

جداسازی و تغلیظ ایزوبوتانول از محلولهای آبی رقیق با استفاده از فرآیند غشایی تراوش تبخیری

مصطفی امیدعلی^{۱*}، عبدالرضا اروجعلیان^۲، احمدرضا رئیسی^۳

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (mostafa.omidali@gmail.com)

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (aroujali@aut.ac.ir)

۳- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (raisia@aut.ac.ir)

مشخصات مقاله

چکیده

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۳۱ خرداد ۱۳۹۲

دریافت پس از اصلاح: ۲۵ بهمن ۱۳۹۲

پذیرش نهایی: ۱ اسفند ۱۳۹۲

کلمات کلیدی:

فرآیند جداسازی

تراوش تبخیری

ایزوبوتانول

غشاهای ترکیبی

ایزوبوتانول حاصل از فرآیند تخمیر غلظت پایینی دارد و برای استفاده در کاربردهای مختلف، نیاز به تغلیظ و خالص سازی دارد. فرآیندهای جداسازی متعددی برای بازیابی ایزوبوتانول از محیط تخمیر وجود دارد. برای جداسازی ایزوبوتانول از محلولهای آبی رقیق آن، فرآیند غشایی تراوش تبخیری به کار گرفته شد. بدین منظور، از غشاهای ترکیبی با لایه اصلی پلی دی متیل سیکلوکسان (PDMS) با ضخامت های مختلف برای بازیابی ایزوبوتانول استفاده شد و تاثیر چند پارامتر عملیاتی موثر مانند ضخامت غشا، غلظت خوراک و دمای خوراک بر کارکرد سیستم بررسی شد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت ایزوبوتانول در محلول خوراک، میزان فلاکس عبوری از غشاء و انتخاب پذیری آن افزایش می یابد. برای مثال، با افزایش غلظت ایزوبوتانول از ۲ به ۵ درصد وزنی در محلول خوراک، فلاکس کل و انتخاب پذیری غشاء بیش از ۵۰٪ افزایش می یابد. این در حالی است که با افزایش ضخامت لایه فعال غشاء از ۲/۳ به ۱۲/۹ میکرومتر، میزان فلاکس عبوری از غشاء به حدود نصف کاهش و انتخاب پذیری آن به بیش از ۱/۵ برابر افزایش می یابد. همچنین افزایش دما موجب بالارفتن فلاکس عبوری از غشاء و کاهش انتخاب پذیری می شود.

۱- مقدمه

استفاده از غشاء پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان^۱ به منظور بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی بر عملکرد فرایند انجام نشده است. کارایی فرایند تراوش تبخیری برای جداسازی مخلوطهای مایع علاوه بر خواص مخلوط خوراک و غشاء به کار برده شده، به پارامترهای عملیاتی نظیر دمای خوراک، سرعت جریان خوراک، غلظت خوراک، فشار سمت محصول و ضخامت غشاء نیز بستگی دارد. از طرفی به منظور افزایش مقیاس نتایج آزمایشگاهی لازم است که تاثیر پارامترهای عملیاتی مختلف بر روی عملکرد فرایند بررسی و بهینه سازی شود. در این پژوهش، هدف اصلی استفاده از فرایند تراوش تبخیری برای بازیابی ایزوبوتانول از محلول آبی بمنظور بررسی اثر پارامترهای عملیاتی مختلف شامل غلظت خوراک، دمای خوراک و ضخامت غشاء بر عملکرد فرایند تراوش تبخیری می باشد.

۲- مواد و روشها

برای انجام کلیه آزمایش ها از ایزوبوتانول با غلظت ۹۹/۵ درصد وزنی که از شرکت مرک خریداری شده استفاده شده است. آب مقطر مورد استفاده برای رقیق نمودن محلولها در آزمایشگاه تهیه شده است. غشاهای به کار رفته در تمامی آزمایشها از شرکت آلمانی GKSS تهیه شده اند که مشخصات آنها در جدول ۱ آورده شده است.

غشاها در ابعاد ۲۰×۱۵ سانتیمتر مربع بریده شده و در داخل مدول غشا قرار گرفتند. شکل ۱ نمایی از تجهیزات سیستم مورد استفاده در آزمایشها را نشان می دهد. محلول رقیق ایزوبوتانول توسط پمپ از محفظه خوراک به درون مدول غشایی وارد شده و با غشا در تماس قرار می گیرد. مقداری از محلول که غلظت بیشتری از ایزوبوتانول دارد از غشای آب گریز عبور کرده و محلول رقیق باقیمانده به درون مخزن برگشت داده می شود. دمای مخزن خوراک توسط یک کنترلر قابل تنظیم و کنترل می باشد. در سمت دیگر غشا، خلا توسط پمپ خلا برقرار می شود تا با اختلاف فشار ایجاد شده نیروی محرکه لازم جهت عبور مواد از غشا فراهم گردد. جریان عبوری از غشا در محفظه ای که درون ازت مایع قرار دارد جمع آوری و منجمد می شود.

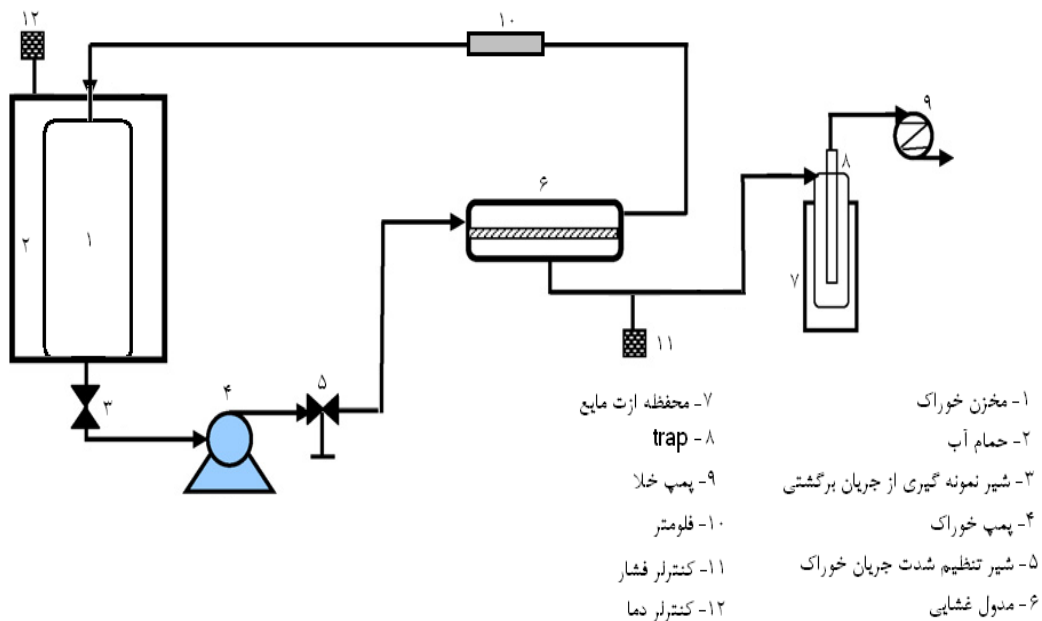
ماده منجمد جمع آوری شده در فواصل زمانی ۱ ساعته توزین شده و میزان فلاکس عبوری از غشا محاسبه می گردد.

