بررسي مشخصه هاي حلال NMP در فرآيند جداسازي برش C۴ به روش تقطير استخراجي

حسين ابوالقاسمي*[۱] و حديث خاكباز[۲]

[۱]دانشيار دانشكده مهندسي شيمي - پرديس دانشكده هاي فني - دانشگاه تهران

[۲]دانش آموخته كارشناسي ارشد مهندسي شيمي - پرديس دانشكده هاي فني - دانشگاه تهران

(تاريخ دريافت ۸۶/۶/۱۷ , تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ۸۷/۹/۹ , تاريخ تصويب ۸۷/۱۱/۱۲)

چكيده

۳،۱-بوتادي‌ان محصول فرآيند جداسازي برش C۴ به روش تقطير استخراجي مي‌باشد. جداسازي ۳،۱-بوتادي‌ان از برش C۴ به دليل تشكيل چندين آزئوتروپ و نزديكي نقاط جوش بيشتر اجزاء، از طريق تقطير معمولي امكان‌پذير نمي‌باشد. در فرآيند استخراج بوتادي‌ان BASF واقع در شركت‌هاي پتروشيمي جم و اميركبير، نرمال متيل پيروليدون (NMP) با ۸/۳ درصد وزني آب به عنوان حلال با نقطه جوش بالا، جهت بهبود فراريت نسبي اجزاء استفاده مي‌شود. با توجه به نسبت جرمي بالاي حلال مصرفي به خوراک (برش C۴)، حلال نقش عمده‌اي در فرآيند جداسازي دارد. در اين تحقيق با استفاده از شبيه‌سازي فرآيند با نرم‌افزار HYSYS 3.1، تأثير دماي حلال، و محل ورود حلال به برج بر عمل كرد فرآيند جداسازي بررسي شده است. نتايج نشان مي‌دهد كه كاهش دماي حلال بر خلوص محصول، تأثير قابل توجه‌اي نداشته, در حالي كه كاهش دماي حلال مي‌تواند تا حدودي ميزان دبي حلال مصرفي را كاهش دهد.

واژه هاي كليدي: تقطير استخراجي - ۳،۱- بوتادي‌ان - نرمال متيل پيروليدون - شبيه‌سازي

مقدمه

وقتي اجزاي يک سيستم، فراريت نسبي كمي ($۱/۰۵ < \alpha < ۱$) دارند، جداسازي آنها مشكل و هزينه بر مي گردد. زيرا تعداد سيني مورد نياز در برج تقطير بيشتر شده و معمولا" نسبت جريان برگشتي بالايي لازم مي گردد. در نتيجه هزينه‌هاي يوتيليتي و تجهيزات لازم به طور چشم گيري افزايش مي‌يابند و عمليات غيراقتصادي مي‌شود. هم چنين اگر آزئوتروپ تشكيل شود، مشكل متفاوتي ايجاد مي گردد؛ زيرا تركيب آزئوتروپيک جداسازي را محدود مي‌كند [۱]. تقطير استخراجي، يک فرآيند تبخير جزئي در حضور عامل جداساز غيرفرار، با نقطه جوش بالا و قابل امتزاج تحت عنوان حلال مي‌باشد. حلال به يک مخلوط آزئوتروپيک يا غيرآزئوتروپيک اضافه شده و فراريت جزء كليدي را بدون تشكيل آزئوتروپ جديد تغيير مي‌دهد. در جايي كه تقطيرهاي ساده در صنايع شيميايي و پتروشيمي براي جداسازي اجزاء سيستم‌هايي كه نقاط جوش نزديک به هم دارند و يا تشكيل آزئوتروپ و پينچ مي‌دهند، غير ممكن يا بسيار پر هزينه است؛ تقطير استخراجي استفاده مي-شود. در فرآيند تقطير استخراجي يک برج تقطير با دو خوراک (مخلوط حاوي دو يا چند جزء و حلال) و يک برج بازيافت حلال وجود دارد. ممكن است كه اجزاء خوراک فراريت نسبي كمي داشته يا يک آزئوتروپ با نقطه جوش حداقل تشكيل دهند. حلال غليظ چند مرحله پايين‌تر از مبرد (كندانسور)، اما بالاتر از محل ورود خوراک اوليه، به برج تقطير وارد مي‌شود [۲]. حلال انتخاب شده با تقابل مولكولي متفاوت بين اجزاي مخلوط اوليه، سبب تغيير فراريت نسبي آنها مي‌شود [۳].

