

به نام خداوند جان و خرد  
کزین برتر اندیشه بر نگذرد



دانشگاه رازی  
دانشکده فنی و مهندسی  
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی گرایش  
پلیمر

## ساخت غشاهای نانوکامپوزیت برای آب‌زدایی الکل‌ها با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری

استادان راهنما:

دکتر لاله رجبی

دکتر امید بختیاری

نگارش:

محسن اسمعیلی

بهمن ماه ۱۳۹۳

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آمان که مهر آسمانی‌شان آرام بخش آلام زمینی ام

است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

به استادانم جناب دکتر امید بختیاری و دکتر لاله رجبی

که هرچه آموختم در کتب عشق شما آموختم و هرچه بگوختم قطره‌ای از دریای بی‌کران

مهربانیان را سپاس توانم بگویم .

امروز هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

ره آوردی کران سنگ تراز این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان شاکر کنم، باشد که حاصل

تلاشتم نسیم کوزه غبار حسگیتان را برزاید.

سپاس و ستایش مرخداى راجل و جلاله كه آثار قدرت او بر چهره روز روشن،

تابان است

و انوار حكمت او در دل شب تار، در حثان

آفریدگارى كه خویشتن را به ما شناساند و درهاى علم را بر ما كشود و عمرى و فرصتى عطا

فرمود تا بدان

بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت یازماید

سپاسگزار كسانى هستم كه سر آغاز تولد من هستند

از یكى زاده می شوم و از دیگرى جاودانه

استادى كه سپیدى را بر تخته سیاه زندگیم نگاشت

و پدر و مادری كه تار مویى از آنها پایى من سیاه نماند

## چکیده

از میان کاربردهای وسیع فرآیند تراوش تبخیری، آب‌زدایی ترکیبات آلی و به خصوص الکل‌ها بسیار مورد توجه است. فرآیند غشایی تراوش تبخیری افزون بر برتری‌های ویژه خود، کاستی‌های فرآیندهای سنتی در آب‌زدایی الکل‌ها را ندارد و می‌تواند بدون محدودیت‌های ترمودینامیکی خالص‌سازی الکل‌ها را انجام دهد. در پژوهش پیش رو غشاهای نانوکامپوزیت پلیمر کیتوسان و نانوذرات بوهمیت برای آب‌زدایی غشایی اتانول با کارایی بهتر ساخته شدند. نانوذرات بوهمیت، با گروه‌های عاملی هیدروکسیل موجود در ساختار آن، امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی با کیتوسان را فراهم می‌کند. غشاهای ساخته شده و نیز نانوذرات توسط آزمون‌های XRD، FTIR و SEM مورد بررسی قرار گرفتند. آزمون SEM متراکم بودن ساختار تمامی غشاها را نشان داد و همچنین برقراری پیوندهای هیدروژنی مطلوب بین پلیمر و نانوذرات بوهمیت توسط آزمون FTIR تایید شد. درصد تورم غشا نیز در غلظت آب خوراک در گستره (۴۰ - ۱۰٪ وزنی آب) مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که با افزودن نانوذره به ساختار پلیمر درصد تورم کاهش یافته است.

کارایی جداسازی غشاهای نانوکامپوزیتی ساخته شده در فرآیند تراوش تبخیری، در شرایط عملیاتی متغیر دما ( $50^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ )، غلظت خوراک (۴۰ - ۲۰٪ وزنی آب) و فشار خلا طرف جریان تراوش یافته (۲۰۰۰ - ۱۰۰۰ Pa) مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها نشان دادند به صورت میانگین با افزایش هر  $10^{\circ}\text{C}$  دما، شار عبوری از غشا به میزان  $14/5\%$  افزایش و ضریب جداسازی به میزان  $26\%$  کاهش یافت؛ با افزایش درصد وزنی آب خوراک به ازای هر  $10\%$  وزنی، به صورت میانگین شار  $13/44\%$  افزایش و ضریب جداسازی به میزان  $12/72\%$  کاهش می‌یابد؛ از طرفی با افزایش  $500\text{Pa}$  فشار مطلق قسمت تراوش یافته از  $1000\text{Pa}$  به  $1500\text{Pa}$  به صورت میانگین شار به مقدار  $12/87\%$  و ضریب جداسازی به مقدار  $35/77\%$  کاهش می‌یابند. همچنین، افزایش نانوذرات به میزان  $1\%$  به صورت میانگین، شار عبوری را  $13\%$  و ضریب جداسازی را  $54/56\%$  افزایش می‌دهد. بیش‌ترین مقدار  $\text{PSI}^1$  فرآیند نیز در دمای  $50^{\circ}\text{C}$ ، فشار مطلق  $1000\text{Pa}$ ، درصد وزنی آب خوراک  $20\%$  وزنی و بارگذاری نانو ذره به میزان  $2\%$  وزنی،  $346/879\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  گزارش شد. در این شرایط شار و ضریب جداسازی غشا نانوکامپوزیت بهینه به ترتیب برابر  $513\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  و  $676$  اندازه‌گیری شد که به ترتیب  $50\%$  و  $3$  برابر نسبت به غشا پلیمری افزایش نشان داد.

