

Krystyna KONIECZNY, Katarzyna RYCHLEWSKA

INSTYTUT INŻYNIERII WODY I ŚCIEKÓW
POLITECHNIKA ŚLĄSKA

TECHNIKI MEMBRANOWE DO ROZDZIAŁU UKŁADÓW WODNYCH - PERWAPORACJA

MEMBRANE TECHNIQUES FOR THE SEPARATION OF VOCS AQUEOUS SOLUTIONS – PERVAPORATION

This paper present the application of pervaporation - one of the newer membrane processes for the separation of binary and multi-component mixtures. Variety of possible application of pervaporation such as dehydration of organic liquids (in particular those forming azeotropes), removal of organic pollutants from water and wastewater and separation of organic-organic liquid mixtures (including fuel desulfurization) are described. Research on gasoline desulfurization (model mixtures) was performed using commercial and self-prepared membranes. The main advantages of pervaporation processes are the fact that it does not require any regeneration of the membranes or addition of any chemical substances as well as the flexibility to combine membrane techniques with other technologies and relatively easy to predict effects of scaling-up. Membrane technologies have been widely accepted as effective methods of separation in terms of both, selectivity and process economics.

1. Wprowadzenie

Procesy membranowe w swoim najbardziej rozpowszechnionym zastosowaniu należą do dużej grupy technik rozdzielania składników mieszanin ciekłych i gazowych. W zależności od właściwości membrany, techniki te mogą służyć do rozdzielania cząstek o rozmiarach od dziesiątek μm do dziesiątych części nm . W procesach mikrofiltracji (MF), ultrafiltracji (UF) i dializy (D) oddzielane są duże cząstki (w zawiesinach) o rozmiarach od 50-0,5 μm oraz o rozmiarach typowych dla cząstek koloidalnych (50-1000 nm), głównie od rozpuszczalnika i związków małocząsteczkowych. Specjalne rodzaje membran pozwalają natomiast na rozdzielanie składników niewiele różniących się rozmiarami np. par, gazów, jonów lub podobnych, co do rozmiarów, obojętnych związków małocząsteczkowych od rozpuszczalnika w procesach odwróconej osmozy (RO), nanofiltracji (NF) i destylacji membranowej (MD). Istnieje również technika membranowa służąca do rozdzielania mieszanin ciekłych, w tym tworzących azeotropy (perwaporacja - PV) [1-3].

W Tabeli 1 zebrano podstawowe informacje dotyczące najczęściej stosowanych technik membranowych [1,3].

Tabela. 1. Najbardziej rozpowszechnione techniki membranowe
 Table. 1. The most common membrane techniques

Proces/skrót literaturowy	Siła napędowa procesu	Morfologia membrany	Mechanizm separacji	Przybliżone zastosowanie
Mikrofiltracja MF	Δp do ~5 bar	Asymetryczne, porowate ϕ do 10 μm	Efekt sitowy	Separacja mikroorganizmów
Ultrafiltracja UF	Δp 0,5- 10 bar	Asymetryczne porowate ϕ setki nm	Efekt sitowy	Separacja związków wielkocząsteczkowych
Nanofiltracja NF	Δp 10-30 bar	Asymetryczne, mikroporowate, jonoselektywne $\phi < 2\text{nm}$	Dyfuzja, oddziaływanie elektrostatyczne	Separacja związków małowcząsteczkowych, odsalanie
Odwrotna osmoza RO	Δp 50-100 bar	Asymetryczne mikroporowate zwarte, $\phi < 1\text{nm}$	Dyfuzja, rozpuszczanie	Separacja związków małowcząsteczkowych; odsalanie
Dializa D Hemodializa H	Δc_i	Symetryczne porowate	Dyfuzja	Separacja związków małowcząsteczkowych z mieszanin związków wielkocząsteczkowych
Dializa dyfuzyjna DD	Δc_i	Aniono-selektywne	Dyfuzja, wykluczenie Donnana, efekt sitowy	Odzyskiwanie kwasów
Elektrodializa ED	ΔE	Jonoselektywne	Oddziaływanie elektrostatyczne	Odsalanie
Elektroliza membranowa EM	ΔE	Jonoselektywne	Migracja jonów	Produkcja chloru i ługu sodowego
Separacja gazów GS	Δc_i Δp_i	Asymetryczne, kompozytowe	Dyfuzja, rozpuszczanie	Separacja $\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3$
Perwaporacja PV	Δc_i	Zwarte, polarne, niepolarne	Dyfuzja, rozpuszczanie	Rozdzielanie mieszanin ciekłych

Membranowe procesy separacyjne charakteryzują się wieloma zaletami, wśród których należy wymienić następujące [3,4]:

- proces może być prowadzony w sposób ciągły;
- proces może być łączony z innymi procesami rozdzielania wstępnego (np. z filtracją przez złoża mineralne);
- proces może być prowadzony w temperaturze otoczenia;
- nie ma potrzeby stosowania substancji dodatkowych, które mogą być zagrożeniem dla środowiska;
- duża różnorodność membran i proste sposoby ich modyfikacji pozwalają na łatwy dobór układu membranowego do konkretnych potrzeb.

Oprócz powyższych zalet, w trakcie prowadzenia procesu separacji można napotkać wiele wad, takich jak [3,4]:

- przy powierzchni membran tworzy się warstewka polaryzacyjna, obniżająca selektywność procesu;
- adsorpcja cząstek na powierzchni membrany;
- tworzenie warstwy żelowej na powierzchni membrany;
- zatykanie porów membrany stałymi mikrozanieczyszczeniami;
- deformacja porów pod wpływem ciśnienia;
- niska odporność chemiczna i mechaniczna membran.

Zgodnie z definicją, membrana jest półprzepuszczalną barierą rozdzielającą dwie fazy ciekłe lub gazowe. Transport cząstek przez membranę odbywa się dzięki zastosowaniu odpowiedniej siły napędowej (Tab.1). Siłą napędową w procesie membranowym, może stanowić (Tab. 2) [2,4,5].

- różnica ciśnień (ΔP);
- różnica stężeń (ΔC);
- różnica temperatury (ΔT);
- różnica potencjału elektrycznego (ΔE).

Tabela. 2. Klasyfikacja procesów membranowych według rodzaju siły napędowej wywołującej transport substancji.

Table. 2. Classification of membrane processes according to the driving force

Różnica ciśnień ΔP	Różnica stężeń (aktywności) ΔC	Różnica temperatury ΔT	Różnica potencjału elektrycznego ΔE
mikrofiltracja (MF) ultrafiltracja (UF) nanofiltracja (NF) odwrócona osmoza (RO) piezodializa (PD)	perwaporacja separacja gazów dializa rozdzielanie z wykorzystaniem membran ciekłych reaktory z membraną katalityczną	termoosmoza (TO) destylacja membra- nowa (MD) termoperwaporacja (TPV)	elektrodializa (ED) elektroosmoza

Zdolność rozdzielczą membrany charakteryzują dwa główne parametry [2,4]:

- strumień permeatu, który określa wydajność membrany;
- efektywność procesu rozdzielczego charakteryzuje zdolność membrany do separacji.

Strumień permeatu określa objętość, masę lub liczbę moli substancji, która przechodzi przez jednostkową powierzchnię membrany w jednostce czasu i może być wyrażony za pomocą następujących jednostek: $m^3/m^2 \cdot s$, $kg/m^2 \cdot h$, $mol/m^2 \cdot h$.

Efektywność membran podaje się zazwyczaj za pomocą jednego z kilku parametrów: współczynnika retencji (R), selektywności (α) lub wzbogacenia (β) [1-6].

Współczynnik retencji definiuje się za pomocą równania:

$$R = \frac{C_N - C_P}{C_N} = 1 - \frac{C_P}{C_N} \quad (1)$$

gdzie: C_p – stężenie składnika w permeacie; C_N – stężenie składnika w nadawie.