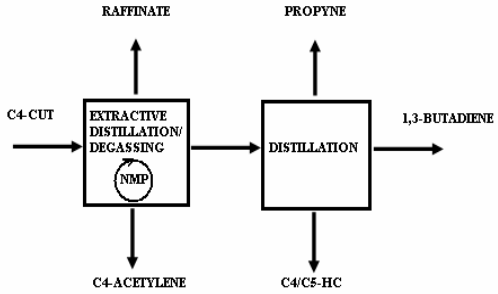
در زمينه شبيه‌سازي و بهينه‌سازي فرآيند جداسازي C۴ از طريق تقطير استخراجي تحقيقاتي با حلال‌هاي استونيتريل (ACN) و دي‌متيل فرماميد (DMF) انجام گرفته است [۴]. هم چنين در زمينه بررسي تأثير مشخصه هاي مختلف حلال در فرآيند تقطير استخراجي در جداسازي مخلوط‌هاي متانول- استون، متانول- متيل-استات و متانول-كلروفرم با آب به عنوان حلال، تحقيقاتي با استفاده از روش‌هاي آزمايشگاهي و شبيه‌سازي كامپيوتري با نرم‌افزار HYSYS، انجام شده است [۶،۵].

شرح فرآيند [۷]

برش C۴ محصول جانبي واحد توليد اتيلن به روش كراكينگ خوراک مايع معمولا" نفتا، با بخار مي‌باشد. ۳،۱-بوتادي‌ان يكي از محصولات اصلي صنايع پتروشيمي در

* نويسنده مسئول : تلفن : ۶۶۹۶۷۷۹۱ , فاكس : ۶۶۹۵۷۷۸۴ , Email: hoab@ut.ac.ir

همه كشورها مي‌باشد. بيشترين مصرف اين ماده در توليد الاستومرها به ويژه لاستيک استايرن- بوتادي‌ان (SBR) و لاستيک بوتادي‌ان (BR) است. جداسازي ۳،۱-بوتادي‌ان از برش C۴ با درصد وزني ۴۵/۴۵ به دليل تشكيل چندين آزئوتروپ و نزديكي نقاط جوش بيشتر اجزاء از طريق تقطير معمولي امكان‌پذير نمي باشد. در فرآيند استخراج بوتادي‌انBASF، از يک حلال جهت بهبود فراريت نسبي اجزاء استفاده مي‌شود. در دو مرحله تقطير استخراجي، نرمال متيل پيروليدون (NMP) با ۸/۳ درصد وزني آب به عنوان حلال وجود دارد. ۳،۱- بوتادي‌ان خالص حاصل از تقطير استخراجي جهت خلوص بيشتر وارد بخش تقطير مي‌شود. در شكل (۱) نمودار كلي فرآيند استخراج ۳،۱-بوتادي‌ان از برش C۴ نشان داده شده است.



شكل ۱ : نمودارکلي فرآيند استخراج ۳،۱- بوتادي‌ان[۷].

