

بررسی فرایند جداسازی مخلوط پروپان و پروپیلن با استفاده از جاذب آلی - فلزی Cu-MOF-74

حسن عابدینی، احمد شریعتی*⁺، محمدرضا خسروی نیکو

گروه مهندسی گاز، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

چکیده: در این پژوهش، جداسازی مخلوط پروپان و پروپیلن با استفاده از جاذب آلی-فلزی Cu-MOF-74 مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور سامانه آزمایشگاهی مجهز به ستون جذب بستر ثابت، برای بررسی عملکرد جاذب مورد نظر در شرایط جریان پیوسته، طراحی و ساخته شده و داده‌های آزمایشگاهی فرایند جذب و دفع برای جداسازی مخلوط پروپان/پروپیلن (۷۵/۲۵) در دمای ۳۰۳ K و فشار ۳ بار اندازه‌گیری شد. در ادامه با استفاده از نرم افزار Aspen Adsorption و به کارگیری داده‌های هم‌دمای جذب پروپان و پروپیلن، فرایند جداسازی در ستون بستر ثابت، شبیه‌سازی شده و نتیجه‌های آن با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شد. سرانجام، پس از اعتبار سنجی نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی، فرایند چرخه‌ای جذب با استفاده از نوسان فشار برای جداسازی پروپان و پروپیلن شبیه‌سازی شده و پارامترهای فرایندی مهمی مانند خلوص فراورده‌ها، بهره‌وری فرایند و میزان بازیابی هریک از اجزا مخلوط محاسبه و مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که داده‌های بدست آمده از نرم افزار تطابق خوبی با نتیجه‌های آزمایشگاهی داشته و با استفاده از این جاذب می‌توان پروپیلن را با درصد خلوص ۹۹/۵٪ و بهره‌وری ۲/۳۶ mol/kg.h از پروپان جداسازی نمود.

واژه‌های کلیدی: جداسازی پروپان و پروپیلن، ستون جذب بستر ثابت، نرم‌افزار Aspen Adsorption، شبیه‌سازی فرایند جذب.

KEYWORDS: Propane/Propylene separation, fixed bed adsorber, Aspen Adsorption™ software, Process simulation..

مقدمه

حساب می‌آید که با مصرف بالای انرژی صورت می‌پذیرد. بنابراین در طی سالیان گذشته، محققین زیادی با بررسی فناوری‌های نوین به دنبال کاهش مصرف انرژی این فرایند با اصلاح یا جایگزینی آن با روش‌های نوین بوده‌اند. از بین همه روش‌های بررسی شده، مانند روش جذب سطحی [۱]، روش غشایی [۲]، تقطیر استخراجی [۳] و جداسازی با حلال [۴]، روش جداسازی جذب سطحی به دلیل بلوغ فناوری، مصرف انرژی کمتر و بازدهی فرایندی بالاتر، مورد توجه تعداد زیادی از محققین قرار گرفته است [۵]. بنابراین در این مطالعه، عملکرد

پروپیلن به عنوان یکی از مهم‌ترین مواد اولیه برای تولید زنجیره‌ی وسیعی از فراورده‌ها پتروشیمی شناخته می‌شود. از آنجایی که در فراورده‌های خروجی از راکتور فرایند تولید پروپیلن، ترکیبات دیگری مانند پروپان نیز وجود دارند، جداسازی این دو جزء برای افزایش درصد خلوص پروپیلن برای ارسال به واحدهای پلیمری امری ضروری می‌باشد. امروزه این عملیات با استفاده از فرایند تقطیر سرمایشی^۱ انجام می‌شود که با توجه به نزدیک بودن ویژگی‌های فیزیکی این دو جزء، جداسازی آنها از جمله فرایندهای صنعت پتروشیمی به

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: shariati@put.ac.ir

(۱) Cryogenic distillation

و همچنین شبیه سازی فرایند سیکلی پنج مرحله‌ای، نشان دادند که با وجود دستیابی به خلوص بالا در فرآورده ها تولید شده، به دلیل پایین بودن انتخاب پذیری جاذب، میزان بازیابی پروپیلن در محصول نهایی ۱۵٪ خواهد بود که عملکرد قابل قبولی نمی‌باشد [۱۵]. در مطالعه‌ای دیگر، کامپوه و همکاران [۱۶]، نوع اصلاح شده ای از ژئولیت 13X را در فرایند جداسازی مخلوط پروپان (۲۵٪) و پروپیلن (۷۵٪) مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها با تغییرهایی که در فرایند سیکلی جذب انجام دادند توانستند افزون بر تولید پروپیلن با درصد خلوص ۹۹/۵۴٪، میزان بازیابی پروپیلن در فرآورده پایانی را نیز به ۸۵٪ افزایش دهند. ولی بازیابی پروپان در فرایند پیشنهادی آن‌ها حدود ۲۸٪ گزارش شده است.

