت یک کاتالیزور وارد واکنش می‌شوند و پس از تشکیل رادیکال متیل، دو مسیر را برای تشکیل محصول، انتخاب می‌کنند. یکی محصولات مطلوب هیدروکربنی  $C_{2+}$  نظری اتان و اتیلن، که تاکنون بازدهی بالای ۲۵-۳۰ درصد، از آن‌ها حاصل نشده است، و دیگری محصولات نامطلوب اکسیژن‌دار نظری  $CHO$  و  $CO_2$  و  $CO$ ، که به صورت غیرگزینشی تشکیل می‌گردند[۵و۶]. از معایب این روش، می‌توان به پایین بودن بازده محصولات هیدروکربنی مفید، به علت تشکیل محصولات نامطلوب  $CO_x$ ، و نیز طبیعت پر خطر این فرایند، به علت سوختن به شدت گرمایی محصولات هیدروکربنی با اکسیژن اشاره کرد[۱۴]. البته، افزایش در بازده محصولات مطلوب  $C_{2+}$  در این فرایند، به وسیله جدا کردن محصولات از مواد اولیه واکنش دهنده قابل دست‌یابی می‌باشد[۶]، و نیز جهت اقتصادی‌تر شدن این فرایند، راه کارهایی از جمله تزریق درصدی اتان به خوراک، بازگردانی متان و تلفیق آن با فرایندهای گرمگیر، طراحی رأکتور و بستر کاتالیزگر، صورت گرفته است[۱۲].

د) زوج شدن غیر اکسایشی متان<sup>۱</sup>:

این فرایند شامل واکنش شامل در غیاب اکسیژن، یا هر نوع اکسیدکننده‌ی دیگری طبق واکنش زیر می‌باشد:



1. Non-Oxidative Coupling Of Methane (NOCM)

این فرایند می‌تواند به عنوان روشی ایده‌آل برای تبدیل مستقیم متان به هیدروکربن‌های بالاتر مورد بررسی قرار گیرد[۱۴]، زیرا که به علت عدم حضور اکسیژن در خوراک، محصولات غیرگرینشی  $\text{CO}_x$ ، موجب پایین آمدن بازده محصولات مطلوب نمی‌گردد و نیز در این فرایند به جداسازی اکسیژن از هوا، که یک مرحله‌ی مورد نیاز در فرایند جفت شدن اکسایشی متان می‌باشد، نیازی نیست. علاوه بر این، این واکنش از لحاظ زیست‌محیطی نیز دارای فوایدی می‌باشد و نیز هیدروژن، که یکی از محصولات تمام مراحل این فرایند می‌باشد، را می‌توان استخراج و به عنوان یک سوخت پاکیزه در پیلهای سوختی و وسائل نقلیه مورد استفاده قرار داد [۱۱].

به طور کلی برای اینکه تبدیل متان به روش‌های اکسایشی یا غیراکسایشی با روش‌های رایج تولید هیدروکربن‌های  $\text{C}_{2+}$  قابل مقایسه باشد، باید میزان تبدیل متان به حداقل ۳۵٪ و گزینش پذیری  $\text{C}_{2+}$  به ۸۵٪ برسد. این در حالی است که در فرایند جفت شدن اکسایشی متان، در میزان تبدیل ۳۵-۵۰ درصد، بهره‌ی هیدروکربن‌های  $\text{C}_{2+}$  تنها ۲۰٪ است و تاکنون برای تمام کاتالیزورهای تست شده، بازدهی بالاتر از ۲۷٪ مشاهده نشده است [۱۲]، و برای واکنش جفت شدن غیراکسایشی این میزان به ۱۲٪ محدود می‌شود.

در این تحقیق برای غلبه بر محدودیت‌های ترمودینامیکی ناشی از مرحله‌ی تعادل، از غشاء<sup>۱</sup>‌های مناسب جهت انتقال هیدروژن استفاده شده است. بنابراین در قسمت آخر این فصل، به صورت مختصر در مورد غشاهای مناسب جهت انتقال هیدروژن و خصوصیات آن‌ها، توضیح داده شده است.

تعریف غشاء عبارت است از یک سد بین دو فاز، برای انتقال و جداسازی یک جزء مشخص. غشاء‌ها در زندگی ما نقش اساسی را بازی می‌کنند. بهترین مثال برای روشن شدن اهمیت غشاء‌ها، پوست انسان است. همانطور که می‌دانید در هنگام تعریق، آب اضافی می‌تواند از پوست خارج شده و موجب تنظیم دمای بدن گردد، ولی آب از محیط بیرون نمی‌تواند از طریق پوست وارد بدن شود. استفاده از غشاء‌ها، با فرایندهای جداسازی مایعات شروع شد و بعد از آن نزدیک به ۶۰ سال است که از غشاء‌ها در فرایندهای جداسازی گازها استفاده می‌شود. استفاده‌ی غشاء‌های جداسازی هیدروژن، معمولاً در فرایندهای جداسازی هیدروژن از گاز سنتز، جداسازی هیدروژن در صنایع آمونیاک و جداسازی جهت تولید هیدروژن خالص در صنایع الکترونیک، می‌باشد[۱۵].