

جداسازی ترکیب‌های گوگردی از بنزین توسط فرایند تراوش تبخیری

معصومه تکبیری*⁺، تورج محمدی، افشین پاک

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای جداسازی

چکیده: ترکیب‌های آلی گوگردی در بنزین هنگام سوختن با تولید SO_x موجب آلودگی هوا می‌شوند. در این پژوهش غشای دو لایه PDMS/PA برای جداسازی گوگرد از بنزین مدل شده (با مخلوط‌های تیوفن/نرمال هگزان) توسط فرایند غشایی تراوش تبخیری مورد استفاده قرار گرفت. در مورد اثر غلظت تیوفن (۰/۶-۰/۴ wt.%)، دمای خوراک ($30-50^\circ C$)، فشار فرآورده‌ی تراوشی (۱۰۰-۲۳ mmHg) و سرعت جریان خوراک (۹۰-۳۰ L/h) بر عملکرد جداسازی تراوش تبخیری پژوهش تجربی انجام شد. از روش تاگوجی برای طراحی سامانه آزمایش‌ها و اثر پارامترهای فرایندی بر شار تراوشی از غشا استفاده شد. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که اثر غلظت و سرعت جریان خوراک بر شار تراوشی در مقایسه با اثر دما و فشار فرآورده‌ی تراوشی ناچیز است. با افزایش دمای خوراک، غلظت تیوفن، سرعت جریان خوراک و کاهش فشار فرآورده‌ی تراوشی شار کل افزایش می‌یابد. با توجه به اهمیت دو پارامتر دما و فشار، اثر این دو پارامتر بر ضریب غنی‌سازی تیوفن بررسی شد. با کاهش دمای خوراک و فشار فرآورده‌ی تراوشی ضریب غنی‌سازی تیوفن افزایش می‌یابد. در شرایط عملیاتی دمای خوراک $30^\circ C$ و فشار فرآورده‌ی تراوشی ۲۳ mmHg می‌توان به بالاترین ضریب غنی‌سازی، ۱/۵، دست یافت.

واژه‌های کلیدی: جداسازی گوگرد، بنزین، مخلوط تیوفن/نرمال هگزان، غشا PDMS/PA، تراوش تبخیری.

KEY WORDS: Sulfur removal, Gasoline, Thiophene/n-hexane mixture, PDMS/PA membrane, Pervaporation.

مقدمه

باقیمانده‌های برج اتمسفری یا فرآورده‌های به دست آمده از تقطیر در برج خلا که خوراک واحد FCC هستند شامل مقدار چشمگیری گوگرد (۱/۵-۰/۵ wt.%) هستند [۶]. مهمترین ترکیب‌های آلی گوگردی در بنزین FCC عبارتند از تیول‌ها، تیوفن و مشتقات آلکیلی سبک آن و بنزو تیوفن. حدود ۸۰٪ کل ترکیب‌های گوگردی، ترکیب‌های تیوفنی هستند. بنابراین هدف اصلی از گوگردزایی از بنزین، جداسازی ترکیب‌های تیوفنی است. فرایند هیدروژن دهی (HDS)^(۱) از قدیمی‌ترین و مؤثرترین فرایندهایی است که برای این منظور استفاده می‌شود.

ناخالصی‌های گوگردی در بنزین به طور مستقیم به SO_x تبدیل می‌شوند و موجب تخریب فعالیت مبدل‌های کاتالیستی اتومبیل در دماهای پایین می‌شوند. بنابراین تلاش شده است تا با استفاده از روش‌های نوین جداسازی از جمله استخراج [۲، ۱] و جذب سطحی [۵-۳] درصد ترکیب‌های گوگردی در بنزین به پایین‌ترین میزان کاهش یابد. بنزین مخلوطی از فرآورده‌های خروجی چندین واحد فرایندی است، اما مهمترین منبع گوگرد در بنزین، بنزین واحد FCC^(۱) است که ۳۰ تا ۵۰٪ بنزین را تشکیل می‌دهد.

+E-mail: tacbiri2005@yahoo.com

*عهده دار مکاتبات

(۱) Fluid Catalytic Cracking

(۲) Hydro Desulfurization

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی نرمال هگزان و تیوفن.

نام ترکیب	فرمول شیمیایی	دمای جوش (°C)	دمای ذوب (°C)	دمای اشتعال (°C)	دانسیته در ۲۰°C (kg/m ³)
تیوفن	C ₄ H ₄ S	۸۴/۱۶	-۳۸/۳۰	-۱	۱۰۶۴/۸
نرمال هگزان	C ₆ H ₁₄	۶۹	-۹۵	-۲۳/۳۳	۶۵۹

صورت گرفته تا عملکرد تراوش تبخیری افزایش یابد [۲۲-۱۴]. در این پژوهش غشای دو لایه PDMS/PA ساخته شده در مرکز تحقیقات غشایی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران استفاده شد. با مطالعه و آنالیز پارامتر حلالیت (ریشه دوم انرژی چسبندگی به ازای واحد حجم مولکولی)، غشای PDMS برای گوگردزایی انتخاب شد [۲۳]. پیوندهای نیمه‌آلی در PDMS ساختاری با انعطاف‌پذیری زیاد، زاویه‌ها و طول‌های پیوندی بزرگ همراه با چرخش آزادانه ایجاد می‌کنند. حرکت تند بخش زنجیری در سیلیکون منجر به افزایش حجم آزاد برای نفوذ مولکول‌های تراوشی می‌شود.

