

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



مدلسازی فرایند تراوش تبخیری

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی شیمی گرایش طراحی فرآیندهای جداسازی

استاد راهنما:

دکتر تورج محمدی

مهرناز پیوستی رضائیان

باسپاس فراوان از استاد عزیزه

جناب آقای پروفیسور محمدی که با راهنمائیهای بی دریغ خود و

کمکهای آرامش بخششان مرا در انجام این پایان نامه یاری فرمودند.

همچنین از تمام دوستانم که به من در انجام کارهای آزمایشگاهی

کمک نمودند نیز کمال تشکر را دارم.

تقدیم به دو وجود ارزشمند که تمام زندگیم را مدیون آنها

هستم،

مادر عزیز و پدرمهربانم

فرایند تراوش تبخیری یکی از فرایندهای نوین غشائی برای جداسازی حلالهای آلی می باشد که از مزایای عمده آن نسبت به فرایندهای جداسازی سنتی نظیر تقطیر، استخراج و جذب می توان به نداشتن محدودیت های ترمودینامیکی نظیر آنتروپی، کاهش مصرف انرژی و آلودگی پایین محیط زیست اشاره کرد. در این تحقیق، مدلسازی فرایند تراوش تبخیری با استفاده از داده های تجربی بدست آمده از جداسازی ایزومرهای زایلین (پارا زایلین و اورتوزایلین) مورد مطالعه قرار گرفت. در آزمایشات انجام یافته، اثر پارامترهایی چون غلظت پارا زایلین در خوراک و فشار تراوش یافته مورد بررسی قرار گرفت. این مدل که بر اساس مدل مقاومت های سری می باشد، انتقال جرم را در فرایند جداسازی ایزومرهای زایلین توسط غشاء پلی وینیل الکل (PVA) بررسی می کند. بر اساس مقاومت های بدست آمده، مشخص شد که لایه فعال غشاء دارای بیشترین مقاومت در برابر عبور ایزومرهای زایلین می باشد. همچنین فلاکس جریان تراوش یافته از غشاء توسط مدل جذب-نفوذ محاسبه گردید.

در انتها، اثر افزودن CBr_4 بر روی جداسازی پارا زایلین و اورتوزایلین مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده گردید که CBr_4 بعلت تشکیل کمپلکس با پارا زایلین، باعث افزایش انتخاب پذیری غشاء نسبت به اورتوزایلین می گردد.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	۱
فصل دوم: تراوش فرایند تبخیری	۱۱
۲-۱- مقدمه	۱۲
۲-۲- تاریخچه	۱۵
۲-۳- انواع سیستمهای عملیاتی	۱۸
۲-۳-۱- تراوش تبخیری با نیروی محرکه ی خلاء	۱۸
۲-۳-۲- تراوش تبخیری با نیروی محرکه اختلاف دمایی	۱۹
۲-۳-۳- تراوش تبخیری با نیروی محرکه ی گاز حامل	۲۰

(PV)	تبخیری	تراوش	-۴-۲
	۲۱.....		
جداسازی		ابعاد	-۱-۴-۲
	۲۴.....		
تبخیری	تراوش	در	استفاده
			مورد
			غشاهای
			-۲-۴-۲
			۲۸.....
غشاء		ماده	-۳-۴-۲
			انتخاب
			۳۱.....
PV			-۴-۴-۲
			کاربردهای
			۳۳.....
غشاء		ساخت	-۵-۴-۲
			۳۶.....
غشاء		مورفولوژی	-۱-۵-۴-۲
			۳۶.....
غشاء		مدول	-۲-۵-۴-۲
			۳۷.....
آلی	آلی-	مخلوطهای	-۵-۲
		تبخیری	تراوش
			۴۱.....
غیرقطبی	/	قطبی	-۱-۵-۲
		مخلوطهای	جداسازی
			۴۲.....

آیسلیک	آروماتیک /	مخلوطهای	جداسازی	۲-۵-۲		
				۴۵.....		
آلیفاتیک	آروماتیک /	مخلوطهای	جداسازی	۳-۵-۲		
				۴۸.....		
ایزومرها			جداسازی	۴-۵-۲		
				۴۹.....		
مخلوطها		سایر	جداسازی	۵-۵-۲		
				۵۱.....		
			تئوری	۶-۵-۲		
				۵۳.....		
غشاء	عملکرد	بر	گذار	تأثیر	عوامل	۷-۵-۲
						۵۵.....
						فصل سوم: برخی مدل‌های توسعه یافته برای فرایند تراوش تبخیری
						۵۹.....
مقدمه						۱-۳
						۶۰.....
						۲-۳ مدل توسعه داده شده توسط I.O.Urib و B. Conzalez
						۶۱.....