Selektywność membran w przypadku separacji gazów lub mieszanin ciekłych jest zwykle definiowana jako stosunek przepuszczalności poszczególnych składników mieszaniny przez membranę. Dla mieszaniny złożonej z dwóch składników A i B selektywność ($\alpha_{A/B}$), przedstawia się następująco:

$$\alpha_{A/B} = \frac{Y_A / Y_B}{X_A / X_B} \quad (2)$$

gdzie: Y_A, Y_B – stężenie składnika A i B w permeacie; X_A, X_B – stężenie składnika A i B w nadawie. A – oznacza składnik preferencyjnie przenoszony przez membranę.

Współczynnik wzbogacenia (β) [1-6] opisuje zależność:

$$\beta = \frac{Y_A}{X_A} \quad (3)$$

Rozdzielenie substancji tworzących roztwór lub układ koloidalny może zostać przeprowadzone przy zastosowaniu odpowiedniego procesu separacji, co wiąże się z dostarczeniem pewnej ilości energii. Procesy separacji membranowej pozwalają na osiągnięcie kilku celów, z których najważniejsze to [3,4]:

- zateżenie (usuwanie rozpuszczalnika np. wody z roztworu rozcieńczonego);
- oczyszczanie (usuwanie zanieczyszczeń z roztworu);
- frakcjonowanie (rozdzielanie substancji w mieszaninie lub w roztworze na dwa lub więcej składników).

Procesy membranowe są w stanie spełnić wszystkie wymienione funkcje, ponieważ w trakcie ich realizacji strumień roztworu zasilającego (nadawy) ulega podziałowi na strumień retentatu (koncentratu) i strumień permeatu (filtratu). Pożądanym produktem procesu może być zarówno permeat jak retentat. Często zdarza się, że oczekiwanym produktem rozdzielania są oba strumienie [3,4]. Niniejsza praca dotyczy wykorzystania jednego z nowszych procesów membranowych do rozdzielania mieszanin cieczy organicznych i wody–perwaporacji (PV).

2. Perwaporacja

W perwaporacji, roztwór zasilający stanowi mieszanina cieczy, natomiast składniki permeatu odparowywane są do próżni lub obojętnego gazu nośnego. Należy podkreślić, że rozdział w perwaporacji zależy od selektywnej sorpcji i różnic w szybkości dyfuzji, a nie od równowagi ciecz-para, można więc ten proces efektywnie stosować m.in. do separacji azeotropów i cieczy blisko wrzących [7-10].

W procesie perwaporacji stosowane są obecnie zarówno membrany polimerowe jak i ceramiczne. Wśród membran polimerowych wyróżnić można:

- membrany obojętne o charakterze hydrofilowym, np. z poli(alkoholu winylowego), octanu celulozy;
- membrany obojętne o charakterze hydrofobowym, np. z polidimetylosiloksanu;
- hydrofilowe membrany jonowymienne.

Początkowo badania nad procesem perwaporacji dotyczyły głównie rozdziału mieszanin azeotropowych. Szybki postęp badań nad zastosowaniem procesu perwaporacji w przemyśle nastąpił na początku lat 80-tych, gdy niemiecka firma Deutsche Carbone AG, GFT (obecnie Sulzer Chemtech Membrane Systems) opracowała kompozytowe membrany hydrofilowe z naskórką z polialkoholu winylowego. Membrany te, o handlowej nazwie GFT PERVAP, zostały zastosowane w pierwszych przemysłowych instalacjach przeznaczonych do odwadniania etanolu [11]. W chwili obecnej, pracuje na świecie około 100 przemysłowych instalacji do odwadniania firmy Sulzer, o wydajnościach od 0,1 do 120 m³/dzień. W istniejących instalacjach przemysłowych stosowane są membrany płaskie i moduły płytowo-ramowe. Wobec wprowadzania w Unii Europejskiej programu biopaliw, obserwuje się szybko rosnące zainteresowanie perwaporacją, jako alternatywną techniką odwadniania etanolu [10-12]. W Polsce, pierwsza przemysłowa instalacja do odwadniania etanolu techniką PV została uruchomiona w grudniu 2006 roku.

Aktualnie, do najważniejszych kierunków zastosowania procesu perwaporacji można zaliczyć [1-3,9-15]:

- odwadnianie ciekłych mieszanin wodno-organicznych, szczególnie tworzących azeotropy;
- usuwanie lotnych związków organicznych z wody;
- rozdział mieszanin dwóch lub więcej ciekłych związków organicznych (w tym odsiarczanie paliw).

Skażenia wody lub gruntów ciekłymi związkami organicznymi są najczęstszym skutkiem awarii w zakładach chemicznych w Polsce. Istnieje szereg metod usuwania tego typu skażeń. W przypadku skażenia wody stosuje się przedmuchiwanie parą lub powietrzem, sorpcję na węglu aktywowanym lub żywicach polimerowych, czy ozonowanie. Wybór odpowiedniej techniki zależy będzie od ilości skażonej wody oraz rodzaju i stężenia składnika organicznego. Perwaporację można wykorzystać do tego celu, gdy stężenie składnika organicznego w wodzie mieści się w zakresie stężeń od 0,01 do 10% wag. (Rys. 1) [1,2,9-19]. Na kolejnym rys.2 przedstawiono zasadę procesu perwaporacji.

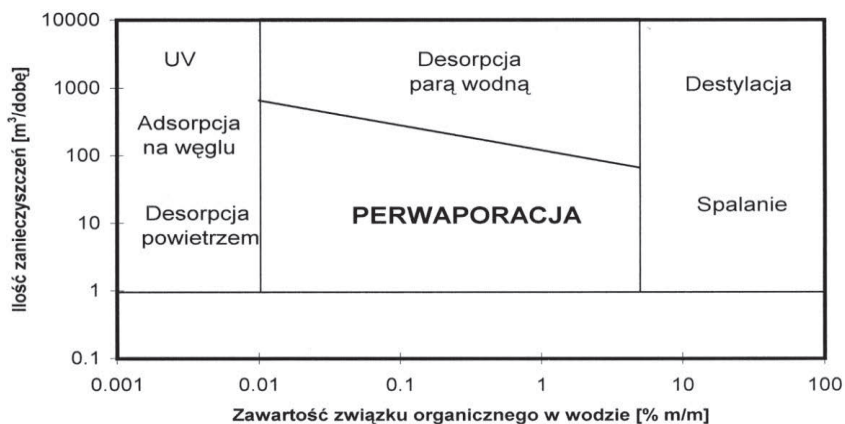
Perwaporacja jest procesem, w którym dwuskładnikowa mieszanina ciekła (A i B) jest transportowana przez membranę nieporowatą liofilową (np. hydrofilową), w stosunku do składnika transportowanego preferencyjnie. Po stronie permeatu panuje próżnia, a więc składniki są odbierane w fazie gazowej. Para wzbogacona w ten składnik jest kondensowana lub usuwana, co utrzymuje dużą różnicę prężności pary.

Liofilowość, właściwość substancji polegająca na zdolności jej cząsteczek (lub ich części) do oddziaływania z cząsteczkami rozpuszczalnika (także makroskopowa cecha materiałów). Stosuje się dwa sposoby prowadzenia procesu perwaporacji, co przedstawia rys.3 a) i b)[10].