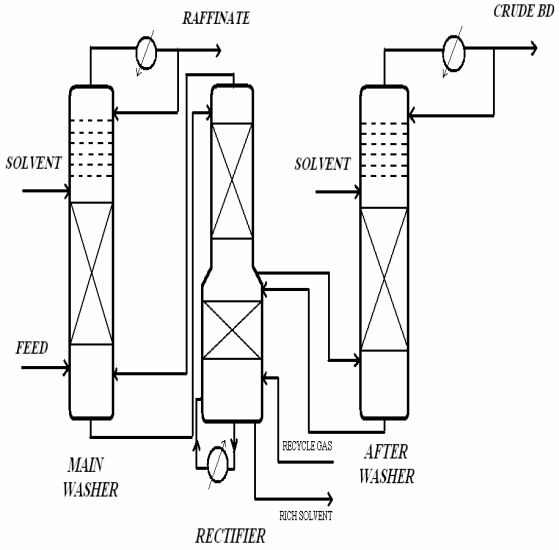
بخش تقطير استخراجي

در اين قسمت دو مرحله تقطير استخراجي وجود دارد، و حلال در يک مرحله گاززدايي مي‌شود. نمودار كلي بخش تقطير استخراجي در شكل (۲) نشان داده شده است. بوتان‌ها و بوتن‌ها با كمترين حلاليت در NMP به عنوان محصول بالاي برج تقطير استخراجي اول (برج Main Washer (MW)) جدا مي‌شوند. از پايين اين برج نيز NMP و ساير اجزاء با فراريت كمتر به برج غني ساز[۱] وارد مي گردند. در جدول (۱) نقاط جوش و حلاليت هيدروكربن‌ها در NMP در دماي $40^{\circ}C$ نشان داده شده است. بخار از برج Rectifier كه بيشتر حاوي ۳،۱-بوتادي-ان و استيلن‌ها است، به‌طرف مرحله دوم تقطير استخراجي (برج After Washer (AW)) مي‌رود. در اين برج، اجزاء استيلني با حلاليت بيشتر توسط حلال NMP، جدا مي-شوند. بوتادي‌ان خالص به عنوان محصول بالاي برج تقطير استخراجي مرحله دوم خارج مي گردد. استيلن‌ها به طور كامل در NMP جذب شده و در بخش گاززدايي جدا مي-شوند. در بخش گاززدايي، NMP به طور كامل عاري از هيدروكربن‌هاي محلول شده و به سوي دو مرحله تقطير استخراجي برمي‌گردد. بوتادي‌ان خالص (۹۸/۵۳%) كه از تقطير استخراجي به دست مي آيد جهت افزايش خلوص (تقريبا" ۱ درصد وزني) به قسمت بخش تقطير انتقال مي يابد. اين امر مستلزم انجام آزمايش‌هاي تعادلي بخار-مايع براي تركيبات فوق مي‌باشد.

جدول ۱ : نقاط جوش وحلاليت هيدروكربن‌ها در NMP در $40^{\circ}C$ [۸].

	Boiling Point (°C)	Solubility In NMP (vol/vol at 1atm)	Selectivity*
Less soluble			
Propane	-42.1	3.08	13.5
i-Butane	-11.7	14.87	8.52
Propylene	-47.7	5.37	7.73
Propadiene	-34.3	18.4	2.26
n-Butane	-0.5	9.5	4.37
i-Butene	-6.9	15.42	2.69
1-Butene	-6.3	15.6	2.66
Trans2Butene	0.9	20.4	2.03
Cis2Butene	3.7	25.1	1.65
1,3Butadiene	-4.7	41.5	1
More soluble			
Methylacetylene	-23.2	43	1/1.09
1,2-Butadiene	10.8	78	1/1.88
1-Butyne	8.1	102	1/2.46
Vinylacetylene	5.1	226	1/5.44

* Selectivity=Solubility of 1,3-BD/Solubility of compound



شكل ۲ : نمودار كلي فرآيند تقطير استخراجي [۷].

در شبيه‌سازي برج‌هاي موردنظر كـه از نـوع پرشـده بـا آكنه‌هاي Raschig Super Ring هستند، طـول پرشـده بـا تعداد سيني‌هاي معادل جايگزين مي‌شود [۱۱]. در جدول (۲) مشخصه هاي عمليـاتي خـوراك و حـلال نشـان داده شده است.

جدول ۲ : مشخصه هاي خوراک و حلال [۷].

