

جداسازی تیوفن از مخلوط تیوفن/نرمال هپتان با استفاده از کمپوزیت با لایه فعال پلی وینیل پیرولیدون/پلی اتلین گلیکول بر پایه غشای پلی اتر سولفون

مهديه مرتضوی هشتجین^۱، حمید رضا مرتهب^{۲*} و جلال برزین^۳

۱- کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

۳- دانشیار مهندسی پلیمر، پژوهشکده مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: آذر ۱۳۹۲، بازنگری: فروردین ۱۳۹۳، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۳

چکیده: غشاهای کمپوزیت با لایه فعال مخلوط پلی وینیل پیرولیدون و پلی اتلین گلیکول (PVP/PEG) با نسبت‌های جرمی متفاوت از این دو پلیمر بر پایه لایه پشتیبان متخلخل پلی اتر سولفون (PES) ساخته و در فرایند تبخیر نفوذی برای حذف تیوفن از مخلوط آن با نرمال هپتان به کار برده شدند. لایه‌های پشتیبان PES با تخلخل بسیار بالا از طریق روش لئوب-سوریراجان و با استفاده از افزودنی PVP در محلول ریخته‌گری ساخته شدند. مشخصه‌های غشاهای ساخته شده با آزمون تورم و نیز تصویربرداری SEM و AFM مورد بررسی قرار گرفتند. به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی میان گروه کربونیل PVP و گروه هیدروکسیل PEG، و بین گروه‌های متفاوت در زنجیره پلیمر PEG، ترکیب ایجاد شده در گستره ۳۱-۴۱ درصد وزنی PEG ویژگی‌های منحصر به فردی را از خود نشان می‌دهد. تأثیرات عوامل فرایندی شامل غلظت و دمای خوراک، مقدار PEG در بستر غشاء، و تأثیر قطبش غلظتی در عملکرد فرایند تبخیر نفوذی بررسی شدند. نتیجه‌ها بیانگر آن است که غشاهای ترکیبی PVP/PEG برای حذف تیوفن در فرایند تبخیر نفوذی از لحاظ شاخص جداسازی و نیز شار عبوری نسبت به غشاهای استفاده شده پیشین عملکرد مناسب تری دارند. مطالعات بیشتر در رابطه با غشاهای ترکیبی PVP/PEG می‌تواند این غشاها را به عنوان انتخاب مناسبی برای گوگردزایی با استفاده از فرایند تبخیر نفوذی معرفی کند.

واژه‌های کلیدی: گوگردزایی، غشای کامپوزیتی، پلی وینیل پیرولیدون، لایه پشتیبان پلی اتر سولفون، تبخیر نفوذی

مقدمه

سوخت‌های مصرفی از جمله موضوعات و مشکلات اصلی صنعت پالایش نفت است. هیدروسولفورزدایی (HDS) متداول‌ترین و مستقیم‌ترین روش برای گوگردزایی از سوخت‌هاست [۱]. گوگردزایی عمیق از طریق روش HDS نیاز به اعمال دما و فشار بالا و نیز استفاده از واکنشگاه‌های بزرگ و مصرف هیدروژن زیاد دارد. افزون بر آن، به علت اشباع شدن الفین‌ها در طی

وجود ترکیب‌های گوگردی در بنزین یکی از عواملی است که به شکل روزمره باعث بروز مشکلات بسیار زیست‌محیطی و نشر گازهای SOX سمی و خورنده در هوا می‌شود [۱]. ناخالصی‌های گوگردی موجود در سوخت‌ها در تماس با مبدل‌های کاتالیتیکی به عنوان ترکیب‌های مزاحم به حساب می‌آیند. گوگردزایی از

مناسبی را برای غشای ترکیبی ایجاد می‌کند. دمای شیشه‌ای شدن بالای این پلیمر سبب می‌شود تا پایداری گرمایی و شیمیایی مناسبی نیز داشته باشد [۱۵]. در ساخت غشای پشتیبان از افزودنی آب‌دوست PVP برای بالا بردن تخلخل غشای PES استفاده می‌شود [۱۶].

بخش تجربی

مواد

مواد مورد مصرف در این پژوهش شامل پلی اتر سولفون ($M_w = 50000$) خریداری شده از شرکت BASF، پلی وینیل پیرولیدون ($M_w = 360000$)، N,N-دی متیل استامید (DMAC)، n-هپتان، تیوفن، و اتانول خریداری شده از شرکت Merck، و پلی اتیلن گلیکول ($M_w = 400$) خریداری شده از Aldrich بدون هیچ خلص سازی بیشتر مورد مصرف قرار گرفتند.

ساخت غشاء

- ساخت لایه پشتیبان

لایه‌های متخلخل پشتیبان از جنس غشای PES با روش وارونگی فاز لثوب-سوریراجان ساخته شدند. PES و افزودنی‌های PEG و PVP در حلال DMAC حل شده و پس از همگن سازی محلول، فیلم محلول با ضخامت ۲۰۰ میکرومتر روی شیشه صاف کشیده شد که با غوطه‌وری در حمام انعقاد در اثر جایگزینی حلال آلی با ضدحلال آب، غشای جامد تشکیل شد. در مرحله آخر، غشاء با آب شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و روی کاغذ صافی خشک شد. ترکیب‌های گوناگون محلول پلیمری با تغییر درصد PVP، PES و PEG با ترسیب در دمای محیط و دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفتند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد بالاترین تخلخل در ترکیب غلظت ۱۵٪ PES و ۳٪ PVP که در حمام انعقاد با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد ترسیب شده است به دست می‌آید [۱۷].

- ساخت لایه ترکیبی PVP/PEG فوقانی

محلول یکنواخت پلیمری با حل کردن ترکیب PEG و PVP به

این عملیات، این فرایند باعث کاهش عدد اکتان می‌شود [۳]. لذا یافتن یک فناوری پیشرفته مناسب برای گوگردزایی، دارای اهمیت است. در سال‌های اخیر استفاده از عملیات تبخیر نفوذی به عنوان یک روش جداسازی غشایی برای گوگردزایی پیشنهاد شده است که به علت مزایای خاص از جمله هزینه تجاری سازی پایین، بازده زیاد گوگردزایی، کاهش کمتر عدد اکتان، و ایمنی بالاتر مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۴ تا ۶]. فرایند تبخیر نفوذی بر اساس مکانیسم انحلال-نفوذ عمل می‌کند. تفاوت قابلیت انحلال و نفوذ ترکیب‌های متفاوت خوراک در غشاء باعث می‌شود جداسازی توسط غشاء به صورت انتخابی قابل انجام باشد [۷]. موادی که تاکنون برای ساخت غشاهای گوگردزایی استفاده شده‌اند شامل پلی (دی متیل سیلوکسان) (PDMS) [۸ و ۹]، پلی اتیلن گلیکول (PEG) [۱۰]، پلی ایمید (PI) [۱۱]، پلی اورثاورتان (PUU) [۱۲]، و غشاهای اصلاح شده با مهندسی سطح مولکولی (MSE) [۱۳] هستند. پلی وینیل پیرولیدین (PVP) به دلیل پایداری محیطی خوب و غیر سمی بودن و فرایندپذیری آسان [۱۴]، و عامل حلالیت مناسب (نزدیک به عامل حلالیت تیوفن) [۱۰] به طور خاص مناسب استفاده در غشاهای عملیات گوگردزایی است. علیرغم این مزایای ویژه، از آن‌جا که آماده‌سازی غشای PVP برای فرایند تبخیر نفوذی سخت و پیچیده است [۱۰]، مطالعات محدودی در این زمینه انجام پذیرفته است.