۳-۳- مدل توسعه داده شده توسط Grinla و همکاران

۶۶.....

۴-۳- مدل Nobrega و همکاران

۶۷.....

فصل چهارم: کار آزمایشگاهی

۷۱.....

۴-۱- مقدمه

۷۲.....

۴-۲- مواد مورد استفاده

۷۲.....

۴-۳- تجهیزات مورد استفاده

۷۳.....

۴-۴- روش انجام آزمایش

۷۴.....

۴-۵- آزمایش مربوط به تعیین میزان جذب مواد در غشاء

۷۷.....

عنوان

صفحه



دست	پایین	جریان	فشار	اثر	بررسی	۳-۶				
						۱۰۵.....				
فرایند	روی	بر	خوراک	در	CBr_4 حضور	۴-۶				
						۱۰۷.....				
انتقال	مقاومتهای					۵-۶				
						۱۰۹.....				
..... اثر غلظت پارازایلن در خوراک بر روی مقاومتها						۱-۵-۶				
						۱۰۹				
مقاومتها	روی	بر	دست	پائین	جریان	فشار	اثر	۲-۵-۶		
								۱۱۲.....		
عبوری	فلاکس	برای	مدل	تخمین	و	آزمایشگاهی	های	مقایسه	داده	۶-۶
										۱۱۴.....
بندی	جمع								۷-۶	
										۱۱۶.....
آینده	در	کار	برای	توصیه					۸-۶	
										۱۱۷.....
مراجع	و				منابع					
										۱۱۹.....

فهرست اشکال

شماره	شکل
شکل (۱-۲): واحد آب‌زدایی طراحی شده توسط GFT	۱۷.....
شکل (۲-۲): چگونگی توسعه فرآیند تراوش تبخیری در سطح جهان	۱۸.....
شکل (۳-۲): تراوش تبخیری با نیروی محرکه ی خلاء	۱۹.....
شکل (۴-۲): تراوش تبخیری با نیروی محرکه ی اختلاف دمایی	۱۹.....
شکل (۵-۲): تراوش تبخیری با گاز از حامل	۲۰.....
شکل (۶-۲): تراوش تبخیری به کمک گازهای حامل قابل چگالش و غیرقابل امتزاج با محصول تراوش	کنند.....
	۲۱.....
شکل ۷-۲: نمای شماتیکی از فرایند تراوش تبخیری	۲۲.....
شکل ۸-۲: خصوصیات تقطیر (تعادل بخار- مایع) و تراوش تبخیری انجام گرفته در مورد یک مخلوط اتانول / آب در 20°C ؛ PV با استفاده از غشاء پلی اکریلو نیتریل	۲۳.....
شکل ۹-۲: پروفایل فعالیت یک مایع خالص از میان یک غشاء	۲۸.....
شکل ۱۰-۲: شکل شماتیکی از یک فرایند هیبریدی تقطیر/ تراوش تبخیری برای جداسازی یک مخلوط	آزئوتروپی ۵۰/۵۰.....
شکل ۱۱-۲: نمای شماتیکی از سه نوع متفاوت از مورفولوژی غشاء	۳۷.....

