

# مدل سازی فرایند جداسازی اولفین - پارافین سبک با غشای مایع حمایت شده: با تأکید بر جداسازی مخلوط‌های اتیلن - اتان و پروپیلن - پروپان

مرتضی نیک‌جو<sup>۱</sup>، منصوره سلیمانی<sup>۲\*</sup>، علی کارگری<sup>۲</sup>، مریم تخت‌روانچی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- عضو هیئت علمی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

پیام نگار: soleimanim@aut.ac.ir

## چکیده

جداسازی الفین- پارافین با تعداد کربن برابر یکی از مراحل مهم و پرهزینه تولید الفین در صنعت پتروشیمی است. فناوری غشای مایع با استفاده از محلول‌های یونی می‌تواند جداسازی الفین- پارافین را به شکلی گزینش‌پذیر انجام دهد. در این مقاله، جداسازی اولفین- پارافین سبک با استفاده از غشای مایع حمایت شده در حالت ناپایا مدل‌سازی شده است. در این مدل، انتقال جرم در راستای ضخامت غشا بوده و اثر متغیرهای فشار خوراک، غلظت نقره، نوع حلال و زمان بر میزان شار بررسی شده است. برای صحت‌سنجی مدل، از داده‌های آزمایشگاهی جداسازی اتیلن- اتان با محلول آبی نیترات نقره و پروپیلن- پروپان با محلول‌های آبی نیترات نقره،  $AgNO_3 - NMP$  و  $AgBF_4 - BMImBF_4$  استفاده شد. نتایج مدل‌سازی با مقادیر تجربی تطابق قابل قبولی (اختلاف ۱۲/۲٪) داشت. همچنین نتایج نشان داد که استفاده از حلال‌های گران‌رو یا یونی، که برای رفع مشکل تبخیر محلول جای‌گزین آب (حلال) شده‌اند، باعث کاهش شار و گزینش‌پذیری محصول می‌شود.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۰۵

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۷/۲۷

شماره صفحات: ۶ تا ۱۷

**کلیدواژه‌ها:** غشای مایع حمایت

شده، انتقال تسهیل‌یافته،

مدل‌سازی، جداسازی

اولفین- پارافین سبک

## ۱. مقدمه

در فرایندهای کراکینگ بخار، کراکینگ کاتالیستی بستر سیال و هیدروژن زدایی آلکان تولید می‌شود. جداسازی اولفین- پارافین با تعداد کربن برابر یکی از مراحل مهم تولید اولفین در صنعت پتروشیمی است [۲].

در حال حاضر تقطیر روشی مرسوم و پرهزینه برای جداسازی اولفین- پارافین است. پژوهشگران در تلاش هستند تا روش‌های دیگر جداسازی مثل جذب سطحی، جذب و فرایندهای غشایی را جایگزین تقطیر کنند. در طی دهه‌های اخیر فرایندهای غشایی

هیدروکربن‌های سیرنشده به‌ویژه اتیلن و پروپیلن از مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین مواد در صنعت پتروشیمی هستند. اولفین‌های سبک در سال ۲۰۱۶ با تولید جهانی بیش از ۲۰۰ میلیون تن، ارزش ۲۵۶ میلیارد دلار داشته است. ظرفیت تولید پلی‌اتیلن در جهان در سال ۲۰۱۸ برابر ۱۱۰/۱۲ میلیون تن گزارش و تا سال ۲۰۲۳ رشد ۴۳٪ برای آن پیش‌بینی شده است [۱]. اولفین همراه پارافین،

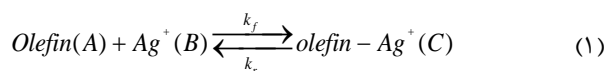
\* تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

با فرض تعادل شیمیایی و برابری ضرایب نفوذ حامل و محصول، یک مدل تقریبی ارائه دادند. اسمیت<sup>10</sup> و همکاران با حل تقریبی معادلات انتقال جرم حاکم بر سامانه SLM، توانستند رخ‌نماهای غلظت اجزا را درون غشا به دست آورند. باساران<sup>11</sup> و همکاران با متفاوت در نظر گرفتن ضریب نفوذ حامل و محصول، یک مدلی المان محدود برای این سامانه ارائه دادند [7]. آژین و همکاران با عددی معادلات انتقال جرم، اثر نوع شرایط مرزی را بر میزان خطای مدل‌سازی بررسی کردند [8].

در مدل‌سازی‌های پیشین، اثر غلظت نمک نقره و فشار بر فرایند جداسازی با روش SLM، فقط با استفاده از یک نوع محلول تسهیل انجام شده است که امکان مقایسه میزان جداسازی با دیگر محلول‌ها ممکن نبود. در این پژوهش، جداسازی اولفین - پارافین سبک با غشای مایع ساکن، در مختصات کارترین مدل‌سازی ریاضی شد و برای صحت‌سنجی مدل از داده‌های آزمایشگاهی با محلول نمک‌های مختلف استفاده شد.

## ۲. مدل‌سازی

برای مدل‌سازی این فرایند (مطابق شکل (۱)) فرض شده است که خوراک گازی شامل اولفین و پارافین با تعداد کربن برابر، به‌صورت موازی روی غشا جریان دارد. محلول تسهیل به‌وسیله نیروهای موئینگی در حفره‌های غشا نگه داشته می‌شود. پس از حل شدن گازها در محلول، اولفین با نقره (حاصل از تفکیک نمک) طبق رابطه (۱) واکنش می‌دهد و همتافت نقره - اولفین تشکیل می‌شود که این واکنش رفت و برگشتی است. اولفین به شکل شیمیایی و پارافین به شکل فیزیکی در محلول تسهیل جذب می‌شود.



فرضیات کاربردی در این مدل‌سازی عبارت است از:

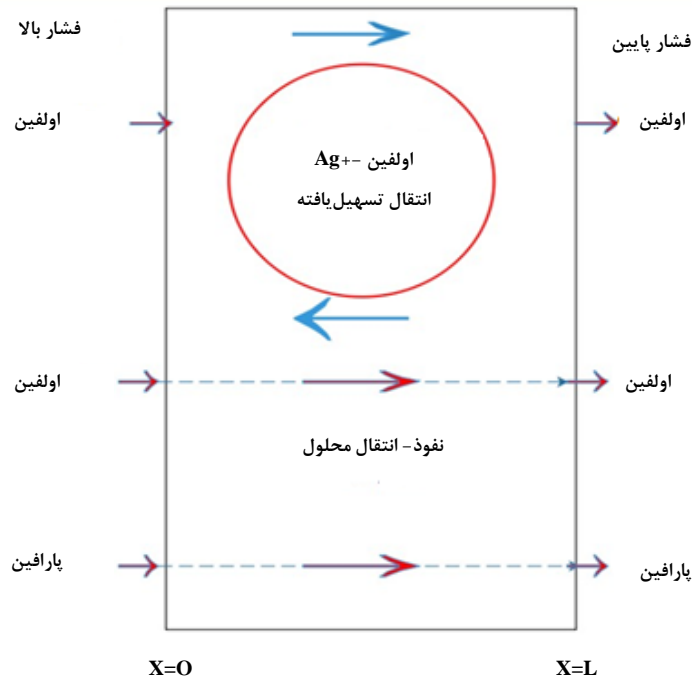
- ۱- رفتار گاز ایده‌آل است و قانون هنری برای حلالیت گاز در مایع برقرار است.
- ۲- شرایط هم‌دما در سامانه برقرار است.
- ۳- اندازه حفره‌ها و ضخامت غشا یکنواخت است.

