**مدلسازی فرآیند جداسازی بنزن و تولوئن از ترکیبات غیر آروماتیکی به روش تقطیر استخراجی**

کبری صالحی1\*، حسن دهداری2

1 استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد داراب، داراب، ایران

2 دانش آموخته بخش مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز،شیراز، ایران

kobrasalehi@iaudarab.ac.ir \*

**چکيده**

در این مقاله، مدل­سازی برج­ تقطیر استخراجی واحد 500 پتروشیمی برزویه جهت جداسازی بنزن و تولوئن از ترکیبات غیر آروماتیک انجام گردید. و در مدل ترمودینامیکی فرآیند از معادله حالت پنگ-رابینسون (PR) استفاده گردید. نتایج مدلسازی نشان داد که در برج تقطیر استخراجی در قسمت بالای سینی خوراک در هر دو فاز بخار و مایع، با حرکت به سمت بالای برج، جزء جرمی بنزن به سرعت افزایش یافته و جزء جرمی حلال نرمال فورمیل مورفولین (NFM) کاهش می یابد. هچنین مقایسه نتایج مدلسازی و اطلاعات تجربی نشان داد که حداکثر خطای مدلسازی برای تولوئن در فاز بخار خروجی از بالای برج تقطیر استخراجی و برابر با 6/16% ، برای بنزن در مایع خروجی از پایین برج تقطیر استخراجی و برابر 06/6 % و برای حلال نرمال فورمیل مورفولین در مایع خروجی از پایین برج تقطیر استخراجی و برابر 58/0 است و این نشان دهنده دقت بسیار خوب مدلسازی می­باشد.

**واژگان كليدي:**

 جداسازی، تقطیر استخراجی، بنزن، تولوئن، نرمال فورمیل مورفولین، NFM

1. **مقدمه**

یکی از مهم­ترین و رایج­ترین روش­های جداسازی اجزاء یک مخلوط استفاده از روش تقطیر استخراجی است و این فرآیند سهم قابل ملاحظه­ای از مصرف انرژی را در صنعت به خود اختصاص داده است. در این روش با استفاده از یک حلال، اجزای با نقطه جوش نزدیک به هم که جداسازی آن­ها به روش تقطیر ساده امکان‌پذیر نمی‌باشد جدا سازی می گردند[1]. در برج­های تقطیر استخراجی بسیاری از حلال­ها نظیر سولفولان [2, 3]، گلایکول [4, 5] و مورفولین جهت جداسازی ترکیبات آروماتیک نظیر بنزن، تولوئن و زایلن از مخلوط هیدروکربنی استفاده می شود و در طول سال­های اخیر تقاضای وسیعی جهت خالص­سازی ترکیبات آروماتیک برای تولیدات پتروشیمی صورت گرفته است [6-11].

در واحد استخراج بنزن و تولوئن پتروشیمی برزویه (واحد 500)، با استفاده از حلال نرمال فورمیل مورفولین (NFM) و به‌کارگیری روش استخراج مایع-مایع، هیدروکربن­های آروماتیکی بنزن و تولوئن از هیدروکربن­هایی پارافینی با نقطه جوش نزدیک به آنها، جدا می­شوند. هدف از این تحقیق مدلسازی برج تقطیر استخراجی واحد 500 پتروشیمی برزویه و مقایسه با نتایج تجربی است.

1. **مدلسازی برج تقطیر استخراجی**

شکل (1) شماتیک ساده ای از برج تقطیر استخراجی و برج دفع پتروشیمی را نشان می دهد



شکل (1) شماتیک برج تقطیر استخراجی و دفع پتروشیمی برزویه

مشخصات برج تقطیر استخراجی و خوراک آن در جدول (1) و ترکیب نسبی و شدت جریان و شرایط عملیاتی خوراک ورودی به برج تقطیر استخراجی در جدول (2) آمده است.