- شکل ۲-۱۲: نمای شماتیکی از مدول غشاء لوله ای و مدول غشاء کپیلاری ۳۹
- شکل ۲-۱۳: نمای شماتیک مدول غشاء الیاف توخالی ۴۰
- شکل ۲-۱۴: نمای شماتیک مدول غشاء صفحه و قاب و مدول پیچ خورده حلزونی ۴۱
- شکل ۲-۱۵: انواع مخلوطهای آلی - آلی در بکارگیری فرآیند تراوش تبخیری ۴۲
- شکل ۲-۱۶: مفاهیم پایه ای تراوش تبخیری ۵۴
- شکل ۲-۱۷: نمای شماتیکی از یک ستاپ آزمایشگاهی تراوش تبخیری ۵۵
- شکل ۲-۱۸: تأثیر غلظت خوراک در جداسازی تراوش تبخیری آلی/ آلی مخلوط بنزن/ سیکلوهگزان
- شکل ۲-۱۹: تأثیر فشار بر روی تراوش تبخیری (مخلوط اتانول/ بنزن) ۵۷
- شکل ۲-۲۰: تغییرات فلاکس و انتخاب پذیری با دما برای مخلوطهای بنزن/ سیکلوهگزان ۵۸
- شکل (۳-۱): م_____ دل ج_____ذب- نف_____وذ
- ۶۸
- شکل (۴-۱): نمایی شماتیک از فرآیند تراوش تبخیری مورد استفاده ۷۳
- شکل (۴-۲): نمایی از تجهیزات برای فرآیند تراوش ۷۵
- شکل (۴-۳): نمایی از مدول و غشاء مورد استفاده در آزمایشات ۷۶
- شکل (۵-۱): توزیع غلظت اجزاء از میان لایه مرزی فاز مایع، غشاء کمپوزیت و فاز بخار ۸۲
- شکل (۶-۱): چگونگی تغییر فلاکس تراوشی بر حسب غلظت ۱۰۳
- شکل (۶-۲): دیاگرام جداسازی برای تراوش تبخیری در دمای $40^{\circ}C$ ۱۰۳
- شکل (۶-۳): نرخ تراوش پارازایلین در دمای $40^{\circ}C$ ۱۰۴
- شکل (۶-۴): نرخ تراوش اورتوزایلین در دمای $40^{\circ}C$ ۱۰۴
- شکل (۶-۵): چگونگی تغییرات فلاکس تراوشی بر حسب فشار خلأ ۱۰۵
- شکل (۶-۶): دیاگرام جداسازی برای تراوش تبخیری در دمای $40^{\circ}C$ بر حسب فشار خلأ ۱۰۶

شکل (۶-۷): چگونگی تغییر فلاکس بر حسب غلظت پارازایلن در حضور غلظت ثابتی از CBr₄ (10wt.%)

۱۰۷.....

شکل (۶-۸): چگونگی تغییر ترکیب درصد پارازایلن در محصول بر حسب غلظت پارازایلن در خوراک در حضور غلظت ثابتی از CBr₄ (10wt.%) ۱۰۸.....

شکل (۶-۹): چگونگی تغییر انتخاب پذیری غشاء نسبت به اورتوزایلن بر حسب غلظت پارازایلن در خوراک در حضور غلظت ثابتی از CBr₄ (10wt.%) ۱۰۸.....

۱۰۸.....

شکل ۶-۱۰: تأثیر غلظت پارازایلن بر روی مقاومتها ۱۱۰.....

شکل ۶-۱۱: تأثیر فشار جریان پائین دست بر روی مقاومتها ۱۱۲.....

شکل ۶-۱۲: تغییرات فلاکس تراوایی تجربی و محاسبه شده با غلظت پارازایلن در خوراک ۱۱۵.....

شکل ۶-۱۳: تغییرات فلاکس تراوایی تجربی و محاسبه شده با فشار پائین دست جریان ۱۱۵.....

فهرست جداول

شماره	صفحه	جدول
جدول (۱-۲): جداسازی مخلوطهای قطبی / غیرقطبی	۴۳	جدول
جدول (۲-۲): جداسازی مخلوطهای آروماتیک / آلیسیک	۴۶	جدول
جدول (۳-۲): جداسازی مخلوطهای آروماتیک / آلیفاتیک	۴۸	جدول
جدول (۴-۲): جداسازی ایزومرها	۵۰	جدول
جدول (۵-۲): جداسازی مخلوطهای دیگر	۵۲	جدول

فصل اول

فصل اول

مقدمه

فرایندهای جداسازی هیدروکربنها از مخلوطهای مایع، در صنایع شیمیایی و پتروشیمی از اهمیت خاصی برخوردار است. این اهداف معمولاً توسط روشهای جذب سطحی، تقطیر و ... حاصل می شوند. با این حال در طی بیست سال گذشته، این روشهای سنتی توسط فناوری غشاء جایگزین شده اند و تعداد زیادی مقاله تحقیقاتی در این زمینه منتشر شده است. اطلاعات درمورد جداسازی غشائی هیدروکربنها در حال رشد روز افزون می باشد. ولی تحقیقاتی که تا کنون انجام شده است بیشتر جنبه علمی و آزمایشگاهی داشته اند و کمتر در صنعت مورد استفاده قرار گرفته اند. جنس لایه انتخاب پذیر غشاهای در اغلب این بررسیها، پلیمری می باشد. پلیمرهای مورد استفاده نیز یا شیشه ای و یا لاستیکی هستند. اخیراً چندین محقق، غشاهایی با انتخاب پذیری بالاتری را با استفاده از موادی با اختلاف زیاد در حلالیت برای یک جزء تهیه نموده اند [۱].