جاذب Cu-MOF-74 که در ساختار آن میزان زیادی از سایت‌های اشباع نشده فلز مس ($4/7 \text{ nm}^{-3}$) جای گرفته است، در جداسازی مخلوط پروپان و پروپیلن عملکرد دلخواهی از خود نشان داده است [۱]. در مطالعه قبلی ما [۱]، ظرفیت تعادلی جذب پروپان و پروپیلن بر روی این جاذب اندازه‌گیری شد. در ادامه با استفاده از مدل همدمای تطبیق داده شده با داده‌های تعادلی، ضریب انتخاب پذیری و گرمای جذب محاسبه شد. نتیجه‌های بدست آمده نشان داد که در دمای ۳۰۳ K و فشار ۱۰۰ kPa ظرفیت تعادلی جذب پروپان و پروپیلن بر روی Cu-MOF-74 به ترتیب برابر $6/4 \text{ mmol/g}$ و $7/6 \text{ mmol/g}$ می‌باشد و انتخاب پذیری جاذب نسبت به پروپیلن به میزان ۱۲/۷ محاسبه شد، که مقایسه نتیجه‌های بدست آمده با نتیجه‌هایی که تاکنون گزارش شده است، پتانسیل بالای این جاذب را برای جداسازی مخلوط مورد نظر نشان می‌دهد. بنابراین در این پژوهش عملکرد این جاذب در ستون جذب بستر ثابت و در شرایط جریان پیوسته خوراک مورد مطالعه قرار گرفته است. سپس با استفاده از نتیجه‌های بدست آمده در آزمایش‌های منحنی شکست، اعتبارسنجی شبیه‌سازی صورت گرفته است. سرانجام با شبیه‌سازی فرایند سیکلی جذب با استفاده از نوسان فشار، عملکرد این فرایند برای جداسازی مخلوط پروپان و پروپیلن مورد بررسی و ارزیابی شده است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

در این پژوهش از موادی چون ۵و۲ دی هیدروکسی ترفتالیک اسید^۶ (H4DOBDC, 98%) شرکت سیگما آلدريج آمریکا، نیترات مس سه آبه

جاذب آلی - فلزی Cu-MOF-74 در فرایند سیکلی جذب با استفاده از نوسان فشار^۱ مورد بررسی قرار گرفته است.

تا به امروز جاذب‌های متنوعی برای جداسازی مخلوط پروپان و پروپیلن مورد مطالعه قرار گرفته‌اند که از جمله مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به جاذب‌های تجاری مانند کربن فعال [۶]، غربال‌های مولکولی [۷]، انواع گوناگون ژئولیت‌ها [۸] و جاذب‌های اصلاح شده با فلز نقره [۹] اشاره کرد. با این وجود در بیش‌تر موارد، انتخاب پذیری نامناسب و ظرفیت پایین جاذب‌ها منجر به توسعه نیافتن کاربرد آن‌ها در مقیاس‌های صنعتی شده است. از سوی دیگر، جاذب‌های آلی - فلزی^۲ (MOF) به‌عنوان نوع نوینی از ساختارهای متخلخل با برخورداری از ویژگی‌های مهمی مانند سطح ویژه و حجم حفرات زیاد، قابل تنظیم بودن ساختار شیمیایی و پایداری گرمایی و شیمیایی دلخواه، در زمینه‌های متنوعی از جمله جداسازی و ذخیره‌سازی گازهای گوناگون مورد توجه و مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۰، ۱۱]. از مهم‌ترین مکانیزم‌های کاربردی در جداسازی مخلوط پروپان و پروپیلن، می‌توان به استفاده از قابلیت π -کمپلکس^۳ اشاره کرد. این کمپلکس از اشتراک گذاری الکترون‌های π موجود در پیوند دوگانه پروپیلن با اوربیتال‌های خالی در لایه ظرفیت کاتیون‌های فلزی مانند نقره، مس، آهن، روی، منگنز و ... که در ساختار جاذب‌های آلی - فلزی وجود دارند، ایجاد می‌شود [۱۲]. مطالعات گوناگون نشان می‌دهد که تشکیل π - کمپلکس می‌تواند انتخاب‌پذیری جاذب نسبت به پروپیلن و به طبع آن راندمان فرایند جداسازی را به مقدار چشمگیری افزایش دهد [۱۳-۱۴].