جدول (1). مشخصات برج تقطیر استخراجی و خوراک ورودی به آن

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| مشخصات خوراک | اجزاء | جرم مولکولی | درصد جرمی (%) | دمای خوراک(°C) |
| بنزن | 11/78 | 10/28 | 90 |
| تولوئن | 14/92 | 20/34 |
| مشخصات برج تقطیر استخراجی | فشار برج(barg) | قطر داخلی(m) | تعداد سینی | سینی خوراک |
| 8/0 | 4/4 | 77 | 37 |

همچنانکه در شکل (1) نشان داده شده، خوراک با 10/28 % جرمی بنزن و 20/34 % جرمی تولوئن و مشخصات ذکر شده در جدول (2) از قسمت میانی برج و از طریق سینی شماره 37 و حلال بازیابی شده نرمال فورمیل مورفولین از قسمت بالای خوراک وارد برج تقطیر استخراجی شده و پس از تماس خوراک با حلال روی سینی های برج، اجزای تولوئن و بنزن و ترکیبات آروماتیکی در حلال مورفولین حل شده و از ترکیبات غیر آروماتیک جدا می گردند. جریان بالای برج تقطیر استخراجی حاوی ترکیبات غیر آروماتیکی بعد از کندانس شدن وارد درام رفلاکس شده و بخشی از آن به عنوان رفلاکس به برج برگردانده شده و بخش دیگر تحت نام رافینیت خارج می گردد. همچنین جریان حلال نرمال فورمیل مورفولین حاوی ترکیبات آروماتیکی با مشخصات ذکر شده در جدول (2) از پایین برج تقطیر استخراجی خارج و از سینی شماره 14 وارد برج دفع شده و پس از جدا شدن حلال از ترکیبات آروماتیکی عمدتا تولوئن و کمی بنزن تحت خلاء، حلال بازیابی شده با درصد جرمی 84/ 99% از مورفولین خالص از پایین برج خارج و به برج تقطیر استخراجی بازگردانده می شود. همچنین جریان ترکیبات آروماتیک حاوی % 91/23 و % 39/53 جرمی بنزن و تولوئن از بالای این برج خارج و به واحد جداسازی ترکیبات آروماتیک فرستاده می شود.

جدول (2). ترکیب نسبی خوراک و حلال ورودی به برج تقطیر استخراجی

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| حلال ورودی  | خوراک ورودی  | ترکیبات |
| wt. % | Kg/hr | wt. % | Kg/hr |
| 0 | 0 | 3/0 | 432 | بوتان |
| 0 | 0 | 7 | 8883 | پنتن |
| 0 | 0 | 5/14 | 18393 | C6 نرمال |
| 0 | 0 | 2 | 2586 | C6 نفتن­ها |
| 0 | 4 | 1/28 | 35613 | بنزن |
| 0 | 0 | 6/10 | 13467 | C7 نرمال |
| 0 | 0 | 3/0 | 330 | C7 نفتن­ها |
| 0 | 103 | 2/34 | 43393 | تولوئن |
| 0 | 0 | 8/2 | 3507 | C8 نرمال |
| 0 | 0 | 1/0 | 77 | C8 نفتن­ها |
| 0 | 93 | 1/0 | 96 | اتیل بنزن + استایرن |
| 0 | 92 | 0 | 30 | پارا زایلن |
| 0 | 147 | 0 | 49 | متا زایلن |
| 1/0 | 285 | 0 | 2 | ارتو زایلن |
| 0 | 0 | 0 | 20 | C9 غیر آروماتیک­ها |
| 0 | 1 | 0 | 0 | C9 آروماتیک­ها |
| 8/99 | 457799 | 0 | 0 | حلال |
| 100 | 458524 | 100 | 126880 | جریان جرمی کل (kg/hr) |
| 120 | 90 | دمای عملیاتی (oC) |
| 77/0 | 80/0 | فشار عملیاتی (barg) |
| 7/3983 | 6/1473 | جریان مولی کل (Kmol/hr) |

برای مدلسازی برج تقطیر استخراجی، از آن جا که دارای دو بخش غنی سازی و عاری سازی می باشد معادلات موازنه جرم را برای دو قسمت نوشته و به همراه روابط تعادلی مایع – بخار در فرایند تقطیر سیستم­های چندجزئی که معمولاً بر حسب مقادیر ثابت تعادل (Ki) بیان می­شود به روش عددی حل می گردد.