در طرح حاضر برای نخستین بار از غشای ترکیبی PVP/PEG برای گوگردزایی توسط فرایند تبخیر نفوذی استفاده می‌شود. غشاهای ترکیبی PVP/PEG دارای مزایای ویژه‌ای از جمله: قابلیت ساخت در زمان کوتاه، ایجاد پیوند عرضی در بستر غشاء بدون انجام واکنش شیمیایی و بنابراین عدم نیاز به کاتالیزور و عامل پیونددهنده، و تشکیل سطح تمایز مناسب بین لایه فوقانی و لایه پشتیبانی کننده بدون انجام مرحله پیش آغشته‌سازی هستند. با توجه به اهمیت تأثیر ریخت لایه پشتیبان در فرایند تبخیر نفوذی، در طرح حاضر از غشای PES که به روش وارونگی فاز لثوب-سوریراجان ساخته می‌شود برای لایه پشتیبان استفاده می‌شود. PES با داشتن ریخت مناسب و مقاومت شیمیایی زیاد، استحکام مکانیکی

که در آن J شار عبوری از غشاء، m_p وزن مواد عبور کرده در زمان t ، و A سطح مؤثر غشاء هستند.

شاخص غنی‌سازی، E ، که بیانگر بازده جداسازی است به صورت زیر از غلظت جزء مورد نظر در ترکیب عبوری، C_p ، و غلظت آن در خوراک، C_f ، محاسبه می‌شود:

$$E = \frac{C_p}{C_f} \quad (-) \quad (2)$$

وزن ماده عبور کرده از غشاء با فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$m_p = m_0 - m_t \quad (\text{kg}) \quad (3)$$

که در آن m_p وزن ماده عبوری، m_0 وزن اولیه و m_t وزن آن در زمان t را نشان می‌دهد.

برای اندازه‌گیری درجه تورم، تکه‌ای از غشاء بریده شده و با ترازوی با دقت 0.001 g توزین می‌شود (m_1). سپس به مدت معین در محلول با غلظت مشخص از اجزای نفوذکننده قرار داده شده و پس از خشک کردن سطح غشاء دوباره توزین می‌شوند (m_2). درجه تورم، SD ، طبق فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$SD = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (-) \quad (4)$$

نتیجه‌ها و بحث

انتخاب جنس لایه فوقانی غشاء

جدول ۱ عامل حلالیت برخی ترکیب‌های آلکانی، ترکیب‌های تیوفنی موجود در سوخت‌های هیدروکربنی، و نیز پلیمرهایی که تاکنون برای گوگردزدایی استفاده شده‌اند را نشان می‌دهد. با توجه به اطلاعات این جدول، از بین پلیمرهایی که می‌توانند به عنوان غشاء برای حذف ترکیب‌های تیوفنی از محلول آلکان‌ها استفاده شوند، PEG و PVP عامل‌های حلالیت نزدیک‌تری به عامل حلالیت ترکیب‌های تیوفنی دارند و به صورت بالقوه مواد مناسبی برای تهیه غشاء به شمار می‌روند.

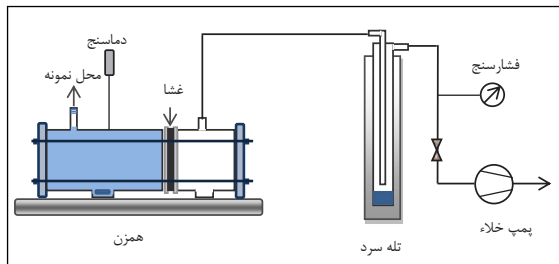
با این وجود، استفاده از هر یک از این مواد به تنهایی به عنوان بستر غشاء دارای معایبی است. برای مثال، به علت شکنندگی و ساختار بلوری PEG، ساخت غشای صنعتی از این پلیمر دشوار است [۲۰].

از طرف دیگر هم‌چنین ایجاد پیوند عرضی در زنجیرهای بی‌شکل PVP افزون بر نیاز به عوامل واکنش‌گر و کاتالیست، بسیار دشوار

مقدار مجموع $45\% \text{ wt}$ در حلال اتانول و در دمای محیط ساخته شد. محلول پس از گاززدایی با یک فیلم‌کش تفلونی روی لایه پشتیبان PES کشیده شد. پس از تبخیر شدن حلال موجود در غشاء با قراردادن آن در محیط، لایه دیگری از محلول پلیمری برای کاهش آسیب‌های سطحی بر روی لایه خشک شده کشیده شده و به آن فرصت داده شد تا در دمای محیط خشک شود. ساخت لایه فوقانی غشاء به روش ذکر شده با استفاده از ترکیب درصدی متفاوتی از PEG انجام شد.

سامانه تبخیر نفوذی

شکل ۱ نمودار شماتیک سامانه تبخیر نفوذی مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد. غشاء با سطح مؤثر 10 cm^2 پس از قرار داده شدن در بین حلقه آب‌بندی و صفحه مشبک پشتیبان در بین دو نیم‌محفظه سامانه قرار داده می‌شود. یک طرف غشاء با استفاده از خوراک مدل با ترکیب نرمال هپتان و تیوفن پر می‌شود. در طرف دیگر غشاء با استفاده از یک پمپ خلاء روغنی از نوع Edwards فشار تا حد 3 mbar تنظیم شده و با استفاده از یک گیج فشار نمایش داده می‌شود. برای پرهیز از ایجاد قطبش غلظتی، خوراک با استفاده از آهن‌ریا و همزن مغناطیسی به طور پیوسته هم زده می‌شود. فرآورده عبور کرده از غشاء در تله سرد جمع‌آوری شده و منجمد می‌شود. طول زمان انجام آزمایش ۶ ساعت در نظر گرفته می‌شود که در فواصل زمانی متفاوت، غلظت خوراک با روش UV-Vis تعیین می‌شود.