بررسی ظرفیت جداسازی جاذب در دو حالت تعادلی و دینامیکی، میتواند اطلاعات مفیدی را برای طراحی واحد فرایند جذب فراهم آورد. بنابراین در بخشی از تحقیقات صورت گرفته، به افزایش ظرفیت تعادلی جذب و انتخاب پذیری جاذب توجه شده و در بخشی دیگر با نگاه به اطلاعات بدست آمده از داده‌های تعادلی، شبیه سازی و طراحی فرایند جداسازی بررسی شده است که در ادامه تعدادی از تحقیقات انجام شده با تمرکز بر بخش دوم ارایه شده است.

پلازا^۴ و همکاران در تحقیقی، عملکرد جاذب Cu-BTC را برای جداسازی مخلوط پروپان (۳۰٪) و پروپیلن (۷۰٪) در فرایند سیکلی جذب با استفاده از نوسان فشار مورد بررسی قرار دادند. آنها با اندازه گیری همدمای جذب و توسعه مدل ریاضی دقیق برای پیش بینی منحنی شکست فرایند جذب در شرایط جریان پیوسته خوراک،

(۱) Pressure Swing Adsorption (PSA)

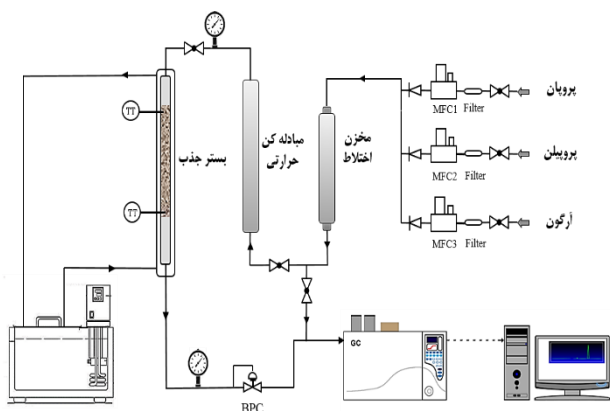
(۳) π -complexation

(۵) Campo M.C. et al.

(۲) Metal-Organic Framework (MOF)

(۴) Plaza M.G. et al.

(۶) 2,5-dihydroxyterephthalic acid



شکل ۱. شماتیک سامانه آزمایشگاهی اندازه‌گیری منحنی شکست جذب.

پروپان و پروپیلن در جریان خروجی از بستر جذب، از دستگاه کروماتوگرافی^۴ سری یانگ لین^۵ استفاده شده است که با تنظیم دمای آن، اینجکتور و دکتور دستگاه به ترتیب در دماهای ۱۶۰، ۱۲۰ و ۲۲۰ °C و تنظیم شدت جریان هلیوم به مقدار ۳ میلی لیتر بر دقیقه، پس از گذشت زمان ۵ دقیقه آنالیز تکمیل شده و غلظت هر جز مشخص می‌شود. بنابراین آنالیز جریان خروجی از بستر جذب در هر ۵ دقیقه صورت گرفته است. با استفاده از دو فشارسنج تعبیه شده پیش و پس از بستر جذب، فشار سامانه اندازه‌گیری می‌شود. همچنین با استفاده از دو ترموکوپل جایگذاری شده در آغاز و پایان بستر جذب تغییرهای دما اندازه‌گیری و ثبت می‌شود. مبادله کن گرمایی در نظر گرفته شده قبل از بستر جذب به صورت انتخابی و در موردهای که نیاز به پیش گرم کردن خوراک می‌باشد مورد استفاده قرار می‌گیرد که در این مطالعه، دلیل هم دما بودن جریان خوراک با دمای محیط، از آن استفاده نمی‌شود.

شبیه‌سازی منحنی جذب و دفع پروپان و پروپیلن بر روی ستون جذب بستر ثابت

برای محاسبه منحنی‌های غلظت، فشار و دما در طول بستر جذب، حل دستگاه معادلات دیفرانسیل جزئی حاکم بر مسئله که شامل موازنه‌های جرم، مومنتوم و انرژی می‌باشد، مورد نیاز خواهد بود. حل این معادلات با استفاده از روش‌های گوناگونی امکان پذیر است که در این مطالعه از نرم افزار Aspen Adsorption استفاده شد. فرض‌هایی که بر اساس آن معادله‌های حاکم بر مسئله به دست آمده و شبیه‌سازی در نرم افزار صورت گرفته است به شرح زیر می‌باشند:

(Cu(NO₃)₂·3H₂O, 99.5%) شرکت سامچون کره جنوبی، دی متیل فرمامید^۱ (DMF, 99.8%) شرکت سامچون کره جنوبی، ۲-پروپانول و متانول (۹۹.۸٪) شرکت مرک آلمان و آب دیونیزه استفاده شده است. همه مواد بدون هیچ گونه تغییری استفاده شده‌اند. کیسول‌های گازهای پروپان و پروپیلن نیز با درصد خلوص بالای ۹۹.۹۵٪ از شرکت سپهرگاز کاویان خریداری شده است.