بنزین مخلوطی از آلکان‌ها، الفین‌ها، سیکلوپارافین‌ها و آروماتیک‌های C₅ تا C₁₄ است. ترکیب‌های گوگردی در بنزین عبارتند از مرکاپتان‌ها، تیوفن‌ها و مشتقات آن. در این پژوهش برای مدل کردن بنزین از نرمال هگزان استفاده شد و تیوفن به عنوان یک ترکیب آلی گوگردی انتخاب شد.

سل تراوش تبخیری در مقیاس آزمایشگاهی ساخته شد و آزمایش‌ها به منظور بررسی اثر پارامترهای عملیاتی شامل دمای خوراک، فشار فرآورده‌ی تراوشی، غلظت تیوفن در خوراک و سرعت جریان خوراک بر شار تراوشی مخلوط تیوفن/ نرمال هگزان و ضریب غنی‌سازی تیوفن انجام شد.

بخش تجربی

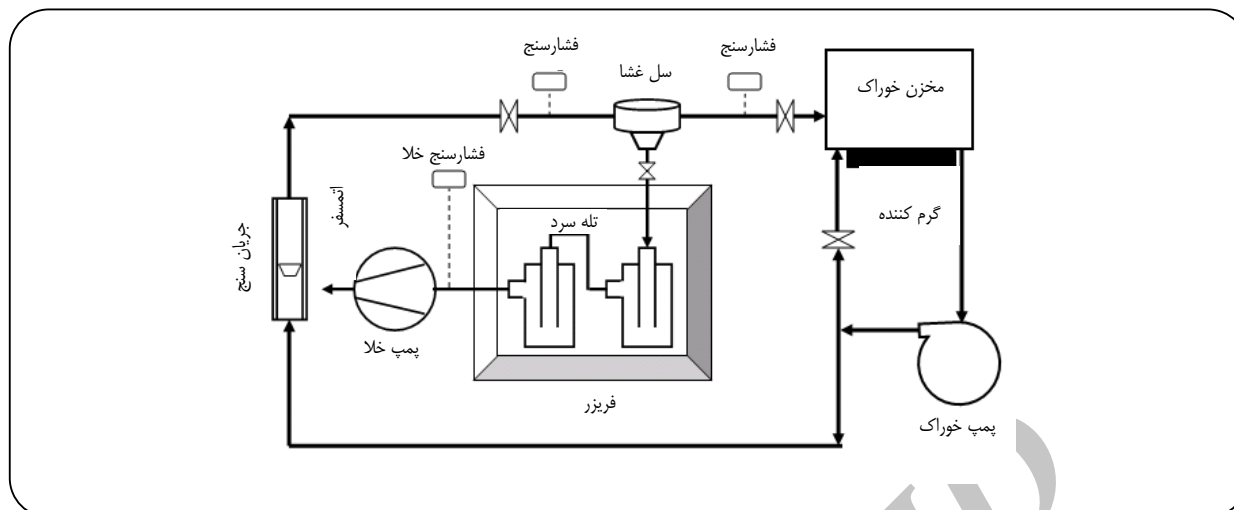
مواد

به منظور آسان‌سازی آزمایش‌ها و شبیه‌سازی فرایند گوگردزایی، نرمال هگزان (در مقیاس صنعتی) و تیوفن (با خلوص بیش از ۹۹٪، شرکت Merck) برای ساخت مدلی از بنزین انتخاب شد. ویژگی‌های اصلی نرمال هگزان و تیوفن در جدول ۱ آورده شده است. از غشای دو لایه PDMS/PA ساخته شده در مرکز تحقیقات غشایی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران استفاده شد.

از عیب‌های این فرایند، اشباع الفین‌ها در زمان فرایند هیدروژن دهی است که موجب می‌شود عدد اکتان به مقدار چشمگیری کاهش یابد. همچنین هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری بالاست.

استفاده از فناوری غشایی در صنایع پتروشیمی برای جداسازی ترکیب‌های آلی و از جمله گوگردزایی از بنزین به تازگی مورد توجه قرار گرفته است. از جمله روش‌های جداسازی غشایی، فرایند تراوش تبخیری است که به صورت انتخاب‌پذیر یک یا چند جزء از جریان مایع توسط غشا جدا می‌شوند. در مقایسه با فرایندهای قدیمی جداسازی از جمله استخراج و تقطیر، تراوش تبخیری^(۱) برتری‌هایی از جمله راندمان بالای جداسازی، ذخیره سازی انرژی و بهره برداری ساده دارد [۸، ۷]. در سال‌های اخیر، پژوهشگران ثابت کردند که تراوش تبخیری نقش مؤثری در جداسازی ناخالصی‌های گوگردی بنزین دارد [۹-۱۱] که موجب کاهش هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری و همزمان افزایش انعطاف‌پذیری فرایند پالایش می‌شود. به طور معمول یک غشای پلیمری غیر متخلخل به عنوان عامل جداکننده در فرایند استفاده می‌شود. بر اساس آنالیز پارامتر حلالیت، Kong و همکاران از غشای پلی اتیلن گلاکول با اتصالات عرضی برای جداسازی گوگرد از بنزین FCC استفاده کردند [۱۳، ۱۲]. این پژوهشگران، اثر پارامتر حلالیت، سادگی ساخت غشا و عامل اتصال عرضی کننده را برای ساخت مناسب‌ترین غشا مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌های به دست آمده از پژوهش‌های این گروه بر روی غشاهایی از جنس PU، PI، PTFE، PS، PAN، PVP، CA و چند پلیمر دیگر نشان می‌دهد که PEG در جداسازی ترکیب‌های گوگردی از ترکیب‌های هیدروکربنی دارای بالاترین پارامتر حلالیت است و همچنین به آسانی ساخته می‌شود و استفاده از ۱۶٪ عامل اتصال عرضی کننده به ساخت غشایی با بالاترین راندمان جداسازی کمک می‌کند. غشای پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) برای جداسازی بسیاری از مخلوط‌ها استفاده شده است و با روش‌های گوناگون تلاش‌هایی برای اصلاح غشای PDMS

(۱) Pevaporation



شکل ۱- نمایی از سامانه آزمایشگاهی فرایند تراوش تبخیری.

