

رهیافتی جدید در جداسازی مخلوط‌های گازی اولفین - پارافین با یک سامانه‌ی غشایی

مریم تخت روانچیⁱ؛ طاهره کاغذچیⁱⁱ؛ علی کارگریⁱⁱⁱ

چکیده

در این مقاله، روشی جدید برای جداسازی مخلوط هیدروکربن‌های اولفینی-پارافینی ارائه شده است. همچنین، استفاده‌ی عملی از آن به عنوان جای‌گزینی برای روش تقطیر، بررسی و امکان‌سنجی شده است. برای جداسازی مخلوط‌های مختلف پروپیلن-پروپان در فشار ۱/۲barg - ۰/۵، به کمک این سامانه‌ی غشایی می‌توان ۹۹/۸۷ درصد پروپان را جداسازی کرد و به مخلوطی حاوی ۹۹/۹۹ درصد حجمی پروپیلن و ۰/۰۱ درصد حجمی پروپان دست یافت.

کلمات کلیدی

غشاء مایع، انتقال تسهیل یافته، اولفین، پارافین، پروپیلن، پروپان

A New Approach in Separation of Olefin-Paraffin Gas Mixtures by a Membrane System

M. TakhtRavanchi; T. Kaghazchi; A. Kargari

ABSTRACT

In this paper, a new method for the separation of olefin – paraffin hydrocarbon mixture is presented. Furthermore, a practical use of this system as an alternative for conventional distillation is evaluated. In the separation of different mixtures of propylene – propane at 0.5 – 1.2barg with this membrane system, a product with purities up to 99.99 (%vol.) propylene and 0.01 (%vol.) propane is obtained, in which 99.87% of propane is separated.

KEYWORDS

Liquid Membrane; Facilitated Transport; Olefin; Paraffin; Propylene; Propane

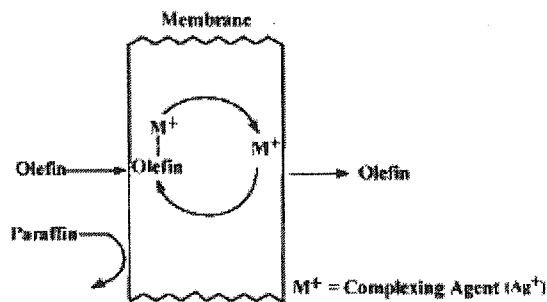
ⁱ دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پست الکترونیک: ravanchi@aut.ac.ir

ⁱⁱ نویسنده‌ی عهده‌دار مکاتبات؛ دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر؛ تلفن: ۶۴۵۴۳۱۵۲؛ پست الکترونیک:

Kaghazch@aut.ac.ir

ⁱⁱⁱ استادیار سازمان پژوهش‌های علمی صنعتی ایران، پست الکترونیک: ali_karga@yahoo.com

سپس در غشاء نفوذ می‌کند. سپس سازنده‌ی مذکور در سمت محصول آزاد می‌شود و حامل آزاد شده به سمت خوراک برمی‌گردد. بدین ترتیب، حامل مانند ابزاری برای انتقال گزینش‌پذیر یک سازنده از سمت خوراک به سمت محصول عمل می‌کند. با توجه به این‌که در این فرآیند از حامل گزینش‌پذیر استفاده می‌شود، می‌توان به گزینش‌پذیری‌های بسیار بالا در غشاء دست یافت [۱]، [۲]. در شکل (۱) طرحی از ساز و کار انتقال تسهیل‌یافته نشان داده شده است [۱۶].



شکل (۱): طرحی از ساز و کار انتقال تسهیل‌یافته [۱۶]

غشاهای مایع را می‌توان به سه دسته‌ی کلی طبقه‌بندی کرد:

- غشاء مایع توده‌ای (BLM) [۸]، [۹]، [۱۷]
 - غشاء مایع امولسیون (ELM) [۵]، [۷]، [۱۰]، [۱۳]
 - غشاء مایع تقویت شده (SLM) [۱۵]
- در غشاء مایع تقویت شده، فیلم مایع درون حفرات غشاء متخلخل، ساکن نگه‌داشته می‌شود. در واقع، غشاء متخلخل به عنوان پایه‌ی نگه‌دارنده برای فیلم مایع است. در خصوص خواص فیزیکی این پایه، تخلخل آن باید در حدی باشد که شار مورد نظر را از خود عبور دهد. با توجه به این‌که شار و ضخامت غشاء نسبت عکس دارند، غشاء باید تا جای ممکن نازک باشد تا شار عبوری از آن زیاد باشد.

۳- معیار انتخاب غشاء

معیار انتخاب غشاء برای کاربرد خاص، پیچیده است. دوام، قدرت مکانیکی در شرایط عملیاتی، میزان تولید محصول و بازدهی جداسازی مهم‌ترین عامل‌هایی است که در تمام حالت‌ها باید با هزینه به تعادل برسد. اهمیت نسبی هر کدام از این عامل‌ها، با توجه به کاربرد آن‌ها تغییر می‌کند. از میان این عامل‌ها، گزینش‌پذیری (یا بازدهی جداسازی) و میزان تراوش (یا میزان تولید محصول) مهم‌ترین و اساسی‌ترین به شمار می‌روند. هرچه گزینش‌پذیری بالاتر باشد، فرآیند کارایی بیشتری داشته و نیروی محرکه‌ی لازم (گرادیان فشار) برای حصول جداسازی معین کم‌تر خواهد بود. در نتیجه هزینه‌های

در مجتمع‌های پتروشیمی، اولفین‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن به مقدار زیاد تولید می‌شوند. در فرآیندهای پتروشیمیایی، جداسازی اولفین‌های سبک از پارافین‌های دارای همان تعداد کربن، یکی از فرآیندهای جداسازی پر هزینه است. به‌طور کلی، جهت جداسازی مخلوط هیدروکربن‌های اولفینی- پارافینی از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که عبارتند از [۳]:

- تقطیر متداول در دمای پایین
- تقطیر استخراجی
- جذب سطحی فیزیکی
- جذب سطحی شیمیایی
- جذب فیزیکی
- جذب شیمیایی

به علت تشابه در نقطه‌ی جوش و فشار بخار اولفین‌ها و پارافین‌های با تعداد برابر اتم کربن، روش‌های متداول جداسازی مانند تقطیر، بسیار پرهزینه هستند. به همین دلیل، پیدا کردن روش جداسازی مناسب برای مخلوط اولفین- پارافین همواره مدنظر بوده است.