Perwaporacja zachodzi zgodnie z mechanizmem transportu: rozpuszczania i dyfuzji. Proces zachodzi w sekwencji kolejnych pięciu etapów (rys.4) [1, 10]:

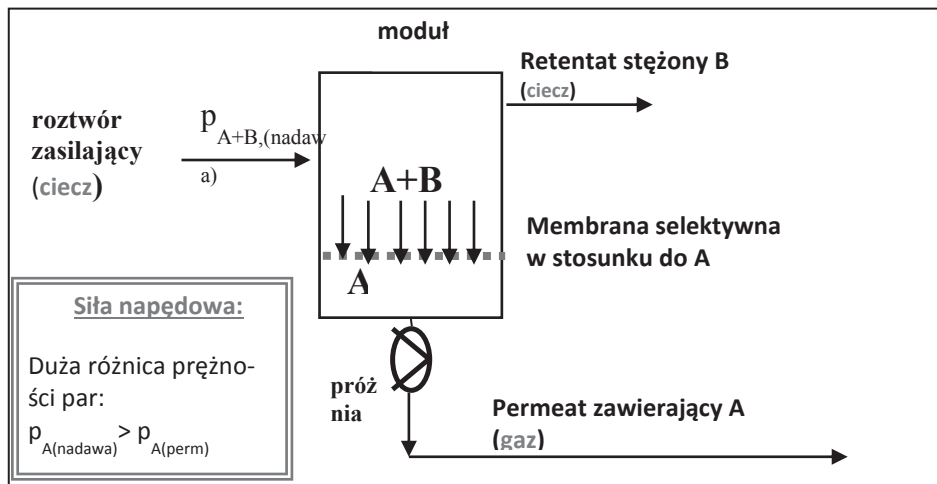
- 1° dyfuzja cząsteczek z głębi roztworu do warstwy przymembranowej;
- 2° preferencyjna sorpcja ciekłych składników nadawy do membrany;
- 3° dyfuzja składników ciekłych w membanie na pewną głębokość od granicy faz nadawa/membrana;
- 4° przemiana fazowa ciecz/para wewnątrz membrany;
- 5° zróżnicowana dyfuzja składników fazy gazowej do granicy faz membrana/permeat;
- 6° desorpcja po stronie permeatu w formie pary;
- 7° dyfuzja cząstek w głąb fazy gazowej.

Występuje różnica w sorpcji i szybkości dyfuzji różnych składników.

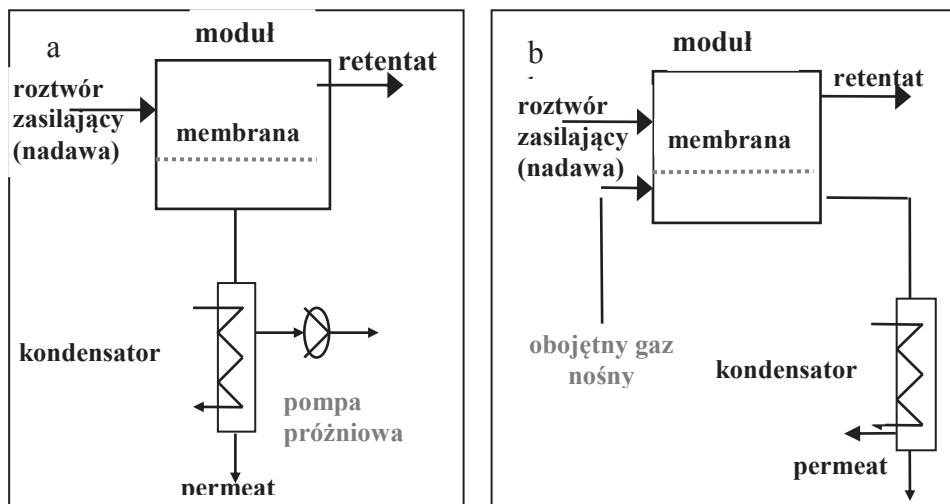


Rys. 1. Metody stosowane do usuwania skażeń wody i gruntów związkami organicznymi.

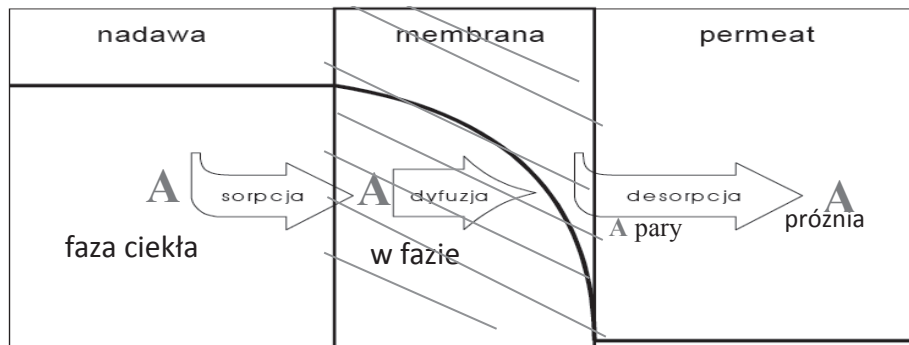
Fig. 1. Methods for removing organic contaminants from water and soil



Rys. 2. Zasada procesu perwaporacji
 Fig. 2. Schematic diagram of pervaporation process



Rys. 3. Schemat realizacji procesu perwaporacji: a) perwaporacja próżniowa, b) perwaporacja z gazem nośnym
 Fig. 3. Scheme of pervaporation processes: a) vacuum pervaporation, b) sweep gas pervaporation



Rys. 4.

Fig. 4. Mechanism of mass transport in the pervaporation process

Najbardziej rozpowszechnione polimery stosowane do tworzenia membran perwaporacyjnych oraz własności transportowo separacyjne przedstawiono w tabeli 4 [19,20].

Tabela. 4. Własności separacyjne i transportowe wybranych membran do perwaporacji
Table. 4. Separation and transport properties of selected pervaporation membranes

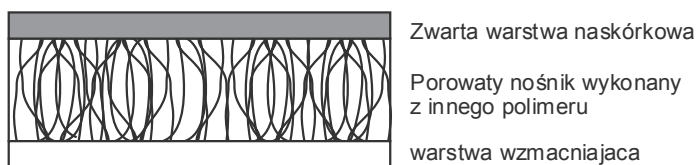
Membrana	Składnik A	Składnik B	Stężenie składnika A w nadawie, %	Stężenie składnika A w permeacie, %	Strumień, kg/m ² h
Polipropylen	Aceton	Woda	45	71	0,1-1,2
PDMS	Butanol	Woda	8	85	0,035
PDMS	i-propanol	Woda	9-100	47-100	0,03-0,11
PVA	Woda	Etanol	0-40	88,2-100	0,1-2
Polietylen	Woda	i-propanol	11,2	41,0	1,041
Polietylen	Woda	Kw.octowy	10,0	51,2	0,016
PVA	i-propanol	n-heksan	8,0	>98,8	<0,01

(PVA - Alkohol poliwinylowy, PDMS - Poli(dimetylosiloksan))

3. Polimerowe membrany do perwaporacji

W procesie perwaporacji stosowane są następujące rodzaje membran:

- Membrany hydrofilowe nieporowate: kompozytowe lub asymetryczne z polimerów elastycznych i szklistych jak na przykład: poliakrylonitryl, poliakryloamid, poli(alkohol winylowy) i inne. Zastosowanie: odwadnianie.
- Membrany polimerowe hydrofobowe (organicznofilowe) nieporowate (polichlorek winylu, polietylen, polipropylen, polidimetylosiloksan, kauczuki poli-butadienowe, blokowe kopolimery polieterowo-amidowe). Zastosowanie: usuwanie lotnych związków organicznych z wody [1,10,21] (rys.5).



