

بناام خدا



دانشکده مهندسی شیمی

پایانامه دفاعیه کارشناسی ارشد
مهندسی شیمی / فرآیندهای جداسازی

مدلسازی تماس دهنده های غشایی برای جداسازی اتان از اتیلن

دانشجو:

امیر علی جهانگرد

اساتید راهنما:

دکتر تورج محمدی

دکتر افشین پاک

شهریور ۱۳۸۷

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم و هم چنین استاد گرامی جناب آقای دکتر محمدی که

در انجام این تحقیق مرا یاری بسیار رساندند

فهرست مندرجات

صفحات

عناوین:

۱- فصل اول: مقدمه ای بر روشهای مختلف جداسازی الفینها از پارافینها

| | |
|----|--|
| ۱ | چکیده |
| ۲ | ۱-۱ مقدمه |
| ۳ | ۱-۲ فرآیندهای سنتی جداسازی الفین ها و پارافین ها |
| ۵ | ۱-۳ مشخصات فیزیکی و شیمیایی |
| ۵ | ۱-۴ روشهای جداسازی جایگزین |
| ۷ | ۱-۴-۱ جداسازی به روش سیال فوق بحرانی |
| ۷ | ۱-۴-۲ جداسازی به روش مایع- مایع |
| ۹ | ۱-۴-۳ جداسازی با فرآیند جذب |
| ۱۱ | ۱-۴-۳-۱ اغشاهای کربنی |
| ۱۲ | ۱-۴-۴ تقطیر استخراجی |
| ۱۳ | ۱-۴-۵ جداسازی غشایی |
| ۱۴ | ۱-۴-۵-۱ اغشاهای پلیمری |
| ۱۶ | ۱-۴-۵-۲ اغشاهای تماسی |
| ۱۷ | ۱-۴-۵-۳ اغشاهای انتقالی تسهیل یافته |
| ۲۱ | ۱-۴-۵-۴ اغشاهای جدید حامل تسهیل کننده |
| | ۲- فصل دوم کانتکتورهای غشایی فیبر تو خالی |
| ۲۴ | ۲-۱ مقدمه |
| ۲۸ | ۲-۲ مدول های تجاری موجود برای کاربردهای صنعتی |
| ۳۰ | ۲-۳ ملاحظات تئوری |
| ۳۰ | ۲-۳-۱ مدل مقاومت سری |

| | |
|-----|--|
| ۳۴ | ۲-۳-۲ فشار نفوزی |
| ۳۶ | ۲-۴ عملیات انتقال جرم در مقایسه با تجهیزات مرسوم و سنتی |
| ۴۰ | ۲-۵ ملاحظات طراحی |
| ۴۰ | ۲-۵-۱ تعیین تجربی ضرایب انتقال جرم |
| ۴۴ | ۲-۵-۲ ضرایب محلی انتقال جرم |
| ۴۴ | ۲-۵-۲-۱ جریان طرف لوله |
| ۴۷ | ۲-۵-۲-۲ جریان طرف پوسته ، موازی با فیبر ها |
| ۵۱ | ۲-۵-۲-۳ مدل‌های دیگر هندسی فیبر تو خالی |
| ۵۹ | ۲-۵-۳ انقال جرم همراه با واکنش شیمیایی |
| ۶۰ | ۲-۵-۴ موارد دیگری که می بایست در طراحی کانتکتورها مد نظر قرار گیرد |
| ۶۰ | ۲-۵-۴-۱ هدف از طراحی |
| ۶۰ | ۲-۵-۴-۲ روش طراحی |
| ۶۱ | ۲-۵-۴-۳ قطر بهینه برای فیبر |
| ۶۳ | ۲-۵-۴-۴ جهت جریان |
| ۶۴: | ۲-۶ کاربردها |
| ۶۴ | ۲-۶-۱ استخراج مایع / مایع |
| ۶۷ | ۲-۶-۲ جذب و دفع گاز |
| ۶۹ | ۲-۶-۳ استخراج با استفاده از گاز متراکم |
| ۷۰ | ۲-۶-۴ استخراج پروتئین |
| ۷۰ | ۲-۵-۶ تخمیر و تغییر شکل آنزیمی |
| | ۳- فصل سوم : طراحی مفهومی |
| ۷۳ | ۳-۱ تشکیل کمپلکس |
| ۷۴ | ۳-۲ محلولهای حاوی نمک فلزی |
| ۷۵ | ۳-۲-۱ محلول آبی نمک نقره |
| ۷۶ | ۳-۲-۱-۱ نیترات نقره |
| ۷۸ | ۳-۲-۱-۲ محلول نمکی تترا فلوربرات نقره |
| ۷۸ | ۳-۲-۱-۳ دیگر محلولهای نمک نقره |