**واژگان کلیدی:** تراوش تبخیری، غشا نانوکامپوزیت، نانوذرات بوهمیت، کیتوسان، آب‌زدایی اتانول

فصل ۱ مقدمه

- ۱-۱. پیشینه ..... ۲
- ۲-۱. اهداف و نوآوری‌های پژوهش کنونی ..... ۲
- ۳-۱. ساختار پژوهش کنونی ..... ۳

فصل ۲ تراوش تبخیری، غشاهای آن و کاربردها

- 2-1-2- فرآیندهای جداسازی غشایی ..... ۶
- ۱-۱-۲. دسته بندی غشاها ..... ۶
- ۲-۱-۲. مدل نفوذ انحلالی ..... ۶
- 2-2- کارایی غشا: شار و ضریب جداسازی در فرآیند تراوش تبخیری ..... ۸
- ۳-۲. علم نانو ..... ۱۰
- ۱-۳-۲. اهمیت نانو ابعاد ..... ۱۱
- ۴-۲. بوهمیت ..... ۱۱
- ۱-۴-۲. تعریف، ساختار و کاربردها ..... ۱۱
- ۲-۱-۴-۲. تهیه بوهمیت ..... ۱۳
- ۵-۲. کیتوسان ..... ۱۴
- ۱-۵-۲. کیتین و کیتوسان ..... ۱۴
- ۲-۵-۲. خواص ذاتی کیتوسان ..... ۱۶
- 1-2-5-2- خواص فیزیکی و شیمیایی ..... ۱۶
- 2-2-5-2- خواص زیستی ..... ۱۶
- ۶-۲. غشاهای ماتریس آمیخته ..... ۱۷
- ۲-۶-۲. خواص غشاهای ماتریس آمیخته ..... ۱۷
- ۳-۶-۲. ساخت غشاهای ماتریس آمیخته ..... ۱۸
- ۴-۶-۲. عوامل مؤثر بر کارایی غشاهای ماتریس آمیخته ..... ۱۹
- ۱-۴-۶-۲. ترکیب پلیمر و پرکن‌های معدنی ..... ۱۹
- ۲-۴-۶-۲. اندازه ذرات ..... ۲۰
- ۳-۴-۶-۲. کلوخه‌شوندگی و رسوب ذرات پرکن ..... ۲۰
- ۷-۲. تراوش تبخیری ..... ۲۱
- ۱-۷-۲. آشنایی و تاریخچه ..... ۲۱
- ۲-۷-۲. کاربردها ..... ۲۴
- ۸-۲. جمع بندی ..... ۲۵

فصل ۳ مروری بر منابع

۲۷	۱-۳. مقدمه
۲۷	۲-۳. آب‌زدایی الکل‌ها
۲۸	۱-۲-۳. تراوش تبخیری با استفاده از غشاهای پلیمری
۲۹	۱-۱-۲-۳. پلی وینیل الکل
۳۲	۲-۱-۲-۳. کیتوسان
۳۷	۳-۱-۲-۳. مروری بر مطالعات انجام شده در زمینه غشاهای ماتریس آمیخته
۳۹	۳-۳. پارامترهای مهم فرآیندی اثر گذار بر عملکرد غشا
۳۹	۱-۳-۳. تأثیر غلظت خوراک بر عملکرد فرآیند
۴۰	۲-۳-۳. تأثیر شار عبوری بر عملکرد فرآیند
۴۰	۳-۳-۳. تأثیر دما بر عملکرد فرآیند
۴۰	۴-۳-۳. تأثیر فشار خلا بر عملکرد فرآیند
۴۰	۴-۳. جمع‌بندی

#### فصل ۴ مواد و روش‌های آزمایش

۴۳	۱-۴. مقدمه
۴۳	۲-۴. مواد به کار گرفته شده در انجام پژوهش
۴۳	۱-۲-۴. پلیمر
۴۳	۲-۲-۴. نانوذرات
۴۴	۳-۲-۴. سایر مواد
۴۴	۳-۴. دستگاه‌ها
۴۵	۴-۴. آنالیزهای دستگاهی
۴۵	۱-۴-۴. آنالیز FTIR
۴۵	۲-۴-۴. آنالیز XRD
۴۵	۳-۴-۴. آنالیز SEM
۴۵	۵-۴. سنتز نانوذرات بوهمیت
۴۷	۶-۴. ساخت غشا
۴۷	۱-۶-۴. ساخت غشا پلیمری بدون نانو ذره
۴۸	۲-۶-۴. تهیه غشاهای ماتریس آمیخته با نانوذرات
۴۹	۷-۴. آزمون تراوش تبخیری
۵۰	۸-۴. الکل سنجی
۵۲	۹-۴. آزمون تورم‌سنجی غشا
۵۲	۱۰-۴. طراحی آزمایش‌ها
۵۲	۱-۱۰-۴. مقدمه
۵۳	۲-۱۰-۴. طراحی آزمایش‌ها به وسیله روش تاگ‌وچی
۵۶	۱۱-۴. جمع‌بندی