جدیدی برای جداسازی گازها توسعه یافته است. استفاده از فناوری غشایی به دلیل سادگی و مصرف کم انرژی، روشی مطلوب برای جداسازی الفین-پارافین‌ها است [2]. علاوه بر غشاهای بسپاری، غشاهای انتقال تسهیل‌یافته نوع دیگری از غشاها هستند که در آن‌ها با استفاده از یون‌ها (به‌صورت محلول در حفره‌ها یا پیوند در ساختار)، اولفین جذب شیمیایی می‌شود. غشای مایع و غشاهای الکترولیت بسپار جامد از جمله غشاهای انتقال تسهیل‌یافته هستند. تاکنون تحقیقات مختلفی در زمینه جداسازی اولفین - پارافین سبک با غشای مایع حمایت شده (SLM)<sup>1</sup> انجام گرفته است. تراموتو<sup>2</sup> و همکاران [3] با استفاده از محلول آبی نیترات نقره و غشای سلولزی، اتیلن را از اتان، جداسازی و تأثیر فشار خوراک و غلظت نقره را بر میزان شار بررسی کردند. در ادامه، با ساده‌سازی‌های بسیاری فرایند را مدل‌سازی کردند که نتایج خطای قابل قبولی نسبت به داده‌های تجربی داشت. تخت‌روانچی و همکاران [4] با غشای پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF)<sup>3</sup> و محلول آبی نیترات نقره، ترکیب پروپیلن - پروپان را جداسازی کردند و در فشار ۱۲۰ kPa و محلول ۲۰٪ وزنی نیترات نقره به شاخصه جداسازی ۲۷۰ برای پروپیلن دست یافتند. فالانزا<sup>4</sup> و همکاران [5] با بررسی پژوهش‌های پیشین نتیجه گرفتند که مهم‌ترین مشکل SLM، تبخیر محلول و ناپایداری است و برای رفع این مشکل، از حلال‌های یونی<sup>5</sup> برای جداسازی اولفین - پارافین سبک استفاده کردند. آن‌ها با استفاده از محلول یونی BMImBF<sub>4</sub><sup>6</sup> و نمک AgBF<sub>4</sub> مخلوط گازی پروپیلن - پروپان را جداسازی کردند و در فشار خوراک ۱/۲ bar و غلظت ۱ مولار AgBF<sub>4</sub>، به گزینش‌پذیری ۱۹/۵ برای پروپیلن دست یافتند. عزیزی و همکاران [6] برای رفع مشکل تبخیر محلول‌های آبی، از محلول NMP<sup>7</sup> AgNO<sub>3</sub> برای جداسازی گازهای پروپیلن - پروپان با غشای پلی‌تترافلورو اتیلن (PTFE)<sup>8</sup> استفاده کردند و نتیجه گرفتند که محلول مصرفی ظرفیت بالایی در جذب شیمیایی اولفین دارد.

علاوه بر مطالعات تجربی، از سال ۱۹۶۰ مطالعات مختلفی در زمینه مدل‌سازی انتقال تسهیل‌یافته انجام شده است. بلومنتال<sup>9</sup> و همکاران

1. Supported Liquid Membrane
2. Teramoto
3. Polyvinylidene Fluoride
4. Fallanza
5. Ionic Liquid (IL)
6. 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate
7. N-Methyl-2-Pyrrolidone
8. Polytetrafluoroethylene
9. Blumenthal

10. Smith  
11. Basaran



شکل ۱. طرحواره‌ای از سامانه SLM.

$$\frac{1}{L} \int_0^L (C_B + C_C) dx = C_{BT} \quad (7)$$

پس از انتگرال‌گیری از روابط (۳) و (۴) و استفاده از رابطه (۷)، معادله (۸) حاصل می‌شود که ارتباط بین غلظت نقره و هم‌تافت را مشخص می‌کند.

$$D_C C_{BT} = D_B C_B + D_C C_C + \frac{D_C - D_B}{L} \int_0^L C_B dx \quad (8)$$

به دلیل ناچیز بودن عبارت  $\frac{D_C - D_B}{L} \int_0^L C_B dx$  در رابطه (۸)، از آن چشم‌پوشی شده، رابطه (۹) به دست می‌آید. بنا بر این معادله (۳) حذف می‌شود و روابط (۲)، (۴) و (۵) در کنار رابطه (۹) معادلات انتقال جرم حاکم بر سامانه هستند [۹].

$$C_B = (C_{BT} - C_C) \frac{D_C}{D_B} \quad (9)$$

با فرض تعادل گاز-مایع در دو طرف غشای مایع و فشار کم خوراک، می‌توان از قانون هنری در شرایط مرزی استفاده کرد؛ شرایط مرزی برای اولفین و پارافین، طبق رابطه (۱۰) و برای هم‌تافت طبق رابطه (۱۱) است.

۴- نفوذ در غشا یک‌بعدی است.

۵- غلظت گاز در جریان گاز روبنده ناچیز است.

معادله کلی بقای جرم در مختصات کارتزین، پس از ساده‌سازی به ترتیب برای اولفین (A)، نقره (B)، کمپلکس (C) و پارافین (P) طبق روابط (۲) تا (۵) است.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - R_A \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - R_A \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + R_A \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} \quad (5)$$

$$R_A = -k_f C_A C_B + k_r C_C \quad (6)$$

نقره حاصل از تفکیک نمک ( $C_{BT}$ ) به صورت یون نقره ( $C_B$ ) و هم‌تافت ( $C_C$ ) در محلول وجود دارد که شکل ریاضی این تعریف به صورت رابطه (۷) است.

جدول ۱. ضریب نفوذ اولفین و همتافت محاسبه شده برای محلول بسیار رقیق.

گاز	حلال	D (10 <sup>-11</sup> m <sup>2</sup> s)	μ (cP)
اتیلن	آب	۱۵۳	۰/۸۹
		۱۰۱	
پروپیلن	آب	۱۲۸	۰/۸۹
		۹۱/۴	
پروپیلن	NMP	۴۸/۷	۱/۸۶
		۳۵/۰	
پروپیلن	BMImBF <sub>4</sub>	۱۵/۸	۹۸/۱۵
		۹/۲۲	

با ترکیب رابطه غلظت اولفین در سطح تماس خوراک با غشا، رابطه بقای جرم نیترات، نقره و اولفین (روابط (۱۵) تا (۱۸))، رابطه دقیق (۱۹) برای محاسبه ثابت تعادل واکنش تشکیل همتافت حاصل می شود که ثابت تعادل با استفاده از داده های حلالیت تجربی در فشار و غلظت های مختلف نقره حساب می شود [۲۰].

$$C_i = H_i P_i \quad (15)$$

$$C_{SN} = C_B + C_C + C_{NA} \quad (16)$$

$$C_N = C_B + C_C \quad (17)$$

$$C_{AT} = C_A + C_C \quad (18)$$

$$C_{AT} = H_A P_A \left( 1 + \frac{K_C C_{SN}}{1 + H_A P_A K_C + C_{SN} \frac{\alpha}{k_{diss}}} \right) \quad (19)$$