شکل ۱ نمودار شماتیک سامانه آزمایشگاهی تبخیر نفوذی

شار کل عبوری از غشاء با فرمول زیر محاسبه می‌شود [۱۸]:

$$J = \frac{m_p}{A \cdot t} \quad (\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}) \quad (1)$$

است [۱۰] به صورتی که مطالعات محدودی تا کنون در رابطه با این غشاها صورت گرفته است.

جدول ۱ عامل حلالیت برخی از ترکیب‌های بنزین و مواد پلیمری گزارش شده در مرجع [۱۹]

عامل حلالیت $(J/cm^3)^{1/2}$	ترکیب
۲۰/۰۰	تیوفن
۱۹/۶۰	۲-متیل تیوفن
۱۸/۴۰	n- بوتیل مرکاپتان
۱۹/۲۰	دی اتیل تیوفن
۱۵/۳۰	هپتان
۱۵/۵۰	اکتان
۲۱/۰۱	PDMS
۲۴/۵۵	CTA
۲۰/۱۰	PEG
۲۰/۹۸	PUU
۲۰/۵۶	PVP
۲۱/۳۶	PS

در عین حال، PVP پلیمری بی‌شکل است که حلالیت بالایی در آب، اتانول و پلی اتیلن گلیکول (PEG) با جرم مولکولی پایین دارد [۲۱]. این پلیمر می‌تواند با توزیع در بین زنجیره‌های کوتاه PEG مایع (با وزن مولکولی کمتر از ۱۰۰۰) ترکیب یکنواختی را ایجاد کند. گروه‌های الکترون‌دهنده در واحدهای پلیمری PVP و گروه‌های پروتون‌دهنده در گروه‌های هیدروکسیل انتهایی PEG تکرار می‌شوند. تشکیل پیوند هیدروژنی میان PEG و PVP سبب تشکیل یک کمپلکس استوکیومتریکی و ایجاد پیوند عرضی میان زنجیره‌های PVP می‌شود [۲۲ تا ۲۴]. این عملکرد باعث ایجاد ویژگی‌های جالبی در ترکیب PVP/PEG می‌شود که در هیدروژل‌های چسبنده و در کاربردهای دارورسانی قابل استفاده باشد. کمپلکس ترکیبی PVP-PEG ویژگی‌های گرانرو کشسانی^۱ از خود نشان می‌دهد که در ۳۱ تا ۴۱ درصد وزنی از PEG به عنوان چسب حساس به فشار (PSA) عمل می‌کند. این ویژگی قابلیت است که با اعمال فشار ملایم در زمان کوتاه (۱ تا ۲ ثانیه) به ایجاد

پیوند چسبندگی قوی با سطح منجر می‌شود [۲۵ تا ۲۷]. افزون بر این، پیوند هیدروژنی می‌تواند بین گروه هیدروکسیل انتهایی PEG و اکسیژن اتری موجود در زنجیره آن نیز اتفاق بیفتد. با این وجود، با توجه به نسبت استوکیومتری ثابت این دو در مولکول PEG، تأثیر تشکیل این پیوند در تمامی نسبت‌های اختلاط PEG و PVP یکسان خواهد بود.

به دلایل فوق، در پژوهش حاضر از ترکیب PVP/PEG برای نخستین بار به عنوان غشایی که با روشی به نسبت ساده ساخته می‌شود برای گوگردزایی از آلکان‌ها به وسیله فرایند تبخیر نفوذی استفاده می‌شود.

با استفاده از اتانول به عنوان حلالی که می‌تواند هر دو پلیمر PVP و PEG را در خود حل کند، لایه فوقانی PVP/PEG در زمان کوتاهی ساخته شده و با تبخیر حلال در دمای محیط، ترکیب الاستومری PVP/PEG به عنوان لایه فوقانی غشاء به سرعت روی لایه پشتیبان تشکیل می‌شود. بنابراین، نفوذ حفره‌ای محلول لایه فوقانی در حفره‌های لایه متخلخل پشتیبان به طور چشمگیری کاهش می‌یابد. بنابراین در تهیه غشای کامپوزیت، به انجام مرحله پیش آغشته‌سازی نیاز نخواهد داشت [۲۸].

شناسایی غشاها

- تصویربرداری SEM

تصویر SEM لایه پشتیبان با ترکیب ۱۵ wt% پلیمر PES و ۳ wt% از افزودنی PVP و دمای ترسیب $40^{\circ}C$ در شکل ۲ نشان داده شده است. برای تصویربرداری SEM، غشاها پس از قرار دادن در نیتروژن مایع شکسته شده و با طلا پوشش داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل مشخص است غشای PES دارای ساختار متخلخل کانالی شکل و انگشت مانند نامتقارنی است که با لایه بسیار باریک و متراکمی در بالای غشاء پوشانیده شده است. افزودن PVP به محلول پلیمری PES و افزایش دمای حمام ترسیب باعث افزایش سرعت تبادل حلال با ضدحلال در حمام ترسیب در نتیجه افزایش تخلخل غشاء تا حدود ۷۸ درصد شده است [۱۷].

1. Viscoelasticity

جدول ۲ عامل‌های زبری سطح غشای پشتیبان PES و غشای کامپوزیت با

PEG ۲۹ %wt

غشای کامپوزیت PVP/PEG	غشای پشتیبان PES	عامل زبری
۲,۴۴	۱۱,۹۰	S _a
۳,۱۲	۱۵,۱۲	S _q
۱۱,۹۰	۷۸,۲۰	S _z

- آزمون تورم

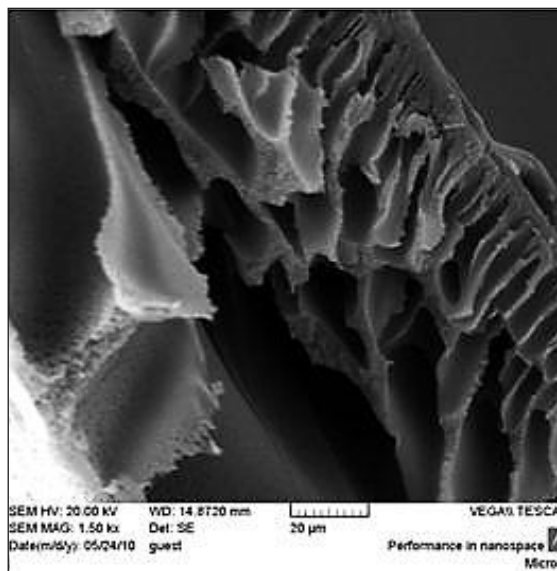
درجه تورم غشاهای ترکیبی PVP/PEG با غلظت‌های متفاوت از PEG در نرمال هپتان خالص و در محلول نرمال هپتان-تیوفن با غلظت ۵۰۰ ppm در شکل ۵ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد درجه تورم غشاهای با ترکیب درصدهای متفاوت از PEG در محلول حاوی تیوفن نسبت به درجه تورم در نرمال هپتان خالص زیادتر است که نشان‌دهنده تمایل بیشتر غشاء برای جذب تیوفن نسبت به حلال است. همچنین با افزایش درصد PEG در غشاء، درجه تورم افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل وجود فضای آزاد بیشتر بین زنجیره‌های پلیمری در غشاهای با مقدار PEG بالاتر باشد.