#### فصل ۵ نتایج آزمایش‌ها و تحلیل آنها

۵۸	۱-۵. مقدمه
۵۸	۲-۵. آنالیز مواد
۵۸	۱-۲-۵. آنالیز نانو ذرات بوهمیت
۵۸	1-1-2-5 آنالیز TEM
۵۹	۲-۱-۲-۵. آنالیز FTIR
۶۰	۳-۱-۲-۵. آنالیز XRD
۶۱	۲-۲-۵. آنالیز غشا نانو کامپوزیت
۶۱	۱-۲-۲-۵. آنالیز FTIR
۶۲	۲-۲-۲-۵. آنالیز SEM غشاهای نانو کامپوزیت
۶۴	۳-۵. نتایج آزمون تراوش تبخیری
۶۶	۴-۵. تحلیل نتایج با استفاده از مدل تاگوچی
۶۶	۱-۴-۵. تحلیل ANOVA و آماری طراحی
۶۷	۵-۵. نتایج آزمون تورم سنجی غشا
۶۸	۶-۵. تأثیر پارامترهای فرآیندی بر کارکرد غشا
۶۸	۱-۶-۵. تأثیر درصد وزنی آب بر کارکرد غشا
۶۸	۱-۱-۶-۵. تأثیر درصد وزنی خوراک در دما و خلا ثابت
۷۰	۲-۱-۶-۵. تأثیر درصد وزنی خوراک در مقدار پرکن و فشار خلا ثابت
۷۳	۲-۶-۵. تأثیر دمای خوراک بر کارکرد فرآیند
۷۳	۱-۲-۶-۵. تأثیر دمای خوراک در بارگذاری پرکن و فشار خلا ثابت
۷۶	۲-۲-۶-۵. تأثیر دما بر کارکرد فرآیند در خلا و ترکیب خوراک ثابت
۷۹	۳-۶-۵. تأثیر فشار خلا بر کارکرد فرآیند تراوش تبخیری
۷۹	۱-۳-۶-۵. تأثیر فشار خلا بر کارکرد فرآیند در دما و درصد پرکن ثابت
۸۱	۲-۳-۶-۵. تأثیر فشار خلا بر کارکرد فرآیند در دما و ترکیب درصد خوراک ثابت
۸۳	۴-۶-۵. تأثیر افزودن پرکن به ساختار غشا پلیمری بر کارکرد فرآیند
۸۳	۱-۴-۶-۵. تأثیر افزودن پرکن به ساختار پلیمر در فشار و ترکیب درصد ثابت
۸۶	۲-۴-۶-۵. تأثیر افزودن پرکن به ماتریس پلیمر در دما و ترکیب درصد خوراک ثابت
۸۸	۷-۵. مقایسه نتایج آزمایش‌ها با نقاط پیش بینی شده
۸۹	۸-۵. نقاط بهینه فرآیند
۸۹	۹-۵. مقایسه نتایج با سایر مطالعات
۹۱	۱۰-۵. جمع‌بندی

#### فصل ۶ نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۱	۱-۶. مقدمه
۱	۲-۶. نتیجه‌گیری و جمع‌بندی
۲	۱-۲-۶. پیشنهادها