	Flowrate (kg/h)	Temperature (°C)
C4-Cut	32634	46.7
Solvent (MW Tower)	291787	42
Solvent (AW Tower)	80000	42

شبيه سازي فرآيند

در تقطير استخراجي كارهاي آزمايشگاهي نياز به صرف هزينه و زمان زيادي دارند؛ زيرا مشخصه هاي بسياري در اين فرآيند به كار مي‌رود. بنابراين پيش گويي اثر كيفي متغيرهاي عملياتي بر عمل كرد برج از طريق برنامه‌هاي شبيه‌سازي در دسترس، مفيد مي‌باشد. هم چنين شبيه-سازي كامپيوتري يک ابزار موفق در توسعه فرآيندها به شمار مي روند [۹]. ابتدا براي شبيه سازي فرآيند نياز به انتخاب يک مدل ترموديناميكي مناسب مي‌باشد. با توجه به غيرايده‌آل بودن شديد فاز مايع در برج‌هاي موردنظر از مدل‌هاي اكتيويته WILSON ، UNIQUAC و NRTL [۱۰] استفاده شده؛ و فاز گاز، ايده‌آل فرض شده است. در مقايسه بين نتايج حاصل از شبيه‌سازي و داده‌هاي واقعي، مدل NRTL كمترين درصد خطا را دارد. هم چنين دقت نتايج شبيه‌سازي به شدت به ضرايب دوتايي مدل‌هاي اكتيويته فوق بستگي دارد. نتايج حاصل از شبيه‌سازي نشان مي‌دهد در استفاده از مدل NRTL، ضرايب اكتيويته بين حلال و اجزاء برش C۴ نياز به اصلاح دارند كه مقايسه دما، دبي و درصد وزني اجزاء بين مقادير شبيه‌سازي و واقعي براي جريان‌هاي خروجي از بالاي برج Main Washer و After Washer در جدول (۳) نشان داده شده است. براساس جدول (۳)، نتايج حاصل از شبيه‌سازي از دقت بالايي برخوردار است. خطاي موجود بين اين مقادير بيشتر مربوط به ضرايب اكتيويته بين تركيبات برش C۴ و حلال مي‌باشد، كه نياز به تصحيح دارند.

نتايج و بحث

در اين قسمت تأثير تغيير مشخصه هاي عملياتي حلال بر فرآيند، بررسي شده است. بررسي تغيير مشخصه هاي عملياتي مختلف جهت بهبود شرايط عملياتي و افزايش سوددهي فرآيند جداسازي، مفيد مي‌باشد.

جدول ۳ : مقايسه مشخصه هاي واقعي و شبيه‌سازي.

	Top stream of MW		Top stream of AW	
	Exp. Value *	Sim. Value**	Exp. Value	Sim. Value
wt%				
Propane	0.038	0.038	0	0
Propene	0.17	0.17	0	0
Propadiene	0.038	0.038	0	0
M-acetylene	0	0	0.285	0.083
n-Butane	32.95	32.73	0	0
i-Butane	7.01	6.96	0	0
1-Butene	15.21	15.12	0	0
i-Butene	33.67	33.47	0.024	0
Trans2-Butene	6.26	6.23	0.016	0.006
Cis2-Butene	4.17	4.51	0.392	0.046
1,3-BD	0.162	0	98.53	98.88
1,2-BD	0	0	0.171	0.317
1-Butyne	0	0	0.003	0.018
V-acetylene	0	0	0	0.009
C5	0.114	0	0.056	0.072
NMP	0	0	0	0.009
H_2O	0.193	0.74	0.515	0.558
Temperature (°C)	45	45.6	44.9	46.1
Flowrate(kg/h)	30569	31716	20237	21005

*Exp.=Experimental
**Sim.=Simulation

حساسيت خلوص Raffinate با تغيير دماي حلال ورودي به برج MW

مقدار جريان ورودي حلال، و نسبت جريان برگشتي در برج MW از مشخصه هاي ثابت در اين قسمت مي‌باشند. تأثير تغيير دماي حلال ورودي به برج MW بر درصد وزني سيس۲- بوتن و ۳،۱- بوتادي‌ان از اجزاي كليدي موجود در محصول بالاي برج (Raffinate) در شكل (۳) نشان داده شده است. با توجه به اين نمودار مي‌توان نتيجه گرفت كه تغيير دما اثر قابل توجه‌اي بر خلوص Raffinate ندارد.