برای مدلسازی برج تقطیر استخراجی ، از آن جا که برج دارای دو بخش غنی سازی و عاری سازی است معادلات قسمت غنی­سازی برای هر جزء عبارتند از ]10-12[:

|  |  |
| --- | --- |
|  (1)  |    |
|  (2)  |   |

که در معادلات فوق LBE شدت جریان مولی مایع خروجی از پایین ترین سینی بخش غنی سازی، φ کسر بازیابی بوده و از معادلات کرمسر محاسبه می­گردد. AC ضریب جذب در کندانسور، VF دبی بخار در قسمت غنی سازی اندیس E به بخش غنی­سازی و اندیس S به بخش عاری سازی اشاره دارد.

معادلات قسمت عریان سازی نیز به صورت زیر به­دست می­آیند ]10-12[:

|  |  |
| --- | --- |
| (3)  |   |
|  (4)  |   |
|  (5)  |   |

که در رابطه فوق VTX  شدت جریان مولی بخار خروجی از بالاترین سینی بخش عاری سازی، b شدت جریان مولی محصول پایین برج و d شدت جریان مولی محصول خروجی از بالای برج ، LF جریان مایع ورودی به بخش عاری سازی از سینی خوراک، S ضریب دفع، VB جریان کل بخار خروجی از ریبویلر، Bجریان کل رافینیت و k ثابت تعادل است.

به علت وجود دو بخش در برج­ ، دو خط عملکرد برای بخش غنی سازی و بخش عاری سازی نیز به صورت زیر نیز حاصل می گردد ]10-12[:

|  |  |
| --- | --- |
| (6) |  |
| (7) |  |

موازنه کلی انرژی برای برج­ تقطیر نشان داده در شکل (1) با در نظر گرفتن HF، Hd و Hb به ترتیب برابر با آنتالپی­های مخصوص خوراک، محصول مقطر و محصول رافینیت، بر حسب انرژی بر مول، به­صورت زیر است ]10-12[:

|  |  |
| --- | --- |
| (8) |  |

موازنه انرژی سینی i ام در بخش غنی­سازی و سینی j ام در بخش عاری سازی نیز به ترتیب عبارتند از:

|  |  |
| --- | --- |
| (9) |  |
| (10) |  |

تعادل مایع – بخار در فرایند تقطیر سیستم­های چندجزئی معمولاً بر حسب مقادیر ثابت تعادل (Ki) بیان می­شود که رابطه­ی آن به صورت زیر است ]10-12[:

|  |  |
| --- | --- |
| (11) |  |

مقادیر ثابت تعادل با استفاده از رابطه­ی کلی زیر برای محلول­های غیر­ایده­آل بدست می آید:

|  |  |
| --- | --- |
| (12) |  |

با ترکیب معادلات (11) و (12) معادله (13) حاصل می گردد:

|  |  |
| --- | --- |
| (13) |  |

به منظور محاسبه خواص ترمودینامیکی مخلوط های بخار و مایع به صورت تابع­هایی از دما، فشار و ترکیب فازی از معادله حالت پنگ- رابینسون (PR) مطابق معادله (14) استفاده می گردد ]10-12[:

|  |  |
| --- | --- |
| (14) |  |

که در رابطه فوق ثابتهای a و b عبارنتد از ]10-12[:

|  |  |
| --- | --- |
| (15) |  |
| (16) |  |

ضریب بی­مرکزی fw در معادله حالت PR نیز به­صورت زیر تعریف می­شود.