قابل توجه است که غشاهای با درصد PEG پایین‌تر از ۲۰ %wt به حد کافی انعطاف پذیر برای استفاده در فرایند تبخیر نفوذی نیستند. از طرف دیگر، در صورت استفاده از غشاهای با درصدهای PEG بالاتر از ۴۵ %wt، به علت وجود فضای خالی زیاد در بین زنجیره‌های PVP، خوراک مایع تحت اثر خلاء در سامانه از غشاء عبور می‌کند.

نتیجه‌های عملیاتی

- بررسی دوام غشاء

شکل ۶ تصویرهایی از غشای کامپوزیت با درصد PEG برابر با ۲۹ %wt را پیش و پس از فرایند نشان می‌دهد مقایسه این تصویرها تأیید می‌کند این غشاء حتی پس از ۲۰۰ ساعت کارکرد در فرایند دچار هیچ‌گونه تورم یا آسیب سطحی نشده است.



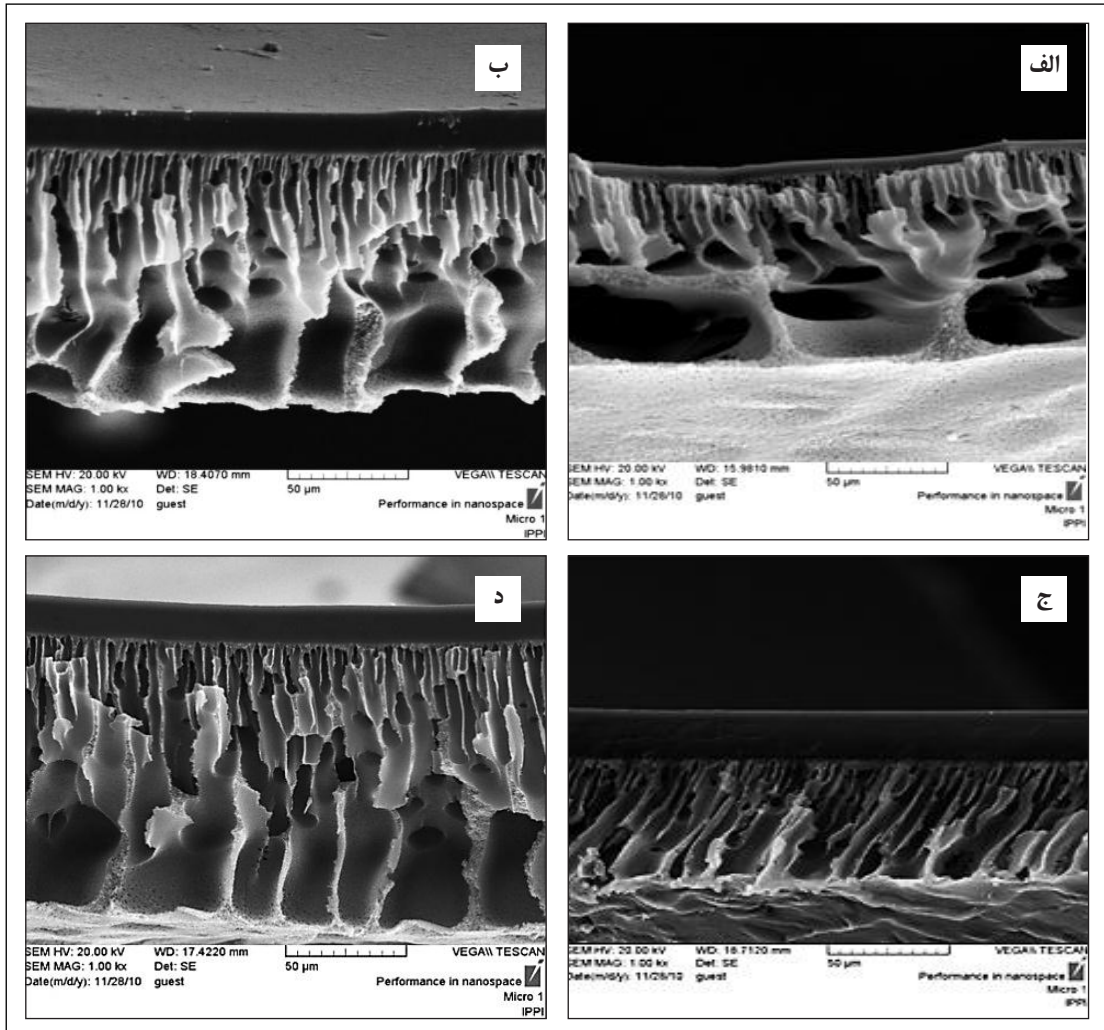
شکل ۲ تصویر عرضی SEM غشای PES با ۱۵ %wt PES و ۳ %wt PVP ترسیب شده در ۴۰ °C

- تصویربرداری SEM از غشاهای کامپوزیت PVP/PEG

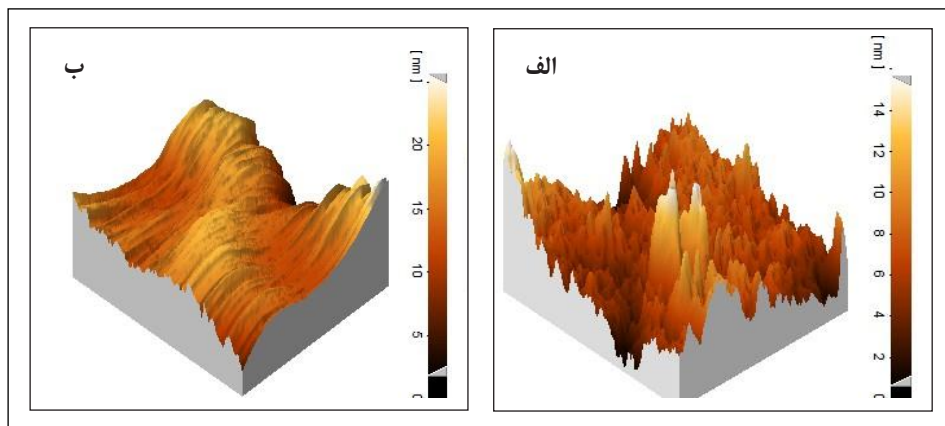
تصویرهای SEM ساختار عرضی غشاهای کامپوزیت در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصویرها نشان می‌دهند برای تمامی غشاها با درصدهای متفاوت از PEG، لایه متراکمی از PVP/PEG روی لایه پشتیبان ایجاد شده است. همچنین علی‌رغم حذف مرحله پیش‌آغشته‌سازی در ساخت غشاها، مرز مشخص بین لایه بالایی و لایه پشتیبان به خوبی تشکیل شده است که نشان‌دهنده آن است که قالب‌گیری لایه فعال بر روی لایه پشتیبان باعث بسته شدن منافذ لایه پشتیبان نشده است.