صفحه	عنوان
۱	فصل ۱ مقدمه
۵	فصل ۲ تراوش تبخیری، غشاهای آن و کاربردها
۷	شکل ۲-۱. نفوذ یک محلول یک‌جزئی توسط نیروی فشاری از بین غشا توسط مدل نفوذ انحلالی [۲]
۱۰	شکل ۲-۲. اندازه‌گیری زاویه تماس بر روی یک سطح غیر متخلخل [۱]
۱۲	شکل ۳-۲. ساختار شیمیایی بوهمیت [۴]
۱۳	شکل ۴-۲. روش‌های سنتز بوهمیت [۹]
۱۴	شکل ۵-۲. ساختار شیمیایی کیتین [پلی(N-استیل-D-b-گلوکوزامین)] و کیتوسان [پلی(D-گلوکوزامین)] [۹]
۱۵	شکل ۶-۲. شمایی از تولید کیتوسان و مشتقات آن [۹]
۱۷	شکل ۷-۲. شماتیکی از یک غشای ماتریس آمیخته [۳]
۱۹	شکل ۸-۲. روش‌های تولید محلول غشای ماتریس آمیخته [۱۶]
۲۱	شکل ۹-۲. شمایی از تشکیل ناپایداری‌های موجود بر روی سطح یک شیشه در حین تشکیل فیلم غشا [۲۱].
۲۲	شکل ۱۰-۲. شماتیک فرآیند تراوش تبخیری [۲۲]
۲۳	شکل ۱۱-۲. مکانیزم عبور جریان تراوش یافته از بین غشا در فرآیند تراوش تبخیری [۲]
۲۶	فصل ۳ مروری بر منابع
۴۲	فصل ۴ مواد و روش‌های آزمایش
۴۷	شکل ۴-۱. مراحل تهیه نانوذرات بوهمیت
۴۹	شکل ۴-۲. سطح و حجم مورد نیاز برای تشکیل غشا به ضخامت $25\mu m$
۵۰	شکل ۴-۳. شمایی از دستگاه تراوش تبخیری و اجزای اصلی آن
۵۱	شکل ۴-۴. شمایی از حالتی که دستگاه برای خواندن شاخص رفرکتومتر تنظیم شده است
۵۲	شکل ۴-۵. شمایی از خط عمودی که می‌بایست توسط آن شاخص رفرکتومتر خوانده شود
۵۵	شکل ۴-۶. نحوه تعریف سطوح متغیرهای آرایه تاگوچی با استفاده از نرم‌افزار MiniTab
۵۷	فصل ۵ نتایج آزمایش‌ها و تحلیل آنها
۵۹	شکل ۵-۱. تصاویر TEM نانوذرات بوهمیت [۶]
۶۰	شکل ۵-۲. طیف FTIR نانو ذرات بوهمیت
۶۱	شکل ۵-۳. طیف XRD نانوذرات بوهمیت ساخته شده در پژوهشی کنونی و استاندارد آن
۶۲	شکل ۵-۴. طیف FTIR مربوط به غشاهای پلیمری کیتوسان و نانوکامپوزیت کیتوسان - بوهمیت: MO غشا کیتوسان خالص (۰٪)، M1 غشا نانوکامپوزیت (۱٪ نانوذره) و M2 غشا نانوکامپوزیت (۲٪ نانوذره).
۶۳	شکل ۵-۵. تصویر SEM مربوط به غشاهای پلیمری کیتوسان و نانوکامپوزیت کیتوسان - بوهمیت: MO غشا کیتوسان خالص (۰٪)، M1 غشا نانوکامپوزیت (۱٪ نانوذره) و M2 غشا نانوکامپوزیت (۲٪ نانوذره). تصاویر سمت چپ مربوط به سطوح غشا و تصاویر سمت راست مربوط به سطح مقطع آن‌ها می‌باشد
۶۸	شکل ۵-۶. نتایج مربوط به آزمون تورم سنجی غشا در دمای محیط مربوط به غشاهای پلیمری کیتوسان و نانوکامپوزیت کیتوسان - بوهمیت: MO ، M1 و M2

- شکل ۵-۷. تغییرات شار گذرا از میان غشا در مقابل درصد وزنی آب در فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  و دمای  $50^\circ \text{C}$  مربوط به غشاهای پلیمری کیتوسان و نانوکامپوزیت کیتوسان - بوهمیت: (M0 غشا کیتوسان خالص (۰٪)، M1 غشا نانوکامپوزیت (۱٪ نانوذره) و M2 غشا نانوکامپوزیت (۲٪ نانوذره) ۶۹
- شکل ۵-۸. تغییرات ضریب جداسازی در مقابل درصد وزنی آب در فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  و دمای  $50^\circ \text{C}$  مربوط به غشاهای پلیمری کیتوسان و نانوکامپوزیت کیتوسان - بوهمیت: (M0، M1 و M2) ۶۹
- شکل ۵-۹. تغییرات PSI در مقابل درصد وزنی آب در فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  دمای  $50^\circ \text{C}$  مربوط به غشاهای پلیمری کیتوسان و نانوکامپوزیت کیتوسان - بوهمیت: (M0، M1 و M2) ۷۰
- شکل ۵-۱۰. تأثیر درصد وزنی آب بر شار غشا در مقدار ۱٪ پرکن و فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  در گستره دمایی  $50 - 70^\circ \text{C}$  ۷۱
- شکل ۵-۱۱. تأثیر درصد وزنی آب بر ضریب جداسازی غشا در مقدار ۱٪ پرکن و فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  در گستره دمایی  $50 - 70^\circ \text{C}$  ۷۲
- شکل ۵-۱۲. تأثیر درصد وزنی آب بر PSI غشا در مقدار ۱٪ پرکن و فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  در گستره دمایی  $50 - 70^\circ \text{C}$  ۷۳
- شکل ۵-۱۳. تأثیر دما بر شار غشا M1 در درصد وزنی‌های مختلف آب و فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  ۷۴
- شکل ۵-۱۴. تأثیر دما بر ضریب جداسازی غشا M1 برای درصد وزنی‌های مختلف آب و در فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  ۷۵
- شکل ۵-۱۵. تأثیر دما بر PSI غشا M1 برای درصد وزنی‌های مختلف آب و در فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  ۷۶
- شکل ۵-۱۶. تأثیر دما بر مقدار شار در فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  و ۴۰٪ وزن آب موجود در خوراک مربوط به غشاهای پلیمری کیتوسان و نانوکامپوزیت کیتوسان - بوهمیت: (M0، M1 و M2) ۷۷
- شکل ۵-۱۷. تأثیر دما بر مقدار ضریب جداسازی غشا در فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  و ۴۰٪ وزنی آب موجود در خوراک مربوط به غشاهای پلیمری کیتوسان و نانوکامپوزیت کیتوسان - بوهمیت: (M0، M1 و M2) ۷۷
- شکل ۵-۱۸. تأثیر دما بر مقدار PSI غشا در فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  و ۴۰٪ وزنی آب موجود در خوراک مربوط به غشاهای پلیمری کیتوسان و نانوکامپوزیت کیتوسان - بوهمیت: (M0، M1 و M2) ۷۸
- شکل ۵-۱۹. تأثیر فشار مطلق فرآیند بر شار در سه درصد وزنی مختلف آب، برای غشا M1 در دمای  $60^\circ \text{C}$  ۷۹
- شکل ۵-۲۰. تأثیر فشار مطلق فرآیند بر ضریب جداسازی در سه درصد وزنی مختلف آب، برای غشا M1 در دمای  $60^\circ \text{C}$  ۸۰
- شکل ۵-۲۲. تأثیر فشار خلا بر شار غشا در دمای خوراک  $50^\circ \text{C}$  و ترکیب درصد خوراک ۴۰٪ وزنی آب برای سه غشا M0، M1 و M2 ۸۱
- شکل ۵-۲۳. تأثیر فشار خلا بر ضریب جداسازی غشا در دمای خوراک  $50^\circ \text{C}$  و ترکیب درصد خوراک ۴۰٪ وزنی آب برای سه غشا M0، M1 و M2 ۸۲
- شکل ۵-۲۴. تأثیر فشار خلا بر PSI غشا در دمای خوراک  $50^\circ \text{C}$  و ترکیب درصد خوراک ۴۰٪ وزنی آب برای سه غشا M0، M1 و M2 ۸۳
- شکل ۵-۲۵. تأثیر افزودن نانوذره به ساختار غشا پلیمری بر شار غشا در دماهای  $50^\circ \text{C}$ ،  $60^\circ \text{C}$  و  $70^\circ \text{C}$ ، فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  و درصد وزنی آب ۴۰٪. ۸۴
- شکل ۵-۲۶. تأثیر افزودن نانوذره به ساختار غشا پلیمری بر ضریب جداسازی غشا در دماهای  $50^\circ \text{C}$ ،  $60^\circ \text{C}$  و  $70^\circ \text{C}$ ، فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  و درصد وزنی آب ۴۰٪. ۸۵
- شکل ۵-۲۷. تأثیر افزودن نانوذره به ساختار غشا پلیمری بر PSI غشا در دماهای  $50^\circ \text{C}$ ،  $60^\circ \text{C}$  و  $70^\circ \text{C}$ ، فشار مطلق  $1000 \text{ Pa}$  و درصد وزنی آب ۴۰٪. ۸۶
- شکل ۵-۲۸. تأثیر افزودن نانوذره به ساختار غشا پلیمری بر شار غشا در فشارهای مطلق  $1000$ ،  $1500$  و  $2000 \text{ Pa}$ ، دمای ثابت  $70^\circ \text{C}$  و درصد وزن آب ۳۰٪. ۸۶