۴- فصل چهارم: مدل‌سازی و شبیه‌سازی

| | |
|----|------------------------------|
| ۸۲ | ۴-۱ مدل‌سازی و شبیه‌سازی |
| ۸۲ | ۴-۱-۱ شرح فرآیند |
| ۸۴ | ۴-۲ مدل ریاضی |
| ۸۵ | ۴-۲-۱ معادلات مومنتوم |
| ۸۶ | ۴-۲-۲ معادلات دیفرانسیلی جرم |
| ۸۸ | ۴-۲-۳ معادله پیوستگی |
| ۸۸ | ۴-۲-۴ معادله فشار |
| ۸۷ | ۴-۳ فرضیات |
| ۹۱ | ۴-۴ توسعه و گسترش مدل |
| ۹۴ | ۴-۵ روابط تجربی |
| ۹۷ | ۴-۶ اثر واکنش شیمیایی |

۵- فصل پنجم بحث و نتیجه‌گیری

| | |
|-----|--|
| ۱۰۲ | ۵-۱ بررسی نتایج و بحث |
| ۱۰۲ | ۵-۱-۱ اثر دما |
| ۱۰۴ | ۵-۱-۲ اثر فشار |
| ۱۰۶ | ۵-۱-۳ اثر غلظت |
| ۱۰۷ | ۵-۱-۴ اثر دبی |
| ۱۱۷ | ۵-۱-۵ اثر واکنش شیمیایی |
| ۱۱۹ | ۵-۱-۶ اثر حرکت مایع در لوله و گاز در پوسته |
| ۱۲۲ | ۵-۲ نتیجه‌گیری |

منابع:

| | |
|-----|--|
| ۱۳۷ | ضمیمه یک نمونه‌هایی از نمودارهای تولیدی با نرم افزار |
| ۱۴۳ | ضمیمه دو مشخصات فیزیکی الفینها و پارافینها و محلول نیترات نقره |
| ۱۴۷ | ضمیمه سه بررسی فنی و اقتصادی |
| ۱۵۴ | ضمیمه چهارم محاسبات و نتایج |

چکیده:

در این مطالعه مدل‌سازی بروی جداسازی اتیلن از اتان با محلول نیترات نقره در یک تماس دهنده غشایی منفذ دار انجام پذیرفت و اثر دما، فشار، شدت جریان توأمان مایع و گاز و شدت جریان بتنهایی مایع و گاز مورد بررسی قرار گرفت. واکنش تشکیل کمپلکس نقره گرمازا بوده لذا با افزایش دما میزان فلاکس و گزینش پذیری کاهش می‌یابد در این مطالعه دمای بهینه فرآیند در حدود $50^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}$ بدست آمد. با افزایش فشار به علت افزایش فشار نفوذی در بین حفرات غشاء میزان فلاکس و گزینش پذیری افزایش می‌یابد. در غلظتهای بالای نیترات نقره تمایل پیوند یون آزاد نقره با یونهای نیترات مجدداً افزایش می‌یابد و از میزان هیدراته شدن یون نقره می‌کاهد در این مطالعه مقدار ماکزیمم برای محلول ۳/۵ مولار تعیین شد.

با افزایش توأمان شدت جریان گاز و مایع و هم چنین جریان مایع بتنهایی، افزایش در میزان فلاکس اتیلن به علت کاهش مقاومت‌های لایه مرزی مایع مشاهده گردید اما در خصوص میزان گزینش‌پذیری در محلولهای رقیق نیترات نقره یک حداقل و در محلولهای غلیظ نیترات شده یک میزان حداکثر مشاهده شد. حداکثر فلاکس و میزان گزینش‌پذیری در حالتیکه مایع در طرف لوله و گاز در طرف پوسته جریان داشته و دیواره خشک در نظر گرفته می‌شود بدست آمد.

فصل اول

مقدمه ای بر روشهای مختلف جداسازی الفینها از پارافینها

امروزه تکنولوژی جداسازی در صنایع پتروشیمی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار می باشد. اصولاً بخش عظیمی از فرآیندهای مهندسی شیمی به بحث جداسازی اختصاص پیدا می کند و اکثر محصولات تولیدی از رآکتورهای شیمیایی یا از همه مهمتر نفت خام حاصل از اعماق زمین متشکل از اجزاء مختلف می باشد که می بایست به اجزاء مورد دلخواه تفکیک و جداسازی شوند این محصولات شامل اجزایی می باشند که حاصل از محصولات جانبی یا به طور طبیعی پدیدآمده اما مورد دلخواه نبوه و باید از بقیه محصولات جدا شوند. بخش عظیمی از سرمایه، انرژی، تجهیزات و نیروی انسانی هر واحد شیمیایی از جمله پالایشگاه نفت، واحدهای بهره برداری نفت، واحدهای پتروشیمی به بحث جداسازی اختصاص دارد. فرآیندهایی که تاکنون در اغلب واحدهای شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته و اغلب با آنها آشنایی دارید عبارتند از: فرآیند جذب مایع - گاز، فرآیند جذب جامد- گاز، فرآیند جداسازی مایع- مایع، فرآیند دفع گاز - مایع، فرآیند تقطیر جزء به جزء، فرآیند جداسازی مایع-جامد و غیره.