در سال‌های اخیر، غشاهای جداسازی غشایی رشد چشم‌گیری داشته‌اند و به نظر می‌رسد فرآیند غشایی بتواند به عنوان یک گزینه‌ی جالب برای این جداسازی مطرح شود. در این مقاله، امکان استفاده از یک سامانه‌ی غشایی برای جداسازی مخلوط پروپیلن- پروپان به عنوان نمونه‌ای از مخلوط هیدروکربن‌های اولفینی- پارافینی بررسی خواهد شد.

۲- غشاهای انتقال تسهیل‌یافته

یکی از انواع فرآیندهای غشایی که در آن "گرادیان غلظت" نیروی محرکه می‌باشد، فرآیند انتقال تسهیل‌یافته است. در این فرآیند، از یک مایع به عنوان غشاء استفاده می‌شود. غشاء مایع یا فیلم مایع دو فاز را از یکدیگر جدا می‌کند و به علت اختلاف در حلالیت و نفوذ در فیلم مایع، جداسازی رخ می‌دهد. وقتی یک حامل در غشاء حضور داشته باشد که بتواند با یک حل‌شونده‌ی خاص تشکیل کمپلکس دهد، شار آن سازنده بهبود می‌یابد [۱۸].

یکی از مهم‌ترین مزایای استفاده از غشاهای انتقال تسهیل‌یافته، گزینش‌پذیری بالای آن‌ها است. ساز و کار انتقال در غشاهای انتقال تسهیل‌یافته بدین صورت است که سازنده‌ی مورد نظر در سمت خوراک با حامل واکنش می‌دهد و

عملیاتی سامانه‌ی غشایی کاهش خواهد یافت. هرچه شار عبوری از غشاء بیشتر باشد، سطح لازم غشاء و هزینه‌های ثابت آن کمتر می‌شود [۱۴].

۴- فرآیند تولید و میزان مصرف اولفین‌های سبک

در مجتمع‌های پتروشیمی ایران

در صنعت پتروشیمی ایران، پروپیلن، یکی از پرمصرف‌ترین اولفین‌های سبک به‌شمار می‌آید؛ چراکه از آن به‌عنوان منومر در تولید پلی‌پروپیلن استفاده می‌شود. مجتمع‌های پتروشیمی اراک، بندرامام و پلی‌نار تبریز هر کدام ۵۰ هزار تن در سال تولید پلی‌پروپیلن دارند و مجتمع‌های پتروشیمی مارون، جم و امیرکبیر (شرکت نوید زر شیمی) هرکدام ۳۰۰ هزار تن در سال پلی‌پروپیلن تولید خواهند کرد. پیش‌بینی می‌شود تا ۲ سال آینده، میزان تولید پلی‌پروپیلن به ۱/۲ تا ۱/۵ میلیون تن در سال برسد. بنابراین به حدود ۱/۵ میلیون تن در سال پروپیلن نیاز خواهد بود. امروزه پروپیلن مورد نیاز برای واحد پلی‌پروپیلن مجتمع‌های پتروشیمی توسط واحد اولفین مجتمع‌های پتروشیمی تامین می‌شود. فرآیند تولید پروپیلن در واحد اولفین بدین صورت است که خوراک ورودی (نفتا) پس از عبور از کوره به ستون تفکیک کننده‌ی بنزین وارد می‌شود. در این ستون، نفت کوره به‌عنوان محصول خروجی از پایین و مخلوط آب، گاز و بنزین به‌عنوان محصول خروجی از بالای ستون جمع‌آوری می‌شود. به‌منظور جداسازی بنزین از این مخلوط، آن را از ستون Quench عبور می‌دهند تا با سرد شدن سریع، بنزین جداسازی شود. جریان خروجی از بالای ستون Quench مخلوط هیدروکربن‌های گازی است که برای جداسازی باید به ستون‌های تقطیر فرستاده شود. اما پیش از آن باید توسط کمپرسور و سیکل تبرید متراکم شده و مایع گردد. جریان هیدروکربن مایع به ستون متان‌زدا فرستاده می‌شود. متان، محصول خروجی از بالای این ستون است. جریان خروجی از پایین این ستون که حاوی هیدروکربن‌های C_2^+ (اتان و سنگین‌تر) است به ستون اتان‌زدا فرستاده می‌شود. اتان، اتیلن و استیلن (C_2^-) از بالای این ستون و هیدروکربن‌های C_3^+ از پایین آن بازیابی می‌شوند. جریان خروجی از بالا که حاوی C_2^- است به راکتور تبدیل‌کننده‌ی استیلن فرستاده می‌شود تا در حضور هیدروژن، استیلن آن به اتیلن تبدیل شود. سپس خروجی راکتور به ستون تقطیر فرستاده می‌شود تا اتیلن و اتان جداسازی شود. جریان هیدروکربن‌های C_3^+ به ستون پروپان‌زدا فرستاده می‌شود. از بالای این ستون هیدروکربن‌های C_3 و از پایین آن