در صنایع شیمیایی، بخش اعظمی از انرژی صرف مراحل جداسازی، تغلیظ و خالص سازی می شود. به این دلیل تلاشهای قابل توجهی در جهت بهبود فرایندهای سنتی و گسترش فناوری های جدید با صرفه از لحاظ مصرف انرژی انجام گرفته است. مسئله انرژی هنگامیکه اجزای حاضر در مخلوطها که باید جدا شوند دارای خواص فیزیکی - شیمیایی مشابه باشند، جدی تر می شود. به عنوان مثال، جداسازی مخلوطهای هیدروکربنی آروماتیک / آلیفاتیک مثل بنزن / سیکلوهگزان در واحد تولید BTX (سیکلوهگزان با خلوص بالا بیشترین استفاده را در صنایع پتروشیمی دارد، بویژه در تولید ماده متشکله نایلون (آدیپیک اسید، کاپرولاکتام ۱ و نیز در رنگها و لاکها)) و جداسازی ایزومرهای زایلن (و تولید حلالهای ویژه با غلظت آروماتیک کم که می توانند در صنعت رنگ مورد استفاده قرار گیرند) بسیار با اهمیت می باشد و فرایندهای معمولی بکار رفته در این نوع جداسازیها، مثل تقطیر، به دلیل نقطه جوش نزدیک اجزاء یا تشکیل آزنوتروپ، هزینه بر می باشند [۲].

^۱ caprolactam

مخلوطهای ایزومرهای ساختاری یا ایزومرهای فضایی، اغلب در حلالهای آلی در صنعت داروسازی ایجاد می شوند. این مخلوطها را می توان توسط کروماتوگرافی در مقیاسهای آزمایشگاهی و یا بزرگتر با استفاده از فازهای ثابت فرایندی ناپیوسته^۲ جداسازی کرد که پرهزینه می باشد. برشهای C8 موجود در جریانهای رفرمیت^۳ شامل اتیل بنزن و اورتو، متا و پارا زایلن می باشند. زایلنهای ایزومری از جمله مواد شیمیایی مهم در فرایندهای مختلف می باشند، مثلاً در تولید پلی استر به عنوان مونومر مورد استفاده قرار می گیرند. اختلاف بسیار ناچیزی در خواص فیزیکی ایزومرهای زایلن وجود دارد و بنابراین جداسازی آنها، بسیار مشکل می باشد. بازیافت صنعتی زایلن ها به شکل خالص اخیراً توسط فرایند کریستالیزاسیون دما پایین و یا فرایند جذب سطحی با استفاده از غربالهای مولکولی (زئولیت‌های) خاص انجام شده است. با این حال این فرایندها بسیار پیچیده می باشند و معمولاً مصرف انرژی بالایی دارند.

ایزومرهای زایلن:

زایلن ها از سال ۱۹۵۰ به بعد به علت کاربرد آنها در تهیه انیدرید فتالیک، دی متیل ترفتالات مورد توجه خاص صاحبان صنایع پتروشیمی قرار گرفتند. با اینکه در سال ۱۹۷۴ آمریکائی ها موفق به استحصال تجاری زایلن ها از زغال سنگ شدند، ولی در حال حاضر زایلن ها را اغلب از مشتقات نفتی بدست می آورند.

برای تهیه هر یک از زایلن ها از مخلوطی از زایلن ها که خود از واحد تبدیل کاتالیزوری در پالایشگاه ها تأمین می شود استفاده می گردد.