اندازه گیری عملکرد جداسازی

نمایی از سامانه تراوش تبخیری استفاده شده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که از شکل نمایان است سامانه از چند قسمت تشکیل شده است. مهمترین بخش سامانه، سل آن است که سطح مؤثر غشا در سل تقریباً 11 cm^2 است. خوراک با غلظت به تقریب ثابت از مخزن خوراک ($5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) به بخش خوراک سل پمپ می‌شود و به طور مستقیم در تماس با لایه رویی غشا دولایه (لایه PDMS با ضخامت $126 \mu\text{m}$) قرار می‌گیرد. اثر غلظت تیوفن ($0.4-0.6 \text{ wt.}\%$)، دمای خوراک ($30-50^\circ \text{C}$)، فشار فرآورده‌ی تراوشی ($23-100 \text{ mmHg}$) و سرعت جریان خوراک ($30-90 \text{ L/h}$) بر شار تراوشی تیوفن/نرمال هگزان و ضریب غنی‌سازی مورد پژوهش قرار گرفت. در شرایط پایدار، شار کل پس از میعان و سردسازی بخارهای تراوشی در دو تله سرد که به شکل متوالی قرار دارند اندازه‌گیری شد. شار تراوشی کل از روش معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$J = \frac{m}{At} \quad (1)$$

در رابطه بالا، J شار تراوشی کل ($\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)، m جرم فرآورده‌ی تراوشی (kg) از سطح فعال غشا $A(\text{m}^2)$ در مدت زمان تراوش تبخیری $t(\text{h})$ هستند.

تجزیه خوراک و فرآورده‌ی تراوشی توسط دستگاه کروماتوگرافی (GC) ساخت شرکت Shimadzu ژاپن مدل ۲۰۱۰ میلادی، مجهز به (FID)

و ستون PB-5 به طول 28.5 m ، قطر داخلی 0.22 mm و ضخامت فیلمی $0.25 \mu\text{m}$ انجام شد. برای سامانه دو جزیی، ضریب غنی‌سازی جزء i ، k_i از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$k_i = \frac{w_i^P}{w_i^F} \quad (2)$$

در این رابطه w_i^P و w_i^F کسر وزنی جزء i به ترتیب در فرآورده‌ی تراوشی و خوراک هستند.

طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی

روش تاگوچی به عنوان یک روش کنترل کیفیت به منظور بهینه سازی فرایند آزمایش‌های مهندسی به کار گرفته شد. این روش قانون‌هایی را ارائه نموده که طراحی آزمایش‌ها را ساده کرده و به آن شکل استاندارد بخشیده است. ابزاری که روش تاگوچی برای تحلیل نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌ها استفاده می‌کند روش تحلیل نسبت SN^(۱) می‌باشد. SN نسبت عوامل سیگنال (عامل‌های ثابت عملیاتی) به عامل‌های اغتشاش (که غیر قابل کنترل هستند) می‌باشد. با به کار بستن روش یاد شده این اطمینان به وجود می‌آید که اثر عوامل اغتشاشگر در مقایسه با اثر عامل‌های اصلی کمینه می‌باشد و این بدان معناست که پاسخ نهایی کمترین حساسیت را نسبت به عوامل اغتشاشگر دارد.

پارامتر SN با کمینه‌سازی تابع زیان به دست می‌آید و به صورت معادله (۳) تعریف می‌شود:

(۱) Signal to Noise (SN) ratio

جدول ۲- سطوح عامل‌های مورد بررسی در روش طراحی آزمایش L9 تاگوچی.

آزمایش	دمای خوراک (°C)	فشار فرآورده‌ی تراوشی (mmHg)	غلظت تیوفن در خوراک (wt. %)	سرعت جریان خوراک (L/h)
۱	۳۰	۵۳٫۲	۰٫۴	۳۰
۲	۳۰	۳۸٫۰	۰٫۵	۶۰
۳	۳۰	۲۲٫۸	۰٫۶	۹۰
۴	۴۰	۵۳٫۲	۰٫۵	۹۰
۵	۴۰	۳۸٫۰	۰٫۶	۳۰
۶	۴۰	۲۲٫۸	۰٫۴	۶۰
۷	۵۰	۵۳٫۲	۰٫۶	۶۰
۸	۵۰	۳۸٫۰	۰٫۴	۹۰
۹	۵۰	۲۲٫۸	۰٫۵	۳۰

جدول ۳- میزان تأثیر هر یک از سطوح عامل‌ها بر میانگین شار تراوشی کل.