ایزوبوتانول مایعی شفاف با نقطه جوش نسبتاً بالا می باشد که به عنوان ماده اولیه در صنایع شیمیایی، طعم دهنده در صنایع غذایی، حلال و افزودنی در مواد پوشش دهنده و ... به کار می رود. از مهمترین کاربردهای ایزوبوتانول می توان به این موضوع اشاره کرد که در سالهای اخیر به عنوان یکی از سوختهای جایگزین بنزین و سایر سوختهای فسیلی شناخته شده است. این ماده الکلی در مقایسه با اتانول از محتوای انرژی بالایی برخوردار است و برخلاف اتانول با هر درصدی با بنزین قابل اختلاط بوده و قابل مصرف در موتورهای بنزینی می باشد. ایزوبوتانول به دو صورت شیمیایی و بیولوژیکی تولید می شود [۱]. در روش بیولوژیکی، ایزوبوتانول طی تخمیر کربوهیدراتها تولید می شود. ایزوبوتانول حاصل از این روش، رقیق بوده و غلظت پایینی دارد (ماکزیمم ۳ درصد وزنی) [۲]. به همین دلیل برای بدست آمدن ایزوبوتانول با غلظت بالا نیاز به تکنیک های جداسازی می باشد. از فرآیندهای شناخته شده در زمینه جداسازی الکلهای از محلولهای آبی آنها می توان به تقطیر، استخراج با حلال، دفع گازی و تراوش تبخیری اشاره نمود [۳]. بررسیها حاکی از آن است که از نظر اقتصادی تراوش تبخیری روش مقرون به صرفه تری می باشد. به عنوان مثال، میزان انرژی مصرفی در فرایندهای دفع گازی، جذب، استخراج و استخراج غشایی و تراوش تبخیری بمنظور جداسازی ایزوبوتانول به ترتیب برابر ۲۱، ۳۳، ۱۴ و ۹ مگاژول بر کیلوگرم می باشد [۲]. تراوش تبخیری یک فرایند غشایی می باشد که در آن یک مخلوط خوراک مایع بوسیله تبخیر جزئی در طی یک غشاء انتخاب پذیر غیرمتخلخل جدا می شود. مطالعات زیادی برای بررسی عملکرد فرایند تراوش تبخیری در زمینه جداسازی الکلهای مختلفی نظیر متانول [۴، ۵]، اتانول [۹-۵]، ایزوپروپانول [۱۰، ۱۱] و نرمال بوتانول [۱۷-۱۲] صورت گرفته است. در تحقیقاتی که تاکنون بر روی جداسازی الکلهای از محلولهای آبی انجام شده است تاکید بر روی امکان سنجی جداسازی با فرایند تراوش تبخیری و بررسی عملکرد غشاهای مختلف بوده است و مطالعات کمی بر روی بررسی تاثیر پارامترهای عملیاتی بر عملکرد فرایند تراوش تبخیری انجام شده است. همچنین تاکنون مطالعه ای بر روی جداسازی ایزوبوتانول از محلولهای آبی رقیق با فرایند تراوش تبخیری با

¹PDMS

جدول ۱- مشخصات غشاهای به کاررفته شده در انجام آزمایشها

| نام غشا | لایه های غشایی | لایه اصلی | ضخامت لایه موثر (میکرومتر) |
|----------------|----------------|-----------|----------------------------|
| PDMS 08/082-6 | PDMS/PAN/PET | PDMS | ۲/۳ |
| PDMS 08/082-8 | PDMS/PAN/PET | PDMS | ۶/۱ |
| PDMS 08/082-10 | PDMS/PAN/PET | PDMS | ۸/۰ |
| PDMS 08/082-11 | PDMS/PAN/PET | PDMS | ۱۲/۹ |



شکل ۱- شماتیکی از تجهیزات مورد استفاده در آزمایشهای تراوش تبخیری

وزنی ایزوبوتانول در دماهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد استفاده شده است. دبی خوراک ورودی به سیستم روی ۵/۶ لیتر بر دقیقه تنظیم شده که جریان درهم را فراهم می آورد. همچنین فشار سمت خلا در ۱ میلیمتر جیوه ثابت نگه داشته شده است. زمان انجام همه آزمایشها ۷ ساعت بوده و نمونهها در هر ساعت جمع آوری شده و مقدار میانگین برای فلاکس و انتخاب پذیری گزارش شده است. لازم به ذکر است که همه آزمایشها ۳ بار تکرار شده اند تا از دقت و صحت آنها اطمینان حاصل گردد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر ضخامت غشا

ضخامت غشا نقش مهمی در فرآیند تراوش تبخیری دارد. مقاومت لایه غشا بر سر راه عبور جریان گذرنده از غشا متناسب با ضخامت آن است. شکل ۲ تاثیر ضخامت غشا بر

همچنین غلظت ایزوبوتانول در محصول جمع آوری شده توسط تزریق نمونه با دستگاه کروماتوگرافی گازی مشخص می شود.

عملکرد سیستم توسط دو پارامتر فلاکس و انتخاب پذیری آن مشخص می شود. فلاکس عبوری از سیستم از رابطه (۱) بدست می آید:

$$J = \frac{W}{A.t} \quad (1)$$

که در آن W وزن محصول جمع آوری شده، A مساحت غشا و t زمان جمع شدن محصول در محفظه می باشد.

انتخاب پذیری غشا نیز از رابطه (۲) قابل محاسبه می

باشد:

$$\alpha = \frac{y}{1-y} \times \frac{1-x}{x} \quad (2)$$

که در آن x و y به ترتیب جز مولی ایزوبوتانول در خوراک و محصول می باشند.