هیدروکربن‌های C_4^+ بازیابی می‌شود. جریان C_4^+ به ستون بوتان‌زدا فرستاده می‌شود تا از بالای آن محصول C_4 و از پایین آن بنزین گرفته شود. جریان هیدروکربن C_3 خروجی از بالای ستون پروپان‌زدا به راکتور تبدیل‌کننده‌ی دیگری فرستاده می‌شود تا در حضور هیدروژن، باندهای غیر اشباع، اشباع شوند. جریان خروجی از این راکتور، به ستون تفکیک‌کننده‌ی C_3 فرستاده می‌شود تا در آنجا پروپیلن و پروپان جداسازی شوند. پروپیلن خروجی از این ستون به واحد پلی‌پروپیلن فرستاده می‌شود تا به‌عنوان منومر در تهیه‌ی پلی‌پروپیلن استفاده شود. در شکل (۲)، طرح اجمالی از این فرآیند آورده شده است.

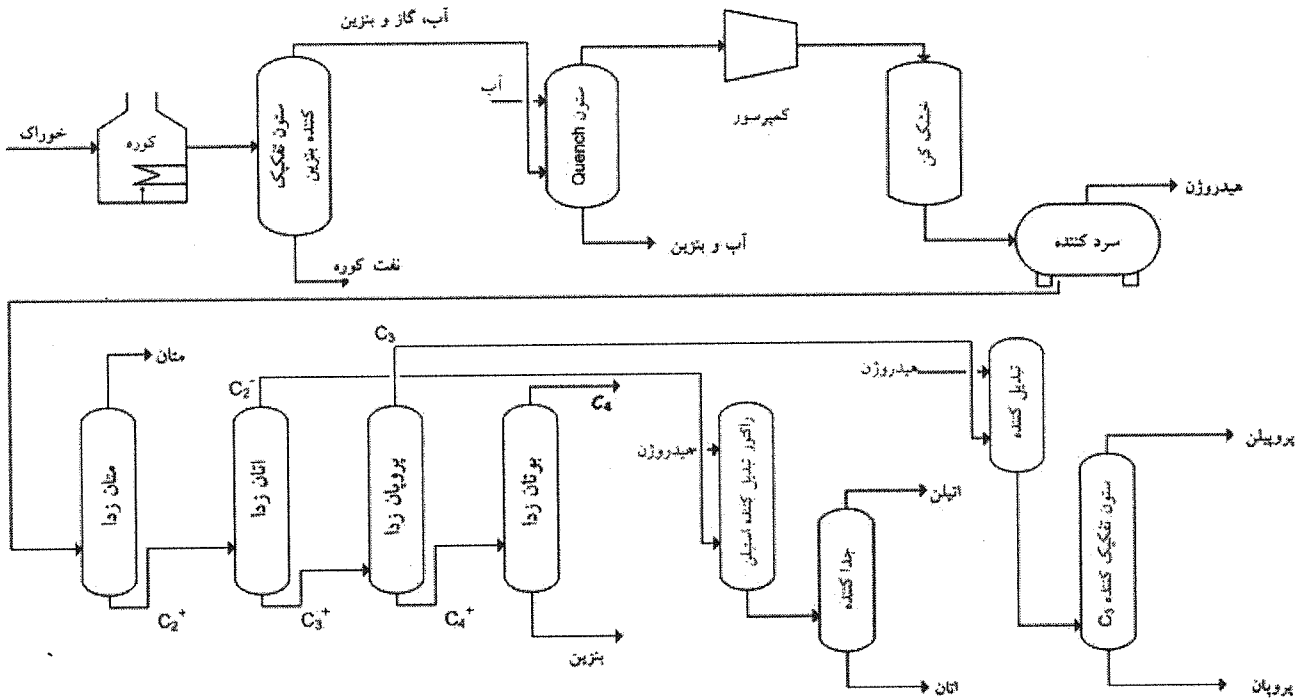
در این فرآیند، برای جداسازی مخلوط پروپیلن- پروپان از ستون تقطیر سرمایه‌ی استفاده می‌شود. با توجه به این‌که فراریت نسبی پروپیلن و پروپان بسیار پایین است ($\alpha=1/2$)، فرآیند تقطیر بسیار دشوار بوده و به ستون تقطیر بسیار بلند با جریان برگشتی زیاد نیاز خواهد بود که خود به میزان مصرف بالای انرژی منجر خواهد شد [۱۹]. در جدول (۱)، مشخصات عملیاتی ستون تفکیک کننده‌ی C_3 ، در سه مجتمع پتروشیمی به‌عنوان نمونه آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای انجام این جداسازی به ستون‌های طویل با فشار بالا نیاز است. به‌عنوان مثال، در مجتمع پتروشیمی تبریز، برای انجام این عملیات جداسازی به ستونی با ۱۹۰ سینی نیاز است. به علت سهولت در انجام عملیات، در این مجتمع دو ستون (هر کدام با ۹۵ سینی) در نظر گرفته شده است که مخلوط پروپیلن- پروپان خروجی از بالای ستون اول به‌عنوان خوراک به ستون دوم فرستاده می‌شود.