عامل	سطح	J _{ave}	تأثیر (SN)
دما (°C)	۳۰	۳۰٫۶۷	۲۹٫۷۰
	۴۰	۳۴٫۶۶	۳۰٫۸۰
	۵۰	۳۵٫۷۸	۳۱٫۰۷
فشار خلا (mmHg)	۵۳٫۲	۳۲٫۳۷	۳۰٫۱۳
	۳۸٫۰	۳۳٫۹۳	۳۰٫۶۰
	۲۲٫۸	۳۴٫۸۱	۳۰٫۸۳
غلظت خوراک (wt. %)	۰٫۴	۳۲٫۳۴	۳۰٫۱۷
	۰٫۵	۳۴٫۰۰	۳۰٫۶۲
	۰٫۶	۳۴٫۷۷	۳۰٫۸۲
سرعت جریان خوراک (L/h)	۳۰	۳۲٫۲۱	۳۰٫۰۹
	۶۰	۳۴٫۰۲	۳۰٫۶۲
	۹۰	۳۴٫۸۸	۳۰٫۸۵

$$SN = -10 \log MSD \quad (۳)$$

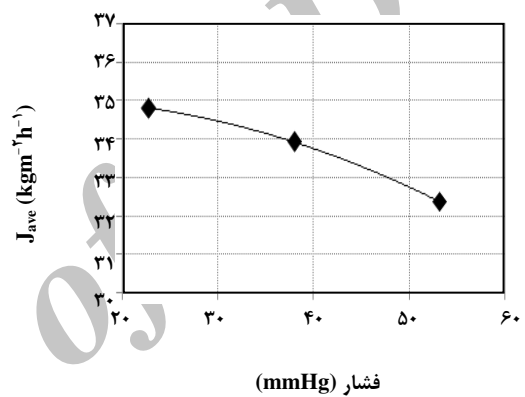
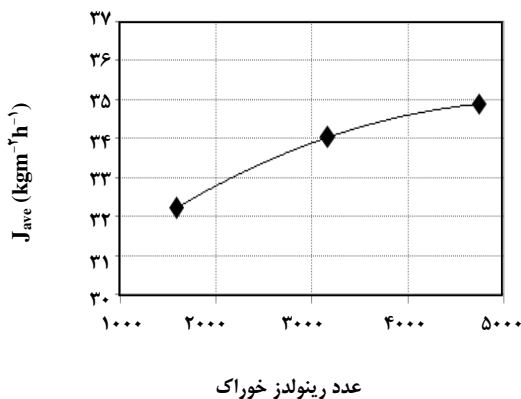
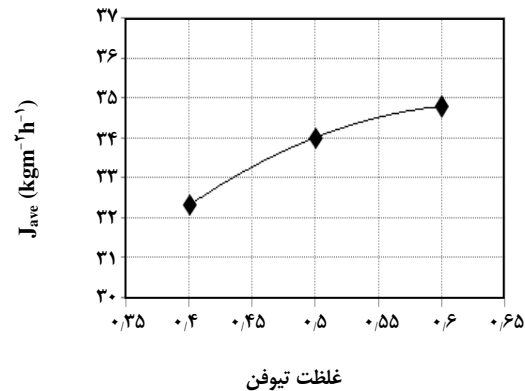
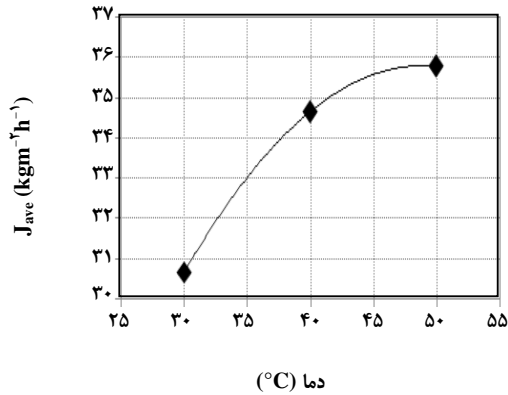
MSD^(۱) میانگین مربع انحراف‌ها می‌باشد.

روش تاگوچی از ابزار قدرتمند دیگری به نام تجزیه واریانس نیز برای تحلیل نتیجه‌ها استفاده می‌کند. در واقع دو روش SN و ANOVA برای تجزیه و تحلیل آرایه‌های عمود بر هم به کار برده می‌شوند. تحلیل ANOVA بعد از تحلیل SN به منظور تعیین واریانس خطا و اهمیت نسبی هر یک از عوامل انجام می‌شود. نتیجه‌های تحلیل ANOVA به طور معمول به صورت جدولی شامل مجموع مربع‌های هر عامل و خطا، درجه آزادی هر عامل و خطا، میانگین مربع‌های (واریانس) هر عامل و خطا، پارامتر معناداری پاسخ برای هر عامل (F) و سهم هر عامل در پاسخ (P) آرایه می‌شود. در این پژوهش برای هر پارامتر گفته شده، سه سطح در نظر گرفته شد و برای آن آرایه L_۹ تاگوچی مناسب بود. آرایه L_۹ یک طرح عاملی کسری ۳ به توان ۲-۴ با ۹ اجرا می‌باشد. این ساختار به پژوهشگر کمک می‌کند که با ۹ اجرا هر چهار عامل را مورد بررسی قرار دهد. در جدول ۲، سطوح پارامترهای بررسی شده در روش طراحی آزمایش تاگوچی و شرایط عملیاتی طرح L_۹ نشان داده شده است.

نتیجه‌ها و بحث

در جدول ۳ میزان تأثیر سطوح متفاوت هر عامل بر میانگین شار تراوشی کل با روش تحلیل SN در طراحی آزمایش L_۹ آرایه شده است.

(۱) Mean Squared Deviations



شکل ۲- نمودارهای مربوط به تأثیر هر یک از عوامل بر میانگین شار تراوشی کل.

با افزایش دمای خوراک افزایش می‌یابد. در حقیقت زنجیره‌های پلیمری در ساختار غشاهای پلیمری در دماهای بالاتر انعطاف پذیرترند و حجم آزاد بیشتری را برای نفوذ مولکول‌ها فراهم می‌کنند که در نتیجه حرکت آنها در غشا آسان‌تر می‌شود و شار تراوشی کل افزایش می‌یابد.