### ۳. روش حل

الگوریتم مدل سازی این سامانه در شکل (۲) رسم شده است. گسسته سازی روابط ریاضی (۲)، (۴) و (۵)، به روش تفاضل محدود انجام شد. روابط ریاضی حاکم، یک دستگاه معادله دیفرانسیل پاره ای غیرخطی را تشکیل می دهند که برای خطی سازی آن از روش نیوتون-رافسون استفاده شد. پاسخ این روش پس از ۱۶ مرتبه تکرار

$$C_i = H_i P_{i,x} : \quad x = 0, L \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial x} = 0 : \quad x = 0, L \quad (11)$$

در این مطالعه فرض شده است که افزایش غلظت نمک، فقط بر گران روی محلول و حلالیت گازها مؤثر است. ضریب نفوذ اولفین و پارافین در محلول آبی با رابطه وایلیک-چانگ<sup>۱</sup> حساب شد. ضریب نفوذ اولفین در NMP به صورت تجربی اندازه گیری شده است [۱۰]. ضریب نفوذ یون نقره در آب خالص با رابطه (۱۲) حساب [۱۱] و با رابطه (۱۳) [۱۲] به گران روی محلول آبی و NMP مرتبط شد. ضریب نفوذ یون نقره در محلول BMImBF<sub>4</sub> به صورت تجربی گزارش شده است [۱۳].

$$D_B^{\circ} = \frac{RT}{F^2} \times \frac{\frac{1}{z_+} + \frac{1}{z_-}}{\frac{1}{\lambda_+} + \frac{1}{\lambda_-}} \quad (12)$$

$$D_B = D_B^{\circ} \left( \frac{\mu}{\mu^{\circ}} \right)^{0.6} \quad (13)$$

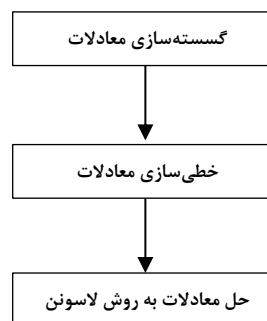
ضریب نفوذ همتافت در محلول آبی و NMP با قراردادن مجموع حجم مولی (در دمای جوش نرمال) نقره و اولفین (به جای حجم مولی اولفین) در رابطه وایلیک-چانگ، در رقت بی نهایت حساب [۱۴] و با رابطه (۱۳) به محلول غلیظ مرتبط شد. مرگان<sup>۲</sup> و همکاران [۱۵] رابطه (۱۴) را برای محاسبه ضریب نفوذ در محلول های یونی ارائه دادند که از این رابطه برای محاسبه ضریب نفوذ اولفین و همتافت در محلول BMImBF<sub>4</sub> استفاده شد.

$$D_i = \frac{2.66 \times 10^{-3}}{\mu^{0.66} \sqrt{1.04}} \quad (14)$$

گران روی محلول و ضریب نفوذ اجزا در محلول رقیق در جدول (۱) گزارش شده است. حلالیت اتیلن-اتان [۱۶]، پروپیلن-پروپان [۱۷] در محلول آبی نیترات نقره، پروپیلن-پروپان در NMP - AgNO<sub>3</sub> [۱۸] و AgBF<sub>4</sub> - BMImBF<sub>4</sub> [۱۹] به صورت تجربی اندازه گیری شده است که با استفاده از آن ها ضریب هنری قابل محاسبه است.

1. Wilke-Chang  
2. Morgan

همگرا شد. معادلات به روش ضمنی لاسونن<sup>۱</sup> حل شدند. کدنویسی و حل عددی معادلات در برنامه<sup>۲</sup> MATLAB 2017b انجام شد.



شکل ۲. الگوریتم حل معادلات کاربردی.

#### ۴. نتایج

پس از اطمینان از استقلال از شبکه و هم‌گرایی روش نیوتون-رافسون، با حل معادلات مقادیر غلظت اولفین، پارافین، نقره و هم‌تافت در غشا به دست آمد و شار انتقال جرم با قانون فیک حساب شد. برای صحت‌سنجی، نتایج مدل با کارهای تجربی جداسازی اتیلن-اتان و پروپیلن-پروپان با محلول آبی نیترات نقره، پروپیلن-پروپان با محلول AgNO<sub>3</sub> - NMP و پروپیلن-پروپان با محلول AgBF<sub>4</sub> - BMImBF<sub>4</sub> مقایسه شد که مشخصات مدول‌ها در جدول (۲) نوشته شده است. بر اساس پژوهش‌های قبلی، سه عامل فشار، غلظت نقره در محلول و نوع حلال در جداسازی اولفین-پارافین با غشای مایع SLM مؤثر هستند که در ادامه اثر آن‌ها بررسی شده است.

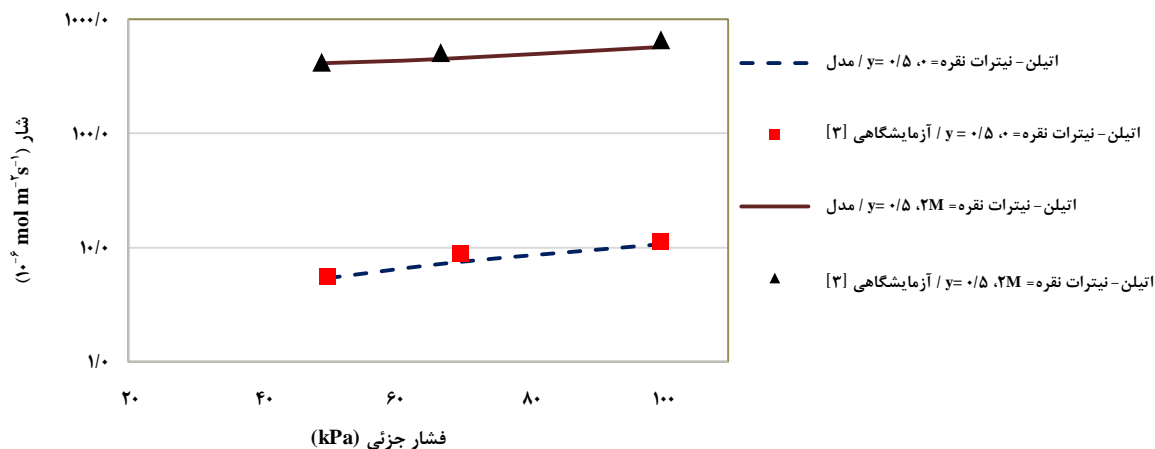
#### ۴-۱ اثر فشار

طبق قانون گاز ایده‌آل، با افزایش فشار گاز، غلظت افزایش یافته، جذب گاز در مایع افزایش می‌یابد و این به معنی افزایش گرادیان غلظت در محلول و شار است. در شکل (۳)، تغییرات شار بر حسب فشار جزئی برای جذب اتیلن در محلول آبی نیترات نقره رسم شده است. با افزایش فشار از ۵۰ به ۱۰۰ kPa، شار اتیلن طی جذب فیزیکی دو برابر شد ولی طی جذب شیمیایی در محلول ۲ مولار نیترات نقره، ۴۰٪ افزایش یافت که این موضوع قابل پیش‌بینی بود. در شکل‌های (۴) و (۵) به ترتیب اثر فشار بر شار پروپیلن و پروپان در محلول آبی نیترات نقره و محلول پروپیلن - BMImBF<sub>4</sub> - AgBF<sub>4</sub> رسم شده است. با مقایسه روند نمودارها در شکل‌های (۳) و (۴) با شکل (۵) مشخص می‌شود که تغییرات شار در مدل مانند شار تجربی برای محلول آبی، به شکل خطی با فشار تغییر می‌کند (به علت شرط مرزی رابطه (۱۰) ولی در محلول غیرآبی تغییرات غیرخطی است که این رفتار منطبق بر نتایج مدل نبود که دلیل احتمالی آن، روابط کاربردی برای حلالیت گاز در محلول است. در این پروژه از ضریب هنری برای بیان تغییرات حلالیت بر حسب فشار (تغییرات خطی) استفاده شد که طبق نتایج مدل می‌توان نتیجه گرفت که ضریب هنری، نمی‌تواند حلالیت را برای محلول‌های غیرآبی به خوبی محلول آبی پیش‌بینی کند.