شکل ۵-۲۹. تأثیر افزودن نانوذره به ساختار غشا پلیمری بر ضریب جداسازی غشا در فشارهای مطلق ۱۰۰۰، ۱۵۰۰ و Pa  
۲۰۰۰، دمای ثابت ۷۰°C و درصد وزن‌یاب ۳۰٪  
شکل ۵-۳۰. تأثیر افزودن پرکن به ساختار ماتریس غشا در دمای ثابت ۷۰°C و درصد وزنی اتانول ۷۰٪ بر PSI غشا  
شکل ۵-۳۱. نمودار لگاریتمی داده‌های جدول ۵-۸

۹۲

فصل ۶ نتیجه گیری و پیشنهادها

صفحه	عنوان
۱	فصل ۱ مقدمه
۵	فصل ۲ تراوش تبخیری، غشاهای آن و کاربردها
۱۲	جدول ۱-۲. خواص بوهمیت معدنی
۲۶	فصل ۳ مروری بر منابع
۳۰	جدول ۱-۳. آب‌زدایی الکل‌ها با استفاده از غشاهای پایه PVA
۳۵	جدول ۲-۳. داده‌های مربوط به غشاهای پایه کیتوسان استفاده شده در فرآیند تراوش تبخیری
۳۸	جدول ۳-۳. نتایج مربوط به غشاهای ماتریس آمیخته (نانو کامپوزیت)
۴۲	فصل ۴ مواد و روش‌های آزمایش
۴۳	جدول ۱-۴. خواص پلیمر کیتوسان [۸-۱۰]
۴۴	جدول ۲-۴. خواص آلومینیوم نیترات
۴۵	جدول ۳-۴. مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده جهت انجام آزمایش‌ها در پژوهش کنونی
۵۶	جدول ۴-۴. خروجی طراحی با استفاده از مدل تاگوچی برای ۴ فاکتور ساختو فرآیندی غشا
۵۷	فصل ۵ نتایج آزمایش‌ها و تحلیل آنها
۶۴	جدول ۱-۵. نتایج اولیه آزمون تراوش تبخیری
۶۵	جدول ۲-۵. داده‌های تبدیل شده با استفاده از داده‌های جدول ۱-۵
۶۶	جدول ۳-۵. جدول ANOVAی مربوط به شار گذرا از میان غشاها
۶۷	جدول ۴-۵. جدول ANOVAی مربوط به داده‌های ضریب جداسازی
۷۴	جدول ۵-۵. انرژی فعال سازی برای شار کل و شار جزئی اتانول و آب در فشار Pa ۱۵۰۰ و ۲۰٪ وزنی آب موجود در خوراک برای هر سه غشا مورد مطالعه
۸۸	جدول ۶-۵. مقایسه نتایج آزمایش‌ها با نتایج نقاط پیش‌بینی شده
۸۹	جدول ۷-۵. داده‌های بهینه پژوهش کنونی
۹۰	جدول ۸-۵. مقایسه نتایج کارکرد فرآیند تراوش تبخیری برای آب‌زدایی اتانول با استفاده از غشاهای پایه کیتوسان
۹۲	فصل ۶ نتیجه گیری و پیشنهادها