در فرایند تراوش تبخیری، اختلاف فشار نیروی محرکه انتقال جرم است. رابطه شار با اختلاف فشار به صورت زیر بیان می‌شود:

$$J_i = \frac{P_i}{\delta} (p_{i,Feed} - p_{i,permeate}) \quad (4)$$

در معادله (۴)، J_i فلاکس جزء i ، P_i تراوش پذیری جزء i و δ ضخامت غشا، $p_{i,Feed}$ و $p_{i,permeate}$ به ترتیب فشار جزء i در خوراک و فرآورده‌ی تراوشی هستند. فشار فرآورده‌ی تراوشی نقش مهمی بر عملکرد فرایند تراوش تبخیری دارد. هر چقدر فشار سمت فرآورده‌ی تراوشی کمتر باشد شار تراوشی کل بیشتر است.

همان‌گونه که از داده‌های جدول ۳ نمایان است، شرایط عملیاتی 50°C با پاسخ $35/78$ ، فشار فرآورده‌ی تراوشی 23 mmHg با پاسخ $34/81$ ، غلظت خوراک $0.6\text{ wt.}\%$ با پاسخ $34/77$ و سرعت جریان 90 L/h با پاسخ $34/88$ بیشترین شار را در مقایسه با سایر شرایط عملیاتی موجب می‌شوند.

در شکل ۲، اثر هر عامل بر میانگین شار تراوشی کل نشان داده شده است. چنان‌که در شکل دیده می‌شود با افزایش دمای خوراک، سرعت جریان و غلظت تیوفن در خوراک و کاهش فشار فرآورده‌ی تراوشی شار تراوشی کل افزایش می‌یابد.

با توجه به اینکه ضریب انتقال جرم تابع دماست با افزایش دمای خوراک نیروی محرکه انتقال جرم افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش دما ضریب انتقال جرم اجزای خوراک و جذب آنها در غشا افزایش می‌یابد [۲۴، ۲۵]. همچنین با افزایش دما تراوش پذیری غشا افزایش می‌یابد. بنابراین شار تراوشی کل

جدول ۴- میزان تأثیر هر یک از عوامل بر شار تراوشی کل در روش تاگوچی (جدول ANOVA).

عامل	F	SS	d.o.f	Var	P
دمای خوراک	۲۴,۸۱	۸۶,۶۶۵	۲	۴۳,۳۳۳	۵۱,۵۳
فشار فراورده‌ی تراوشی	۵,۲۲	۱۸,۲۴۰	۲	۹,۱۲۰	۲۷,۵۳
غلظت تیوفن در خوراک	۵,۳۰	۱۸,۵۱۵	۲	۹,۲۵۷	۹,۳۱
سرعت جریان خوراک	۶,۳۸	۲۲,۲۷۴	۲	۱۱,۱۳۷	۱۱,۶۳
		$SS_e = ۱۵,۷۱۶$	$Var_e = ۱,۷۴۶$		

جدول بیانگر اهمیت و میزان تأثیر هر یک از عواملها بر شار تراوشی است. پارامترهای جدول عبارتند از: پارامتر معنی داری پاسخ برای هر عامل (F)، مجموع مربع‌های هر عامل (SS)، درجه آزادی (d.o.f)، میانگین مربع‌ها (Var)، سهم هر عامل در پاسخ (P)، مجموع مربع‌های خطا (SS_e) و میانگین مربع‌های خطا (Var_e). در این جدول مشخص است که دمای خوراک (با سهم ۵۱,۵۳ درصد) نسبت به سایر پارامترهای عملیاتی دارای بیشترین تأثیر بر شار تراوشی کل است.

ضریب غنی‌سازی تیوفن

همان‌گونه که اشاره شد دما و فشار از جمله عامل‌های مهم در فرایند گوگردزدایی توسط تراوش تبخیری هستند. بنابراین اثر این دو پارامتر بر ضریب غنی‌سازی تیوفن بررسی شد. در شکل ۳ اثر دما بر ضریب غنی‌سازی تیوفن با خوراک ۰,۷ wt.% تیوفن، سرعت جریان ۳۰ L/h و فشار فراورده‌ی تراوشی ۴۵,۶ mmHg نشان داده شده است. با افزایش دما، ضریب غنی‌سازی کاهش می‌یابد زیرا فشار بخار نرمال هگزان (جدول ۵) و در نتیجه تبخیر نرمال هگزان بیشتر از تیوفن است. بنابراین با افزایش دما اختلاف سرعت نفوذ و حلالیت نرمال هگزان و تیوفن کاهش می‌یابد.

در شکل ۴ اثر دما بر ضریب غنی‌سازی ترکیب گوگردی گرفته شده از نتیجه‌های پژوهش kong و همکاران بر روی بنزین نشان داده شده است [۱۲]. در این پژوهش جداسازی ترکیب گوگردی در فشار ۱ mmHg توسط غشای پلی اتیلن گلاپکول انجام شده است و با توجه به اینکه بیشترین ترکیب گوگردی متیل تیوفن می‌باشد و دمای جوش آن بالاتر از تیوفن است دمای بالاتری برای افزایش نیروی محرکه برای تراوش مورد نیاز است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود در ابتدا با افزایش دما، ضریب غنی‌سازی