حساسيت خلوص بوتادي‌ان خام با تغيير دماي حلال ورودي به برج AW

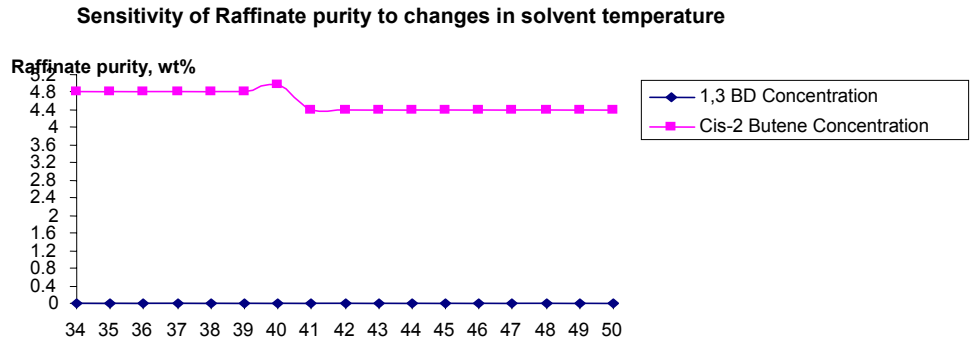
مقدار جريان ورودي حلال، و نسبت جريان برگشتي در برج AW از مشخصه هاي ثابت در اين قسمت مي‌باشند.

تأثير تغيير دماي حلال ورودي به برج AW بر درصد وزني ١- بوتين و ٣،١- بوتادي‌ان از اجزاي كليدي موجود در محصول بالاي برج (Crude BD) در شكل (۴) نشان داده شده است. با توجه به اين نمودار مي‌توان نتيجه گرفت كه تغيير دما اثر زيادي بر خلوص Crude BD نداشته اما كاهش دماي حلال مي‌تواند تا حد ممكن دبي حلال مصرفي در برج را به حداقل برساند. ميزان كاهش حلال مصرفي به دنبال كاهش دما، در برج AW در شكل (۵) نشان داده شده است. با توجه به اين‌كه مقدار عملياتي حلال در برج AW، ۸۰۰۰۰kg/h در دماي ۴۲° C است، كاهش دبي حلال براساس درصدي از اين مقدار بازاي كاهش دما در اين نمودار مشاهده مي‌شود. همان طور كه نمودار نشان مي‌دهد كاهش دماي حلال از ۴۲ °C تا ۳۶ °C، ميزان دبي حلال مصرفي در برج AW را ۳% (معادل با ۲۴۰۰ kg/h) كاهش مي‌دهد.