Rys. 5. Schemat budowy membrany kompozytowej
Fig. 5. Schematic diagram of a composite membrane

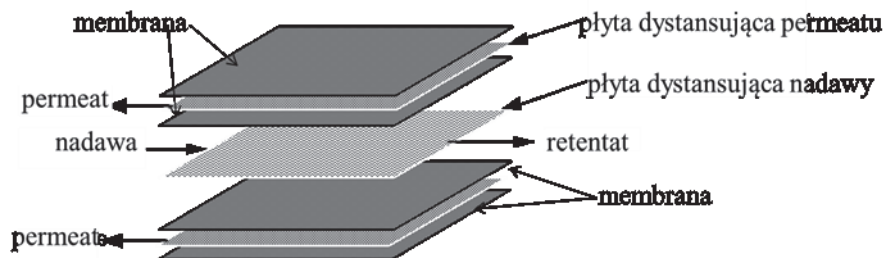
Membrany kompozytowe zbudowane są z selektywnej warstwy naskórkowej naniesionej na porowaty nośnik, który osadzony jest dodatkowo na warstwie wzmacniającej [21] (rys.5). Warstwa naskórkowa membrany kompozytowej uformowana jest z innego polimeru niż podłoże, którego pory muszą wykazywać odpowiednią wielkość – nie za duże, aby możliwe było dokładne naniesienie naskórka, ale i nie za małe, aby nie hamowały strumienia permeatu. Grubość membrany waha się w granicach 200 μm , przy czym warstwa naskórkowa nie przekracza kilkunastu μm [1,4,21].

4. Moduły do perwaporacji

Konstrukcja modułów perwaporacyjnych w znacznej mierze opiera się na budowie stosowanych do odwróconej osmozy czy ultrafiltracji. Jednak uzyskanie niskiego ciśnienia po stronie permeatu wiąże się z koniecznością zastosowania rozwiązań, które zapobiegają jego stratom. W przypadku perwaporacji stężonych mieszanin związków organicznych, zwłaszcza prowadzonych w wysokich temperaturach, chemiczna i mechaniczna wytrzymałość wszystkich elementów konstrukcyjnych modułu jest również bardzo istotna.

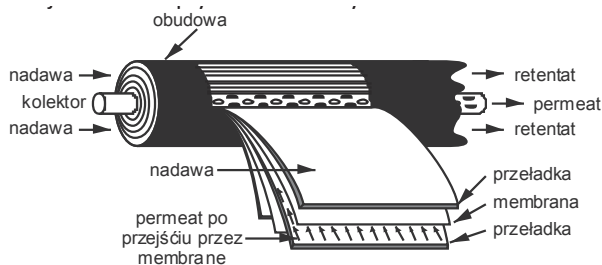
Jak dotychczas, w skali przemysłowej są stosowane cztery podstawowe typy modułów: płytowo-ramowe, spiralne, kopertowe i rurowe oraz kapilarne (rys.6-8) [3,4,22,23].

- **moduł płytowo-ramowy** - membrany polimerowe w formie arkuszy



Rys. 6. Schemat budowy modułu płytowo-ramowego
 Fig. 6. Schematic diagram of a plate-frame module

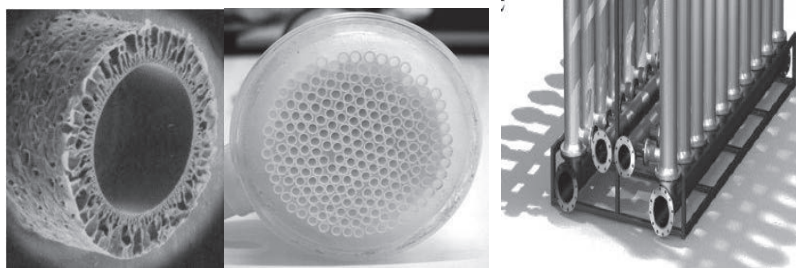
- **moduły spiralnie zwijane** – większa gęstość upakowania, która jest modernizacją konstrukcji modułów płytowo-ramowych



Rys. 7. Schemat budowy modułu spiralnego
 Fig. 7. Schematic diagram of a spiral-wound module

Płaska membrana wraz z płytą dystansującą jest nawinięta spiralnie na centralną rurę zbiorczą. Wysokość kanałów jest rzędu 1,0 mm, a stosowana prędkość przepływu stwarza na ogół warunki laminarne.

- **Moduł z polimerowymi włóknami kanalikowymi**, wyposażony w membrany poliimidowe (100 m² membran w module)



Rys. 8. Zdjęcie przedstawia: włókno kanalikowe, pęk włókien osadzonych w module, wielkogabarytowy moduł z membranami kanalikowymi.

Fig. 8. Picture presents: hollow fiber; bundle of hollow fibres in the module; large-size hollow fibre membrane module.

Odmianą modułów rurowych są **moduły rurowe wielokanalikowe** z materiałów nieorganicznych. Charakteryzują się one mniejszymi średnicami rur, w których osadzone są membrany (<6 mm), a konstrukcja polega na uformowaniu w rurze ceramicznej o średnicy ok. 20 mm, kilku do kilkudziesięciu kanalików odgrywających rolę membrany.

5. Zastosowanie procesu PV

1. Odwadnianie mieszanin wodno-organicznych

- Rozdział mieszanin cieczy blisko-wrzących (np. etanol/woda – biopaliwa, woda/i-propanol, woda/pirydyna)
- Odwadnianie rozpuszczalników organicznych, np. alkoholi, estrów, ketonów

2. Usuwanie ciekłych związków organicznych z wody

- Usuwanie lotnych związków organicznych z wód i ścieków np. THM-y i inne chlorow-copochodne węglowodorów, fenole, węglowodory
- Dealkoholizacja wina i piwa
- Zateżnianie substancji zapachowych
- Usuwanie produktów organicznych w procesie ciągłej fermentacji

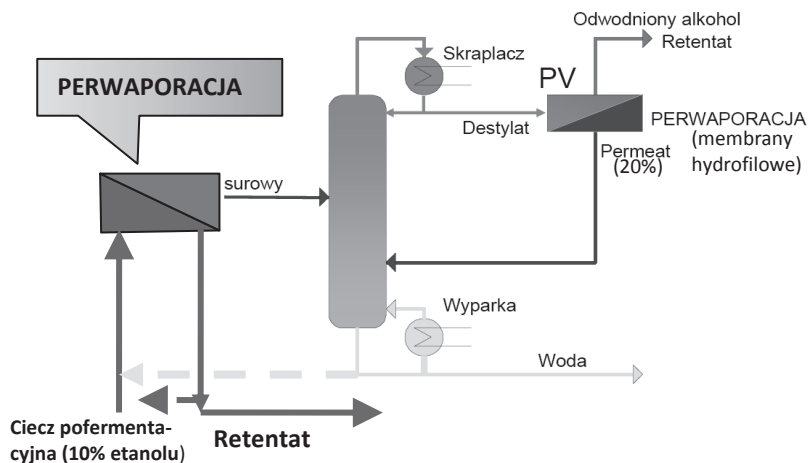
3. Rozdział mieszanin dwóch lub więcej ciekłych związków organicznych

- Rozdział izomerów, np. ksilenów
- Rozdział azeotropów, np. metanol – eter metyloowo t-butylowy
- Usuwanie związków organicznych siarki z benzyn

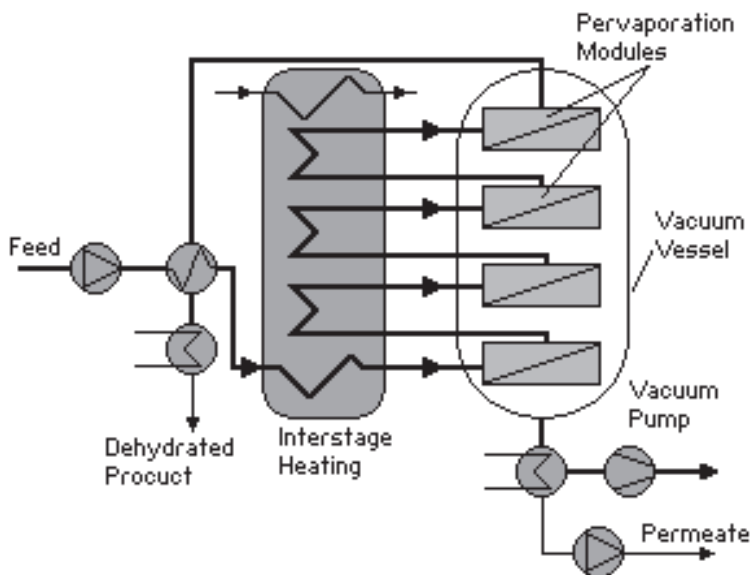
Ad.1. Odwadnianie mieszanin wodno-organicznych