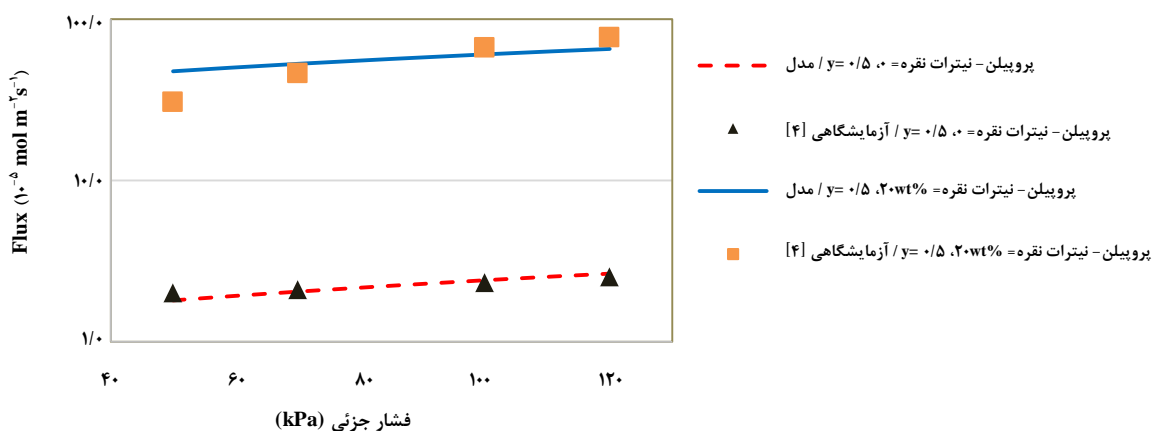
جدول ۲. مشخصات مدول غشایی.

مدول ۴ ۵	مدول ۳ ۶	مدول ۲ ۴	مدول ۱ ۳	
PVDF	PTFE	PVDF	Cellulose	جنس غشا
C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	اولفین
۲۹۳	۲۹۳	۲۹۸	۲۹۸	T(K)
۰/۳۵	۰/۴	۰/۵۴	۰/۲۵۸	$\frac{\varepsilon}{\tau}$
۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	$k_f (m^3 mol^{-1} s^{-1})$
۱۲۵	۲۳۰	۱۲۵	۱۷۰	L(μm)
BMImBF <sub>4</sub>	NMP	آب	آب	حلال
AgBF <sub>4</sub>	AgNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	نمک

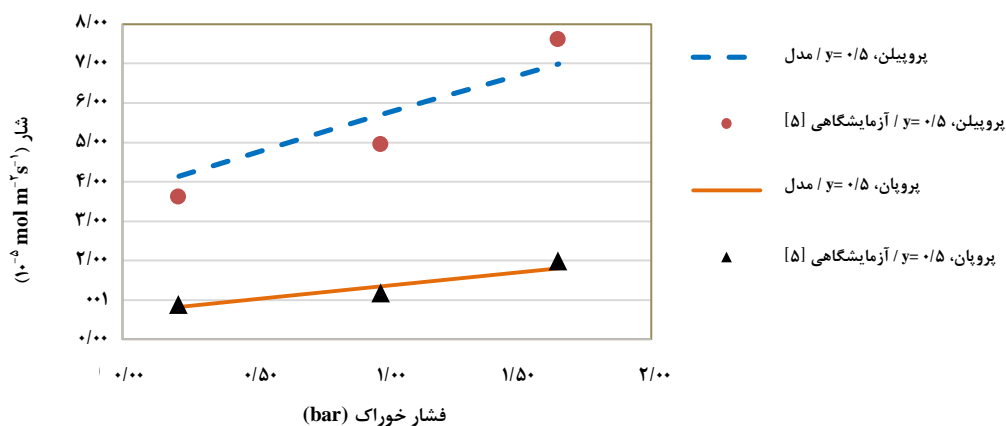
1. Laasonen Implicit Method



شکل ۳. اثر فشار جزئی بر شار اتیلن.



شکل ۴. اثر فشار جزئی بر شار پروپیلن در آب و محلول آبی ۲۰٪ وزنی نیترات نقره.



شکل ۵. اثر فشار خوراک بر شار پروپیلن و پروپان در محلول ۰/۱ مولار  $AgBF_4-BMIImBF_4$ .

## ۴-۱۲ اثر غلظت نمک نقره

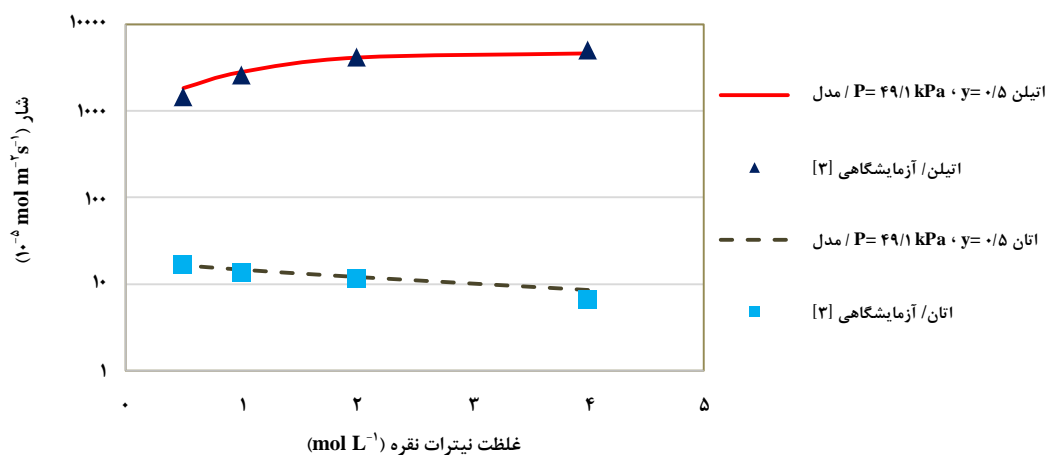
افزایش یون نقره در محلول، عامل پیش‌برد واکنش و تولید بیشتر همتافت است؛ مصرف بیشتر اولفین در واکنش به معنی افزایش شار اولفین است. در شکل (۶) تغییرات شار اتیلن و اتان بر حسب غلظت نیترات نقره در محلول آبی برای نتایج آزمایشگاهی تراموتو و همکاران [۳] با نتایج مدل‌سازی مقایسه شده است؛ با افزایش غلظت نیترات نقره در محلول آبی از ۰/۵ به ۴ مولار، شار اتیلن از  $1/46 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  به  $5/04 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  افزایش و شار اتان از  $1/65 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  به  $8/56 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  کاهش یافت. دلیل انحراف از نتایج تجربی، احتمالاً روابط کاربردی برای محاسبه ضریب نفوذ و ارتباط آن با غلظت نقره است؛ زیرا تراموتو و همکاران [۳] ضریب نفوذ را به شکل خطی به غلظت نقره ارتباط دادند ولی در مدل‌سازی حاضر به شکل نمایی (رابطه ۱۳) مرتبط شد. همچنین شرایط مرزی در مدل تراموتو و همکاران از نوع تعادلی ( $C_i = H_i P_i$ ) بود ولی در این کار از شرط مرزی نیومن استفاده شد.