۵- سامانه‌ی غشایی به‌عنوان جای‌گزینی برای

فرآیند تقطیر سرمایه‌ی

با توجه به مزایای متعدد ذکر شده برای فرآیند جداسازی غشایی، به نظر می‌رسد بررسی امکان استفاده از سامانه‌های غشایی به‌عنوان جای‌گزینی مناسب برای فرآیند تقطیر جالب توجه باشد. از میان فرآیندهای مختلف جداسازی غشایی، استفاده از غشاءهای انتقال تسهیل‌یافته بر پایه‌ی فلز برای جداسازی مخلوط پروپیلن- پروپان پیشنهاد شده است. الکترون‌گاتیویته‌ی فلزات و انرژی شبکه‌ی نمک فلزات، دو عامل مهم در پدیده‌ی انتقال تسهیل یافته هستند. الکترون‌گاتیویته فلزات در جدول (۲) آورده شده است. هرچه، الکترون‌گاتیویته بیشتر باشد، اتم فلز الکترون‌های بیش‌تری را جذب می‌کند. اگر الکترون‌گاتیویته فلز بالا باشد، فلز مناسبی برای حامل بودن

نیست، چرا که می‌تواند با n الکترون اولفین واکنش برگشت‌ناپذیر تشکیل دهد. همچنین، اگر الکترونگاتیویته پایین

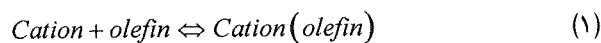


شکل (۲): طرح اجمالی از واحد اولفین مجتمع‌های پتروشیمی

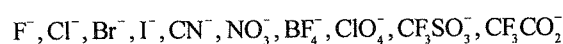
جدول (۱): مشخصات عملیاتی ستون تفکیک کننده C_3 در مجتمع‌های پتروشیمی ایران

مجتمع پتروشیمی تبریز		مجتمع پتروشیمی مارون	مجتمع پتروشیمی جم	مشخصات عملیاتی	
ستون اول	ستون دوم			پروپیلن	خوراک (درصد حجمی)
۹۰/۱۷		۵۹/۹۸	۹۲/۲۵	پروپیلن	خوراک (درصد حجمی)
۹/۷۸		۲۸/۲۹	۷/۴۶	پروپان	
۰/۰۵		۱/۶۳	۰/۱۹	اتان	
۹۵	۹۵	۲۰۶	۱۷۹	تعداد سینی‌ها	
۲۵	۴۷	۴۶/۲۴	۴۶/۸	دمای بالای ستون (°C)	
۳۷	۵۴	۵۷	۵۶/۶	دمای پایین ستون (°C)	
-۱۰۴		-۱۰۰	-۱۰۲	پایین‌ترین دمای سیکل جداسازی (°C)	
۱۸/۳	۱۸/۹	۱۹	۱۹/۲	فشار بالای ستون (bara)	
۱۸/۹	۱۹/۴	۱۹/۸	۲۰/۴	فشار پایین ستون (bara)	
۹۹/۷		۹۹/۸	۱۰۰	پروپیلن	محصول (درصد حجمی)
۰/۲۹۹		۰/۱۸	---	پروپان	
۰/۰۰۱		۰/۰۲	---	اتان	

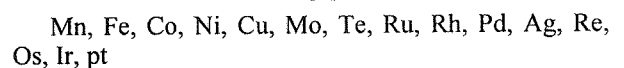
به راحتی تجزیه شده و کاتیون آن با اولفین تشکیل کمپلکس دهد (واکنش (۱)). بدین منظور مقدار انرژی شبکه‌ی کم‌تر از 2500 kJ/mole پیش‌نهاد شده است.



مقادیر انرژی شبکه در جدول (۳) آورده شده است. از میان فلزات ذکر شده در جدول (۳)، آنیون‌های زیر دارای این شرط هستند:



باشد، فلز نمی‌تواند به عنوان حامل باشد، چرا که برهمکنش آن با اولفین ضعیف است. برای واکنش برگشت‌پذیر، بین یون فلز و اولفین، الکترونگاتیویته‌ی فلز باید در محدوده‌ی $1/6$ تا $2/3$ باشد. با توجه به جدول (۲)، فلزات زیر دارای این شرط هستند [۴]:



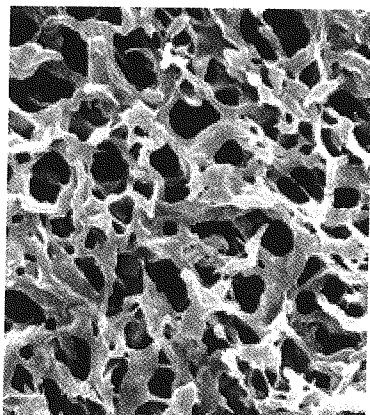
همچنین نمک فلز باید انرژی شبکه‌ی پایینی داشته باشد

تا پیوند یونی آنیون و کاتیون آن ضعیف باشد و نمک بتواند

صنعتی (۹۹/۷۴٪) از مجتمع پتروشیمی تبریز، گاز پروپان صنعتی (۹۹/۷۸٪) از پالایشگاه تهران و نمک نیترات نقره (GR for analysis) از شرکت Merck تهیه شده اند.

۶-۲- غشاء

در روش پیش‌نهادی این مقاله، از ورقه‌های پلی‌وینیلیدن دی فلوراید (PVDF) خریداری شده از شرکت Millipore با نام تجاری Durapore و اندازه‌ی حفرات ۲۲/۰ میکرون به عنوان پایه برای غشاء مایع تقویت شده استفاده شده است. طرح SEM این پایه که نحوه‌ی اتصال حفرات آن را نشان می‌دهد، در شکل (۳) نمایش داده شده است. با توجه به این شکل، PVDF ساختار اسفنجی دارد. به منظور تهیه‌ی غشاء مایع تقویت شده، ورقه‌های PVDF در محلول نیترات نقره، که برای تهیه‌ی آن وزن معینی از نمک نقره در وزن معینی از آب مقطر حل شده است، خیسانده می‌شود.