اما اکثر فرآیندهای فوق الذکر به دلیل بازدهی نه چندان بالا و مصرف انرژی زیاد در شرایطی که در حال حاضر اغلب کشورهای جهان با کمبود انرژی مواجه هستند و باتوجه به قیمت بالای انرژی سعی در حفظ و ذخیره انرژی دارند با چالش روبرو شده است و توجه بسیاری از این کشورها را به رویکردی تازه به تکنولوژی های نو در فرآیندهای جداسازی و جایگزینی آنها با فرآیندهای سنتی و قدیم که هم دارای بازدهی بهتر و هم از مصرف انرژی کمتری برخوردارند جلب نموده است. از جمله این فرآیندها می توان به فرآیندهای جداسازی غشایی و فرآیندهای جذب سطحی اشاره نمود.

۲-۱ فرآیندهای سنتی جداسازی الفین ها و پارافین ها

فرآیند جداسازی الفین و پارافین یکی از فرآیندهایی است که بیشترین شدت مصرف انرژی در صنایع پتروشیمی را دارا می باشد.

تکنولوژی موجود در جداسازی الفین و پارافین تقریباً براساس فرآیند تقطیر است که نیاز به مصرف انرژی بالایی دارد زیرا که فراریت اجزاء آن بسیار بهم نزدیک می باشد.

اتیلن و پروپیلن بعنوان دوتا از بزرگترین محصولات تجاری دنیا از اهمیت بسیار بالایی در صنعت پتروشیمی برخوردار می باشند. هم اکنون الفینها از طریق تقطیر در دمای پایین و فشار بالا جدا و تهیه می گردد این فرآیند تا حدی مشکل است زیرا که فراریت نسبی آن نسبت به اتان در حدود $1/2$ در یک بازه بزرگی از دما می باشد. در عین حال این بدین معنی است که حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ مرحله (سینی) لازم است تا جداسازی انجام گیرد. بیشتر از ۷۵ میلیون پوند در سال اتیلن و پروپیلن در امریکا تقطیر می شود که برای این مقدار در حدود ۴۰۰ میلیون BTU انرژی لازم است. خوراک کارخانجات الفین اتان، LPG و نفتا می باشد اصولاً گاز استخراجی از اعماق زمین به پالایشگاه گاز منتقل و در آنجا متان، اتان، پروپان و بوتان آن جدا می شوند. اکثر متان بعنوان گاز طبیعی مورد استفاده قرار می گیرد به منظور تامین HVL گاز طبیعی به میزان مناسب به متان مقداری اتان در حدود ۱۲٪-۱۰٪ اضافه می گردد اما بقیه اتان تولیدی در پالایشگاهها با عنوان محصول غیرقابل مصرف سوزانده می شود.

در صورت احداث کارخانجات الفین این محصول پالایشگاهی می تواند بعنوان یکی از خوراکیهای کارخانجات الفین مورد استفاده قرار گیرد. از طرف دیگر پروپان و بوتان تولیدی در پالایشگاه نیز بعنوان میعانات گازی فروخته می شوند. اما مقداری را میتوان بعنوان خوراک کارخانجات الفین استفاده نمود. همچنین ترکیبات سنگینتر از جمله بنزین و نفتا نیز از پالایشگاههای گاز یا نفت در اختیار کارخانجات الفین قرار می گیرد. در این واحد خوراکیها اتم از اتان- میعانات گازی و نفتا در یک کوره در دمایی در حدود ۸۵۰ درجه سانتی گراد حرارت دیده و پیوند آن شکسته و پیوندهای جدیدی تشکیل می گردد. در حقیقت پارافین به الفین تبدیل می شود. این فرآیند در کسری از ثانیه انجام شده و محصولات کوره به سرعت سرد می گردند تا محصولات جانبی دیگر کمتر ایجاد گردد. الفینهای تولید شده شامل اتیلن، پروپیلن، بوتان و بوتن می باشند که می بایست از

پارافینها یعنی اتان- پروپان- بوتان و غیره جدا شوند. همانطور که اشاره شد به سبب نزدیکی نقطه جوش اتان و اتیلن و پروپان و پروپیلن جداسازی این دو در حالت سرما^۱ در دمایی در حدود 97°C تا 30°C انجام گیرد و تعداد سینی های لازم در حدود ۱۰۰ تا ۱۵۰ سینی می باشد و طول این برجها حتی به ۹۰ متر نیز می رسد که این خود سبب هزینه های سرمایه گذاری و همچنین هزینه های جاری بالا می گردد و میتوان گفت که در حدود ۳۰٪ انرژی واحد الفین بخاطر جداسازی این دو ماده صرف می گردد به همین خاطر رویکرد تازه ای نسبت به ایجاد روشهای جایگزین برای جداسازی الفین و پارافین ضروری می باشد. در شکل (۳-۱) دیاگرام فرآیندی یک برج تقطیر جداسازی اتان و اتیلن بروش مرسوم نمایش داده شده است.