|  |  |
| --- | --- |
| (17) |  |

و برای محاسبه ضرایب فعالیت فاز مایع از معادله NRTL (سه ثابتی) به صورت زیر استفاده می گردد ]15-17[:

|  |  |
| --- | --- |
| (18) |  |

با فرض دو جزئی بودن سیستم ضرایب فعالیت به شکل زیر ساده می­شوند:

|  |  |
| --- | --- |
| (19) |  |
| (20) |  |
| (21) |  |

که در معادلات فوق، gij، gjj و ... انرژیهای برهمکنش بین زوجهای مولکولی و پارامتر αji تمایل گونه­های j و i برای توزیع به شیوه­ی تصادفی می باشند با تطابق داده­های تجربی برای تعداد زیادی سیستم دوتایی در معادله حالت NRTL، مشخص شده که αij بین 2/0 تا 47/0 تغییر می­کند ]10-12[:

برای حل مدل به روش عددی، برنامه مطلب به نام­ (dist-dew-flash) شامل سه قسمت تقطیر، محاسبه نقطه شبنم و فلش نوشته شده و برای مدل ترمودینامیکی و محاسبات نقطه شبنم بر روی سینی ها از برنامه dew و برای محاسبات مربوط به خوراک ورودی به برج تقطیر اعم از شدت جریان مایع و بخار و ترکیب نسبی اجزا در فازها از برنامه flash استفاده می گردد. برنامه dist برنامه اصلی بوده که در آن، پارامترهای ورودی و اصلی شامل تعداد سینی­ها، دما، فشار و ترکیب فاز بخار سینی نخست، سینی ورودی خوراک، مشخصات خوراک و نیز نسبت جریان برگشتی در بالای برج در ابتدا وارد شده و به کمک محاسبات dew point، دما و ترکیب درصد فار بخار در هر سینی از بالا به پایین محاسبه می­شود. در سینی ورودی خوراک نیز پس از این که به کمک محاسبات flash نوع خوراک ورودی مشخص گردید خروجی این برنامه به فاز مایع و بخار بر روی آن سینی افزوده می­شود. برای هر سینی همزمان موازنه انرژی بر روی هر سینی نیز انجام می گیرد.

**3- نتایج و بحث**

شکل­های (2) الف و ب تغییرات جزء جرمی اجزای بنزن، تولوئن و نرمال فورمیل مورفولین در طول برج تقطیر استخراجی را بترتیب در فاز بخار و فاز مایع نشان می دهد. در این شکل­ها، مرحله 1 بیانگر بالای برج و مرحله 77 پایین برج است. خوراک به سینی شماره 37 و حلال به سینی شماره 50 وارد می­شوند.

 

 **الف ب**

شکل (2) جزء جرمی اجزا در الف)فاز بخار ب) فاز مایع در طول برج تقطیر استخراجی

به دلیل فراریت نسبی بالای بنزن، جزء جرمی این جزء در قسمت بالای سینی خوراک (سینی شماره 37) در هر دو فاز بخار و مایع به سمت بالای برج رو به افزایش است، در حالیکه فراریت نسبی کمتر تولوئن باعث شده جزء جرمی آن به سمت بالا کاهش یابد. همچنین به دلیل اختلاف قابل توجه نقطه جوش بین آروماتیک­ها و حلال و فراریت نسبی بسیار پایین حلال، درصد بسیار ناچیزی از حلال در فاز بخار بالای سینی خوراک مشاهده می­گردد.

در این برج در مراحل 1 تا 4 فاز های مایع دوم (شامل پارافین ها و ترکیبات نفتنی) و بخار، در مراحل 5 تا 28 فازهای مایع اول (شامل حلال و سیکلوهگزان و ترکیبات آروماتیکی محلول در فرمالین)-مایع دوم و بخار و در مراحل 29 تا 77 فازهای مایع اول و بخار در مجاورت هم قرار گرفته و تبادل جرم بین آن ها انجام می گیرد. همچنین از آن جا که در محدوده سینی شماره 5 تا 28 فاز مایع دوم فاز غالب می­باشد، در شکل­ ب غلظت اجزا در فاز مایع دوم نشان داده شده است و به همین دلیل در این شکل­ غلظت حلال نرمال فورمیل مورفولین در این محدوده صفر شده است.