شکل (۳): طرح SEM غشاء ورقه‌ای PVDF

۶-۳- سامانه‌ی آزمایشگاهی

به منظور بررسی عملی امکان جداسازی مخلوط پروپیلن- پروپان توسط غشاء انتقال تسهیل‌یافته، سامانه‌ی نشان داده شده در شکل (۴) طراحی و ساخته شد. تمام قطعات این سامانه از جنس فولاد ضدزنگ (AISI 316) است. خوراک‌ها پس از ورود به سامانه مخلوط شده و پس از مرطوب شدن، از سامانه‌ی کنترل دما عبور می‌کنند و سپس به سلول غشایی وارد می‌شوند. گاز نیتروژن مرطوب به عنوان گاز روبنده از طرف دیگر به سلول غشایی وارد می‌شود تا پروپیلن تراوش شده از غشاء را جاروب و خارج نماید. با استفاده از دو کنترل کننده‌ی فشار سامانه (BPR⁴)، فشار در سلول غشایی در میزان مورد نظر ثابت نگه داشته می‌شود. از خوراک ورودی و محصول‌های خروجی از سلول غشایی نمونه‌هایی گرفته شده و توسط دستگاه کروماتوگراف گازی (Agilent Technology, 6890N) ترکیب درصد سازندگان حاضر در این نمونه‌ها مشخص شد.

با توجه به جدول (۲) و جدول (۳)، تنها Cu^+ و Ag^+ هر دو شرط را دارند، یعنی الکترونگاتیویته‌ی آن‌ها در محدوده‌ی جدول (۲): مقادیر الکترونگاتیویته‌ی فلزات [۴]

Mn	Cr	V	Ti	Sc	فلز الکترونگاتیویته
۱/۶	۱/۷	۱/۶	۱/۵	۱/۴	
Tc	Mo	Nb	Zr	Y	فلز الکترونگاتیویته
۱/۹	۲/۲	۱/۶	۱/۳	۱/۳	
Cu	Ni	Co	Fe	Au	فلز الکترونگاتیویته
۱/۹	۱/۹	۱/۹	۱/۸	۲/۵	
Re	Ag	Pd	Rh	Ru	فلز الکترونگاتیویته
۱/۹	۱/۹	۲/۲	۲/۳	۲/۲	
W	Th	Pt	Ir	Os	فلز الکترونگاتیویته
۲/۴	۱/۵	۲/۳	۲/۲	۲/۲	
			Hf	La	فلز الکترونگاتیویته
			۱/۳	۱/۰	

۱/۶ تا ۲/۳ و انرژی شبکه‌ی نمک آن‌ها کم‌تر از ۲۵۰۰ kJ/mole است. همان‌طور که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، برای یک آنیون واحد، انرژی شبکه‌ی نمک Ag^+ کم‌تر از Cu^+ است. به همین علت Ag^+ به عنوان حامل بهتری برای اولفین عمل خواهد کرد.

طرحی از انتقال تسهیل یافته‌ی اولفین در شکل (۱) نمایش داده شده است. در سمت فشار بالا، اولفین با عامل کمپلکس کننده‌ی M^+ ، مثل Ag^+ ، برهمکنش برقرار می‌کند. با توجه به اختلاف غلظت، اولفین از سمت فشار بالای غشاء به سمت فشار پایین غشاء نفوذ می‌کند. در سمت فشار پایین، کمپلکس می‌شکند و اولفین آزاد می‌شود. عامل کمپلکس کننده که در سمت فشار پایین تجزیه شده است، با توجه به اختلاف غلظت آن بین سمت فشار بالا و فشار پایین، به سمت فشار بالای غشاء نفوذ می‌کند. بدین ترتیب، چرخه‌ی انتقال تسهیل یافته کامل شده و عامل کمپلکس کننده، چرخه را تکرار می‌کند. به علت تشکیل کمپلکس، غلظت اولفین در غشاء زیاد می‌شود و انتقال اولفین تسهیل می‌یابد. از طرف دیگر، پارافین نمی‌تواند با عامل کمپلکس کننده، تشکیل کمپلکس دهد و بخش زیادی از پارافین توسط غشاء برگردانده می‌شود. غلظت پارافین در غشاء توسط حلالیت فیزیکی کم و انتقال آن در غشاء پایین است. از این رو، انتقال تسهیل یافته، می‌تواند گزینش‌پذیری بالایی ایجاد کرده و بازدهی تولید اولفین بالا می‌رود [۱۶].