## فهرست نمادها

یکا	نماد	متغیر / پارامتر
J/kg	$\mu_i$	پتانسیل شیمیایی
—	$\gamma_i$	ضریب فعالیت
-	$\beta_{pervap}$	ضریب جداسازی تراوش تبخیری
-	$\beta_{mem}$	ضریب جداسازی غشا
-	$\beta_{evap}$	ضریب جداسازی خوراک
$kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	J	شار عبوری از غشا
$kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$	PSI	شاخص جداسازی تراوش تبخیری
Å	r	شعاع منافذ غشا
rad	$\theta$	زاویه تماس بین قطره آب و غشا
N/m	$\gamma$	کشش سطحی
$kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$	$A_i$	پارامتر پیش‌نمایی
kJ/mol	$E_{p,i}$	انرژی فعال‌سازی
-	$c_w$	درصد وزنی آب
-	$c_a$	درصد وزنی الکل
-	$n_{jo}$	غلظت الکل در خوراک مایع
-	$n_{i0}$	غلظت آب در خوراک مایع
-	$p_{i0}$	غلظت آب درون خوراک بخار
-	$p_{jo}$	غلظت الکل درون خوراک بخار
-	$p_{il}$	فشار بخار آب درون بخار تراوا
-	$p_{jl}$	فشار بخار الکل درون بخار تراوا
-	$p_{i0}$	فشار بخار آب درون بخارات خوراک
-	$p_{jo}$	فشار بخار الکل درون بخارات خوراک
-	$S_w$	درجه متورم شونده
g	$W_s$	جرم غشا متورم شده
g	$W_d$	جرم غشا خشک

# فصل ۱

## مقدمه

## ۱-۱. پیشینه

در مقایسه با فرآیندهای جداسازی سنتی همچون تقطیر و فیلتراسیون، فن آوری غشایی نسبتاً روش نوینی می باشد که در چند دهه گذشته توسعه پیدا کرده است، اما به رغم نوپا بودن، در بسیاری از واحدهای صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است. فرآیندهای غشایی دارای ویژگی های منحصر به فردی می باشند که در ذیل به مواردی از آن ها اشاره شده است [۱]:

- پیوسته بودن و سهولت فرآیند
- قابل تنظیم بودن فرآیند جداسازی
- انعطاف بالا برای الحاق شدن به سایر فرآیندها و در نتیجه ایجاد فرآیندهای ترکیبی
- مصرف کم انرژی و همچنین قابلیت کارکرد در شرایط فرآیندی متوسط

منشأ فرآیند تراوش تبخیری به قرن ۱۹ باز می گردد، ولی خود کلمه توسط کوبر<sup>۱</sup> در سال ۱۹۱۷ ابداع شد. ابتدا، فرآیند توسط بینینگ<sup>۲</sup> و همکاران در واحدهای نفت آمریکا در سال ۱۹۵۰ به صورت سیستماتیک انجام شد. بینینگ علاقه مند بود که این فرآیند را برای جداسازی مخلوط های آلی به کار ببرد. گرچه این کار در مقیاس آزمایشگاهی برای چندین سال ادامه داشت چندین کار انحصاری حاصل شد، ولی فرآیند اقتصادی نشد. تکنولوژی غشا در آن زمان نمی توانست غشاهای راندمان بالا و ماژول های مورد نیاز برای رقابت با فرآیندهای موجود را تولید کند. فرآیند در سال ۱۹۷۰ در مُسانتو<sup>۳</sup> توسط الیپری<sup>۴</sup> و دیگران مورد بررسی قرار گرفت. ولی کار آنها هم اقتصادی نشد. سیستم تراوش تبخیری اکنون برای دو نوع فرآیند اقتصادی شده است. اولین و مهمترین مورد حذف آب از محلول های غلیظ الکل می باشد [۲].