- تصویربرداری AFM

در شکل ۴ تصویرهای AFM سطح غشای پشتیبان PES و غشای کامپوزیت PVP/PEG با درصد PEG برابر ۲۹ %wt نشان داده شده است. عامل‌های زبری این غشاها که در جدول ۲ آورده شده‌اند بیانگر آن است که به دلیل تشکیل لایه هموار و متراکم PVP/PEG روی لایه پشتیبان، زبری غشای کامپوزیت در مقایسه با غشای پشتیبان PES به مراتب کمتر است.



شکل ۳ SEM از غشای کمپوزیت PVP/PEG با درصد PEG برابر: (الف) ۳۳ %wt، (ب) ۲۹ %wt، (ج) ۲۶ %wt، (د) ۲۰ %wt



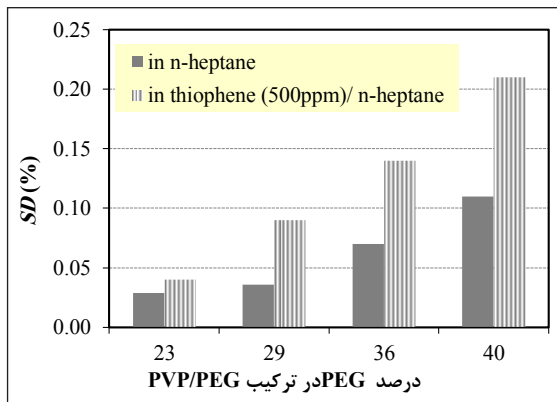
شکل ۴ تصویرهای AFM از سطح غشای (الف) PES، (ب) PVP/PEG با ۲۹ %wt PEG

تأثیر مقدار PEG^۷ به فعال در عملکرد غشاء

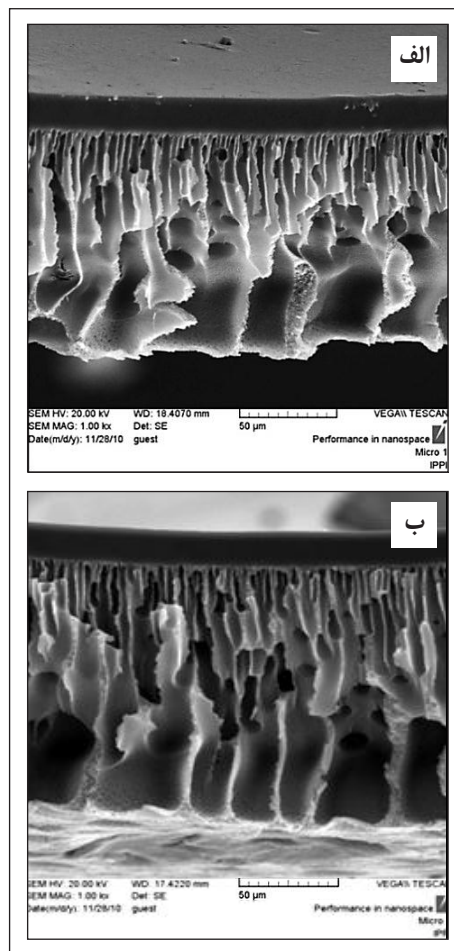
مقدار شار عبوری با استفاده از غشاهای دارای درصدهای متفاوت PEG در لایه فعال در شکل ۷-الف، نشان داده شده است. از آنجا که عامل حلالیت PEG (نسبت به مقدار آن برای PVP) به عامل حلالیت تیوفن نزدیکتر است، با افزایش محتوای PEG در غشاء، درجه تورم غشاء افزایش می‌یابد. بنابراین، با افزایش PEG در غشاء از ۲۳ به ۲۹ و از ۳۶ به ۴۰ درصد، و با از هم باز شدن زنجیره‌های پلیمری بستر غشاء، شار عبوری افزایش می‌یابد. اما با توجه به این که ترکیب PVP/PEG در گستره ۳۱ تا ۴۱ درصد از PEG، ویژگی‌های PSA از خود نشان می‌دهد، روند عملکرد غشاء در این گستره نسبت به سایر درصدها متفاوت است. بر اساس مطالعات پیشین در مورد ویژگی چسبندگی ژل‌های PVP-PEG، بهترین توازن برای ویژگی چسبندگی مخلوط این دو پلیمر در ترکیب ۳۶ wt% از PEG مشاهده شده است [۲۹]. این رفتار با عملکرد غشاء در فرایند حاضر مطابقت دارد. براساس انتظار، شکل ۷-ب، روند معکوس تغییرهای شاخص غنی‌سازی با تغییر درصد PEG نسبت به روند تغییرات شار عبوری را نشان می‌دهد.