۶-۶- بررسی عملی جداسازی مخلوط پروپیلن-

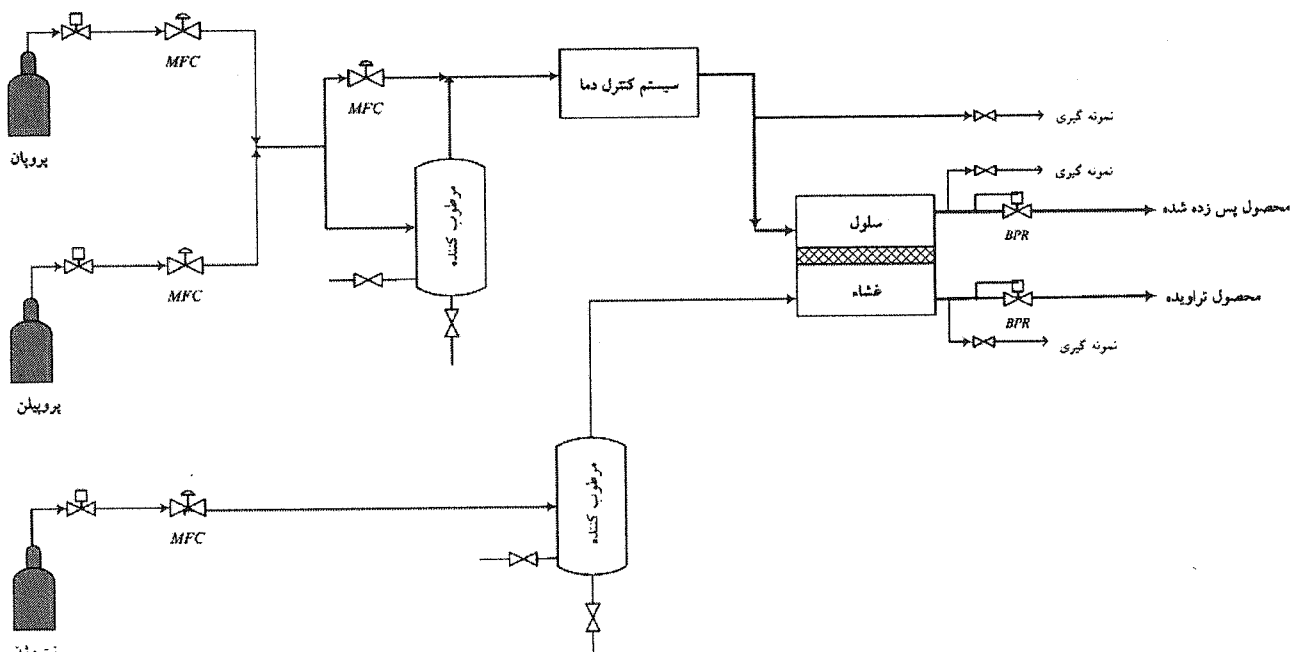
پروپان توسط یک سامانه‌ی غشایی

۶-۱- مواد شیمیایی

گاز نیتروژن (۹۹/۹٪) از شرکت رهام گاز، گاز پروپیلن

جدول (۳): مقادیر انرژی شبکه‌ی نمک فلزات (kJ/mole) [۴]

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Cu ⁺	Co ²⁺	Mo ²⁺	Pd ²⁺	Ni ²⁺	Ru ³⁺
F ⁻	۱۰۲۶	۹۲۲	۸۲۲	۹۶۷	۱۰۶۰	۲۰۱۸			۳۰۶۶	
Cl ⁻	۸۵۲	۷۸۶	۷۱۵	۹۱۵	۹۹۶	۲۶۹۱	۲۷۳۲	۲۷۷۸	۲۷۷۲	۵۲۴۵
Br ⁻	۸۰۷	۷۴۷	۶۸۲	۹۰۴	۹۷۹	۲۶۲۹	۲۷۴۲	۲۷۴۱	۲۷۰۹	۵۲۲۲
I ⁻	۷۵۷	۷۰۴	۶۴۹	۸۸۹	۹۶۶	۲۵۴۵	۲۶۳۰	۲۷۴۸	۲۶۲۲	۵۲۲۲
CN ⁻	۸۴۹	۷۳۹	۶۶۹	۹۱۴	۱۰۳۵					
NO ₃ ⁻	۸۴۸	۷۵۶	۶۸۷	۸۲۲	۸۵۴	۲۶۲۶			۲۷۰۹	
BF ₄ ⁻	۷۰۵	۶۱۹	۶۳۱	۶۵۸	۶۹۵	۲۱۲۷			۲۱۳۶	
ClO ₄ ⁻	۷۲۲	۶۴۸	۶۰۲	۶۶۷	۷۱۲					
CF ₃ SO ₃ ⁻	۷۷۹	۶۸۵	۶۰۰	۷۱۹	۷۹۳					
CF ₃ CO ₂ ⁻	۸۲۲	۷۲۶	۶۵۸	۷۸۲	۸۴۸					



شکل (۴): طرحی از سامانه‌ی جداسازی غشایی

تحقیق از یک سامانه‌ی غشایی ساده برای بررسی امکان جداسازی مخلوط هیدروکربن‌های اولفینی- پارافینی با تاکید بر مخلوط پروپیلن- پروپان استفاده شد.

در مقایسه با فرآیند تقطیر که به دمای پایین و فشار بسیار بالا نیاز دارد، فرآیند غشایی چنین شرایط عملیاتی دشواری را به همراه نداشته و در نتیجه هزینه‌های عملیاتی آن در مقایسه با فرآیند تقطیر بسیار کم است که این خود مهم‌ترین مزیت فرآیند غشایی به شمار می‌رود.

در ستون تقطیر، چنانچه نوسانی در دبی خوراک ورودی حاصل شود به گونه‌ای که نسبت حجمی سازندگان آن تغییر یابد، ستون تقطیر قادر نخواهد بود با بازدهی از قبل پیش‌بینی شده عملیات را انجام دهد و ممکن است پدیده‌هایی چون طغیان

با قطر داخلی ۰/۵۳ میلی‌متر و طول ۵۰ متر است. آزمایش‌های جداسازی با ترکیب‌های مختلفی از مخلوط گازی پروپیلن- پروپان و در شرایط عملیاتی متفاوت انجام شده است و نتایج آن در جدول (۴) ارائه شده است.