Odwadnianie alkoholu może być realizowane kilkoma sposobami:

1. Destylacja ekstrakcyjna trójskładnikowa (z czynnikiem „wiążącym” wodę - cykloheksan) - konieczna regeneracja
2. Osuszanie na sitach molekularnych-konieczna regeneracja (co 6-10 min.)
3. **Perwaporacja** z wykorzystaniem membran hydrofilowych – bez regeneracji (rys.9)

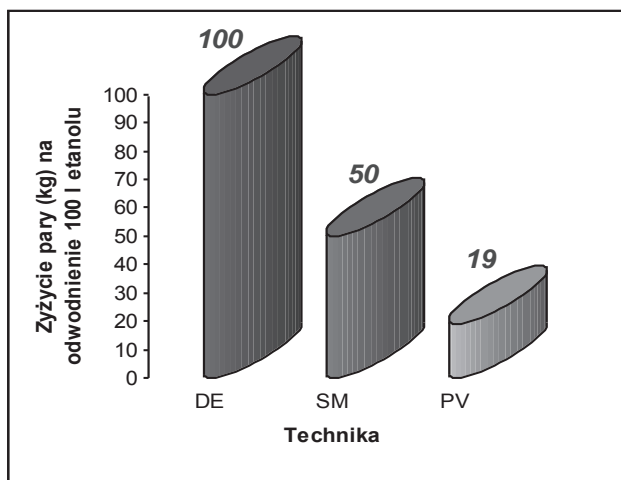


Rys. 9. Schemat odwadniania bioetanolu techniką perwaporacji
Fig. 9. Schematic diagram of bioethanol dehydration by means of PV



Rys. 10. Odwadnianie alkoholu techniką perwaporacji (schemat procesu ciągłego)
Fig. 10. Alcohol dehydration by means of PV (continuous process)

Perwaporacja (PV) (rys.10)[24] przy produkcji bezwodnego etanolu pozwala obniżyć koszty o 25-50% w porównaniu z destylacją z dodatkiem czynnika azeotropującego (DE) czy odwadnianiu z wykorzystaniem sit molekularnych (SM) (absorpcja), dzięki mniejszemu zużyciu energii. Na rys. 11. przedstawiono zużycie pary do odwadniania alkoholu różnymi technikami [24].



Rys. 11. Zużycie pary do odwadniania alkoholu różnymi technikami

Fig. 11. Steam consumption during alcohol dehydration – different methods comparison

Ad. 2. Usuwanie lotnych związków organicznych z wód i ścieków

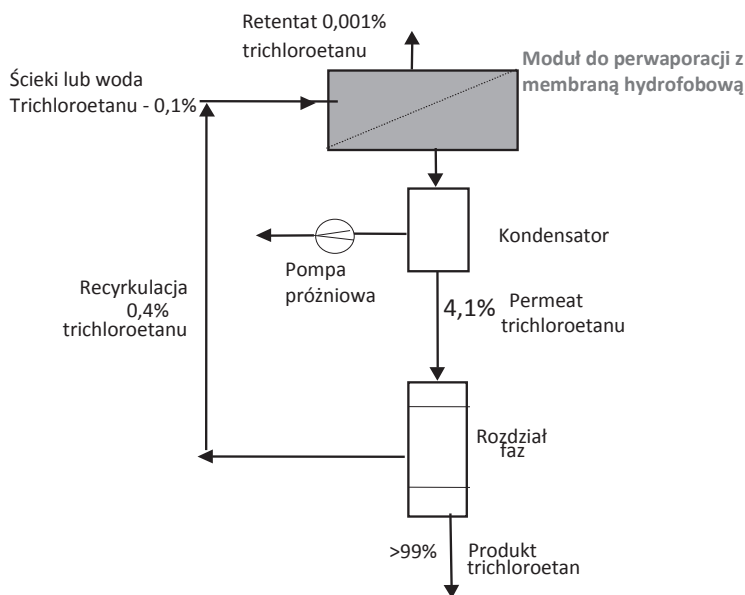
(z użyciem membrany silikonowej) przedstawiono w tabeli 5 oraz na rys.12 [13-15,24]

Tabela. 5. Usuwanie lotnych związków organicznych z wód i ścieków

Table. 5. Removal of VOC's from water and wastewater

Współczynnik separacji VOC/Woda	Lotne związki organiczne (VOC)
200-1000	Benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny, TCE, chloroform, chlorek winylu, dichloroetylen, chlorek metylenu, węglowodory zawierające atomy fluoru i chloru, heksan
20-200	Octan etylu, propanole, butanole, MEK, anilina, alkohol amyłowy
5-20	Metanol, etanol, fenol, aldehyd octowy
1-5	Kwas octowy, glikol etylenowy, DMF, DMAC

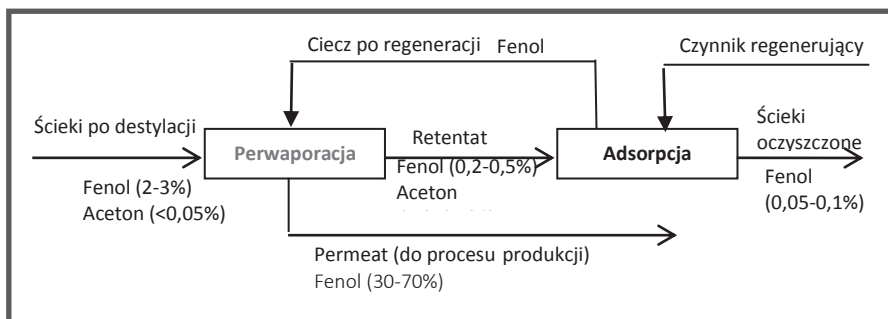
TCE – trichloroetylen; MEK - metyloetylo keton; DMF – dimetyloformamid; DMAC - dimetyloacetamid



Rys. 12. Schemat systemu perwaporacji (PerVap) do usuwania trichloroetanu z wody
 Fig. 12. Schematic diagram of setup for THC removal from water

Ad.2a. Proces hybrydowy perwaporacja-adsorpcja oczyszczania ścieków fenolowych.

Fenol jest ważnym surowcem w przemyśle petrochemicznym, farmaceutycznym, tworzyw sztucznych i chemicznym np. do produkcji pestycydów. Otrzymuje się przez utlenienie kumenu (izopropylobenzen). Powstają ścieki o zawartości 2-3% fenolu, 3-6% acetonu, ok. 0.1% węglowodorów aromatycznych i 2-3% soli sodowych (głównie mrówczanu i siarczanu). Biorąc pod uwagę wysoką toksyczność i szkodliwość fenolu, duże znaczenie ma oczyszczanie tych ścieków przed ich odprowadzeniem do kanalizacji. Nowoczesną metodą jest wykorzystanie do tego celu perwaporacji rys. 13 [24].