بررسی شیب تغییرات شار نسبت به غلظت خوراک

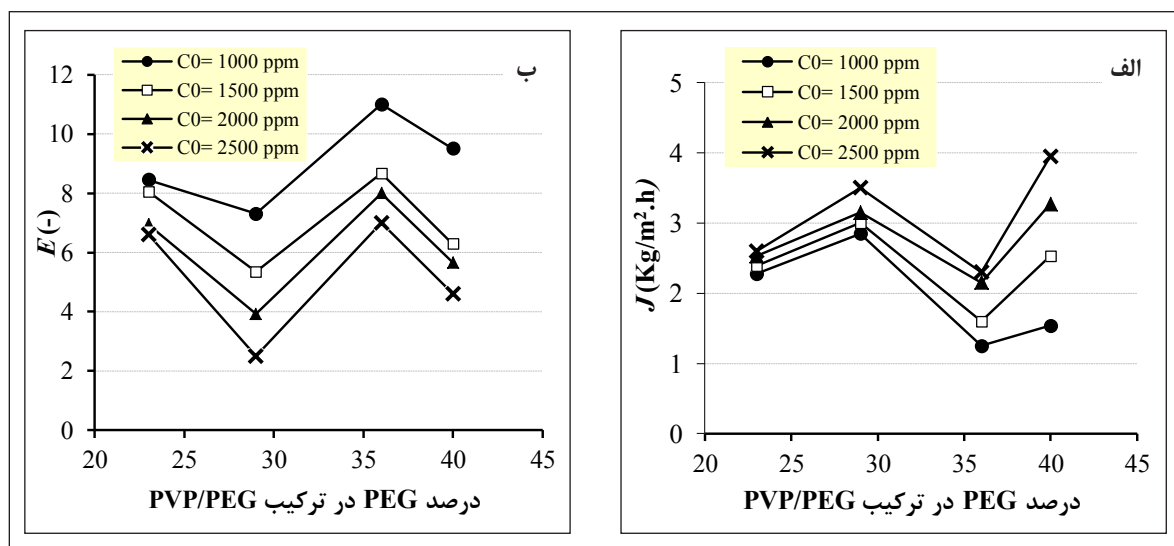
بررسی تأثیر غلظت خوراک بر روی عملکرد غشاء تأیید می‌کند شار عبوری در همه غشاها با افزایش میزان تیوفن در خوراک افزایش یافته و شاخص غنی‌سازی کاهش می‌یابد. به عنوان مثال، شکل ۸ شار عبوری و شاخص غنی‌سازی غشای با ۲۳ wt% PEG در غلظت‌های متفاوت خوراک را نشان می‌دهد. اما شیب این تغییرات در غشاهای گوناگون متفاوت است. شکل ۹ نشان می‌دهد با افزایش مقدار PEG در غشاء، افزایش شار عبوری نسبت به غشاهای با PEG پایین‌تر، با شیب زیادتری افزایش می‌یابد. این تفاوت به سبب تمایل زیاد PEG نسبت به تیوفن است که باعث تورم زیادتر غشاء و بالطبع آن افزایش شار عبوری با افزایش مقدار PEG در غشاء می‌شود.



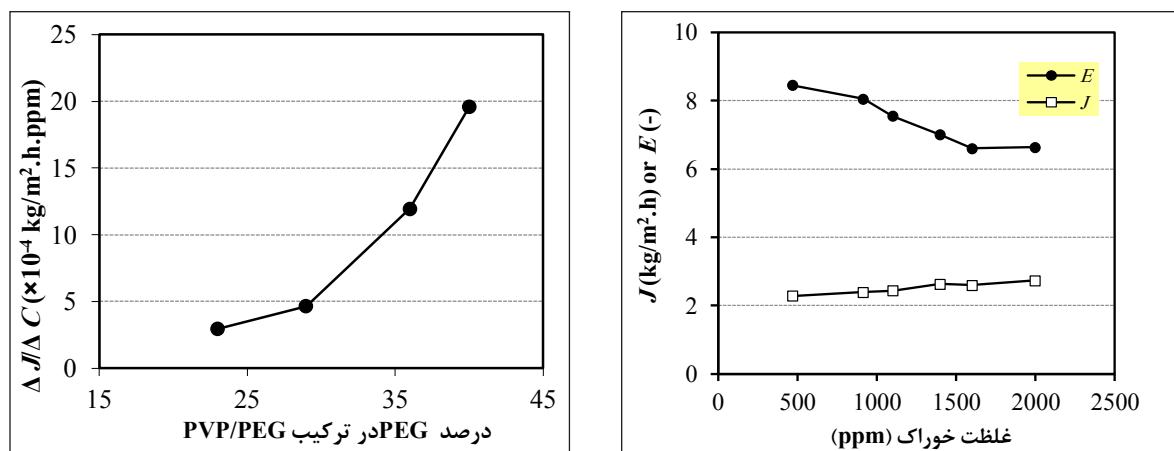
شکل ۵ درجه تورم در غشاهای با نسبت‌های PVP/PEG متفاوت در حلال نرمال هپتان و در محلول تیوفن/نرمال هپتان در دمای محیط



شکل ۶ تصویرهای SEM غشای کامپوزیت با ۲۹ wt% PEG (الف) پیش از فرایند؛ (ب) پس از ۲۰۰ ساعت کارکرد در فرایند



شکل ۷ تأثیر درصد PEG در لایه فعال بر (الف) شار عبوری؛ (ب) شاخص غنی‌سازی غشاهای ترکیبی در دمای محیط



شکل ۹ شیب تغییرات شار عبوری با افزایش غلظت خوراک در غشاهای با درصد PEG متفاوت

شکل ۸ شار عبوری و شاخص غنی‌سازی برای غشای ۲۳٪wt PEG از

خود سبب افزایش نیروی محرکه جداسازی می‌شود. وابستگی دمایی این دو شاخص در غشای با ۳۶٪wt از PEG در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

پیروی شار عبوری از دما را می‌توان به صورت رابطه آرنیوس نشان داد؛

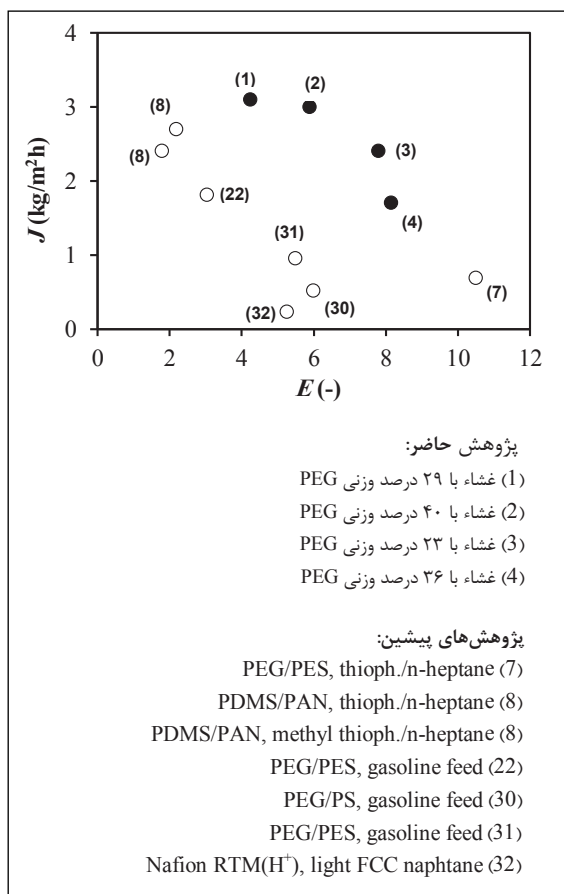
$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (6)$$