۷- بحث و نتیجه‌گیری

در حال حاضر در صنعت پتروشیمی، جداسازی مخلوط هیدروکربن‌های اولفینی- پارافینی به روش تقطیر سرمایه‌ی انجام می‌شود. با توجه به این‌که تقطیر سرمایه‌ی در فشار بالا و دمای پایین انجام می‌شود و فرآیند پرهزینه‌ای است و با عنایت به مزایای فرآیند جداسازی غشایی (اعم از سادگی، سازگاری با محیط زیست، صرفه‌ی اقتصادی، ...)، در این

یا چکه کردن در برج رخ دهد. این دو پدیده منجر به مختل شدن عملیات ستون تقطیر و تغییر در ترکیب درصد محصول خروجی از آن می‌شود. همچنین، نسبت حجمی سازندگان موجود در خوراک در طراحی ستون تقطیر، تاثیر بسزایی دارد، به‌گونه‌ای که ستون تقطیر طراحی شده برای خوراک با نسبت حجمی ۵۰:۵۰ (پروپیلن : پروپان) با ستون تقطیر طراحی شده برای خوراک با نسبت حجمی ۷۰:۳۰ (پروپیلن : پروپان) متفاوت است؛ اما همان‌طور که در نتایج ارائه شده در جدول (۴) مشاهده می‌شود، در این سامانه‌ی غشایی درصد خلوص محصول، ارتباط چندانی به درصد حجمی خوراک ندارد و سامانه‌ی غشایی طراحی شده می‌تواند خوراک با هر ترکیب درصد یا شدت جریانی را تحت عملیات جداسازی قرار دهد که این مسأله نیز یکی دیگر از مزایای سامانه‌ی غشایی است.

در صورت افزایش غلظت حامل در غشاء می‌توان درصد خلوص پروپیلن در محصول را بالا برد (جدول (۴)). هر چه میزان حامل بیشتری در غشاء حضور داشته باشد، طبق پدیده‌ی انتقال تسهیل یافته (شکل (۱))، امکان انتقال یون‌های پروپیلن بیشتری از سمت خوراک به سمت محصول وجود خواهد داشت و درصد خلوص پروپیلن در محصول افزایش خواهد یافت. فرآیند انتقال تسهیل یافته، نوعی فرآیند هم‌زمان جذب (در سمت خوراک) و دفع (در سمت محصول) است. افزایش فشار تاثیر مثبت بر عملیات جذب و کاهش فشار تاثیر مثبت بر عملیات دفع دارد. به همین علت، هرچه فشار سمت خوراک بیش‌تر باشد، پروپیلن بیش‌تری توسط حامل جذب و به سمت محصول هدایت خواهد شد. در سمت محصول به علت

کاهش فشار عملیات دفع رخ داده و پروپیلن منتقل شده آزاد خواهد شد. همان‌طور که در نتایج جدول (۴) مشاهده می‌شود، برای خوراک با درصد حجمی ثابت پروپیلن-پروپان (نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ برای مثال)، افزایش فشار منجر به افزایش درصد پروپیلن در محصول خواهد شد.

به منظور مقایسه‌ی عملی بین عملکرد سامانه‌ی غشایی حاضر و ستون تقطیر موجود در صنعت، آزمایش‌های جداسازی غشایی با خوراک‌هایی مشابه با خوراک‌های مجتمع پتروشیمی جم، مارون و تبریز (به ترتیب نمونه‌های ۱۲، ۱۳ و ۱۴ از جدول (۴)) انجام شد و همان‌طور که در جدول (۴) مشاهده می‌شود، نتایج جداسازی کاملاً رضایت‌بخش است. پیشنهاد می‌شود امکان استفاده از فرآیند غشایی به عنوان جای‌گزینی برای دیگر ستون‌های تقطیر واحد اولفین بررسی شود. همچنین، با توجه به این‌که در سامانه‌ی غشایی امکان جداسازی گازی وجود دارد، در صورت استفاده از آن در واحد اولفین، به سیکل تبرید و تراکم برای تبدیل هیدروکربن‌های گازی به هیدروکربن‌های مایع نیاز نخواهد بود. اجرای این پیشنهاد نیز خود صرفه‌ی اقتصادی به همراه خواهد داشت.

۸- تقدیر و تشکر

بدین وسیله، از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی که امکان انجام این تحقیق را طی طرح پژوهشی شماره‌ی ۸۳۱۱۱۱۴۹ فراهم نمودند، سپاس‌گزاری می‌نمایم.

جدول (۴): نتایج آزمایش‌های جداسازی مخلوط پروپیلن- پروپان توسط سامانه‌ی غشایی

ردیف	خوراک (درصد حجمی)		شدت جریان خوراک (ml/min) (پروپیلن : پروپان)	فشار خوراک (barg)	فشار گاز روبنده (barg)	محلول نقره (درصد وزنی)	محصول (درصد حجمی)	
	پروپیلن (پروپان)	پروپان (پروپان)					پروپیلن	پروپان
۱	۵۰ : ۵۰	۵۰ : ۵۰	۳۰ : ۳۰	۰/۵	۰	۲۰	۹۹/۵۱	۰/۴۹
۲	۵۰ : ۵۰	۵۰ : ۵۰	۳۰ : ۳۰	۰/۷	۰	۲۰	۹۹/۶۶	۰/۳۴
۳	۵۰ : ۵۰	۵۰ : ۵۰	۳۰ : ۳۰	۱/۲	۰	۲۰	۹۹/۷۴	۰/۲۶
۴	۷۰ : ۳۰	۷۰ : ۳۰	۳۰ : ۱۳	۰/۵	۰	۲۰	۹۹/۵۵	۰/۴۵
۵	۷۰ : ۳۰	۷۰ : ۳۰	۳۰ : ۱۳	۰/۷	۰	۲۰	۹۹/۷۲	۰/۲۸
۶	۵۰ : ۵۰	۵۰ : ۵۰	۳۰ : ۳۰	۰/۵	۰	۱۰	۹۹/۰۸	۰/۹۲
۷	۵۰ : ۵۰	۵۰ : ۵۰	۳۰ : ۳۰	۰/۷	۰	۱۰	۹۹/۲۴	۰/۷۶
۸	۵۰ : ۵۰	۵۰ : ۵۰	۳۰ : ۳۰	۱	۰	۱۰	۹۹/۴۲	۰/۵۸
۹	۷۰ : ۳۰	۷۰ : ۳۰	۳۰ : ۱۳	۰/۵	۰	۱۰	۹۹/۲۵	۰/۷۵
۱۰	۷۰ : ۳۰	۷۰ : ۳۰	۳۰ : ۱۳	۰/۷	۰	۱۰	۹۹/۵۳	۰/۴۷
۱۱	۷۰ : ۳۰	۷۰ : ۳۰	۳۰ : ۱۳	۱	۰	۱۰	۹۹/۶۴	۰/۳۶
۱۲	۷/۶۵ : ۹۲/۳۵	۷/۶۵ : ۹۲/۳۵	۱۵ : ۱۸۱	۱	۰	۱۰	۹۹/۹۹	۰/۰۱
۱۳	۴۰/۰۲ : ۵۹/۹۸	۴۰/۰۲ : ۵۹/۹۸	۳۰ : ۴۵	۱	۰	۱۰	۹۹/۸۲	۰/۱۸
۱۴	۹/۸۳ : ۹۰/۱۷	۹/۸۳ : ۹۰/۱۷	۱۵ : ۱۳۷	۱	۰	۱۰	۹۹/۷۱	۰/۲۹