بنابراین با افزایش فشار فراورده‌ی تراوشی نیروی محرکه برای تراوش اجزای خوراک در غشا و در نتیجه شار تراوشی کاهش می‌یابد. در شکل ۲ اثر سرعت جریان خوراک بر عملکرد تراوش تبخیری، با عدد رینولدز نشان داده شده است. اعداد رینولدز از معادله زیر محاسبه شده اند [۲۶]:

$$Re = \frac{d_{i,up} \rho V_s (a+b)}{\mu} = \frac{2\rho V_s (a+b)}{\pi \mu a b} \quad (۵)$$

$d_{i,up}$ قطر معادل (جریان از سطح مقطع مستطیلی با اندازه‌های a و b به ترتیب با اندازه‌های 9×10^{-3} m و 23×10^{-3} m عبور می‌کند)، u سرعت در سطح غشا، V_s سرعت جریان حجمی خوراک، ρ و μ به ترتیب دانسیته و ویسکوزیته خوراک هستند. با افزایش سرعت جریان، جریان درهم خوراک افزایش و اثر لایه مرزی غلظت بر جذب مولکول‌های تیوفن کاهش می‌یابد و در نتیجه حلالیت و تراوش افزایش می‌یابد. جذب بیشتر مولکول‌های تیوفن در غشا موجب افزایش تورم می‌شود بنابراین شار تراوشی افزایش می‌یابد. با افزایش سرعت جریان و تغییر جریان از آرام به درهم، شار تراوشی کل افزایش می‌یابد ولی در سرعت‌های بالاتر به دلیل کاهش اثر لایه مرزی و تجمع غلظت شار به یک مقدار حدی نزدیک می‌شود.

با افزایش غلظت تیوفن در خوراک به دلیل تمایل شدید ترکیب‌های گوگردی به غشای پلیمری، جذب تیوفن افزایش می‌یابد. در نتیجه با افزایش تحرک پیوندها و زنجیرهای پلیمری، تورم غشا و شار تراوشی کل افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر شار تراوشی کل به یک مقدار حدی نزدیک می‌شود زیرا همزمان با تورم غشا، پدیده تجمع غلظت نیز صورت می‌گیرد.

در جدول ۴، جدول ANOVA و میزان تأثیر هر عامل بر شار تراوشی کل در روش تاگوچی آورده شده است. داده‌های

افزایش می‌یابد زیرا نیروی محرکه افزایش می‌یابد ولی با افزایش بیشتر دما ضریب غنی‌سازی کاهش می‌یابد زیرا با افزایش دما انعطاف پذیری زنجیره‌های پلیمری افزایش می‌یابد و اختلاف سرعت نفوذ و حلالیت ترکیب‌های هیدروکربنی و گوگردی کاهش می‌یابد و در نتیجه ضریب غنی‌سازی کاهش می‌یابد.

در شکل ۵ اثر فشار فرآورده‌ی تراوشی بر ضریب غنی‌سازی با خوراک ۰.۶ wt.% تیوفن، سرعت جریان خوراک ۳۰ L/h و دمای ۳۰ °C نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش فشار فرآورده‌ی تراوشی ضریب غنی‌سازی کاهش می‌یابد. با افزایش فشار فرآورده‌ی تراوشی، نیروی محرکه برای انتقال جرم تیوفن کاهش می‌یابد و با توجه به بالاتر بودن فشار بخار نرمال هگزان، تراوش آن بیشتر از تیوفن است بنابراین ضریب غنی‌سازی تیوفن کاهش می‌یابد. در فشارهای پایین نیروی محرکه تراوش هر دو جزء خوراک از غشا قابل توجه است ولی به دلیل بالا بودن تمایل تیوفن به غشا، ضریب غنی‌سازی بیشتر است.

در شکل ۶ اثر فشار فرآورده‌ی تراوشی بر ضریب غنی‌سازی تیوفن که توسط Kong و همکاران بر روی جداسازی تیوفن با غلظت ۰.۱۵ wt.% از خوراک دو جزئی تیوفن/ نرمال هپتان در دمای ۱۰۰ °C انجام شده نشان داده شده است. با توجه به شکل با افزایش فشار در ابتدا ضریب غنی‌سازی افزایش می‌یابد زیرا فشار بخار اشباع و فشار بخار جزئی نرمال هپتان کمتر از تیوفن است ولی با افزایش بیشتر فشار فرآورده‌ی تراوشی و افزایش غلظت نرمال هپتان در خوراک، تراوش نرمال هپتان افزایش می‌یابد و در نتیجه ضریب غنی‌سازی تیوفن کاهش می‌یابد.

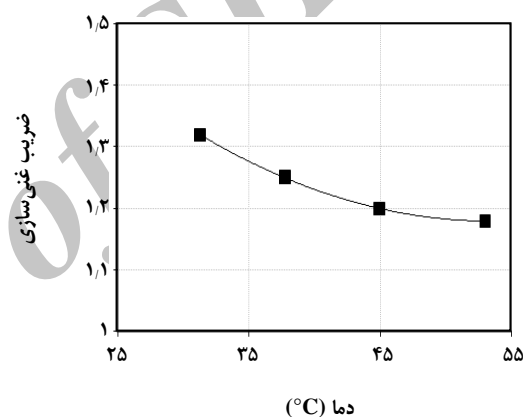
شایان گفتن است که در این پژوهش با توجه به محدودیت‌های تجهیزهای آزمایشگاهی امکان انجام آزمایش در فشار خالاهای پایین تر از ۳۳ mmHg فراهم نبوده و در نتیجه نقطه بیشینه ضریب غنی‌سازی دیده نشد.