در این تحقیق، از غشاهای با ضخامت لایه فعال ۲/۳، ۶/۱، ۸/۰ و ۱۲/۹ میکرومتر، خوراک با غلظتهای ۲ و ۵ درصد

افت فلاکس عبوری آب می‌شود. در زمانی که ضخامت غشا تغییر می‌کند، پروفایل فشاری درون غشا تغییر می‌کند و نقطه تغییر فاز از سطح غشا دورتر می‌شود. این پدیده موجب افزایش عمق مایع درون غشا می‌شود. همان‌طور که می‌دانیم انتقال جرم از درون مولکول‌های مایع دشوارتر از عبور از میان مولکول‌های گاز است و هرچه عمق مایع بیشتر باشد، انتقال جرم دشوارتر می‌شود در نتیجه فلاکس عبوری از آن کاهش می‌یابد.

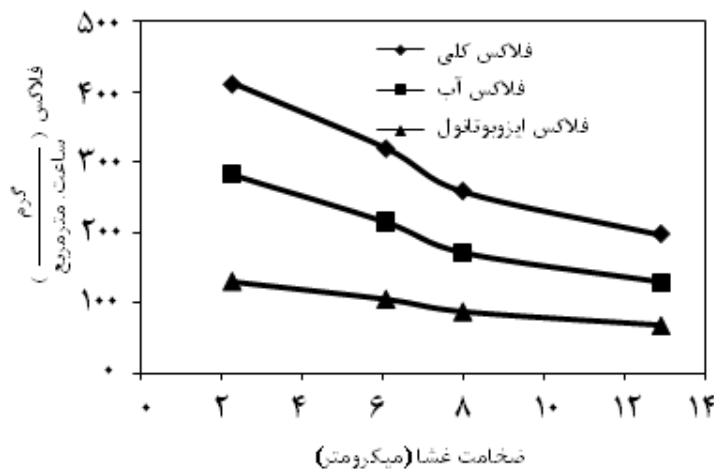
اثر ضخامت غشا بر میزان انتخاب‌پذیری غشا در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش ضخامت غشا، میزان انتخاب‌پذیری غشایی افزایش می‌یابد. همان‌طور که از شکل ۲ مشخص است، با افزایش ضخامت غشا، میزان کاهش فلاکس جزیی آب بیشتر از مقدار کاهش در فلاکس جزیی ایزوبوتانول می‌باشد.

فلاکس‌های کلی و جزیی عبوری از غشا در دمای 30°C را برای خوراک ۲ درصد وزنی نشان می‌دهد.

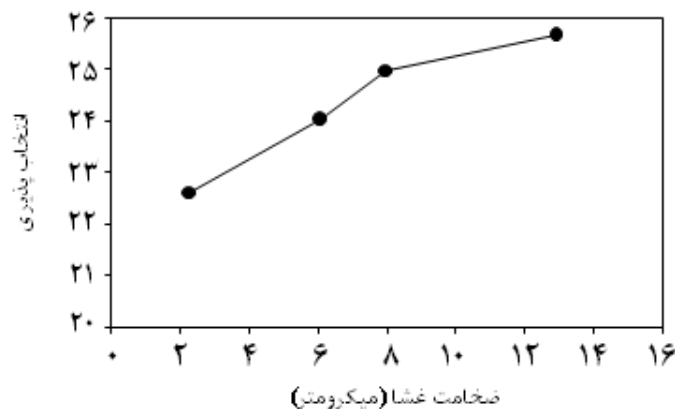
همان‌طور که مشخص است با افزایش ضخامت غشا، میزان فلاکس عبوری از آن کاهش یافته است. این نتایج با قانون فیک (رابطه (۳)) نیز مطابقت دارد و از آن پیروی می‌کند. طبق قانون فیک، میزان فلاکس ناشی از انتقال جرم با عکس ضخامت غشا متناسب است و این رفتار در نتایج حاصل از آزمایش مشاهده می‌شود. علت تناسب فلاکس با عکس ضخامت غشا در این است که با افزایش ضخامت غشا، میزان مقاومت ناشی از آن در برابر عبور جریان افزایش می‌یابد [۱۸].

$$J_i = \frac{P_i}{\delta} \times (p_{f,i} - p_{p,i}) \quad (3)$$

در معادله فوق، J_i میزان فلاکس عبوری جز i از غشا، P_i ضریب تراوش، δ ضخامت غشا، $p_{f,i}$ و $p_{p,i}$ به ترتیب فشار جزیی جز i در فاز خوراک و محصول می‌باشند. به عبارت دیگر با افزایش ضخامت غشا، عمق مایع درون غشا به واسطه تغییر محل نقطه تغییر فاز افزایش می‌یابد. این موضوع باعث



شکل ۲- اثر ضخامت غشا بر فلاکس‌های کلی و جزیی عبوری از آن



شکل ۳- اثر ضخامت غشا بر انتخاب‌پذیری آن

ارتباط خطی فلاکس ایزوبوتانول با تغییر غلظت نشان از ثابت بودن قابلیت تراوش این ماده از غشای پلیمری به کاررفته در این آزمایش در زمان استفاده از محلولهای رقیق از این ماده می‌باشد. مشابه چنین نتایجی در مورد سایر ترکیبات آلی نیز به چشم می‌خورد [۱۴، ۲۴-۲۳]. برای نمونه، یحیی [۲۳] تاثیر غلظت خوراک بر روی جداسازی ترکیبات آلی فرار نظیر بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن از محلولهای آبی رقیق با فرایند تراوش تبخیری بررسی کرد. او گزارش کرد که برای محلولهای آبی خیلی رقیق (غلظت در حدود ppm) فلاکس جزء آلی بصورت تقریباً خطی با افزایش غلظت محلول خوراک افزایش می یابد درحالیکه فلاکس جزئی آب بطور چشمگیری زیاد می شود. همچنین رئیسی و همکاران [۲۴] در جداسازی ترکیبات معطر فرار از آب انار با غشاء مشابه با غشاء استفاده شده در این تحقیق، مشاهده کردند که با افزایش غلظت جزء آلی در محلول خوراک از ۵۰ تا ppm ۵۰۰ فلاکس جزئی ترکیبات معطر بصورت خطی با غلظت خوراک تغییر می کند. به طور کلی زمانی که غلظت مواد آلی در محلولهای آبی آنها افزایش می‌یابد، فشار جزیی آن ماده و نیروی محرکه انتقال جرم بیشتر می‌شود و در نتیجه میزان فلاکس عبوری آنها افزایش می‌یابد. فشار جزیی ماده i در محلول خوراک از رابطه (۴) بدست می‌آید [۱۸].

$$p_{f,i} = \gamma_i \cdot x_{f,i} \cdot p_{0,i} \quad (4)$$

در این رابطه، γ_i ضریب اکتیویته جز i ، $x_{f,i}$ درصد مولی جز i در محلول خوراک و $p_{0,i}$ فشار بخار تعادلی جز i می‌باشد. براساس معادله فوق با افزایش غلظت جز i در محلول خوراک، فشار جزیی آن بالا می‌رود و موجب بیشتر شدن نیروی محرکه فرآیند می‌شود.