در شکل (۷)، تغییرات شار پروپیلن و پروپان در محلول NMP و شار پروپیلن در محلول BMImBF<sub>4</sub> رسم شده است. طبق این شکل، با افزایش غلظت نیترات نقره در محلول NMP فلاکس پروپیلن از  $3/74 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  به  $8/07 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  افزایش و فلاکس پروپان از

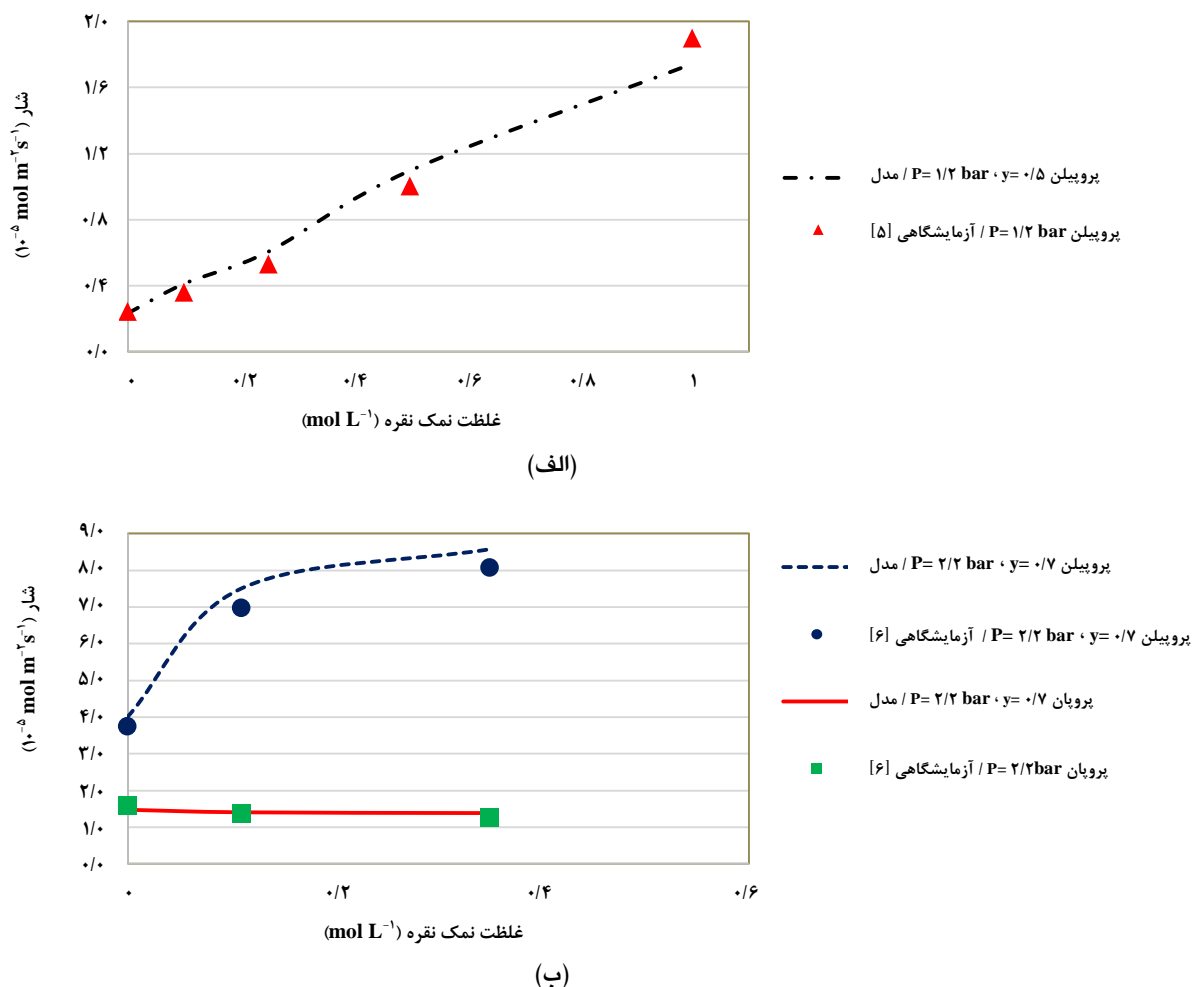
$1/57 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  به  $1/26 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  کاهش یافت. با افزایش غلظت در محلول BMImBF<sub>4</sub> - AgBF<sub>4</sub> از صفر به ۱ مولار، شار پروپیلن از  $2/34 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  به  $1/90 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  افزایش یافت.

زمانی که غلظت نقره در محلول افزایش می‌یابد، حلالیت اولفین - پارافین در محلول‌های آبی کم می‌شود؛ ولی در محلول NMP افزایش می‌یابد. در محلول BMImBF<sub>4</sub> با افزایش غلظت نقره، حلالیت اولفین افزایش می‌یابد ولی حلالیت پارافین ثابت می‌ماند. براساس نتایج، اثر افزایش غلظت نقره در محلول آبی بسیار بیشتر در محلول یونی یا NMP است. برای مثال، با افزایش غلظت نقره از صفر به ۱ مولار در محلول آبی نیترات نقره و AgBF<sub>4</sub> - BMImBF<sub>4</sub> به ترتیب شار اتیلن ۵۲ برابر و شار پروپیلن ۸ برابر شد. مهم‌ترین دلیل این پدیده، گران‌روی زیاد RTIL است که نفوذ اجزا را درون محلول محدود می‌کند [۵].