Rys. 13. Usuwanie fenolu ze ścieków metodą PV
 Fig. 13. Removal of phenol from wastewater using PV method

Ad. 3. Odsiarczanie paliw

Zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 roku, zawartość siarki w benzynie nie może przekraczać 10 ppm [25]. Produkty spalania związków siarko organicznych obecnych z paliwie stanowią tlenki siarki będące trucizną konwerterów katalitycznych, które są częścią układu wydechowego pojazdów z silnikiem o zapłonie iskrowym. Zmniejszenie aktywności konwertera na skutek jego „zatrucia” SO_x skutkuje wzrostem emisji NO_x , tlenku węgla oraz lotnych związków organicznych (LZO) [6,25].

Benzyna handlowa komponowana jest z frakcji benzynowych pochodzących z różnych procesów rafineryjnych takich jak reforming katalityczny, izomeryzacja oraz fluidalny kraking katalityczny (FCC). Frakcje pochodzące z procesów reformingu oraz izomeryzacji charakteryzują się na ogół niską zawartością siarki, jako że surowcem dla tych procesów są lekkie frakcje pochodzące z atmosferycznej destylacji ropy naftowej. Strumienie te są wolne od związków siarko organicznych, które ze względu na wysokie temperatury wrzenia będą się gromadzić w cięższych frakcjach. Ciężkie pozostałości z destylacji atmosferycznej, jak również frakcje z destylacji próżniowej, stanowiące surowiec dla procesu FCC, zawierają znaczne ilości siarki (0,5-1,5% m/m) stąd też frakcje benzynowe uzyskiwane na drodze FCC będą stanowiły główne źródło (85-95%) związków siarko organicznych [25].

Jedną z nowo rozwijanych i wzbudzających rosnące zainteresowanie technologii jest odsiarczanie frakcji benzynowych realizowane na drodze perwaporacji próżniowej (PV). Technologia ta stosunkowo szybko została przeniesiona ze skali laboratoryjnej do skali pilotażowej za sprawą instalacji wybudowanej w 2003 roku na terenie rafinerii Bayway ConocoPhillips (Linden, N.Y., USA) w oparciu o technologię opracowaną przez firmę W.R. Grace & Co. Wykazano, że perwaporacja może w przyszłości stanowić efektywną i ekonomicznie konkurencyjną technologię. Instalacja ta, jak również liczne patenty, świadczą o bardzo dużym zainteresowaniu oraz szybkim rozwoju tej technologii odsiarczania.

Membrana jest kluczowym elementem każdego procesu membranowego. Przy wstępnym doborze membrany bierze się pod uwagę trzy podstawowe kryteria, takie jak:

- pęcznienie membrany,
- parametr rozpuszczalności δ ,
- polarność.

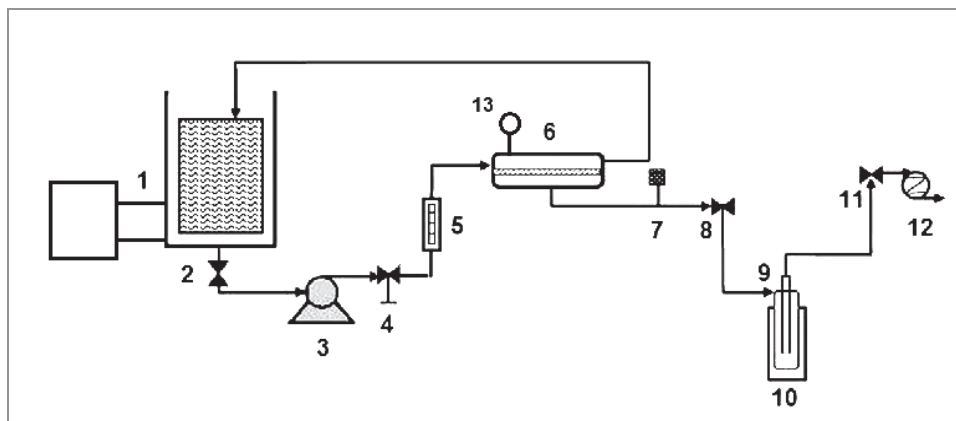
Biorąc pod uwagę różną zawartość siarki w ropie naftowej wydobywanej z różnych źródeł, bardzo ważne jest, aby określić wpływ stężenia tego pierwiastka w odsiarczanej benzynie na selektywność membrany i efektywność procesu.

Benzyna jest złożoną mieszaniną, składającą się z bardzo wielu związków chemicznych, spośród których wyróżnić można pięć głównych grup węglowodorów takich jak alkany, izoalkany, cykloalkany, węglowodory aromatyczne i alkeny. W związku z powyższym głębokie zrozumienie procesu rozpuszczania/dyfuzji cząsteczek w/przez membranę jest niezbędne. Powyższe grupy węglowodorów cechują się różnym powinowactwem chemicznym względem typowych polimerów membranotwórczych, w związku z czym będą różnie oddziaływać z warstwą aktywną a co za tym idzie – wpływać w różnoraki sposób na efektywność separacji. Udowodniono, że transport jednego składnika przez membranę w przypadku separacji mieszanin organicznych jest silnie zależny od ich składu. Oznacza to, że siłą napędową permeacji jednego składnika jest nie tylko gradient jego własnego potencjału chemicznego, ale również gradient potencjałów pozostałych składników obecnych w mieszaninie [6,24].

Ad.3.1. Wyniki badań

Serie pomiarowe przeprowadzonych badań perwaporacji miały na celu sprawdzenie oraz porównanie właściwości separacyjnych i transportowych komercyjnych membran kompozytowych oraz homogenicznych membran przygotowanych w laboratorium. Eksperymenty prowadzone były przy wyznaczonych wcześniej najbardziej optymalnych parametrach procesowych.

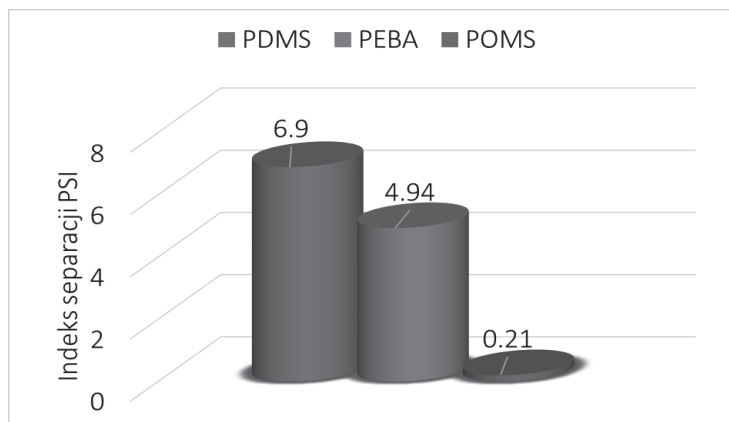
Badania w pierwszej kolejności przeprowadzono z wykorzystaniem komercyjnych hydrofobowych membran z warstwą separacyjną na bazie poli(dimetylosiloksanu) PDMS (PERVATECH, Holandia), poli(eter-blok-amidu) PEBA (PERVATECH, Holandia) oraz poli(oktylometylosiloksanu) POMS (HZG, Niemcy) o efektywnej powierzchni równej 55 cm². W następnej kolejności uformowano membrany z poli(dimetylosiloksanu) oraz poli(eter-blok-amidu). Odsiarczaniu poddano przygotowaną w laboratorium modelową mieszaninę oktan/tiofen. Stężenie tiofenu w permeacie i próbkach nadawy w czasie badań analizowano z wykorzystaniem chromatografu gazowego SRI Instruments wyposażonego w detektor FPD/FID. Efektywność usuwania tiofenu dla każdej z badanych membran oceniano w oparciu o wskaźniki charakteryzujące proces perwaporacji, takie jak strumień permeatu J_m (całkowity oraz strumienie cząstkowe poszczególnych składników mieszaniny), współczynnik wzbogacenia permeatu w usuwane związki siarko organiczne β , współczynnik separacji α charakteryzujący selektywność procesu oraz indeks separacji PSI. Indeks separacji został obliczony z wykorzystaniem zależności: $PSI = (\alpha - 1) J_m$. Do badań zastosowano aparaturę firmy Sulzer rys.14 [6, 25].