از طرف دیگر، افزایش غلظت میزان تورم غشا در لایه‌های بالایی آن را افزایش می‌دهد. هرچه میزان تورم بیشتر باشد، فاصله بین زنجیره‌های پلیمری بیشتر می‌شود و نفوذ مواد از درون غشا راحت‌تر می‌گردد. در نتیجه این موضوع افزایش فلاکس را در پی دارد.

همچنین اثر غلظت خوراک بر انتخاب‌پذیری در شکل ۵ دیده می‌شود. تغییر غلظت دو پدیده را به همراه دارد. اگر ماده‌ای که ساختاری شبیه به ماده سازنده غشا دارد در تماس با غشا قرار گیرد موجب تورم و باز شدن زنجیره‌های پلیمری از هم می‌شود.

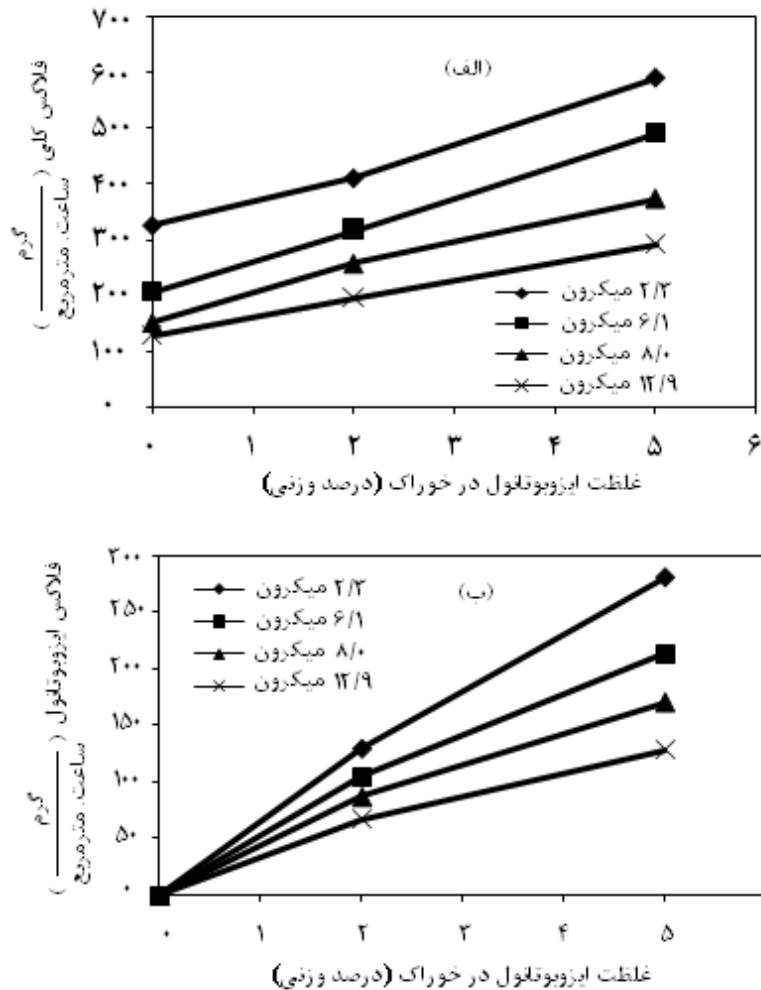
درواقع عبور مولکول‌های ایزوبوتانول از محیط مایع درون غشا راحت‌تر از عبور مولکول‌های آب صورت می‌گیرد. این موضوع سبب می‌شود تا با افزایش ضخامت غشا، نسبت فلاکس ایزوبوتانول به فلاکس آب افزایش یابد و این موضوع موجب بالاتر رفتن مقدار انتخاب‌پذیری می‌شود. باید دقت نمود که برای افزایش فلاکس، ضخامت غشا را تا حد معینی می‌توان کاهش داد زیرا با کاهش بیش از حد ضخامت غشا، مقاومت مکانیکی غشا افت پیدا می‌کند و ممکن است که کارایی سیستم مختل شود. به طور کلی می‌توان گفت که با افزایش ضخامت غشا، میزان فلاکس عبوری از آن کاهش می‌یابد و انتخاب‌پذیری غشا بیشتر می‌شود. چنین رفتاری در کارهای مشابه نیز دیده شده است [۷، ۱۹-۲۲]. به عنوان مثال لیو و همکاران [۱۹] تاثیر ضخامت غشاء را بر روی جداسازی ترکیباتی نظیر استن، بوتانول و اتانول از محلولهای آبی با غشاء تک لایه پلی‌اترپلوک‌آمید بررسی کرد و مشاهده کردند که برای محلول آب استن با افزایش ضخامت غشاء از ۳۰ به ۱۰۰ میکرو متر فلاکس جزئی استن از ۲۱/۴ به $4/7 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ کاهش و انتخاب پذیری از ۳/۳ به ۴/۲ افزایش می یابد درحالی که برای محلول آبی بوتانول، فلاکس جزء آلی از $42/2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ به ۱۹/۱ و انتخاب پذیری از ۵/۹ به ۸/۲ تغییر می کند.

همچنین فواید و فنگ [۲۰] تاثیر ضخامت غشاء همگن پلی‌اترپلوک‌آمید را بر روی میزان جداسازی بوتانول از محلولهای آبی رقیق در غلظتهای خوراک مختلف مطالعه کردند و مشاهده کردند که فلاکس عبوری از غشاء با افزایش ضخامت غشاء افزایش می یابد ولی رابطه فلاکس عبوری با معکوس ضخامت غشاء خطی نیست

۲-۲-۳- اثر غلظت خوراک

خواص مرتبط با میزان عبوردهی غشا به طور قابل ملاحظه‌ای تحت تاثیر غلظت خوراک قرار دارد. زیرا هر دو پدیده جذب و نفوذ که میزان تراوش را تعیین می‌کنند به غلظت خوراک وابسته هستند. برای بررسی اثر غلظت بر عملکرد سیستم از غلظت‌های ۲ و ۵ درصد وزنی ایزوبوتانول استفاده شده است.