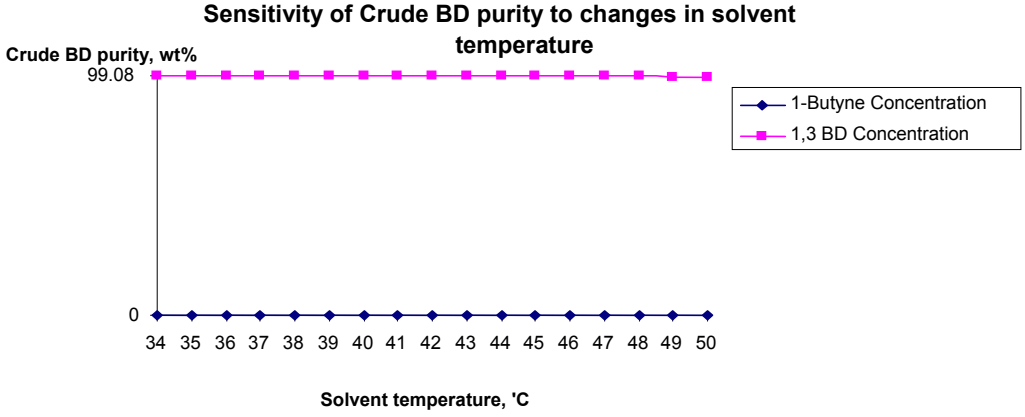
در ادامه تأثير هم زمان تغييـر دمـاي دو جريـان حـلال ورودي به برج‌هاي MW و AW نيز بررسي شده اسـت. بـا توجه به نمودار شكل (۶)، مشاهده مـي‌شـود كـه خلـوص ٣،١- بوتادي‌ان از بالاي برج AW، تحت تأثير تغيير دمـاي هم زمان دو جريان حلال به بـرج‌هـاي MW و AW قـرار نمي‌گيرد.

محل بهينه ورود حلال

در بخش فوقاني برج AW (بالاي محـل ورود حـلال)، ۶ سيني قرار دارد؛ كه نقش آن‌ها شستشوي حلال در جريان بخار درون برج با استفاده از جريان برگشتي از مبرد مـي‌باشد. در زير اين قسمت ۶ بستر پرشده، هر يک به طول ۶ متر قرار دارد. با توجه به اين‌كه در شبيه‌سازي ، از تعدادي سيني معادل با طول پرشـده اسـتفاده شـده اسـت؛ محـل بهينه ورود حلال در طول بستر پرشده فوقاني بررسي شده است. انتظار مي‌رود تغييـر محـل ورودي حـلال از سـيني شماره ۷ به طرف پايين، موجب كـاهش غلظـت حـلال در محصول بالاي برج گردد.

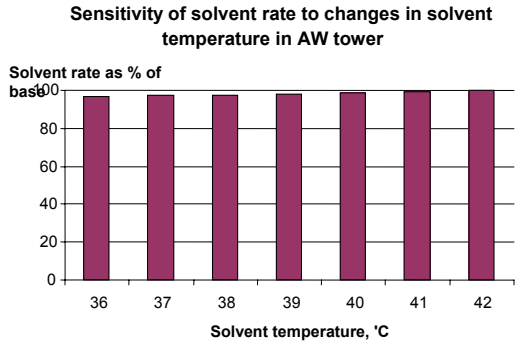


شكل ۳ : حساسيت خلوص Raffinate به تغيير دماي حلال در برج MW.

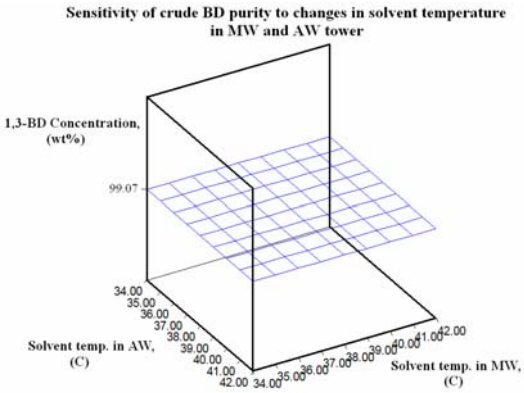


شكل ۴ : حساسيت خلوص BD خام به تغيير دماي حلال در برج AW.