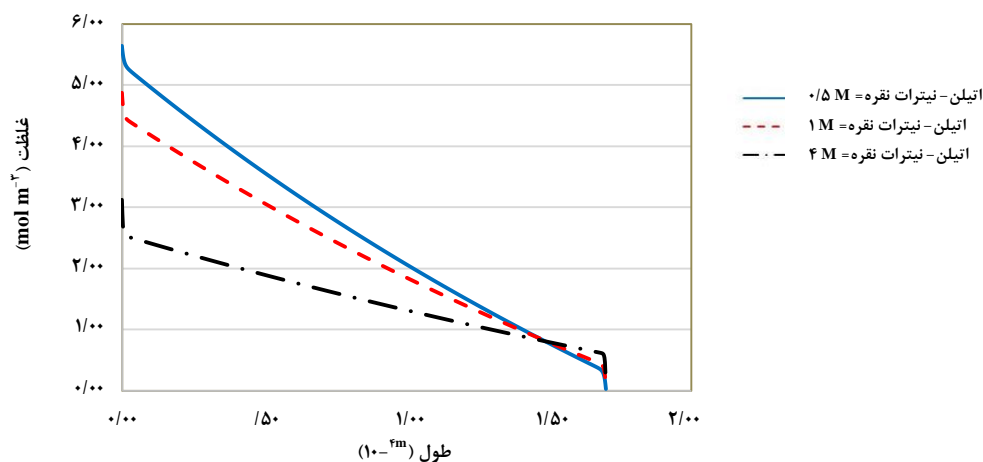
در شکل (۸) اثر افزایش غلظت نیترات نقره در محلول آبی بر رخ‌نمای غلظت اتیلن در غشا بر اساس داده‌های نتایج آزمایشگاهی تراموتو و همکاران [۳] در فشار ۴۹/۱ kPa رسم شده است. با افزایش غلظت نمک نقره، مقدار نقره بیشتری برای واکنش با اولفین در دسترس است که باعث افزایش غلظت همتافت، افزایش شار اولفین و کاهش غلظت اولفین در محلول می‌شود.



شکل ۶. اثر غلظت نیترات نقره در محلول آبی بر شار اتیلن و اتان.



شکل ۷. اثر غلظت نقره بر شار پروپیلن و پروپان بر شار پروپیلن در محلول (الف)  $\text{AgNO}_3\text{-NMP}$  (ب)  $\text{AgBF}_4\text{-BMIImBF}_4$ .

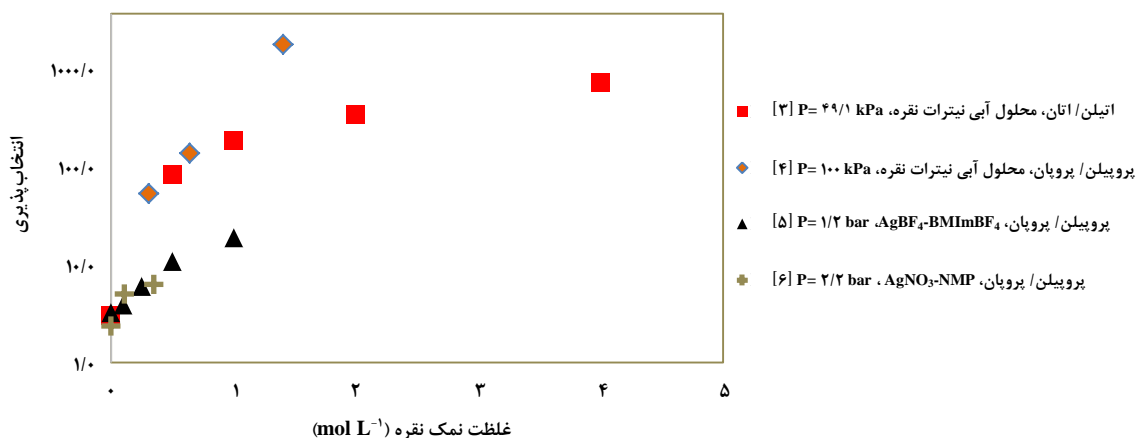


شکل ۸. اثر غلظت نیترات نقره در محلول آبی بر رخ‌نمای غلظت اتیلن (مدول ۱).

محلول غیرآبی است؛ به طوری که گزینش‌پذیری با محلول آبی حدوداً ۱۰ برابر حلال NMP و  $\text{BMIImBF}_4$  است.

در شکل (۹) مؤلفه گزینش‌پذیری در جداسازی اولفین- پارافین با محلول‌های مختلف رسم شده است. بر اساس این شکل، اثر افزایش غلظت نمک نقره بر گزینش‌پذیری محصول، در محلول آبی بیشتر از



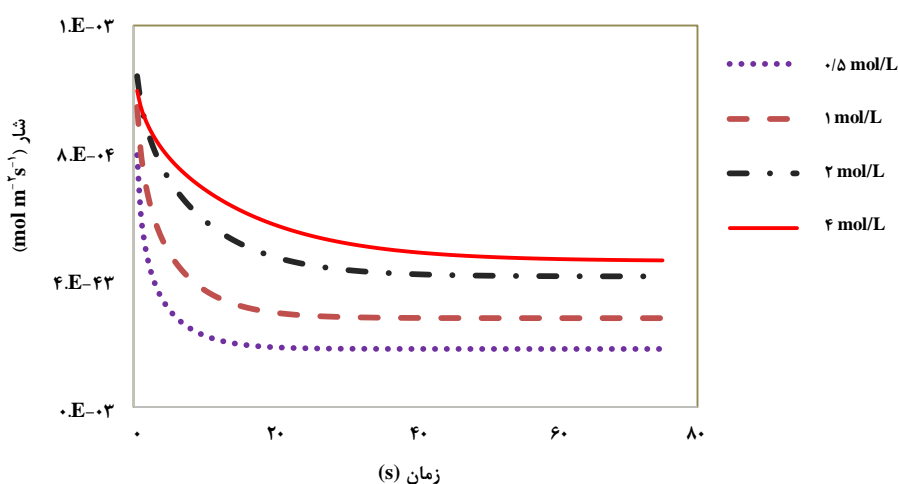


شکل ۹. اثر غلظت نمک نقره بر گزینش پذیری فرایند جداسازی در SLM.

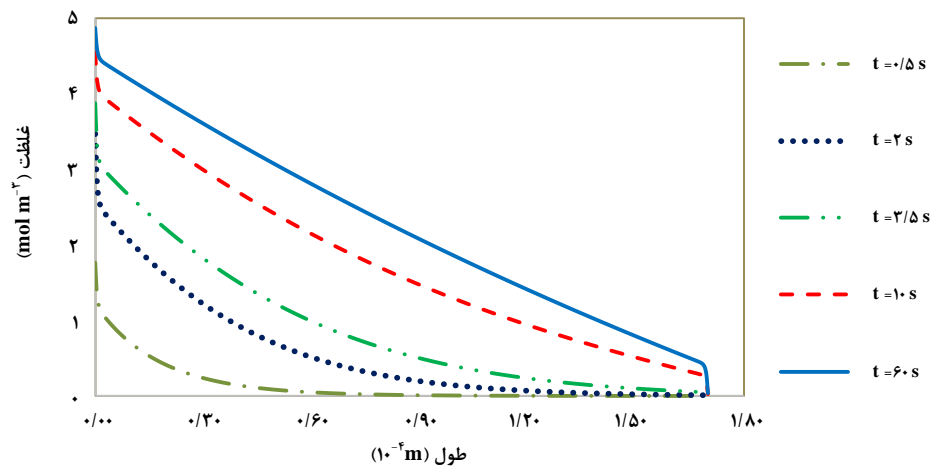
به مرور کم و غلظت هم‌تافت بیشتر می‌شود که این نتیجه‌گیری طبق شکل‌های (۱۲) و (۱۳) تأیید می‌شود. تغییرات شار و غلظت‌ها تا رسیدن به حالا پایا ادامه دارد و از آن به بعد ثابت می‌ماند. حلالیت پروپیلن- پروپان در محلول  $\text{AgBF}_4 - \text{BMImBF}_4$  نسبت به محلول آبی حدود ۱۴ برابر است، پس با غلظت اولیه برابر از نمک نقره، مصرف یون نقره در محلول  $\text{AgBF}_4 - \text{BMImBF}_4$  بسیار بیشتر از محلول آبی است که باعث تقریباً صفر شدن غلظت نقره می‌شود و از طرفی دیگر باعث منحنی شدن رخ‌نمای حالت پایای غلظت نقره و هم‌تافت در محلول غیرآبی می‌شود؛ این نکته از مقایسه شکل (۱۰) و (۱۱) مشخص می‌شود.