نتایج حاصل از این آزمایش و اثر غلظت خوراک بر میزان فلاکس عبوری برای غشاهای با ضخامت مختلف در دمای 30°C در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴- تاثیر غلظت خوراک بر فلاکس های کلی و جزیی گذرنده از غشادر دمای ۳۰درجه سانتیگراد :
الف) فلاکس کلی و ب) فلاکس جزیی ایزوبوتانول

مولکول آب ($2/65\text{\AA}$) کوچکتر از اندازه مولکول های ایزوبوتانول ($7/70\text{\AA}$) است [۲۶]، پدیده تورم موجب افزایش بیشتر فلاکس جزیی آب نسبت به ایزوبوتانول می شود. این پدیده کاهش انتخاب پذیری را به همراه خواهد داشت. پدیده تورم بیشتر در لایه های سطحی غشا صورت می گیرد و این تاثیر بر غشاهای با ضخامت کم تر بیشتر به چشم می خورد و هرچه ضخامت افزایش می یابد تاثیر آن کم خواهد شد. از طرف دیگر افزایش بالا رفتن ایزوبوتانول در محلول خوراک، افزایش فشار جزیی این ماده و نیروی محرکه را در پی خواهد داشت. این تاثیر مستقل از ضخامت غشا است و برای همه ضخامت ها یکسان خواهد بود. افزایش نیروی محرکه موجب افزایش فلاکس جزیی ایزوبوتانول خواهد شد.

این پدیده موجب افزایش فلاکس عبوری از غشا می شود. در این میان میزان افزایش فلاکس ماده ای که اندازه مولکول های آن کوچکتر است بیشتر می باشد. حال هر چه غلظت ماده ای که موجب تورم غشا می شود در خوراک بیشتر شود، تاثیر این پدیده بیشتر به چشم خواهد خورد [۲۵]. تورم غشا در لایه های بالایی و نزدیک به سطح غشا صورت می گیرد. از طرف دیگر، افزایش غلظت ماده تراونده در خوراک موجب بیشتر شدن نیروی محرکه انتقال جرم برای ماده تراونده می شود و موجب کاهش جزیی فلاکس حلال خواهد شد.

شکل ۵ دو رفتار متفاوت در مورد غشاهای مختلف نشان می دهد. برای غشاهای نازک تر (۲/۳ و ۶/۱ میکرومتر) افزایش غلظت باعث کاهش انتخاب پذیری شده است و برای غشاهای ضخیم تر (۸ و ۱۲/۹ میکرومتر) با بیشتر شدن غلظت خوراک، میزان انتخاب پذیری افزایش یافته است. با توجه به اینکه اندازه



شکل ۵- تاثیر غلظت بر میزان انتخاب پذیری در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد

دقیقه تنظیم می‌شود. آزمایش در دماهای ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درجه سانتیگراد صورت پذیرفته است.

شکل ۶ اثر دما را بر میزان فلاکس عبوری از غشا را

نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دما، میزان فلاکس عبوری بیشتر می‌شود. با افزایش دما پدیده‌های نفوذ و جذب تحت تاثیر قرار می‌گیرند. بالا رفتن دما موجب بیشتر شدن ضریب انتقال جرم می‌شود و افزایش میزان جذب را هم به همراه دارد. این امر باعث افزایش فلاکس عبوری از غشا می‌شود. از طرف دیگر با بالا رفتن دمای خوراک، حرکت زنجیره‌های پلیمری سازنده غشا بیشتر می‌شود. حرکت زنجیره‌ها باعث ایجاد فضای خالی بیشتری در میان آنها می‌شود. با بیشتر شدن فضای خالی بین زنجیره‌های پلیمری، نفوذ مواد از درون آنها ساده‌تر می‌گردد. این موضوع نیز موجب بیشتر شدن فلاکس عبوری از درون غشای پلیمری می‌شود. معمولاً رفتار فلاکس عبوری از سیستم در برابر تغییر دما، از قاعده آرنیوس پیروی می‌کند [۲۸]:

$$J = J_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\ln(J) = \ln(J_0) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

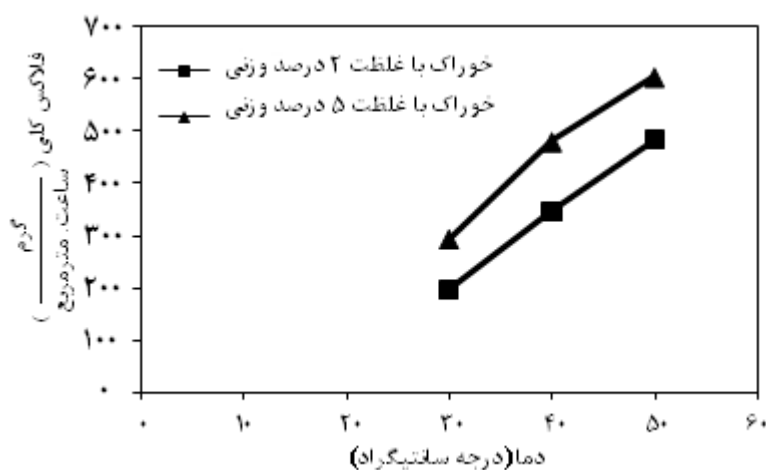
در این روابط، J_0 ثابت معادله، E انرژی فعال‌سازی و R ثابت گازها می‌باشد. با استفاده از رابطه ۶ و رسم مقادیر $\ln(J)$ بر حسب $\frac{1}{T}$ ، مشاهده می‌شود که این نتایج نیز از قاعده آرنیوس پیروی می‌کنند (شکل ۷).

کار بنابراین این دو عامل که نتایج مخالف یکدیگر نیز دارند بر نتیجه آزمایش تاثیرگذار خواهند بود. همانطور که در شکل ۵ هم مشاهده می‌شود برای غشاهای نازک‌تر تاثیر تورم غشا بیشتر از تاثیر افزایش نیروی محرکه می‌باشد و با افزایش غلظت ایزوبوتانول در خوراک، میزان انتخاب پذیری کم شده است. اما برای غشاهای ضخیم‌تر، افزایش غلظت موجب افزایش انتخاب پذیری شده است و این بدان معنی است که تاثیر افزایش نیروی محرکه ناشی از افزایش غلظت بر تاثیر پدیده تورم غالب شده است.