۳-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی

همانطور که در بخش قبل اشاره شده به دلیل نزدیکی نقطه جوش و ضریب فراریت الفینها و پارافینها جداسازی آنها از طریق روش تقطیر با صرف انرژی بالا همراه است و لازم است روشهای دیگری جایگزین شود. بهمین رو می بایست مشخصات فیزیکی الفینها و پارافینها بدقت مورد مطالعه قرار گیرد تا بررسی شود بغیر از نقطه جوش از کدامیک از خواص فیزیکی این دو ماده می توان برای جداسازی آنها از یکدیگر انتخاب نمود. مشخصاتی از قبیل شعاع ملکولی، شعاع واندروالسی، میزان جذب سطحی، میزان نفوذ و ضریب انتقال جرم، نقطه انجماد و همچنین میزان فعالیت و حلالیت آنها نسبت به مواد مختلف میتواند مورد بررسی قرار گیرد. در ضمیمه این تحقیق مشخصات فیزیکی در جداول برای مواد الفینی و مواد پارافینی آورده شده است تا بتوان بررسی نمود در کدامیک از این خواص این دو ماده با یکدیگر اختلاف قابل قبول دارند و براساس آن میتوان روش جداسازی مناسبی انتخاب نمود.

۴-۱ روشهای جداسازی جایگزین

همانطور که در بخش قبل ملاحظه گردید الفینها و پارافینها از نظر خواص فیزیکی در بعضی از موارد از یکدیگر

^۱-Cryogenic

در ذیل به این فرآیندها اشاره می شود و سپس به بررسی بعضی از آنها می پردازیم.

- جداسازی به روش استخراج مایع-مایع
- جداسازی با CO_2 به روش سیال فوق بحرانی
- فرآیند جذب
- فرآیند تقطیر استخراجی
- فرآیند جداسازی غشایی

۱-۴-۱ جداسازی به روش سیال فوق بحرانی

اصولاً گازها از جمله CO_2 ، آمونیاک در حالت فوق بحرانی یعنی دمای زیاد و فشار بالا خاصیت جداکنندگی پیدا می کنند. از این روش اکثراً برای جداسازی گاز- جامد استفاده میشود. بعنوان مثال ماده دارویی کافئین از دانه های قهوه یا برگ سبز چای بدین روش جدا می گردد خیلی از مواد دارویی دیگر نیز بدین روش جدا و تهیه می گردند. اما از آنجا که فراهم کردن شرایط فوق بحرانی خود نیاز به صرف انرژی و سرمایه گذاری بالا دارد هر چند بازدهی آن بالاست اما نسبت به روشهای تقطیر از برتری بالاتری برخوردار نمی باشد [۳،۴].

۱-۴-۲ جداسازی به روش مایع- مایع

از آنجا که فعالیت و تمایل به واکنش شیمیایی (حلالیت) الفین و پارافینها نسبت به یک ماده دیگر (سوم) متفاوت است میتوان از این خاصیت برای جداسازی الفینها و پارافینها استفاده نمود بطوریکه با اضافه کردن یک حلال مناسب به مخلوط الفینها و پارافینها، حلال این قابلیت را دارد که یکی از این دو ماده را که معمولاً الفینها می باشند نسبت به پارافینها بیشتر در خود حل کند زیرا که الفینها به علت داشتن پیوند دوگانه و ساختار مولکولی خود دارای ابر الکترونی سیال در اطراف اتم های کربن می باشند و این امر باعث می شود حلالیت و

میل به واکنش آنها نسبت به الفینها بیشتر باشد لذا در حلال حل شده و جدا می گردند . در این فرآیند یک سیستم تعادلی سه گانه ایجاد می گردد. از حلالهای مناسب در این زمینه میتوان به حلالهای زیر اشاره نمود.