- [۱۴] Koros, W. J.; Mahajan, R.; "Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies", J. Membr. Sci., vol. 175, p.p. 181-196, 2000.
- [۱۵] Mohammadi, S.; Kaghazchi, T.; Kargari, A.; "A model for metal ion pertraction through supported liquid membrane", Desalination 219 (2008) 324-334
- [۱۶] Mulder, M. *Basic principles of membrane technology*, 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [۱۷] Nabieyan, B.; Kaghazchi, T.; Kargari, A.; Mahmoudian, A.; Soleimani, M.; "Bench-scale simultaneous extraction and stripping of iodine using bulk liquid membrane system", Desalination, vol. 214, p.p. 167-176, 2007.
- [۱۸] Noble, R. D.; Stern, S. A.; *Membrane Separation Technology, Principles and Applications*, 1st Edition, Elsevier, 1995.
- [۱۹] TakhtRavanchi, M.; Kaghazchi, T.; Kargari, A.; *Application of Membrane Separation Processes in Petrochemical Industry: A Review*, Accepted for publication in Journal of Desalination.
- [۱] Araki, T.; Tsukube, H.; *Liquid Membranes: Chemical Applications*, 1st Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
- [۲] Baker, R. W.; *Membrane Technology and Application*, 2nd edition, John Wiley, 2004.
- [۳] Eldridge, R. B.; "Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review", Ind. Eng. Chem. Res., vol. 32, p.p. 2208-2212, 1993
- [۴] Kang, Y. S.; Park, H. H.; Won, J. O.; Hong, S. U.; Kwon, T. M.; "Facilitated Transport Separation Membranes Using Solid State Polymer Electrolytes", US Patent 2001/0015334 A1, 2001
- [۵] Kargari, A.; Kaghazchi, B.; Mardangahi, B.; Soleimani, M.; "Experimental and modeling of selective separation of gold (III) ions from aqueous solutions by emulsion liquid membrane system", J. Memb. Sci., vol. 279, p.p. 389-393, 2006
- [۶] Kargari, A.; Kaghazchi, T.; Sohrabi, M.; Soleimani, M.; "Batch Extraction of Gold (III) Ions from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membrane via Facilitated Carrier Transport", J. Memb. Sci., 233(2008) 1-10
- [۷] Kargari, A.; Kaghazchi, T.; Sohrabi, M.; Soleimani, M.; "Application of Experimental Design to Emulsion Liquid Membrane Pertraction of Gold (III) Ions from Aqueous Solutions", Iranian Journal of Chemical Engineering, vol. 3(1), p.p. 7-10 2006 (English version).
- [۸] Kargari, A.; Kaghazchi, T.; Soleimani, M. "Extraction of Gold (III) Ions from Aqueous Solutions Using Polyamine Type Surfactant Liquid Membrane", Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 82, p.p. 1304-1306 2004.
- [۹] Kargari, A.; Kaghazchi, T.; Soleimani, M.; "Mass transfer investigation of liquid membrane transport of gold (III) by methyl iso-butyl ketone mobile carrier", J. Chem. Eng. Tech., vol. 27 p.p. 1014-1018, 2004
- [۱۰] Kargari, A.; Kaghazchi, T.; Soleimani, M.; "Application of Emulsion Liquid Membrane in the Extraction of Valuable Metals from Aqueous Solutions", J. Chem. Eng. Tech. (electronic version 2004).
- [۱۱] Kargari, A.; Kaghazchi, T.; Soleimani, M.; "Mathematical modeling of emulsion liquid membrane pertraction of gold (III) from aqueous solutions", J. Memb. Sci., vol. 27 p.p. 380-388, 2006.
- [۱۲] Kargari, A.; Kaghazchi, T.; Soleimani, M.; "Role of Emulsifier in the Extraction of Gold (III) Ions from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membrane Technique", Desalination, vol. 162, p.p. 237-247, 2004.
- [۱۳] Kaghazchi, T.; Kargari, A.; Yegani, R.; Zare, A.; "Emulsion liquid membrane pertraction of L-lysine from dilute aqueous solutions by D2EHPA mobile carrier", Desalination, vol. 190, p.p. 16- 171, 2006.

۱- زیر نویس ها

- ¹ Bulk Liquid Membrane
² Emulsion Liquid Membrane
³ Supported Liquid Membrane
⁴ Back Pressure Regulator