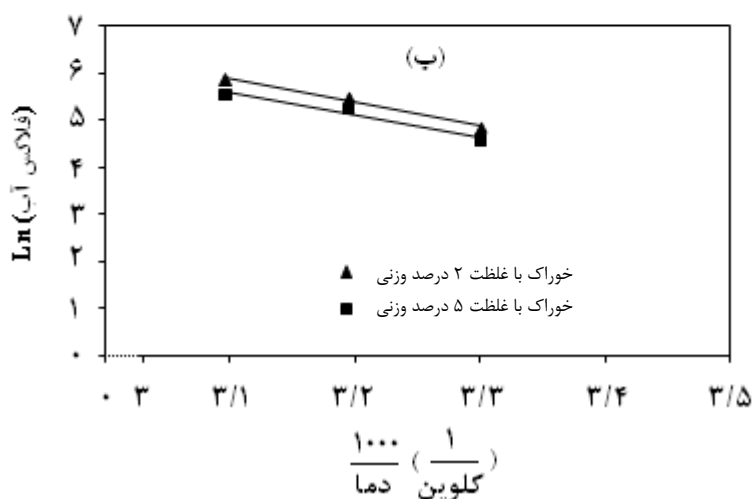
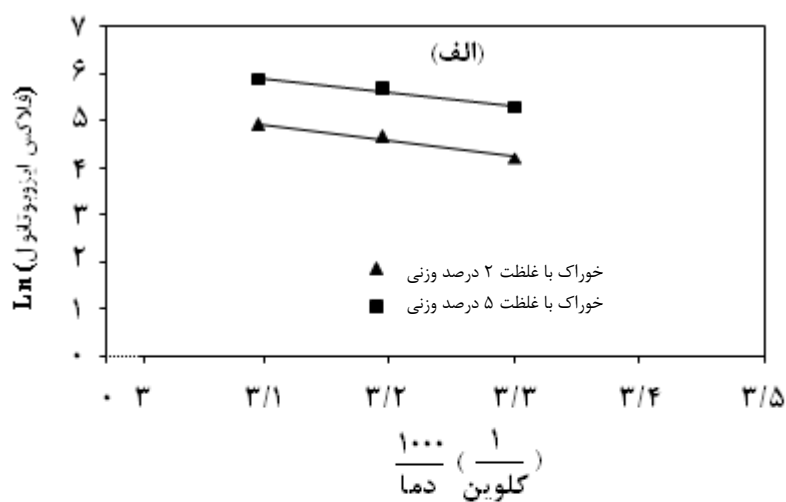
ذکر این نکته ضروری است که برای غشاهای با ضخامت بالاتر تاثیر تورم به کلی از بین می‌رود و انتخاب پذیری غشا تغییر محسوسی نخواهد کرد. مشاهده می‌شود که در بین غشاهای نازک، تاثیر تورم و کم شدن انتخاب پذیری ناشی از آن برای نازک‌ترین غشا بیشتر است. در کارهای صورت گرفته مشابه، چنین رفتاری مشاهده شده است. در این گونه پژوهش‌ها افزایش غلظت ماده تراونده برای غشاهای با ضخامت کم محسوس است و موجب کم شدن انتخاب پذیری غشا شده است. اما در سایر کارهایی که از غشاهای با ضخامت بالا استفاده شده است تورم تاثیری بر انتخاب پذیری غشاء نداشته است [۷، ۹، ۱۷، ۱۹، ۲۰، ۲۷].

۳-۳- اثر دمای خوراک

به منظور بررسی اثر دمای خوراک بر عملکرد سیستم تراوش تبخیری برای جداسازی ایزوبوتانول از محلول آبی آن از ضخیم‌ترین غشای پلیمریه رفته در آزمایش‌ها استفاده شده است. در این بررسی، شدت جریان خوراک روی ۵/۶ لیتر بر



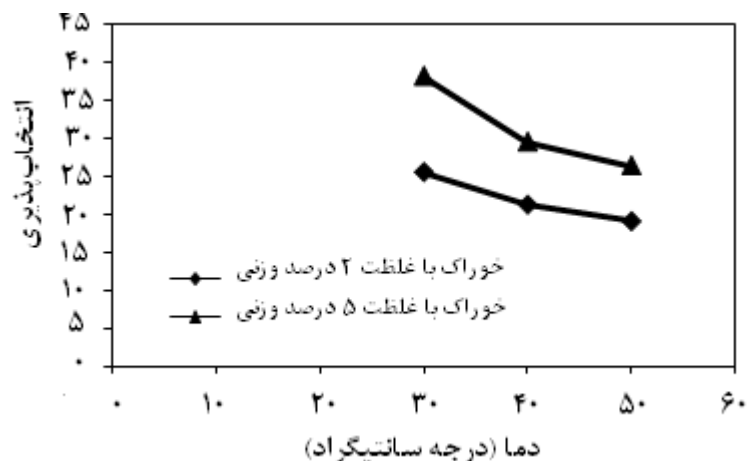
شکل ۶- تاثیر دما بر فلاکس عبوری از سیستم با غشای ۱۲/۹ میکرومتر



شکل ۷- محاسبه انرژی فعال سازی با استفاده از اثر دما بر: الف) فلاکس جزیی ایزوبوتانول و ب) فلاکس جزیی آب

جدول ۲- مقادیر انرژی فعال سازی برای عبور ایزوبوتانول و آب از غشای پلی دی متیل سیکوکسانبا ضخامت ۱۲/۹ میکرومتر

| ماده | غلظت خوراک (درصد وزنی) | انرژی فعال سازی | انرژی فعال سازی | R ² |
|-------------|---------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| ایزوبوتانول | ۲ | ۲۸ | ۳۸۳ | ۰/۹۸۲۹ |
| | ۵ | ۲۴ | ۳۲۰ | ۰/۹۶۴۰ |
| آب | ۲ | ۴۰ | ۲۲۲۶ | ۰/۹۸۲۹ |
| | ۵ | ۳۹ | ۲۱۵۷ | ۰/۹۶۲۲ |