۱- سولفولان

۲- میتل اتیل کتون

۳- سولفور دی اکسید

۴- آلکانول- آلیفاتیک پلی اتر

۵- نمک نقره یا مس در آلکانل

۶- آکرونیتریل

در انتخاب حلال مناسب موارد زیر باید مورد توجه قرار گیرد:

۱- قیمت پایین

۲- به آسانی در دسترس و قابل تهیه باشد

۳- دارای نقطه جوش پایین بوده و براحتی جدا شود

۴- توانایی خوبی در حل الفینها در خود نسبت به پارافینها داشته باشد یا به عبارت دیگر selective باشد.

به عنوان مثال می توان به استفاده از حلال استونیتریل در جداسازی پروپیلن و پروپان اشاره کرد که توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است . فرآیند شامل چهاربخش می باشد . بخش اول برج تقطیر استخراجی ،

بخش دوم برج دفع ، بخش سوم شستشو با آب و بخش چهارم بازیافت حلال [۱].

در برج تقطیر استخراجی مخلوط پروپیلن و پروپان به همراه حلال وارد برج می شوند و در برج دفع از یکدیگر با کمک حلال استخراج و جدا می شوند به طوریکه عمل تقطیر و استخراج تماماً انجام می گیرد. از پایین برج پروپیلن و حلال و از بالای برج پروپان جدا می شود. سپس پروپان و حلال در برج دفع وارد شده و از هم جدا می گردند. حلال جدا شده بدین روش از پایین برج به برج دیگری منتقل و در آنجا با آب شستشو می گردد تا

اندک پروپیلن باقی مانده در حلال نیز بدین طریق از بالای برج جدا گردد سپس آب و حلال به برج بازیافت منتقل می شوند تا حلال از آب جدا شده و مجدداً جهت استفاده بازیافت شود.

اصولاً روش استخراج مایع- مایع برای استفاده در مقیاس بالا و صنعتی بدلیل آنکه جهت جداسازی و بازیافت حلال نیز به برج و تجهیزات اضافی و مصرف انرژی نیاز می باشد نسبت به فرآیندهای متداول کنونی از برتری بالاتری برخوردار نمی باشد [۱].

۳-۴-۱ جداسازی با فرآیند جذب

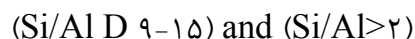
در اصل جداسازی جذبی بر مبنای تفاوت در قدرت جذب^۲ یا بر مبنای میزان و سرعت جذب^۳ بدست می آید. فرآیند جذب الفینها اصولاً به سه دسته تقسیم می گردد [۵،۸،۹]:

الف- جذب براساس سینتیک

در این حالت ملکولها براساس تفاوت در میزان نفوذ از ماده جاذب از یکدیگر جدا می شوند. بطوریکه یکی از گونه ها جذب سطح ماده جاذب شده اما گونه دیگر چنین تمایلی ندارد و نیروی بین این ملکول و سطح ماده جاذب از نوع نیروی واندروالس می باشد در این خصوص از غشاهایی که براساس این فرآیند عمل می کنند میتوان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- غشاهای ژئولیتی MFL-LTA-FAU

۲- غشاهای فوجاسیتی که این غشاها بسته به نسبت میزان Si به Al نامگذاری می شوند مانند



ب- جذب براساس چیدمان ملکولی (Steric)

^۲ -Equilibrium Selectivity

^۳ Kinetic Selectivity

در این حالت ملکولها بسته به تفاوت در سایز و اندازه خود و براساس غربال ملکولی از یکدیگر جدا می شوند که از غشاهایی که براین اساس کار می کنند می توان به Carbone Molecular Sieve یا غشاهای زئولیتی غربال مولکولی اشاره کرد [۱۳].

ب- تشکیل کمپلکس II

الکترونی تشکیل یک کمپلکس با ماده جاذب را می دهند و بدین ترتیب از پارافینها که تمایل به تشکیل چنین کمپلکسی را ندارند جدا می گردند [۶،۱۰].

از جمله این غشاها میتوان به غشاهای زئولیتی AgY، غشاهای $\text{CuCl/C-Al}_2\text{O}_3$ و $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$ اشاره نمود. به منظور رسیدن به حالت انتخاب پذیر با تعادل بالا منطقی است که می بایست از زئولیت‌هایی غنی از آلومینیوم همچون زئولیت SA (CaNaA) یا ۱۳X استفاده نمود. اما برای رسیدن به حالت انتخاب پذیری سینتیکی میتوان از زئولیت‌های ۸ حلقه ای استفاده نمود [۵،۸].

بهر ترتیب از آنجا که فرآیندهای جذب بر مبنای قدرت جذب و فرآیندهای تعادلی برای طراحی و عملیات راحتتر می باشند. لذا اکثر فرآیندهای جذب در مقیاس بالا و صنعتی برپایه جذب تعادلی می باشد. در سالهای اخیر تمایل بسیاری جهت بازیافت الفینهای سبک از گازهای نامطلوب حاصل از فرآیند شکست کاتالیستی ایجاد شده است و این مستلزم آنستکه به منظور جداسازی، مخلوط $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ و $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ و یا به عبارت کلیتر الفینها و پارافینها مخلوطی با غلظتهای تقریباً یکسان وجود داشته باشند [۵،۸].