## ۱-۲. اهداف و نوآوری های پژوهش کنونی

هدف از مطالعه حاضر آب زدایی اتانول با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری می باشد. تا کنون برای آب زدایی اتانول از دو دسته از غشاهای معدنی و پلیمری بهره گرفته شده است. غشاهای سرامیکی و ژئولیتی را می توان جزء غشاهای معدنی به شمار آورد. از ویژگی های غشاهای سرامیکی می توان به ضریب جداسازی فوق العاده آن ها در کنار شار بالا اشاره کرد، اما به دلیل هزینه های بالای ساخت غشاهای معدنی، به ندرت از آن ها در مقیاس کلان صنعتی بهره گرفته می شود. غشاهای پلیمری به واسطه قیمت کمتر خود نسبت به هم نوع معدنی خود، بیشتر مورد توجه می باشند. در مطالعه حاضر از

---

1 Cuber  
2 Bining  
3 Monsanto  
4 Eliperi

غشا کیتوسان که جزء پلیمرهای مورد استفاده در فرآیند تراوش تبخیری می‌باشد، به عنوان پلیمر پایه برای آب‌زدایی اتانول بهره گرفته شده است. اما کیتوسان در کنار خواص آب‌دوستی و جداسازی خوب خود، دارای مشکلاتی هم می‌باشد. از جمله این مشکلات متورم شدن در ترکیب درصد بالای آب موجود در خوراک، ناپایداری در شرایط سخت فرآیندی و... می‌باشند. تاکنون راه‌کارهای متعددی همچون پیوند زدن<sup>۱</sup>، ترکیب کردن و استفاده از پرکن‌های مناسب در ماتریس غشا برای رفع این مشکل ارائه شده است. اما اخیراً روش نوینی برای افزایش بازدهی و رفع نواقص غشاهای پلیمری ارائه شده است و آن استفاده از نانوذرات مناسب در ساختار غشا می‌باشد [۲]. نوآوری کار حاضر نسبت به کارهای پیشین استفاده از نانوذرات بوهمیت در ساختار پلیمر کیتوسان می‌باشد. مزایای افزودن بوهمیت به ساختار کیتوسان موارد زیر می‌باشد:

۱. افزایش نسبت سطح به حجم
۲. افزایش اندرکنش بین ذرات غشا و خوراک
۳. افزایش استحکام غشا برای کارکرد در شرایط سخت فرآیندی و ترکیب درصدهای بالای خوراک
۴. و نهایتاً افزایش ضریب جداسازی و شار غشا یا حداقل یکی از این دو نسبت به غشا کیتوسان

### ۳-۱. ساختار پژوهش کنونی

تلاش مطالعه کنونی برای بهبود جذب آب از الکل با استفاده از نانوذرات بوهمیت می‌باشد. هدف کلی در این رساله، مطالعه تأثیر عوامل زیر بر روی بازده غشا می‌باشد:

۱. تأثیر افزودن نانوذره به ساختار پلیمر
۲. تأثیر تغییر عوامل فرآیندی همچون غلظت خوراک، دما، فشار خلا و... بر کارکرد غشا

این مطالعه شامل ۶ فصل می‌باشد که فصل دوم مطالعه‌ای بر تراوش تبخیری، غشاهای آن و کاربردها می‌باشد، در فصل سوم مروری بر مهمترین مطالعات اخیر انجام شده در زمینه تراوش تبخیری و همچنین مروری بر عوامل فرآیندی تأثیرگذار بر فرآیند تراوش تبخیری خواهد داشت. فصل چهارم نیز روش‌های آزمایش‌ها و طراحی آزمایش‌ها خواهد بود، همچنین دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده توضیح داده خواهند شد. در فصل ۵ نیز نتایج تمامی آزمایش‌ها و همچنین آنالیزهای دستگاهی ارائه خواهد شد. فصل ۶ نیز نتایج کلی و چشم‌اندازها ارائه خواهد شد. امید است که این مطالعه مفید واقع شود.





## فصل ۲

تراوش تبخیری، غشاهای آن و  
کاربردها

## ۲-۱. فرآیندهای جداسازی غشایی

فرآیندهای غشایی از فرآیندهای به نسبت نوین و کارای جداسازی هستند. غشاها لایه‌های نیمه‌تراوایی هستند که به برخی از اجزای مشخصی از محلول‌ها یا سوسپانسیون‌ها اجازه می‌دهند تا نسبت به سایر اجزای خوراک سریع‌تر عبور کنند. به نرخ مطلق که در آن یک جریان تراوش یافته عرض غشا را می‌پیماید، شار و تفاوت نرخی که در آن دو جزء نسبت به یکدیگر نفوذ می‌کنند، ضریب جداسازی می‌گویند. شار و ضریب جداسازی را می‌توان از مهمترین (ولی نه لزوماً تنها) عوامل تعیین کننده عملیاتی بودن فرآیند جداسازی هرغشا در نظر گرفت [۲].

بر مبنای اندازه حفره‌های غشاهای روزنه دار یا بر مبنای وزن مولکولی مولکول‌های حل‌شونده‌ای که غشا می‌تواند جدا کند، فیلتراسیون غشایی به چند دسته مهم تقسیم می‌شود: میکروفیلتراسیون، آلترافیلتراسیون، نانو فیلتراسیون و اسمز معکوس. این نوع از فرآیندهای فیلتراسیون از فشار هیدرولیکی برای افزایش سرعت عبور ذرات از بین غشا بهره می‌گیرند اما این طبیعت خود غشا می‌باشد که عبور انتخابی ذرات را کنترل می‌کند [۳]. در غشاهای بی روزنه از تفاوت در حلالیت و نفوذ اجزا از میان غشا برای جداسازی آن‌ها بهره گرفته می‌شود.