نتیجه‌گیری

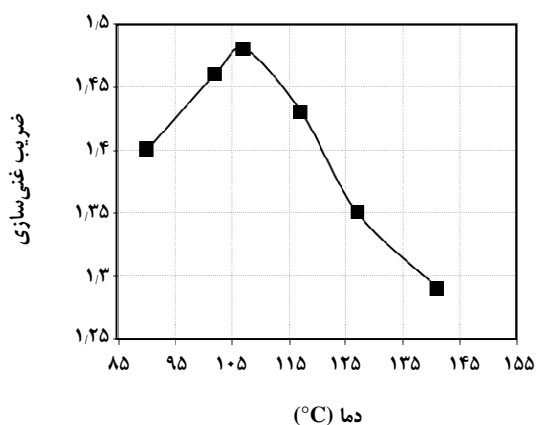
جداسازی تیوفن از بنزین مدل شده با مخلوط‌های تیوفن/ نرمال هگزان توسط سل تراوش تبخیری در مقیاس آزمایشگاهی مورد پژوهش قرار گرفت. از روش تاگوچی برای طراحی سامانه آزمایش‌ها و اثر پارامترهای فرایندی بر شار تراوشی از غشا استفاده شد. اثر غلظت تیوفن (۰.۴-۰.۶ wt.%)، دمای خوراک (۳۰-۵۰ °C)، فشار فرآورده‌ی تراوشی (۲۳-۱۰۰ mmHg) و سرعت جریان خوراک (۳۰-۹۰ L/h) بر عملکرد جداسازی تراوش

جدول ۵- فشار بخار تیوفن و نرمال هگزان در دماهای گوناگون.

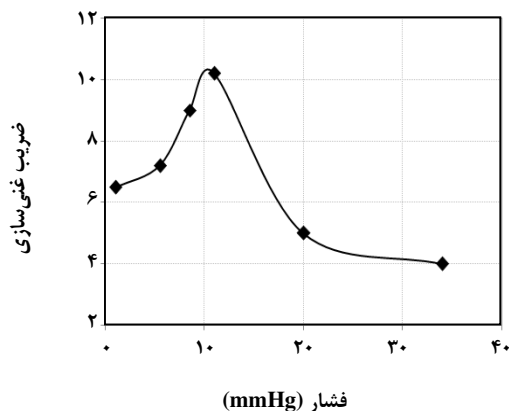
T(°C)	P _{thiophene} (mmHg)	P _{n-hexane} (mmHg)
۲۰	۶۲	۱۲۲
۳۰	۹۹	۱۸۹
۴۰	۱۵۴	۲۸۱
۵۰	۲۳۲	۴۰۶
۶۰	۳۳۹	۵۷۱



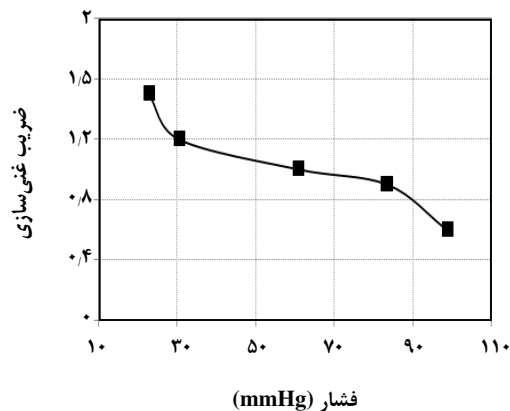
شکل ۳- اثر دمای خوراک بر ضریب غنی‌سازی تیوفن.



شکل ۴- اثر دمای خوراک بر ضریب غنی‌سازی [۱۲].



شکل ۶ - اثر فشار فراورده‌ی تراوشی بر ضرب غنی سازی [۱۲].



شکل ۵ - اثر فشار فراورده‌ی تراوشی بر ضرب غنی سازی.

بالاترین ضرب غنی‌سازی، $1/5$ ، در شرایط عملیاتی دمای خوراک 30°C و فشار فراورده‌ی تراوشی 23 mmHg به دست آمد. همچنین با توجه به نتیجه‌های این پژوهش و مقایسه آن با نتیجه‌های به دست آمده از پژوهش Kong و همکاران می‌توان گفت در شرایط یکسان میزان جداسازی همانند برای ترکیب‌های گوگردی از بنزین توسط هر دو غشا PEG و PDMS به دست می‌آید. زیرا هر دو غشا دارای پارامتر حلالیت به تقریب برابر می‌باشند ($20\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ برای PEG و $21\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ برای PDMS).

تبخیری مورد پژوهش تجربی قرار گرفت. نتیجه‌های این مطالعه نشان داد که اثر غلظت و سرعت جریان خوراک بر شار تراوشی در مقایسه با اثر دما و فشار فراورده‌ی تراوشی ناچیز است. با افزایش دمای خوراک، غلظت تیوفن، سرعت جریان خوراک و کاهش فشار فراورده‌ی تراوشی، شار کل افزایش می‌یابد. با توجه به اهمیت دو پارامتر دما و فشار، اثر این دو پارامتر بر ضرب غنی‌سازی تیوفن مورد پژوهش قرار گرفت. با کاهش دمای خوراک و فشار فراورده‌ی تراوشی، ضرب غنی سازی تیوفن افزایش یافت.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۹، ۱، ۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱، ۲، ۲۵