شکل ۸- تاثیر دما بر میزان انتخاب پذیری سیستم با غشای ۱۲/۹ میکرومتر

صورت می گیرد. این اثر برای موادی که اندازه مولکولی آنها کوچکتر است، بیشتر محسوس می باشد. با توجه به این دو دلیل انتظار می رود که با بالا رفتن دمای خوراک، نسبت فلاکس ایزوبوتانول نسبت به فلاکس آب که تعیین کننده مقدار انتخاب پذیری سیستم است، کاهش یابد. زیرا اندازه مولکول های آب کوچکتر از اندازه مولکول های ایزوبوتانول می باشد [۲۶]. رفیعاء و همکاران [۱۸] گزارش کردند که افزایش دمای محلول خوراک، منجر به افزایش فلاکسهای جزئی آب و ترکیبات معطر می شود اما میزان تغییر فلاکس جزئی آب نسبت به فلاکس جزئی ترکیبات معطر بیشتر است در نتیجه انتخاب پذیر با افزایش دما کاهش می یابد. همچنین یحیی [۲۳] گزارش کرد که افزایش دمای عملیاتی از ۳۰ به ۵۰°C منجر به افزایش فلاکسهای جزئی آب و ترکیبات آلی می شود اما انتخاب پذیری غشاء کاهش می یابد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش جداسازی ایزوبوتانول از محلول آبی آن با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری با غشاهای آب گریز مورد آزمایش قرار گرفت. همچنین اثر برخی پارامترهای موثر بر

جدول ۲ مقادیر محاسبه شده برای انرژی فعال سازی برای عبور آب و ایزوبوتانول از غشای پلیمری با ضخامت ۱۲/۹ میکرومتر را نشان می دهد. مثبت بودن انرژی فعال سازی حاکی از آن است که افزایش دما منجر به سهولت عبور مواد از غشا می شود. هرچه انرژی فعال سازی بیشتر باشد، تاثیر دما بر آن نیز بیشتر خواهد بود. در جدول ۲ مشاهده می شود که انرژی فعال سازی برای عبور آب بیشتر از ایزوبوتانول است، این موضوع حاکی از آن است که با بیشتر شدن دما میزان افزایش فلاکس آب بیشتر از افزایش فلاکس ایزوبوتانول خواهد بود و انتظار می رود که با افزایش دما انتخاب پذیری کاهش یابد.

اثر تغییر دما بر میزان انتخاب پذیری غشا در شکل ۸ دیده می شود. هرچه دما بیشتر می شود، فشار بخار اجزا بیشتر می شود [۲۷] و مواد در نقطه نزدیک تری نسبت به سطح غشا تبخیر می شوند و این بدان معنی است که از ضخامت مایع درون غشا کاسته می شود. کم شدن ضخامت مایع درون غشا موجب سهولت نفوذ اجزا می شود. از طرف دیگر افزایش دما، باز شدن زنجیره های پلیمری سازنده غشا را به همراه دارد [۱۷، ۲۷، ۲۹]. با باز شدن زنجیره های پلیمری نفوذ مواد سریع تر

۵- مراجع

- [1] S. Atsumi, T. Hanai and J.C. Liao (2008) "Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels", *Nature*, 451, 86-89.
- [2] W. Kaminski, E. Tomczak and A. Gorak (2011) "Biobutanol production and purification methods", *Echological Chemistry and Engineering S*, 18, 31-39.
- [3] N. Qureshi and H.P. Blaschek (1999) "Butanol recovery from model solution/fermentation broth by pervaporation: evaluation of membrane performance", *Biomass Bioenergy*, 17, 175-183.
- [4] X. Liu, Y. Sun and X. Deng (2008) "Studies on the pervaporation membrane of permeation water from methanol/water mixture", *Journal of Membrane Science*, 325, 192-198.
- [5] S.P. Doguparthi (2001) "Pervaporation of aqueous alcohol mixtures through a photopolymerised composite membrane", *Journal of Membrane Science*, 185, 201-205.
- [6] A. Aroujalian, K. Belkacemi, S.J. Davids, G. Turcotte and Y. Pouliot (2003) "Effect of protein on flux and selectivity in pervaporation of ethanol from a dilute solution", *Separation Science and Technology*, 18, 3239-3247.
- [7] A. Raisi, A. Aroujalian and T. Kaghazchi (2009) "Experimental study and mass transport modeling of ethanol separation from aqueous solutions by pervaporation", *Separation Science and Technology*, 44, 3538-3570.
- [8] M.D.C. Goncalves, G.D. Marques and F. Galembeck (1983) "Pervaporation and dialysis of water-ethanol solutions using silicone rubber membranes", *Separation Science and Technology*, 18, 893-899.
- [9] X. Li and S. Wang (1996) "Some characteristics of pervaporation for dilute ethanol-water mixtures by alcohol-permeable composite membrane", *Separation Science and Technology*, 31, 2867-2873.
- [10] C.L. Li, S.H. Huang, D.J. Liaw, K.R. Lee and J.Y. Lai (2008) "Interfacial polymerized thin-film composite membranes for pervaporation separation of aqueous isopropanol solution", *Separation and Purification Technology*, 62, 694-702.
- [11] R.S. Veerapur, K.B. Gudasi and T.M. Aminabhavi (2008) "Sodium alginate-magnesium aluminum silicate mixed matrix membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures", *Separation and Purification Technology*, 59, 221-229.
- [12] K.W. Buddeker, G. Bengtson and H. Pingel (1990) "Pervaporation of isomeric butanols", *Journal of Membrane Science*, 54, 1-12.
- [13] W.J. Groot, R. Lans and K. Luyben (1992) "Technologies for butanol recovery integrated with fermentations", *Process Biochemistry*, 27, 61-75.

عملکرد سیستم بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که پارامترهایی همچون ضخامت غشا، غلظت خوراک و دمای خوراک بر عملکرد سیستم تاثیر قابل ملاحظه‌ای دارند.

استفاده از غشای پلی دی متیل سیکوکسان با ضخامت بالا، انتخاب‌پذیری بیشتری به همراه دارد اگرچه استفاده از این ضخامت موجب کاهش فلاکس عبوری از سیستم می‌شود. افزایش دما تاثیری مشابه کاهش ضخامت غشا در پی دارد و با بالا رفتن آن، از انتخاب‌پذیری غشا کاسته می‌شود و به میزان فلاکس عبوری از آن افزوده می‌گردد. افزایش غلظت خوراک، باعث افزایش فلاکس عبوری از سیستم می‌شود اما برای ضخامت‌های مختلف اثر متفاوتی بر انتخاب‌پذیری غشا دارد. به این صورت که برای غشاهای ضخیم‌تر با افزایش غلظت میزان انتخاب‌پذیری بالاتر می‌رود در حالیکه برای ضخامت‌های کم‌تر، خلاف چنین رفتاری به چشم می‌خورد و با افزایش غلظت از مقدار انتخاب‌پذیری کم می‌شود.