قدرت انتخاب جذب بالاتری با فاکتور جداسازی بزرگتر از ۱۵ در سیستمهای جذب فراهم است که میتواند بعنوان یک روش جایگزین مورد استفاده قرار گیرد اما جای تعجب دارد که پس از مطالعه و بررسی بر روی سیستمهای جذب در بیش از ۴۰ سال گذشته هنوز فرآیند جذب بطور اقتصادی مورد استفاده قرار نگرفته است. مشکل اصلی از آنجا ناشی می شود که در بیشتر اوقات محصول موردنظر یعنی الفین به عنوان جزء جذب

شده محسوب میشود و فرآیندها و دستورالعملهای پیچیده تری از قبیل استفاده از عمل swing و عمل دفع^۴ لازم است تا محصول الفین با خلوص بالا تهیه شود [۱۳]. مقالات و مطالعات زیادی اخیراً جهت انتخاب و توسعه یک ماده جاذب با قدرت انتخاب سینتیکی بالا برای جداسازی مخلوط C_2H_4/C_2H_6 و C_3H_6/C_3H_8 انجام گرفته است. این مقالات بیشتر با هدف کنترل سائز حفرات به منظور دستیابی نسبت بالای نفوذ در حدود ۱۰^۴ انجام شده است. اگرچه نسبت نفوذ بعنوان یکی از عوامل مهم جداسازی سینتیکی محسوب می شود اما عوامل دیگری از قبیل تمایل به تعادل^۵ و همچنین شکل Isothermal نیز نقش مهمی در این جداسازی بازی می کنند. به منظور دستیابی به جداسازی سینتیکی با قدرت انتخاب بالا منطقی است که زئولیت غنی از آلومینیوم بعنوان ماده جاذب انتخاب شود و در نتیجه الفینها بسیار بیشتر و قویتر از پارافینها جذب می شوند. زئولیت (CaNaA)SA و یا (NaX)BX یکی از بهترین انتخابها ب محسوب می شوند [۵].

۱-۳-۴-۱ غشاهای کربنی

غشاهای کربنی از کربنی کردن فیلم های پلیمری تهیه می شود. پایه غشاهای کربنی شامل پلیمرهای سنتز شده از جمله سلولز استات ، پلی وینیلیدین کلراید، پلی ایمید ، پلی فورفورال الکل و رزین فنلینک می باشد. باید توجه داشت که براساس مکانیزم انتقال گاز از طریق فیلم کربنی با حفرات میکرونی دو دسته غشای کربنی توسعه پیدا کرده است [۷، ۱۱، ۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶].

الف- غشای کربنی غربال مولکولی (MSCM)

جداسازی مولکولهای گاز با استفاده از غشای MSCM از طریق مکانیزم غربال مولکولی انجام می گیرد.

ب) غشای کربنی با انتخاب پذیری از طریق جذب (ASCM)

جداسازی مولکولهای گاز با استفاده از ASCM از طریق تفاوت در خواص جذب این غشاها بدست می آید. اجزایی که به آسانی کندانس می شوند با اولویت بیشتری جذب غشا با حفرت میکرونی شده و باعث کاهش حفرات آزاد و محدود کردن نفوذ و متعاقباً کمتر شدن گازهای قابل جذب در حفرات میکرونی می شوند.

^۴-Desorption

^۵-Equilibrium Affinity

کار در زمینه غشاهای کربنی بر روی جداسازی مخلوطهای گازی شامل اکسیژن، CH_4 ، N_2 و CO_2 متمرکز شده است. با این وجود کار کمتری بروی مخلوط گازهای هیدروکربنی در مقالات انجام گرفته است.

از جمله این مطالعات میتوان به تهیه غشای کربنی از کربنی کردن BPDA-PP'ODA پلی‌ایمید که نتایج خوبی را برای جداسازی اتان/اتیلن و پروپان و پروپیلین چه از نظر انتخاب پذیری و چه از نظر میزان حلالیت نشان داده است و همچنین غشای کربنی که از یک فیلم نامتقارن Hallow Fibre تهیه می‌شود و یا غشایی که از کربنی کردن پلیمر سلولزی تهیه شده است و برای جداسازی هیدروکربن خطی از شاخه دار استفاده می‌شود، اشاره نمود.