جهت بررسی نتایج مدل­سازی برج­ تقطیر استخراجی و مقایسه­ی آن با نتایج تجربی، اطلاعات در جداول (3) و (4) برای سه جزء اصلی بنزن، تولوئن و نرمال فورمیل مورفولین نمایش داده شده است. همچنین از رابطه زیر برای محاسبه درصد خطا استفده گردید.

|  |  |
| --- | --- |
| *(22*) |  |

جدول (3): مقایسه نتایج تجربی و مدل­سازی برای اجزای مختلف در مایع خروجی از سینی­های دو انتهای برج استخراج

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | بنزن | تولوئن |  حلال نرمال فورمیل مورفولین |
| مرحله  | نتایج تجربی | نتایج مدل | خطای مدل(%) | نتایج تجربی | نتایج مدل | خطای مدل(%) | نتایج تجربی | نتایج مدل | خطای مدل (%) |
| 1 | 27/0 | 26/0 | 7/3 | 06/0 | 058/0 | 33/3 | 0 | 0 | 0 |
| 77 | 066/0 | 07/0 | 06/6 | 037/0 | 033/0 | 8/10 | 85/0 | 845/0 | 58/0 |

جدول (4): مقایسه نتایج آزمایشگاهی و مدل­سازی برای اجزا در بخار خروجی از سینی­های دو انتهای برج استخراج

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | بنزن | تولوئن |  حلال نرمال فورمیل مورفولین |
| مرحله | نتایج تجربی | نتایج مدل | خطای مدل (%) | نتایج تجربی | نتایج مدل | خطای مدل (%) | نتایج تجربی | نتایج مدل | خطای مدل(%) |
| 1 | 2/0 | 2/0 | 0 | 03/0 | 035/0 | 6/16 | 0 | 0 | 0 |
| 77 | 11/0 | 11/0 | 0 | 025/0 | 026/0 | 4 | 6/0 | 6/0 | 0 |

با توجه به نتایج موجود در جدول­های (3) و (4) مشاهده می گردد که حداکثر خطای مدلسازی برای تولوئن در فاز بخار خروجی از بالای برج تقطیر استخراجی و برابر با 6/16% ، برای بنزن در مایع خروجی از پایین برج تقطیر استخراجی و برابر 06/6 % و برای حلال نرمال فورمیل مورفولین در مایع خروجی از پایین برج تقطیر استخراجی و برابر 58/0 است و این نشان دهنده دقت بسیار خوب مدلسازی می­باشد.

**4-نتیجه گیری**

نتایج مدلسازی با نرم­افزار Matlab و بررسی نمودارهای غلظت اجزاء و دما نشان داد که:

1- در برج تقطیر استخراجی، به دلیل فراریت نسبی بیشتر بنزن نسبت به سایر اجزاء، جزء جرمی بنزن در قسمت بالای سینی خوراک با حرکت به سمت بالای برج، در هر دو فاز بخار و مایع به سرعت افزایش می­یابد، در حالیکه فراریت نسبی کمتر تولوئن باعث شده جزء جرمی آن به سمت بالا کاهش یابد. همچنین به دلیل اختلاف قابل توجه نقطه جوش بین آروماتیک­ها و حلال و فراریت نسبی بسیار پایین حلال، درصد بسیار ناچیزی از حلال در فاز بخار بالای سینی خوراک مشاهده می­گردد.

2- حداکثر خطای مدلسازی برای تولوئن در فاز بخار خروجی از بالای برج تقطیر استخراجی و برابر با 6/16% ، برای بنزن در مایع خروجی از پایین برج تقطیر استخراجی و برابر 06/6 % و برای حلال نرمال فورمیل مورفولین در مایع خروجی از پایین برج تقطیر استخراجی و برابر 58/0 است و این نشان دهنده دقت بسیار خوب مدلسازی می­باشد.