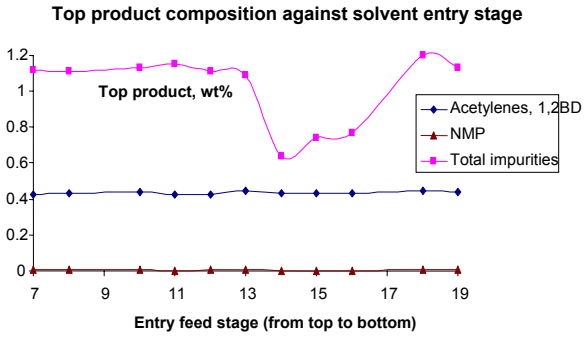
در نمودار شكل (۷)، به‌دليل درصد وزني بسيار ناچيز حلال، روند تغييرات، تقريبا" ثابت است. هم چنين روند تغييرات غلظت اجزاي با حلاليت بيشتر از ۳،۱- بوتادي‌ان در حلال نيز نشان داده شده است. اما محل بهينه ورود حلال، مرحله‌اي است كه در آن ميزان كل ناخالصي‌ها در محصول بالاي برج، حداقل شود. در نمودار شكل (۷)، حداقل مقدار ناخالصي‌ها در مرحله ۱۴، مي‌باشد.



شكل ۵ : حساسيت دبي حلال به تغيير دماي حلال در برج AW .



شكل ۶ : حساسيت خلوص ۳،۱- بوتادي‌ان در محصول بالاي برجAW به تغيير دماي حلال در هر دو برج .



شكل ۷ : محل بهينه ورود حلال.

نتيجه‌گيري

در شبيه‌سازي فرآيند موردنظر از بين مدل‌هاي اكتيويته، مدل NRTL دقت بالاتري دارد؛ همچنين در مقايسه بين مشخصه های شبيه‌سازي و داده‌هاي عملياتي، ضرايب دوتايي مدل فوق جهت افزايش دقت نياز به تصحيح دارند. نتايج حاصل از شبيه‌سازي نشان مي‌دهد كه تغيير دماي حلال بر خلوص محصولات بخش تقطير استخراجي تأثير قابل توجه‌اي ندارد. درحالي‌كه كاهش دما تا جايي كه امكان‌پذير باشد، مي‌تواند دبي حلال مصرفي را كاهش دهد. در برج AW، كاهش دما به مقدار ۶℃ دبي حلال را ۳ % كاهش مي‌دهد. هم چنين در بررسي تغيير محل ورود حلال در بخش پرشده فوقاني برج AW، سيني شماره ۱۴ به عنوان مرحله بهينه شناخته شده است.

مراجع

1 - Schweitzer, P. A. (1996). *Handbook of Separation Technique for Chemical Engineers.* 3rd Edition. New York, McGraw Hill.

2 - Seader, J. D., Jeffery, J. S., Scott, D. B. Enhanced Distillation, in Perry, R. H. and Green, D. W. (1997). *Perry's Chemical Engineers'' Handbook*. 7th Edition. New York, McGraw Hill.

3 - Michael, F. D., Jeffrey, P. K. Distillation, Azeotropic and Extractive, in Ruthven, D. M. (Ed.) (1997). *Encyclopedia of Separation Technology*. Vol. 1, New York, John Wiley.

4 - Lei, Z., Zhou, R. and Duan, Z. (2002). "Process improvement on separating C4 by extractive distillation." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 85, PP. 379-386.

5 - Hilal, N., Yousef, G. and Langston, P. (2001). "The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation." *Chem. Eng. Process*., Vol. 41, No. 8, PP. 673-679.

6 - Langston, P., Hilal, N., Shingfield, S. and Webb, S. (2005). "Simulation and optimization of extractive distillation with water as solvent." *Chem. Eng. Process.*, Vol.44, PP. 345-351.

7 - *Basic Engineering Documents of BD Unit of Jam Petrochemical Company.*

8 - *Process Economics Program Report 35C, SRI International.*

9 - Munoz, R., Monton, J. B., Burguet, M. C. and De la Torre, J. (2006). "Separation of isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and Optimization." *Separation and Purification Technology,* Vol. 50, No. 2, PP. 175-183.

10 - Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and De Azevedo, E. G. (1999). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3rd Edition. Prentice Hall PTR.

11 - Mc Cabe, W. L., Smith. J. C. and Harriott, P. (2001). *Unit operations of chemical Engineering*. 6 th Edition. Mc Graw Hill.

واژه های انگلیسی به ترتیب استفاده در متن

1 - Rectifier