#### ۳-۴ اثر زمان

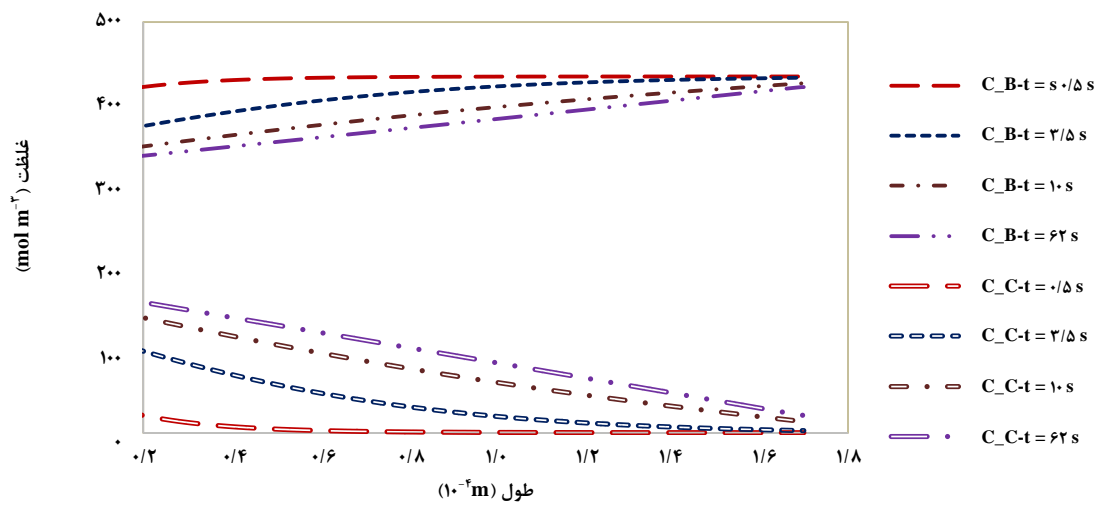
در ابتدای فرایند جداسازی در SLM که محلول از اولفین و پارافین تهی است، این دو گاز بیشترین گرادیان غلظت را در دو طرف غشا دارند؛ بنابراین در شکل (۱۰)، بیشترین شار اولفین و پارافین در لحظات آغازین فرایند است و به مرور کاهش می‌یابد. با توجه به شکل (۱۱)، در حالت ناپایا، در هر نقطه از غشا، غلظت اولفین کمتر از حالت پایای آن است و با گذر زمان این غلظت افزایش می‌یابد. غلظت یون نقره و هم‌تافت در حالت ناپایا در محلول آبی نیترات نقره در شکل (۱۲) و در محلول  $\text{AgBF}_4 - \text{BMImBF}_4$  در شکل (۱۳) مشخص است. با توجه به شرکت اولفین در واکنش تشکیل هم‌تافت، انتظار می‌رود که غلظت نقره در حالت ناپایا



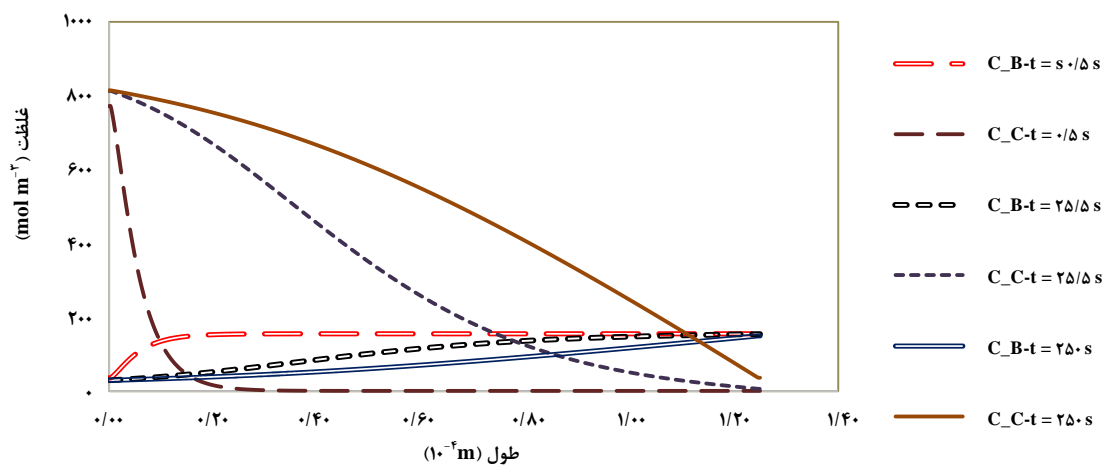
شکل ۱۰. شار اتیلن بر حسب زمان در غلظت‌های متفاوت نیترات نقره در محلول آبی در فشار ۴۹/۱ kPa (مدول ۱).



شکل ۱۱. رخ‌نمای غلظت اتیلن در محلول آبی یک مولار نیترات نقره و فشار ۴۹/۱ kPa در مدلسازی حالت ناپایا (مدول ۱).



شکل ۱۲. رخ‌نمای غلظت نقره ( $C_B$ ) و هم‌تافت ( $C_C$ ) در محلول آبی یک مولار نیترات نقره و فشار ۴۹/۱ kPa در مدلسازی حالت ناپایا (مدول ۱).



شکل ۱۳. رخ‌نمای غلظت نقره ( $C_B$ ) و هم‌تافت ( $C_C$ ) در غلظت ۱ مولار  $AgBF_4-BMIImBF_4$  و فشار ۱/۲ bar در مدلسازی حالت ناپایا (مدول ۴).

## ۵. جمع‌بندی

در این مقاله، فرایند جداسازی اولفین-پارافین سبک با غشای مایع حمایت‌شده با فرض نفوذ تک‌بعدی در حالت ناپایا مدل‌سازی شد و اثر فشار خوراک (۱ تا ۲/۲ بار)، غلظت نمک‌نقره (۰ تا ۴ مولار) و نوع حلال بر میزان شار بررسی شد. نتایج مدل‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی جداسازی اتیلن-اتان با محلول آبی نیترات‌نقره و پروپیلن-پروپان با محلول آبی نیترات‌نقره،  $AgNO_3 - NMP$  و  $AgBF_4 - BMImBF_4$  از نظر غلظت و میزان شار صحت‌سنجی شد، که نتایج مدل‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی تطابق مناسبی داشت. براساس نتایج مدل‌سازی، از بین عوامل مؤثر، غلظت نمک نقره بر شار اهمیت بیشتری دارد؛ به طوری که با افزایش غلظت نیترات نقره از ۰ به ۱ مولار، گزینش‌پذیری اتیلن از ۳ به ۱۹۵ افزایش یافت. دلیل استفاده از محلول‌های غیرآبی در فرایند جداسازی با SLM، تبخیر محلول و ناپایداری سامانه است؛ اگرچه با استفاده از حلال  $NMP$  و  $BMImBF_4$  این مشکلات تا حدودی رفع شد ولی نتایج این مقاله نشان داد که میزان گزینش‌پذیری و شار با استفاده از این محلول‌ها کاهش می‌یابد. دلیل اصلی کاهش شار در محلول‌های غیرآبی، به‌ویژه حلال‌های یونی، گران‌روی زیاد آن‌ها است که به‌طور مستقیم بر روی ضریب نفوذ اجزا در محلول مؤثر است.