غشاهای MSCM دارای حفراتی کوچکتر از $4^\circ A$ می‌باشند و نمایانگر جداسازی و انتخاب پذیری براساس شکل و سایز موکولها می‌باشد. از طرف دیگر غشاهای ASCM از طریق انتخاب پذیری جذب اجزایی از مخلوط گازی بر روی سطح حفرات که با نفوذ سطحی از مولکولهای جذب شده در طول حفرات همراهی می‌شود عمل می‌کند. این غشاها حفراتی میکرونی با اندازه $5-7^\circ A$ را نشان می‌دهند که گازها غیرقابل جذب یا با قدرت جذب پایین مانند (H_2 , Air, N_2) را از گازهای قابل جذب مانند هیدروکربنها، CFC و غیره جدا می‌کند.

۴-۴-۱ تقطیر استخراجی

اساس کار این فرایند نیز همانند استخراج مایع - مایع می‌باشد و با افزودن یک ماده سوم (حلال مناسب) باعث تغییر در فراریت نسبی الفین و پارافینها می‌شود [۲].

انتخاب یک حلال مناسب تاثیر بسزایی در بازده فرآیند و اقتصاد طراحی دارد. چهار حلال مناسب عبارتند از:

۱- نمکهای جامد فلزی

۲- حلال های مایع

۳- مخلوطی از حلال مایع و نمک جامد

۴- مایعات یونی

تفاوتی که در نیروی بین ماده حل شده و ماده حلال وجود دارد باعث جدایی الفین از پارافین می شود. تفاوت در سیالیت الکترونی پروپان و پروپیلن و یا وجود پیوند دوگانه اساس ایجاد این تفاوت در نیرو می شود. در ادامه بحث در خصوص این تئوری باید اشاره شود که مکانیزم جداسازی الفین از پارافین بر پایه تفاوت در حرکت و جنبش ابر الکترونی در پیوند یگانه C-C و پیوند دوگانه C=C و متعاقباً تفاوت در نیروی جاذبه بین حلال و مولکول موردنظر می باشد. هرچه این جنبش و حرکت الکترونها بیشتر باشد باعث میشود مولکول راحتتر توسط یک حلال قطبی، قطبیت پیدا کند. اصولاً جنس و حرکت در ابر الکترونی پیوند دوگانه C=C بیشتر از C-C می باشد بطوریکه ماده ای چون نرمال هگزان به عنوان جزء سبک و برعکس ماده ۱- هگزان بعنوان جزء سنگین شناخته می شود و این در حالیستکه نقطه جوش نرمال هگزان ۳۴۱/۹ درجه کلوین کمی بیشتر از نقطه جوش ۱-هگزان با نقطه جوش ۳۳۶/۶ درجه کلوین می باشد یعنی نرمال هگزان بعنوان ماده سبک از بالای برج تقطیر استخراجی جمع آوری شده و ۱-هگزان و حلال از پایین برج بدست می آیند.

۵-۴-۱ جداسازی غشایی

جداسازی غشایی به چهار قسمت زیر تقسیم می گردد:

- غشاهای پلیمری

- غشاهای حامل تسهیل کننده

- غشاهای تماسی^۶

- غشاهای غیرآلی

در ادامه هریک از غشاها را بطور خلاصه شرح می دهیم.

^۶-Contacted Membrane

۱-۴-۵-۱ غشاهای پلیمری

فرآیند جداسازی با غشاهای پلیمری براساس دو فرآیند زیر انجام می گیرد [۱۲,۲۱,۲۲]:

الف- حلالیت

حلالیت در غشای پلیمری به سایز ماده نفوذ کننده، جرم مولکولی و میزان کندانس شدن بستگی دارد هرچه سایز ماده نفوذ کننده بیشتر یا جرم مولکولی آن بالاتر باشد میل به کندانس شدن آن بیشتر و در نتیجه میزان حلالیت آن در غشاء بیشتر می شود.

از دیگر پارامترهای موثر در حلالیت غشاهای پلیمری، جزء مولی حجم آزاد پلیمر (Glass Polymer) از غشای پلیمری که با شاخص ثابت اشباع لانگمویر شناخته میشود میتوان اشاره کرد. حلالیت هیدروکربن در قسمت لاستیکی غشای پلیمری با جزئیات بیشتر را می توان با تئوری ترمودینامیکی محلولها که تئوری فلوری هاگنز از معروفترین آنهاست توصیف کرد.