### ۲-۱-۱. دسته بندی غشاها

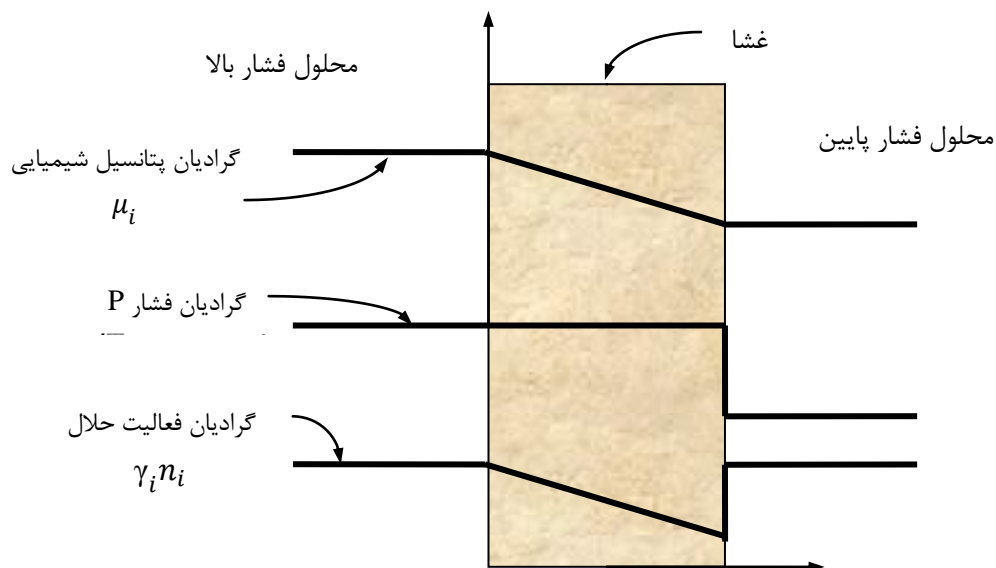
معیارهای متعددی برای دسته‌بندی غشاها وجود دارد از جمله ریخت‌شناسی<sup>۱</sup> غشا و فرآیند جداسازی که غشا در آن مورد استفاده قرار خواهد گرفت. غشای مورد استفاده در این پایان‌نامه از نوع فیلم‌های پلیمری متراکم و غشاهای نانوکامپوزیت با نانوذرات بوهمیت می‌باشد که به صورت همگن در یک محیط پیوسته پلیمری توزیع شده است. عبور از عرض غشا به دلیل وجود گرادیان پتانسیل شیمیایی انجام می‌شود. بر طبق مکانیزم نفوذ انحلالی، اجزای مخلوط خوراک با حل شدن در قسمت خوراک غشا، نفوذ کردن از بین فیلم و خارج شدن از قسمت تراوا از غشا عبور می‌کنند [۲].

### ۲-۱-۲. مدل نفوذ انحلالی

مدل نفوذ انحلالی در فرآیندهای اسمز معکوس، تراوش تبخیری و نفوذ گاز استفاده می‌شود. الگوی کلی این فرآیند در شکل ۲-۱ مشاهده می‌شود. در نگاه اول این فرآیندها متفاوت با یکدیگر به نظر می‌رسند. اسمز معکوس از یک اختلاف فشار زیاد در عرض غشا برای جدایش آب از نمک بهره می‌برد؛ در تراوش تبخیری همین اختلاف فشار وجود دارد ولی مقدار آب بسیار کمتر از اسمز معکوس می‌باشد و فرآیند توسط اختلاف فشار بخار بین خوراک مایع و فشار جزئی کم بخار عبوری از غشا

1 Morphology

انجام می‌پذیرد. نفوذ گاز هم شامل عبور گاز از غشا با استفاده از گرادیان غلظت یا فشار می‌باشد. اما هر سه فرآیند شامل نفوذ مولکول‌ها از بین یک غشا متراکم می‌باشند. فشار، دما و ترکیب سیالات در دو طرف غشا تعیین کننده غلظت اجزا نفوذ کننده در سطح غشا (که در در تعادل با سیال می‌باشد) می‌باشند. زمانی که سیال در تماس با غشا قرار می‌گیرد الگوی نفوذ ذرات به صورت کاملاً تصادفی می‌باشد، حال این فرآیند از هر نوعی که باشد (اسمز معکوس، تراوش تبخیری یا نفوذ گاز) این الگو همچنان تصادفی می‌باشد. به همین دلیل غشاهای یکسان را می‌توان در فرآیندهای مختلف استفاده کرد [۲].



شکل ۱-۲. نفوذ یک محلول یک جزئی توسط نیروی فشاری از بین غشا توسط مدل نفوذ انحلالی [۲]

برای اینکه یک غشا بتواند در فرآیندهای صنعتی جداسازی مفید و مؤثر واقع شود حداقل باید ویژگی‌های زیر را دارا باشد:

- شار و ضریب جداسازی بالا
- مقاومت مکانیکی
- انعطاف‌پذیری در مقابل اجزای خوراک (از نظر مقاومت رسوبی)
- انعطاف‌پذیری در مقابل تغییرات دما