Rys. 14. Aparatura do perwaporacji próżniowej: 1- termostat; 2 – zbiornik nadawy; 3 – pompa recyrkulacyjna; 4 – zawór odcinający; 5 – miejsce poboru próbek nadawy; 6 – moduł membranowy; 7 – próżniomierz, 8 – zawór; 10 – zbiornik z ciekłym azotem; 11 – zbiornik zabezpieczający; 12 – pompa próżniowa, 13- termopara

Fig. 14. Schematic diagram of the vacuum pervaporation system: 1 – thermostat, 2 – feed tank, 3 – circulation pump, 4 – pump regulator, 5 – rotameter, 6 – membrane module, 7 – vacuum pressure gauge, 8 – valve, 9 – cold trap, 10 – liquid nitrogen bath, 11 – valve, 12 – vacuum pump, 13 – thermocouple

Uzyskane wyniki badań dla membran komercyjnych wykonanych z PDMS, PEBA i POMS zostały zaprezentowane na wykresie (rys.15) [6,24]. Ocenę ilościową i jakościową procesu separacji modelowego roztworu: oktan/tiofen, zaprezentowano jako wartość indeksu separacji PSI. Badania realizowano przy najkorzystniejszych i ustalonych parametrach procesowych: temperatury (30°C), ciśnienia (100 Pa), stężenia tiofenu (0,07 % mas.).

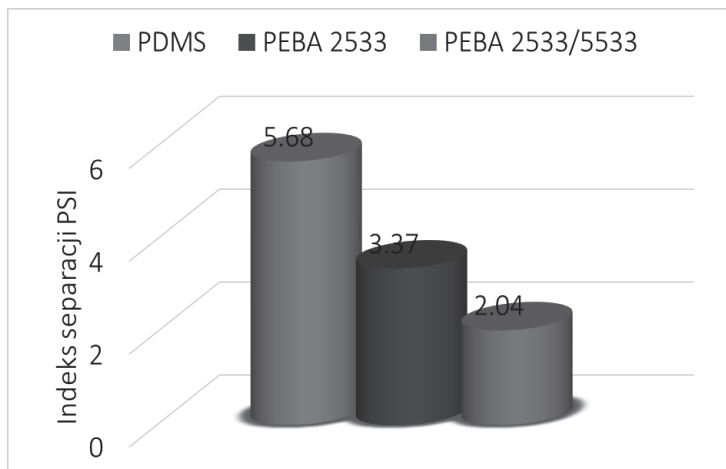


Rys. 15. Wartości indeksu separacji PSI dla badanych membran komercyjnych; (temp. 30°C , ciśnienie 100 Pa, stężenie tiofenu – 0,07 %mas.)

Fig. 15. Pervaporation separation index for the test commercial membranes; (temp. 30°C, $p=100\text{Pa}$, thiophene concentration of – 0,07 %mas.)

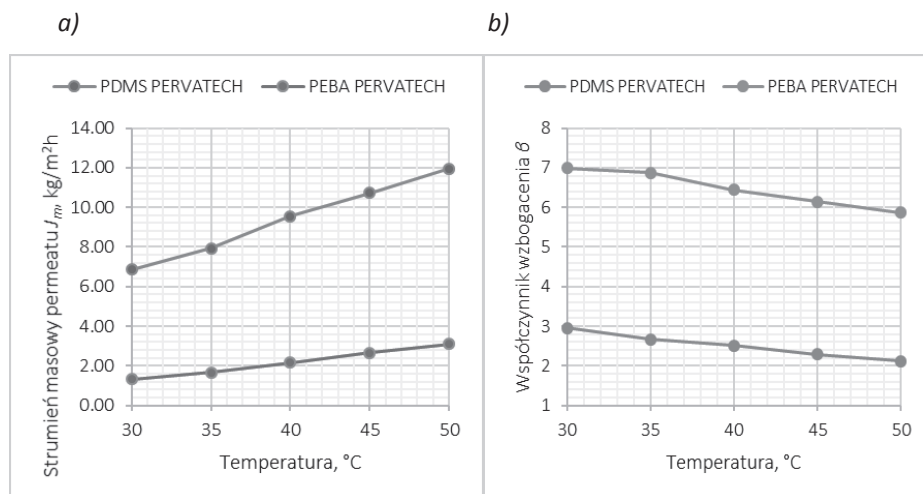
Kolejna seria pomiarowa związana była z porównaniem właściwości separacyjnych i transportowych komercyjnych membran kompozytowych oraz homogenicznych membran przygotowanych w laboratorium. Wyniki właściwości separacyjnych i transportowych homogenicznych membran przygotowanych w laboratorium przedstawiono na rys.16.

Porównując wyniki badań dla membran komercyjnych wykonanych z warstwą aktywną z PDMS i PEBA stwierdzono, że wartości strumienia permeatu J_m są wyższe dla membran z warstwą separacyjną z PDMS (rys. 17a), natomiast współczynnik wzbogacenia permeatu w usuwane związki siarko organiczne β jest na wyższym poziomie dla membran z warstwą aktywną z PEBA (rys.17b).



Rys. 16. Wartości indeksu separacji PSI dla badanych membran przygotowanych w laboratorium; (temp. 30°C, $p=100\text{Pa}$, stężenie tiofenu – 0,07 %mas.)

Fig. 16. Pervaporation separation index for the test laboratory prepared membranes; (temp. 30°C, $p=100\text{Pa}$, thiophene concentration of – 0,07 %mas.)



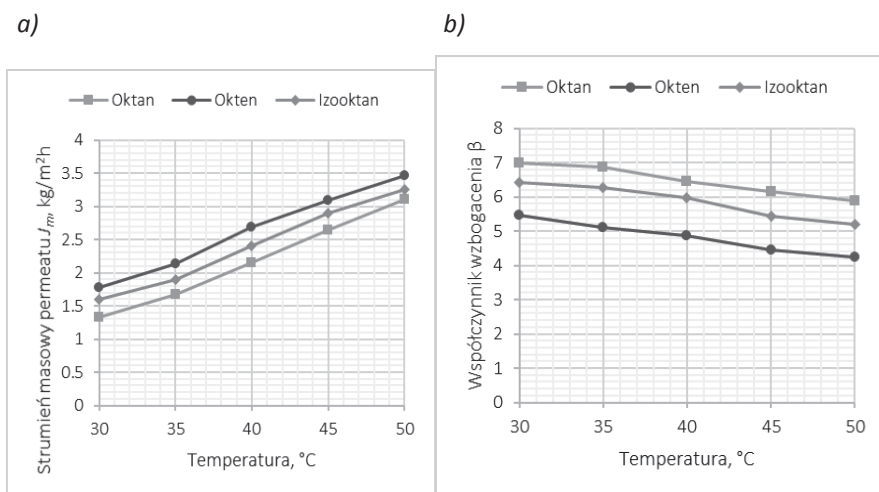
Rys. 17. Wpływ temperatury nadawcy na: a) wielkość strumienia permeatu; b) wartość współczynnika wzbogacenia permeatu β ($p=100\text{ Pa}$, stężenie tiofenu – 0,07 %mas).

Fig. 17. Effect of feed temperature on the: a) total permeate flux; b) enrichment coefficient β ($p=100\text{ Pa}$, thiophene concentration of 0,07 %mas).

Na kolejnym rys. 18 przedstawiono wpływ składu separowanej mieszaniny na: a) wielkość strumienia permeatu; b) wartość współczynnika wzbogacenia permeatu β .