مراجع

- [1] Forte P., Process for the Removal of Sulfur from Petroleum Fraction, *US Patent 5582714*, (1996).
- [2] Funakoshi I., Aida T., Process for Recovering Organic Sulfur Compounds from Fuel Oil, *US Patent 5753102*, (1998).
- [3] Ma X., Sun L., Song C., A New Approach to Deep Desulfurization of Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel by Selective Adsorption for Ultra-Clean Fuels and for Fuel Cell Applications, *Catal. Today*, **77**, p. 107 (2002).
- [4] Hernández-Maldonado A.J., Yang F.H., Qi G., Yang R.T., Desulfurization of Transportation Fuels by π -Complexation Sorbent: Cu (I)-, Ni (II)-, and Zn (II)-Zeolites, *Appl. Catal. B: Environ.*, **56**, p. 111 (2005).
- [5] Covert C., Shepherd T.C., Thompson M.W., How Phillips s-Zorb Sulfur Removal Technology Quickly Came to Life, *World Refining*, **11**, p. 56 (2001)

- [6] Brunet S., Mey D., Perot G., Bouchy C., Diehl F., On the Hydrodesulfurization of FCC Gasoline: A Review, *Appl. Catal. A:General*, **278**, p. 143 (2005).
- [7] Binbing H., Jiding L., Cuixian C., Wickramasinghe R., Computer Simulation and Optimization of Pervaporation Process, *Desalination*, **145** (1-3), p. 187 (2002).
- [8] Jiding L., Cuixian C., Binbing H., Yong P., Jian Z., Weijun J., Laboratory and Pilot-Scale Study on Dehydration of Benzene by Pervaporation, *J. Memb. Sci.*, **203**, p. 127 (2002).
- [9] Zhao X., Krishnaiah G., Cartwright T., S-Brane™ Technology Brings Flexibility to Refiners' Clean Fuel Solutions, in: "Proceeding of the NPRA Annual Meeting", San Antonion, TX, (2004).
- [10] Minhas, S. Bhupender, Michael R. Chuba, Robert J. Saxton, Membrane Process for Separating Sulfur Compounds from FCC Light Naphtha, *US Patent 6694061* (2003).
- [11] Saxton, J. Robert, Minhas, S. Bhupender, Ionic Membranes for Organic Sulfur Separation from Liquid Hydrocarbon Solutions, *US Patent 6702945* (2004).
- [12] Lin L., Wang G., Qu H., Yang J., Wang Y., Shi O., Kong Y., PV Performance of Crosslinked Polyethylene Glycol Membranes for Deep Desulfurization of FCC Gasoline, *J. Mem. Sci.*, **280**, p. 651 (2006).
- [13] Lin L., Kong Y., Wang G., Qu H., Yang J., Shi D., Selection and Crosslinking Modification of Membrane Material for FCC Gasoline Desulfurization, *J. Mem. Sci.*, **285**, p. 144 (2006).
- [14] Hasanoglu A., Salt Y., Keleser S., Ozkan S., Dincer S., PV Separation of Ethyl Acetate-Ethanol Binary Mixtures Using Polydimethylsiloxane Membranes, *Chem. Eng. Process.*, **44**, p. 375 (2005).
- [15] Park Y.I., Yeom C.K., Lee S.H., Kim B.S., Lee J.M., Joo H.J., PV Permeation Behavior of a Series of Chlorinated Hydrocarbon/Water Mixtures Through PDMS Membranes, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, p. 272 (2007).
- [16] Mohammadi T., Aroujalian A., Bakhshi A., Pervaporaion of Dilute Alcoholic Mixtures Using PDMS Membrane, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, p. 1875(2005).
- [17] Li L., Xiao Z., Tan S., Pu L., Zhang Z., Composite PDMS Membrane with High Flux for the Separation of Organics from Water by PV, *J. Mem. Sci.*, **243**, p. 177 (2004).
- [18] Qi R., Wang Y., Li J., Zhao C., Zhu S., PV Separation of Alkane/Thiophene Mixtures with PDMS Membrane, *J. Mem. Sci.*, **280**, p. 545 (2006).
- [19] Vankelecom I.F.J., Moermans B., Verschueren G., Jacobs P.A., Intrusion of PDMS Top Layers in Porous Supports, *J. Mem. Sci.*, **158**, p. 289 (1999).
- [20] Zhao Ch., Li J., Qi R., Chen J., Luan Zh., Pervaporation Separation of n-Heptane/Sulfur Species Mixtures with Polydimethylsiloxane Membranes, *Separ. Purif. Tech.*, **63**, p. 220 (2008).
- [21] Kim H.J., Nah S.S., Min B.R., A New Technique for Preparation of PDMS PV Membrane for VOC Removal, *Adv. Environ. Res.*, **6**, p. 255 (2002).
- [22] Wu P., Brisdon B.J., England R., Field R.W., Preparation of Modified Difunctional PDMS Membranes and a Comparative Evaluation of Their Performance for the Pervaporative Recovery of p-Cresol from Aqueous Solution, *J. Mem. Sci.*, **206**, p. 265 (2002).

- [23] Barton A.F.M., "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters", CRC Press, (1991).
- [24] Jiratananon R., Chanachai A., Huang R.Y.M, Uttapap D., Pervaporation Dehydration of Ethanol-Water Mixtures with Cs/HEC Composite Membranes. I. Effect of Operating Conditions, *J. Membr. Sci.*, **195**, p. 143 (2002).
- [25] Sampranpiboon P., Jiratananon R., Uttapap D., Pervaporation Separation of Ethyl Butyrate and Isopropanol with Polyether Block (PEBA) Membranes, *J. Membr. Sci.*, **173**, p. 53 (2000).
- [26] Peng F., Jiang Z., Hu C., Wang Y., Xu H., Liu J., Removing Benzene from Aqueous Solution Using CMS-Filled PDMS Pervaporation Membranes, *Separ. Purif. Tech.*, **48**, p. 229 (2006).

Archive of SID