که در آن E_p انرژی فعال‌سازی نفوذ، R ضریب جهانی گازها، T

تأثیر دمایی خوراک در فرایند تبخیر نفوذی

آزمایش‌های انجام شده افزایش شار عبوری از غشاء و کاهش انتخاب‌پذیری آن با افزایش دما را تأیید می‌کنند. یکی از دلایل این امر فاصله گرفتن زنجیره‌های پلیمری از یکدیگر در دماهای بالاتر و ایجاد فضای آزاد بیشتر در بستر پلیمر است. افزون بر این، افزایش دما باعث افزایش ضریب انتقال جرمی در سمت خوراک و نیز افزایش فشار بخار اشباع در سمت تراویده غشاء می‌شود که

شده در این پژوهش با غشاهای استفاده شده در پژوهش‌های پیشین برای حذف ترکیب‌های تیوفنی از اجزای سوخت به‌طور عمده شامل آلکان‌ها نشان داده شده‌اند. مقایسه داده‌ها در این شکل نشان می‌دهد در شرایط عملیاتی به‌تقریب یکسان، هر دو عامل شار عبوری و انتخاب‌پذیری غشاهای تهیه شده در پژوهش حاضر نسبت به مقدارهای این عامل‌ها که با استفاده از غشاهای پیشین به دست آمده‌اند بالاتر هستند.

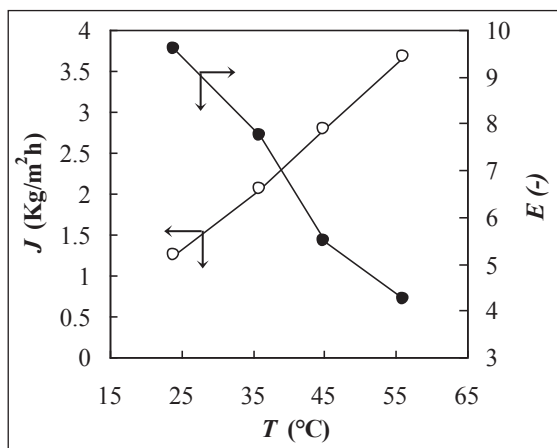


شکل ۱۱ مقایسه عملکرد غشاهای تهیه شده در پژوهش حاضر با عملکرد غشاهای ساخته شده پیشین برای خوراک ۱۰۰۰ ppm و در دمای محیط

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، غشاهای کامپوزیت دارای لایه فعال متراکم از مخلوط PVP/PEG بر روی لایه پشتیبان متخلخل PES از

دمای مطلق، و P_0 شاخص ثابت است. با رسم نمودار تابع آرنیوس برای غشای با ۳۶ wt% PEG، مقدارهای انرژی فعال‌سازی نفوذ تیوفن و نرمال هپتان به ترتیب برابر ۱۶/۴۱ و ۲۷/۸۲ KJ/mol محاسبه شدند.



شکل ۱۰ تأثیر دمای خوراک بر شار عبوری و شاخص غنی‌سازی، غلظت اولیه خوراک = ۱۰۰۰ ppm، میزان PEG در لایه فعال = ۳۶ wt%

- تأثیر قطبش غلظتی در فرایند تبخیر نفوذی

ساکن بودن فاز خوراک در تماس با غشاء باعث ایجاد قطبش غلظتی می‌شود. برای جلوگیری از قطبش غلظتی در سطح غشاء، محلول خوراک در همه آزمایش‌ها به‌طور دائم هم زده می‌شدند. برای بررسی تأثیر قطبش غلظتی، آزمایش تبخیر نفوذی با غشای ۲۹ wt% PEG و با خوراک ۱۰۰۰ ppm یک بار با اختلاط دائم فاز خوراک و یک بار بدون اختلاط انجام شد. نتیجه‌ها نشان‌دهنده تأثیر قابل ملاحظه قطبش غلظتی است به‌صورتی که در حالت بدون اختلاط، شار غشاء از ۱/۲۷ به ۰/۸ kg/m²h و شاخص غنی‌سازی از ۹/۶ به ۴/۷ کاهش می‌یابد.

- مقایسه عملکرد غشاء با غشاهای ساخته شده پیشین

به‌طور کلی در مطالعات فرایندهای غشایی، تلاش‌ها معطوف به بهبود عملکرد غشاء با افزایش هم‌زمان شار و انتخاب‌پذیری است. در شکل ۱۲ شار عبوری و انتخاب‌پذیری غشاهای بررسی

موفقیت آمیز برای حذف تیوفن از خوراک حاوی نرمال هپتان / تیوفن استفاده شدند. عوامل عملیاتی تغییر غلظت، دمای خوراک، و تأثیر عامل قطبش غلظتی در غشاهای با ترکیب متفاوت بررسی شدند. با زیاد شدن غلظت تیوفن، میزان شار عبوری بالا رفته و میزان انتخاب پذیری و شاخص غنی سازی کاهش می یابد. در غلظت یکسان تیوفن در خوراک، مقایسه غشاهای مذکور روند عملکرد متفاوتی را با توجه به غلظت PEG در مخلوط لایه فعال، از خود نشان می دهند که به ویژگی پیوستگی فیزیکی خاص بین دو ترکیب موجود در لایه فعال در گستره ۳۱ تا ۴۱ درصد وزنی از PEG مربوط می شود.

غشاهای ساخته شده در این پژوهش نسبت به غشاهای ساخته شده پیشین که به منظور جداسازی تیوفن از ترکیب های به طور عمده آلکانی استفاده شده اند عملکرد بهتری را از خود نشان می دهند.

طریق فرایندی ساده در زمان کوتاه و بدون انجام واکنش پیوند عرضی تهیه شدند. غشاهای ساخته شده با تصویربرداری SEM و AFM و آزمون تورم مشخصه یابی شدند.