ایزوبوتانول در محدوده غلظتی ۶ تا ۹۰ درصد وزنی در ترکیب با آب به صورت محلول دوفازی درمی‌آید. لذا با تغلیظ اولیه محلول ۲ درصد وزنی می‌توان محلول را به این محدوده دوفازی انتقال داد. دوفاز نامحلول با یک جداسازی فیزیکی ساده قابل تفکیک می‌باشند. در واقع عملاً با انجام عملیات غشایی همراه با جداسازی ساده فیزیکی محلول با غلظت ۲ درصد وزنی به محلول با غلظت ۹۰ درصد تبدیل می‌شود. فاز غنی از ایزوبوتانول دارای غلظت ۹۰ درصد و فاز آبی آن دارای غلظت ۶ درصد وزنی از ایزوبوتانول می‌باشد. هرچه غلظت محلول حاصل از فرآیند تراوش تبخیری بیشتر باشد، میزان ماده در فاز غنی از ایزوبوتانول بیشتر خواهد بود و محصول بیشتری با غلظت ۹۰ درصد وزنی از ایزوبوتانول خواهیم داشت. ضمن آنکه محلول آبی دارای ۶ درصد وزنی ایزوبوتانول را می‌توان دوباره تحت عملیات تراوش تبخیری قرار داد.

نتایج فوق حاکی از آن است که استفاده از تکنولوژی به کار رفته در این پژوهش، روش مناسبی برای جداسازی ایزوبوتانول از محلول آبی آن به حساب می‌آید. تراوش تبخیری فرآیندی است که آلاینده‌های آن در مقایسه با روش‌های قدیمی کمتر است و همچنین نیازی به افزودن ماده دیگر برای جداسازی ندارد. مقرون به صرفه بودن این روش و نتایج مناسب به دست آمده در این پروژه می‌تواند گواه مناسب بودن این روش برای جایگزینی سایر روش‌های جداسازی برای تغلیظ اولیه الکل‌ها از محلول‌های آبی آن‌ها می‌باشد.

- [22] W.W.Y. Lau, J. Finlayson, J.M. Dickson, J.X. Jiang and M.A. Brook(1997) "Pervaporation performance of oligosilylstyrene-polydimethylsiloxane membrane for separation of organics from water", *Journal of Membrane Science*, 134, 209-218.
- [23] G.O. Yahaya(2008) "Separation of volatile organic compounds (BTEX) from aqueous solutions by a composite organophilic hollow fiber membrane-based pervaporation process", *Journal of Membrane Science*, 319, 82-90.
- [24] A. Raisi, A. Aroujalian and T. Kaghazchi(2008) "Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice", *Journal of Membrane Science*, 322, 339-348.
- [25] H. Zhou, Y. Su, X. Chen and Y. Wan(2011) "Separation of acetone, butanol and ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by silicalite-1/PDMS hybrid pervaporation membranes", *Separation Purification Technology*, 79, 375-384.
- [26] A.A. Ravdel and A.M. Ponomarev, (1983) Kartkiispravochinkfiziko-khim, Velichin, Leningrad, Himia.
- [27] F. Peng, Z. Jiang, C. Hu, Y. Wang, H. Xu and J. Liu(2006) "Removing benzene from aqueous solution using CMS-filled PDMS pervaporation membranes", *Separation Purification Technology*, 48, 229-234.
- [28] X. Feng and R.Y.M. Huang(1996) "Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes", *Journal of Membrane Science*, 118, 127-131.
- [29] A. Aroujalian and A. Raisi(2007) "Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 303, 154-161.
- [14] E. Favre and Q.T. Nguyen(1996) "Extraction of 1-butanol from aqueous solutions by pervaporation", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 65, 221-228.
- [15] A. Jonquieres and A. Fane(1997) "Filled and unfilled composite GFT PDMS membranes for the recovery of butanols from dilute aqueous solutions: influence of alcohol polarity", *Journal of Membrane Science*, 125, 245-255.
- [16] E.E. Zanati, E.A. Hakim, O.E. Ardi and M. Fahmy(2006) "Modeling and simulation of butanol separation from aqueous solutions using pervaporation", *Journal of Membrane Science*, 280, 278-283.
- [17] K. Srinivasan, K. Palanivelu and A.N. Gopalakrishnan(2007) "Recovery of 1-butanol from a model pharmaceutical aqueous waste by pervaporation", *Chemical Engineering Science*, 62, 2905-2914.
- [18] N.Rafia, A. Aroujalian and A. Raisi(2011) "Pervaporative aroma compounds recovery from lemon juice using poly(octylmethylsiloxane) membrane", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 534-540.
- [19] F. Liu, L. Liu and X. Feng(2005) "Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation", *Separation Purification Technology*, 42, 273-282.
- [20] E.A. Fouad and X. Feng(2008) "Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions: effect of operating conditions and concentration polarization", *Journal of Membrane Science*, 323, 428-435.
- [21] G.H. Koops, J.A.M. Nolten, M.H.V. Mulder and C.A. Smolders(1994) "Selectivity as a function of membrane thickness: gas separation and pervaporation", *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 1639-1649.

Separation and Concentration of Isobutanol from Dilute Aqueous Solutions by Pervaporation Process

Mostafa Omidali^{1,*}, Abdolreza Aroujalian², Ahmadreza Raisi³

1- Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology
(mostafa.omidali@gmail.com)

2- Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (aroujali@aut.ac.ir)

3- Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (raisia@aut.ac.ir)

ABSTRACT

Isobutanol produced from the fermentation process has a low concentration and needs to be concentrated and purified for use in different applications. There are many separation processes for isobutanol recovery from the fermentation broth. A hydrophobic pervaporation process was employed to separate isobutanol from its dilute aqueous solutions. For this purpose, composite poly dimethyl siloxane (PDMS) membranes with various active layer thicknesses were used for the recovery of isobutanol and the effect of some operating parameters such as membrane thickness, feed concentration and feed temperature on the separation performance of pervaporation was investigated. The results indicated that the permeation flux and isobutanol selectivity increased by an enhancement in the feed concentration. For example, by increasing the isobutanol feed concentration from 2 to 5%wt., the total flux and membrane selectivity enhanced by more than 50%. When the membrane thickness varied from 2.3 to 12.9 μm , the permeation flux was reduced by about half, but the selectivity increased more than 2 times. Also, higher temperature led to higher permeation flux, while the selectivity decreased with an enhancement in the feed temperature.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: June 21, 2013

Revised: February 14, 2014

Accepted: February 20, 2014

Key words:

separation process

pervaporation

isobutanol

composite membranes

All right reserved.

* Corresponding author