1 constant batch process phase
3 reformate

زایلین ها عموماً مایع، بی رنگ، سمی، قابل اشتعال و غیر محلول در آب هستند. شدت سمی بودن زایلین احتمالاً بیشتر از بنزن یا تولوئن می باشد. شدت سمی بودن خود ایزومرها با هم متفاوت است ولی ارتباط میان آنها هنوز به صورت کامل مشخص نشده است. سمیت مزمن آن بنظر می رسد کمتر از بنزن باشد. جذب زایلین بیشتر از طریق تنفس بخارات ایجاد می شود. اختلالات پوستی ایجاد شده نیز شدیدتر از بنزن یا تولوئن می باشد. در غلظت ۲۰۰ ppm، آسیب شدیدی به چشم ها، بینی و گلو وارد می شود و ایجاد خستگی سریعتر ظاهر می گردد. مقدار حد آستانه برای ایزومرهای اورتو و متا و پارا به ترتیب عبارت از ۱/۰-۶/۰، ۱/۱-۶/۴ و ۱/۱-۷/۰٪ حجمی می باشد. در دماهای بالاتر، مقادیر مربوطه عبارتند از: ۱/۱-۶/۴، ۱/۱-۶/۴ و ۱/۱-۶/۶٪ حجمی. مهمترین مشخصات فیزیکی آنها به شرح زیر می باشد [۴۴]:

پارازایلین:

- الف - چگالی: چگالی پارازایلین در $20^{\circ}C$ (گرم بر میلی لیتر) ۰/۸۶۱ می باشد.
- ب - نقطه جوش: نقطه جوش در شرایط متعارفی $138/4^{\circ}C$ است.
- ج - گرانیروی: در $20^{\circ}C$ بر حسب سانتی استوک برابر با ۰/۷۴۸ می باشد.
- د- نقطه انجماد: در شرایط متعارفی برابر با $13/2$ درجه سانتی گراد است.
- ه - نقطه اشتعال: در $20^{\circ}C$ برابر با ۲۳ درجه می باشد.



اورتوزایلین:

- الف - چگالی: چگالی اورتوزایلین در $20^{\circ}C$ (گرم بر میلی لیتر) ۰/۸۸۱ می باشد.
- ب - نقطه جوش: نقطه جوش در شرایط متعارفی $144/4^{\circ}C$ است.
- ج - گرانیروی: در $20^{\circ}C$ بر حسب سانتی استوک برابر با ۰/۹۱۹ می باشد.

د- نقطه انجماد: در شرایط متعارفی برابر با $25^{\circ}C$ - است.

ه- نقطه اشتعال: در $20^{\circ}C$ برابر با ۲۷ درجه می باشد.



- روش تهیه زایلنها در پتروشیمی [۴۳]:

زایلن ها را در چهار مرحله به شرح زیر می توان تهیه نمود:

در مرحله اول که به نام مرحله تولید اورتوزایلن معروف است، مخلوط زایلن ها حاوی ۱۹/۶٪ اتیل بنزن، ۱۹/۶٪ پارازایلن، ۱۹/۶٪ اورتوزایلن، ۳۹/۲٪ متازایلن و ۲٪ مواد سنگین تر از آنها را تا $160^{\circ}C$ گرم کرده و آنها را به برج تقطیر اول می فرستند. دمای بالای این برج حدود $143^{\circ}C$ و دمای پائین آن حدود $176^{\circ}C$ و فشار آن در حدود ۱/۲ اتمسفر کنترل می گردد.

از بالای این برج، مخلوطی از ۲۵٪ اتیل بنزن، ۲۵٪ پارازایلن، ۴۹٪ متازایلن و ۱٪ اورتوزایلن خارج و به مرحله دوم فرستاده می شود. از پائین برج تقطیر اول، مخلوط خروجی حاوی ۸۸٪ اورتوزایلن، ۳٪ پارا و متازایلن و ۹٪ مواد سنگینتر از آنها خارج و به برج تقطیر دوم که دمای بالای آن حدود $144^{\circ}C$ کنترل می شود، فرستاده می شود. از بالای این برج اورتوزایلن به خلوص ۹۶٪ به دست می آید.

در مرحله دوم که به نام مرحله اتیل بنزن معروف است، مخلوط فوق الذکر تا دمای $175^{\circ}C$ گرم شده و به برج تقطیر سوم که فشار آن حدود ۳ اتمسفر کنترل می شود فرستاده می شود. از پایین این برج، مخلوطی حاوی ۶۴٪ متازایلن، ۳۲/۵٪ پارازایلن و ۳/۵٪ اتیل بنزن و اورتوزایلن خارج شده و به مرحله سوم فرستاده می شود. از بالای این برج اتیل بنزن با مقداری پارا و متازایلن خارج شده که پس از تخلیص در برجهای تقطیر چهارم و پنجم به خلوص ۹۹٪ به بازار عرضه می شود.