تصویرهای به دست آمده از SEM نشان می دهند لایه فعال نازک و متراکمی از ترکیب پلیمری بر روی لایه پشتیبان متخلخل تشکیل و علی رغم حذف مرحله پیش آغشته سازی در ساخت غشای کامپوزیت، نفوذ محلول لایه فعال در لایه پشتیبان مشاهده نمی شود. تراکم مناسب و یکنواخت لایه فعال بر روی لایه پشتیبان در تصویرهای AFM دیده می شود. نتیجه های آزمون تورم نیز نشان می دهند با زیاد شدن درصد PEG در ترکیب لایه فعال به علت تمایل بیشتر غشاء به مولکول تیوفن نسبت به جزء هیدروکربنی خوراک، غشا در غلظت های بالاتر تیوفن متورم تر می شود. غشاهای مذکور با استفاده از سامانه فرایند تبخیر نفوذی به طور

مراجع

- [1] Yang, X.; Cao, Y.; Wang, R.; Yuan, Q.; J. Membr. Sci. 305, 247-256, 2007.
- [2] Xu, R.; Liu, G.; Dong, X.; Jin, W.; Desalination 258, 106-111, 2010.
- [3] Zhao, R.Y.; Yin, C.L.; Zhao, H.J.; Liu, C.G.; Fuel Process. Technol. 81, 201-209, 2003.
- [4] White, L.S.; Wormsbecher, R.F.; Lesemann, M.; US Patent 6896796, 2005.
- [5] Zhao, X.J.; Krishnaiah, G.; Cartwright, T.; "S-Brane technology brings flexibility to refiners clean fuels solutions", NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX, 2004.
- [6] Lin, L.; Kong, Y.; Yang, J.; Shi, D.; Xie, K.; Zhang, Y.; J. Membr. Sci. 298, 1-13, 2007.
- [7] Lin, L.; Zhang, Y.; Kong, Y.; J. Colloid Interface Sci. 339, 152-159, 2009.
- [8] Qi, R.; Zhao, C.; Li, J.; J. Membr. Sci. 269, 94-100, 2006.
- [9] Qi, R.; Wang, Y.; Li, J.; J. Membr. Sci. 280, 545-552, 2006.
- [10] Lin, L.; Kong, Y.; Wang, G.; Qu, H.; Yang, J.; Wang, Y.; Shi, D.; J. Membr. Sci. 285, 144-151, 2006.
- [11] Wang, L.; Zhao, Z.; Li, J.; Chen, C.; Eur. Polym. J. 42, 1266-1272, 2006.
- [12] White, L.S.; US patent 7,048,846, 2006.
- [13] Matuschewski, H.; Schedler, U.; Desalination, 224, 124-131, 2008.
- [14] Wu, J.; Li, P.; Hao, S.; Yang, H.; Lan, Z.; Electrochim. Acta, 52, 5334-5338, 2007.
- [15] Barzin, J.; Feng, C.; Khulbe, K.C.; Matsuura, T.; Madaeni, S.S.; Mirzade, H.; J. Membr. Sci., 237, 77-85, 2004.
- [16] Madaeni, S.S.; Barzin, J.; Jokar, Z.; Polym. Polym. Compos., 17, 101, 2009.
- [17] Salehi-Shahrabi, S.; Mortaheb, H.R.; Barzin, J.; Ehsani, M.R.; Desalination, 287, 281-289, 2012.
- [18] Qi, R.; Wang, Y.; Li, J.; Zhu, S.; J. Sep. Purif. Technol., 51, 258-264, 2006.

- [19] Lin, L.; Zhang, Y.; Kong, Y.; J. Fuel, 88, 1799-1809, 2009.
- [20] Lu, F.; kong, Y.; Lv, H.; Ding, J.; J. Yang, Adv. Mater. Res. 150-151, 317-320, 2011.
- [21] Liu, G.; Guan, C.; Xia, H.; Guo, F.; Ding, X.; Peng, Y.; Macromol. Rapid Commun., 27, 1100-1104, 2006.
- [22] Vartapetian, R.; Khozina, E.; Karger, J.; Geschke, D.; Ritting, F.; Feldstein, M.; Chalykh, E.; Colloid Polym. Sci., 279, 532-538, 2001.
- [23] Feldstein, M.; Kulichikhin, V.; Kotomin, S.; Borodulina, T.; Novikov, M.; Roos, A.; Creton, C.; J. Appl. Polym. Sci., 100, 522-537, 2006.
- [24] Novikov, M.; Roos, A.; Creton, C.; Fledstein, M.; J. Polym., 44, 3561-3578, 2003.
- [25] Shinyashiki, N.; Sengwa, R.; Tsubotani, S.; Nakamura, H.; Sudo, S.; Yagihara, S.; J. Phys. Chem. A. 110, 4953- 4957, 2006.
- [26] Roos, A.; Creton, C.; Novikov, M.; J. Poly. Sci., 40, 2395-2409, 2002.
- [27] Sengwa, R.; Sankhla, S.; Colloid. Polym. Sci., 285, 1237-1246, 2007.
- [28] Kong, Y.; Lin, L.; Zhang, Y.; Lu, F.; Xie, K.; Liu, R.; Guo, L.; Shao, S.; Yang, J.; Shi, D.; Eur. Polym. J. 44, 3335-3343, 2008.
- [29] Roos, A.; Creton, C.; Novikov, M.; Feldes- tein, M.; J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 40, 2395-2409, 2002.
- [30] Kong, Y.; Lin, L.; Yang, J.; Yang, J.; Shi, D.; Qu, H.; Xie, K.; Li, L.; J. Membr. Sci., 293, 36-43, 2007.
- [31] Kong, Y.; Shi, D.; Yunfang, W.; Jirong, Y.; Qu, H.; Wang, G.; Lin, L.; J. Membr. Sci., 280, 651-658, 2006.
- [32] Saxton, R.J.; Minhas, B.S.; Patent WO 02/053682 A1, 2002.

Separation of thiophene from thiophene/n-heptane mixture by using composite membranes with active layer of PVP/PEG on PES support membrane

M. Mortazavi¹, H.R. Mortaheb^{2,*} and J. Barzin³

1. MSc in Applied Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran
2. Associate Prof. of Chemical Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran
3. Associate Prof. of Polymer Engineering, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran

Received: November 2013, Revised: March 2014, Accepted: April 2014

Abstract: Composite membranes with active layer of polyvinyl pyrrolidone/polyethylene glycol (PEG/PVP) blend with various mass ratios were manufactured on polyether sulfone (PES) support layers and were applied in a pervaporative process for removal of thiophene from its mixture with normal heptane. The high-porous PES support membranes were prepared by Leob-Surirajan phase inversion technique, and their porosities were improved by adding hydrophilic additive of PVP to the polymer solution. The manufactured membranes were characterized using swelling test, SEM, and AFM imaging. The novel composite membranes exhibited unique features due to hydrogen bonding between the carbonyl groups of PVP and the hydroxyl groups of PEG as well as between the sections in the PEG structure in the range of 31-41 wt% PEG. The performances of the membranes under various operating conditions such as temperature, thiophene concentration, and PEG content in the active layer were investigated. The results indicates that the PVP/PEG composite membranes have superior performances over previously manufactured membrane for removal of thiophene in terms of enrichment factor and permeate flux. Further studies on PVP/PEG composite membranes can provide helpful suggestions for pervaporative desulfurization of the refinery products.

Keywords: Desulfurization, Composite membrane, Polyvinyl pyrrolidone, Polyether sulfone support layer, Pervaporation.