## فهرست علائم و اختصارات

$C_A$	غلظت اولفین ( $mol\ m^{-3}$ )
$C_{AT}$	کل غلظت اولفین ( $mol\ m^{-3}$ )
$C_B$	غلظت یون نقره آزاد ( $mol\ m^{-3}$ )
$C_{BT}$	غلظت کل یون نقره حاصل از تفکیک نمک ( $mol\ m^{-3}$ )
$C_C$	غلظت هم‌تافت نقره-اولفین ( $mol\ m^{-3}$ )
$C_{NA}$	غلظت نمک تفکیک نشده ( $mol\ m^{-3}$ )
$C_{SN}$	غلظت نمک اولیه ( $mol\ m^{-3}$ )
$D_A$	ضریب نفوذ اولفین در محلول ( $m\ s^{-2}$ )
$D_B$	ضریب نفوذ یون نقره در محلول ( $m\ s^{-2}$ )
$D_C$	ضریب نفوذ هم‌تافت در محلول ( $m\ s^{-2}$ )
$H_i$	ضریب هنری ( $mol\ m^{-3}\ Pa^{-1}$ )
$i$	جزء (گونه)
$K_C$	ثابت تعادل واکنش تشکیل هم‌تافت ( $m^3\ mol^{-1}$ )

$k_{diss}$	ثابت تفکیک نمک نقره ( $mol\ m^{-3}$ )
$k_f$	ثابت سرعت واکنش رفت تشکیل هم‌تافت ( $m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ )
$k_r$	ثابت سرعت واکنش برگشت تشکیل هم‌تافت ( $s^{-1}$ )
$L$	ضخامت غشا ( $\mu m$ )
$P_i$	فشار هر جزء (Pa)
$R_A$	سرعت واکنش اولفین ( $mol\ m^{-3}\ s^{-1}$ )
$t$	زمان (s)
$T$	دما (K)
$x$	متغیر مکان (m)
$y$	کسر مولی اولفین در خوراک
$\frac{\epsilon}{\tau}$	نسبت تخلخل به پیچش مسیر برای حفره‌های غشا
$\mu$	گران‌روی محلول (cP)
$\alpha$	درجه تفکیک نمک

## مراجع

- [1] Oil & Gas, Global Data, <https://www.globaldata.com/asia-and-north-america-to-lead-global-polyethylene-capacity-additions-by-2023/> June 12, (2019).
- [2] Shen, X., Abro, R., Alhumaydhi, I. A., Abdeltawab, A. A., Al-Enizi, A. M., Chen, X., Yu, G., "Separation of propylene and propane by functional mixture of imidazolium chloride ionic liquid–Organic solvent–Cuprous salt", Separation and Purification Technology, 175: pp.177-184, (2017).
- [3] Teramoto, M., Matsuyama, H., Yamashiro, T., Katayama, Y., "Separation of ethylene from ethane by supported liquid membranes containing silver nitrate as a carrier", Journal of Chemical Engineering of Japan, 19: pp. 419-423, (1986).
- [4] Takht Ravanchi, M., Kaghazchi, T., Kargari, A., "Facilitated transport separation of propylene–propane: experimental and modeling study", Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 49: pp. 235-244, (2010).
- [5] Fallanza, M., Ortiz, A., Gorri, D., Ortiz, I., "Experimental study of the separation of propane/propylene mixtures by supported ionic liquid membranes containing  $Ag^+$ -RTILs as carrier", Separation and Purification Technology, 97: pp. 83-89, (2012).
- [15] Morgan, D., Ferguson, L., Scovazzo, P., "Diffusivities of gases in room-temperature ionic liquids: data and correlations obtained using a lag-time technique", Industrial & Engineering Chemistry Research, 44: pp. 4815-4823, (2005).

- [6] Azizi, S., Kaghazchi, T., Kargari, A., "Propylene/propane separation using N-methyl pyrrolidone/AgNO<sub>3</sub> supported liquid membrane", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 57: pp. 1-8, (2015).
- [7] Rea, R., De Angelis, M.G., Baschetti, M. G., "Models for facilitated transport membranes: A review", *Membranes*, 9, pp. 1-55, (2019).
- [8] Azhin, M., Kaghazchi, T., Rahmani, M., "Analysis of facilitated transport membrane with modified boundary conditions", *Desalination*, 250: pp. 229-235, (2010).
- [9] Basaran, O. A., Burban, P. M., Auvil, S. R., "Facilitated transport with unequal carrier and complex diffusivities", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28: pp. 108-119, (1989).
- [10] Azizi, S., Kaghazchi, T., Kargari, A., "Experimental and theoretical investigation of molecular diffusion coefficient of propylene in NMP", *Chemical Engineering Research and Design*, 92: pp.1201-1209, (2014).
- [11] Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics 90<sup>th</sup>*. CRC press, (2010).
- [12] Nymeijer, K., Visser, T., Brilman, W., Wessling, M., "Analysis of the complexation reaction between Ag<sup>+</sup> and ethylene", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43: pp. 2627-2635, (2004).
- [13] Ortiz, A., Galán, L. M., Gorri, D., De Haan, A. B., Ortiz, I., "Kinetics of reactive absorption of propylene in RTIL-Ag<sup>+</sup> media", *Separation and Purification Technology*, 73: pp. 106-113, (2010).
- [14] Rajabzadeh, S., Teramoto, M., Al-Marzouqi, M. H., Kamio, E., Ohmukai, Y., Maruyama, T., Matsuyama, H., "Experimental and theoretical study on propylene absorption by using PVDF hollow fiber membrane contactors with various membrane structures", *Journal of Membrane Science*, 346: pp. 86-97, (2010).
- [16] Cho, I. H., Cho, D. L., Yasuda, H. K., Marrero, T. R., "Solubility of ethylene in aqueous silver nitrate", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40: pp. 107-111, (1995).
- [17] Cho, I. H., Cho, D. L., Yasuda, H. K., Marrero, T. R., "Solubility of propylene in aqueous silver nitrate", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40: pp.102-106, (1994)
- [18] Roentan, H., Azizi, S., Bakeri, G., Peyghambarzadeh, S. M., "Experimental measurement of propane and propylene absorption in NMP/AgNO<sub>3</sub> solvent", *Chemical Engineering Research and Design*, 117: pp. 240-249, (2017).
- [19] Ortiz, A., María Galán, L., Gorri, D., De Haan, A. B., Ortiz, I., "Reactive ionic liquid media for the separation of propylene/propane gaseous mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49: pp. 7227-7233, (2010)
- [20] Teramoto, M., Takeuchi, N., Maki, T., Matsuyama, H., "Ethylene/ethane separation by facilitated transport membrane accompanied by permeation of aqueous silver nitrate solution", *Separation and Purification Technology*, 28: pp.117-124, (2002).