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury w przypadku badanych membran nastąpił wzrost całkowitego masowego strumienia permeatu przy jednoczesnym spadku selektywności względem tiofenu i obniżeniu się współczynnika wzbogacenia β . Porównanie wartości indeksu PSI wskazuje, że proces przebiega najbardziej efektywnie na membranie z PDMS pomimo niższej wartości współczynnika wzbogacenia. Natomiast zastosowanie membran z polimeru PEBA pozwala na wyższe zażyczenie permeatu, przy czym strumień masowy jest zdecydowanie niższy w porównaniu z membranami z warstwą aktywną z PDMS.

Analiza danych eksperymentalnych przedstawionych na rys. 17 wykazała, że niezależnie od temperatury nadawy, w trakcie separacji mieszanin organicznych efekt separacji będzie zależał w dużej mierze nie tylko od właściwości usuwanego składnika, ale także od właściwości fizykochemicznych oraz powinowactwa chemicznego pozostałych składników względem materiału membrany.



Rys. 18. Wpływ składu separowanej mieszaniny na: a) wielkość strumienia permeatu; b) wartość współczynnika wzbogacenia permeatu β ($p=100$ Pa, stężenie tiofenu – 0,07 %mas).

Fig. 18. Effect of feed composition on the: a) total permeate flux; b) enrichment coefficient β ($p=100$ Pa, thiophene concentration of 0,07 %mas).

Podsumowując realizowane badania perwaporacyjnego odsiarczania mieszanin modelowych benzyny, stwierdzono:

1. Przeprowadzone badania nad obniżaniem zawartości siarki potwierdziły, iż perwaporacja próżniowa może stanowić alternatywę dla konwencjonalnego procesu hydrodsiarczania benzyn.
2. Eksperymenty wykazały, iż skład mieszaniny ma istotny wpływ na selektywność membrany, a co za tym idzie – na efektywność procesu perwaporacyjnego odsiarczania.
3. Ponadto, wzrost stężenia tiofenów nie wpływał na wzrost wydajności procesu.
4. Jednocześnie wraz ze wzrostem J_m następował spadek współczynnika wzbogacenia permeatu w usuwany z mieszaniny modelowej tiofen, co spowodowane było zwiększeniem się mobilności łańcuchów polimerowych i obniżeniem się selektywności warstwy aktywnej.
5. Wraz ze wzrostem temperatury w przypadku obu mieszanin zaobserwowano wzrost całkowitego masowego strumienia permeatu przy jednoczesnym spadku selektywności względem tiofenu i obniżeniu się współczynnika wzbogacenia β .

ACKNOWLEDGEMENTS: The studies were supported by National Centre of Science – Project Number 2013/09/B/ST8/04065.

6. Podsumowanie

Najważniejszą zaletą membranowych technik rozdziału jest prowadzenia procesu bez żadnego etapu regeneracji czy dodatkowego składnika. Proces można prowadzić w sposób ciągły lub okresowy. W wyniku rozdziału na membranach uzyskuje się produkt o stałej jakości. Zaletą jest także możliwość elastycznego łączenia technik membranowych z innymi technologiami w układy hybrydowe oraz łatwe i przewidywalne w skutki zwiększanie skali. Prowadzone intensywne badania nad nowymi materiałami do wytwarzania membran, powinny skutkować uzyskaniem membran o większej: selektywności, wydajności, trwałości i odporności na biodegradowalność. Techniki membranowe zostały powszechnie zaakceptowane jako efektywne metody rozdziału zarówno pod względem selektywności jak i ekonomiki procesu.

Bibliografia

- 1) Narębska, A. (Red.), Membrany i Membranowe Techniki Rozdziału, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 1997
- 2) Rautenbach, R., Procesy Membranowe, WNT, Warszawa, 1996
- 3) Bodzek, M., Bohdziewicz, J. and Konieczny, K., Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1997
- 4) Bodzek, M., Konieczny, K., Usuwanie zanieczyszczeń nieorganicznych ze środowiska wodnego metodami membranowymi. Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa, 2011
- 5) Koros W.J., Fleming G.K., Membrane-Based Gas Separation. *J. Membrane Sci.*, 1993, 83, 1-80
- 6) Rychlewska, K., Konieczny, K. and Bodzek, M., Pervaporative Desulfurization of Gasoline – Separation of Thiophene/N-Heptane Mixture. *Archives of Environmental Protection*, 2015, 41 (2) 3-11
- 7) Kujawski, W., Application of Pervaporation and Vapor Permeation in Environmental Protection, *Polish J. Env. Studies*, 2000, 9, 13-26
- 8) Neel, J.; Introduction to Pervaporation w: Pervaporation Membrane Separation Processes; R. Y. M. Huang (Wyd.); Amsterdam 1991, 1-81
- 9) Boeddeker, K.W., Terminology in Pervaporation, *J. Membrane Sci.*, 1990, 51, 259-263
- 10) [10] Basile, A., Figoli, A., Khayet, M., Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications, Woodhead Publishing Series in Energy: Number 77, eds. Elsevier, 2015
- 11) Kujawski, W., Perwaporacja - membranowa w procesie odwadniania bioetanolu. *Chemia Przemysłowa*, 2006, 325, 20-23
- 12) Kujawski, W., Roszak, R., Pervaporative Removal of Volatile Organic Compounds from Multicomponent Aqueous Mixtures. *Sep. Sci. Technol.*, 2002, 37, 3559-3575
- 13) Panek, D., Konieczny, K., Preparation and Applying the Membranes with Carbon Black to Pervaporation of toluene from the diluted aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57, 507-512
- 14) Panek, D., Konieczny, K., Applying Filled and Unfilled Polyether-block-amide (PEBA) Membranes to Separation of Toluene from Wastewaters by Pervaporation. *Desalination*, 2008, 222, 280-285
- 15) Konieczny, K., Bodzek, M. and Panek, D., Removal of Volatile Compounds from the Wastewaters by Use of Pervaporation. *Desalination*, 2008, 223, 344-348
- 16) Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. and Ramakrishna M., Separation of Organic-Organic Mixtures by Pervaporation-a Review. *J. Membrane Sci.*, 2004, 241, 1-21
- 17) Hoemmerich, U., Rautenbach, R., Design and optimization of combined pervaporation-distillation for the production of MTBE, *J. Membrane Sci.*, 1998, 146, 53-64
- 18) Baker, R.W., Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2004
- 19) Bodzek M., Separacja membranowa w inżynierii środowisk. Cz.III. Technologia wody, 2012, 3, 23-25
- 20) Panek, D., Usuwanie lotnych związków organicznych z wód odpadowych w procesie perwaporacji, Praca doktorska, Politechnika Śl. Gliwice 2007

- 21) Jian, K., Pintauro, P.N., Asymmetric PVDF Hollow-fiber Membranes for Organic/Water Pervaporation Separations, *Journal of Membrane Science*, 1997, 135, 41-53
- 22) Bruschke, H.E.A., State-of-art of Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Membrane technology in the chemical industry, Wiley-Vch, Weinheim, 2001
- 23) Yang, J., Yoshioka, T. and Tsuru, T., Asaeda M., Pervaporation Characteristics of Aqueous-Organic Solutions with Microporous SiO₂-ZrO₂ Membranes: Experimental Study on Separation Mechanism, *Journal of Membrane Science*, 2006, 284, 205-213
- 24) Kujawski, W. Dyfuzyjne techniki separacji membranowej - separacja gazów i par, perwaporacja. Teoria i przykłady praktycznego zastosowania. Materiały IX Szkoły Membranowej „*Membrany i techniki membranowe w ochronie środowiska*” Gliwice, 6-8 maj, 2007
- 25) Rychlewska, K., Konieczny, K., Pervaporative Desulfurization of Gasoline – Separation of Hydrocarbon/Thiophene Mixtures Using Polydimethylsiloxane (PDMS)-based membranes. *Desalination Water Treatment*, 2015, 53, 3, 1247-1254