**Modeling Benzene-Toluene Separation Process from Non-Aromatic**

**Mixture by Extractive Distillation Method**

**Kobra Saleh,1, Hassan Dehdari2**

*Assistant professor, Department of Chemical Engineering, Darab Branch, Islamic Azad University, Darab, Fars, Iran*

*Salehi.Salehi@gmail.com*

**Abstract**

In this study, mathematical modeling of extractive distillation tower of Unit 500 for separation of benzene and toluene from non-aromatic compounds, in Borzouyeh Petrochemical Plant was performed; and the Peng-Robinson (PR) equation of state was applied for thermodynamic equilibrium purpose. Modeling results showed that in the section above feed tray of extractive distillation tower, in both vapour and liquid phases, mass fraction of benzene increases rapidly from bottom to top of tower, and mass fraction of normal formyl morpholine (NFM) solvent decreases. Also the Comparison between modeling results and experimental data showed that the maximum error of model is related to the toluene component in the vapour phase from top of the tower and is equal to 16.6%. Also, the comparison of modeling results and experimental data showed that the maximum modeling error for toluene in the vapour phase from the top of the extraction distillation tower is 16.6%, for benzene in the liquid phase from the bottom of the extraction distillation tower is equal to 6.06% and for the normal solvent of formyl morpholine in the liquid phase from the bottom of the extraction distillation tower is 0.58, which indicates very good modeling accuracy.

Keywords: Separation, Extractive distillation, Benzene, Toluene, normal formyl morpholine ,NFM

**مراجع**

]1[ پوستی ب.، "عملیات واحد مهندسی شیمی"، ویرایش ششم، نشر کتاب دانشگاهی، 1386.

[2] Lee, S. , H. Kim, Liquid-liquid equilibria for the ternary systems sulfolane+ octane+ benzene, sulfolane+ octane+ toluene and sulfolane+ octane+ p-xylene. J. Chem. Eng. Data, 40(2) (1995) 499-503.

[3] Lee, S., Kim, H., Yu, M., Liquid phase adsorption equilibria of amines onto high silica zeolite, macroeticular resin and granular activated carbon. J Korean Ind Eng Chem, 9 (1998) 661-666.

[4] Symoniak, M., Ganju, Y. , Vidueira, J., Plant-data for tetra process. Hydrocarbon Processing, 60(9) (1981) 139-142.

[5] Al-Sahhaf, T.A. Kapetanovic, E., Measurement and prediction of phase equilibria in the extraction of aromatics from naphtha reformate by tetraethylene glycol. Fluid Phase Equilibria, 118(2) (1996) 271-285.

[6] Cinelli, E., Noe, S., Paret, G., Extract aromatics with FM. Hydrocarbon processing, 51(4) (1972) 141-144.

[7] Park, S.J., Gmehling, J., Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the binary systems 1, 3, 5-trimethylbenzene/N-formylmorpholine and m-xylene/N-formylmorpholine. J. Chem. Eng. Data, 34(4) (1989) 399-401.

[8] Al Qattan, M.A., Al-Sahhaf, T.A. , Fahim, M.A., Liquid-liquid equilibria in some binary and ternary mixtures with n-formylmorpholine. J. Chem. and Engi. Data, 40(1) (1995) 88-90.

[9] Saha, M., et al., Liquid-liquid equilibrium studies on toluene+ heptane+ solvent. J. Chem. Eng. Data, 43(3) (1998) 422-426.

[10] Gao, S., Tang, W., Zhao, M., Qie, S., Pang, W., Tian, L., Extractive distillation of benzene, toluene, and xylenes from pyrolysis gasoline using methylsulfonylethane as a cosolvent. Asia-Pac J Chem Eng. (2021) e2609. https://doi.org/10.1002/apj.2609.

[11]Wang, Q., Zhang, B. J., He, C., He, C.C., Chen, Q.L., Optimal design of a new aromatic extractive distillation process aided by a co-solvent mixture, Energy Procedia 105 ( 2017 ) 4927 – 4934.

[12] Mc Cabe, W., Smith., J., Harriott, P., Unit Operations of Chemical Engineering, 7th edition, McGraw Hill Chemical Engineering Series, (2005).

 [13] Seader J.D., Henley Ernest J., Keith Roper D. , Separation Process Principles, 3rd Edition, John Wiley & Sons, (2011).

]14[ منتظر رحمتی م.م.، "اصول فرآیندهای جداسازی"، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، 1389.