ب- نفوذ

از پارامترهای مهمی که در فرآیند نفوذ موثر است دانسیته انرژی چسبندگی غشای پلیمری است که تاثیر بسزایی در ضریب نفوذ دارد همچنین جزء مولی حجم آزاد غشای پلیمر Glass Polymer نیز در میزان نفوذ تاثیر دارد. بطور کلی پلیمرهای شیشه ای در عمل جداسازی الفین ها از پارافین ها استفاده می گردند و پلیمری لاستیکی بیشتر برای فرایندهای جداسازی بخارات از گاز استفاده می شود. غشاهای معمولی پلیمری که برای جداسازی C_7H_{16}/C_8H_{18} استفاده می شوند دارای قدرت انتخاب پذیری براساس حلالیت بین رنج ۰/۹ تا ۱/۳ را دارا می باشند این بیانگر آن است که قدرت انتخاب پذیری براساس حلالیت حداقل نقش را در تعیین جداسازی غشایی مخلوط الفین و پارافین دارد و قدرت جداسازی براساس بالای انتخاب پذیری در جداسازی الفین ها نسبت به پارافینها مشهود است. اولاً مولکولهای الفین از نظر سایز کوچکتر از پارافین متناظر خود می باشند. همانطور که مشخص است فاصله پیوند یگانه در C-C در پارافین ۰/۱۵۳۴ نانومتر می باشد در حالیکه

این فاصله در پیوند دوگانه C=C در الفین ۰/۱۳۳۷ نانومتر می باشد. بنابراین ضریب نفوذ الفین در غشای پلیمری بیشتر از پارافین می باشد. دوماً آنکه وجود پیوندهای غیر اشباع در ملکولهای الفین باعث می شود که آنها از پتانسیل بیشتری برای جذب و واکنش با ماتریکس غشا داشته باشند. در جدول ۱-۱ و ۱-۲ میزان تراوایی و انتخاب پذیری پروپیلن و پروپان در پلیمر آمده است.

جدول ۱-۱

تراوایی و انتخاب پذیری پروپیلن و پروپان در بعضی پلیمر های glassy

| Polymer | P (Barrer) | | |
|---------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| | C ₃ H ₆ | C ₃ H ₈ | α_P (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈) |
| PPO | 9 | 2.1 | 4.3 |
| EC | 52 | 16 | 3.3 |
| CA | 15.2 | 5.8 | 2.6 |
| PSF | 25 | 17.8 | 1.4 |

PPO, polyphenylene oxide; EC, ethyl cellulose; CA, cellulose acetate; PSF, polysulfone (for mixtured vapors of C₃H₆/C₃H₈ composition 55 mol%/45 mol%; $p = 3 \times 10^5 - 4 \times 10^5$ Pa; $T = 303$ K)

جدول ۱-۲

ضرایب تراوایی، نفوذ، جذب سطحی و انتخاب پذیری پروپیلن و پروپان در دمای ۳۲۳ K و فشار ۲ بار

| Polymer | V_f | $P_{C_3H_8}$ | $D_{C_3H_8}$ | $S_{C_3H_8}$ | α_P^{id} (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈) | α_P^{id} (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈) | α_S^{id} (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈) |
|------------------------|-------|--------------|--------------|--------------|---|---|---|
| 6FDA-TeMPD | 0.182 | 37 | 190 | 2.0 | 8.6 | 7.0 | 1.3 |
| 6FDA-ThMPD | 0.182 | 30 | 130 | 2.3 | 11 | 8.8 | 1.2 |
| 6FDA-DDBT | 0.169 | 0.76 | 4.2 | 1.8 | 27 | 27 | 1.0 |
| 6FDA-ODA ^b | 0.165 | 0.48 | 8.7 | 0.54 | 11 | 8.9 | 1.3 |
| BPDA-TeMPD | 0.136 | 3.2 | 21 | 1.5 | 13 | 11 | 1.2 |
| BPDA-DDBT ^b | 0.125 | 0.12 | | | | | |
| BPDA-ODA ^b | 0.121 | <0.05 | | | | | |
| PPO | 0.206 | 2.3 | 18 | 1.3 | 9.1 | 8.2 | 1.1 |
| P4MP | 0.209 | 54 | 2100 | 0.26 | 2.0 | 2.3 | 0.9 |
| 1,2-PB | 0.200 | 260 | 4600 | 0.57 | 1.7 | 1.7 | 1.0 |
| PDMS | 0.362 | 6600 | 90000 | 0.73 | 1.1 | 1.3 | 0.9 |

^a P, Barrer; D, 10⁻¹⁰ cm² s⁻¹; S, 10⁻¹ cm³ cm⁻³ cmHg⁻¹.

^b At T = 373 K.

تحقیقات نشان داده است که از بین غشاهای پلیمری، میزان پذیرندگی پلی اتیلن یعنی میزان فلاکس الفین و انتخاب پذیری الفین نسبت به پارافین پایین می باشد. همچنین اتیل سلولز یک ماده خوب با خواص استخراج انتخاب پذیری بالای الفین از مخلوط الفین و پارافین محسوب می شود [۱۷، ۱۸، ۱۹]. کاربرد پلی سولفون بعنوان یک ماده خوب برای جداسازی الفین از پارافین گزارش شده است. همانطور که از جدول مشاهده می گردد در میان