روش سنتز جاذب

برای سنتز Cu-MOF-74 مخلوطی از لیگاند ۵و۲ دی هیدروترنالیک اسید و نیترات مس سه آبه با مقادیر مشخص، در محلول دی متیل فرمامید و ۲-پروپانول به نسبت حجمی ۲۰ به ۱ در داخل یک ظرف در بسته حل شده و به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۸۰ °C در معرض گرما می‌گیرد. پس از اتمام زمان سنتز، رسوب تشکیل شده چندین بار با استفاده از دی متیل فرمامید و متانول شستشو داده می‌شود و سرانجام پس از حذف ناخالصی‌ها، به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۵۰ °C تحت خلا قرار می‌گیرد و برای اندازه‌گیری‌ها بعدی آماده می‌شود [۱].

اندازه‌گیری منحنی جذب و دفع پروپان و پروپیلن بر روی ستون جذب بستر ثابت

همانطور که اشاره شد، بعد از اندازه‌گیری ظرفیت تعادلی جاذب در سامانه ناپیوسته و محاسبه انتخاب‌پذیری آن برای جداسازی مخلوط، نیاز است تا عملکرد جاذب در بستر جذب و در شرایط جریان پیوسته خوراک مورد بررسی قرار گیرد. بدین منظور، منحنی شکست فرایند جذب، که در واقع منحنی غلظت اجزا در جریان خروجی از بستر جذب بر حسب زمان می‌باشد، اندازه‌گیری شده و شبیه‌سازی می‌شود. با استفاده از اندازه‌گیری منحنی شکست، اطلاعات مفیدی از قبیل ظرفیت جاذب در شرایط دینامیک، طول ناحیه انتقال جرم، زمان اشباع شدن بستر جذب بدست می‌آید.

در شکل ۱ شماتیک کلی سامانه آزمایشگاهی ساخته شده برای اندازه‌گیری منحنی شکست جذب نشان داده شده است. در این سامانه با استفاده از ۳ کنترلر، شدت جریان گاز تزریقی به بستر جذب کنترل می‌شود. گازهای پروپان و پروپیلن به همراه گاز آرگون وارد محفظه اختلاط^۲ می‌شوند و پس از عبور از مبادله کن گرمایی وارد بستر جذب می‌شود. جریان خروجی از بستر جذب پس از عبور از کنترلر فشار^۳، وارد قسمت آنالیز می‌شود. برای اندازه‌گیری غلظت

(۱) N,N-dimethyl formamide

(۳) Back Pressure Controller (BPC)

(۵) Youngling YL6100 GC

(۲) Mixing Chamber

(۴) Gas Chromatography (GC)

$$b_{j,i} = b_{j,i,\infty} \exp\left(\frac{-\Delta H_j}{RT}\right) \quad (۴)$$

تغییرهای فشار در طول بستر با استفاده از معادله ارگان که به شکل زیر می‌باشد محاسبه شده است:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\left(\frac{1.5 \times 10^{-3} \mu_g u (1 - \varepsilon_b)^2}{(d_p \psi)^2 \varepsilon_b^3} + \frac{1.75 \times 10^{-5} \rho_g u^2 (1 - \varepsilon_b)}{d_p \psi \varepsilon_b^3}\right) \quad (۵)$$

که در آن μ_g ، ρ_g و u به ترتیب سرعت ظاهری، گرانروی و چگالی فاز گاز و همچنین d_p و ψ به ترتیب قطر و ضریب کرویت ذرات جاذب می‌باشند. برای محاسبه تغییرات دمای فاز گاز از معادله دیفرانسیل زیر استفاده می‌شود:

$$\varepsilon_b C_g \hat{C}_v \frac{\partial T_g}{\partial t} = k_{ax} \left(\frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2}\right) - u C_g \hat{C}_v \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon_b RT \frac{\partial C_g}{\partial t} - (1 - \varepsilon_b) a_p h_f (T_g - T_s) - \frac{h_w}{D_b} (T_g - T_w) \quad (۶)$$

که در آن T_g ، T_w و T_s به ترتیب دمای گاز، دمای دیواره بستر و دمای جاذب می‌باشند. همچنین \hat{C}_v ظرفیت گرمایی فاز گاز، k_{ax} ضریب پراکندگی گرمایی، D_b قطر بستر، a_p سطح ویژه به ازای حجم ذره‌های جاذب، h_w ضریب انتقال گرما بین گاز و دیواره بستر و h_f ضریب انتقال گرما بین فاز گاز و ذرات جاذب می‌باشند. با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{h_f d_p}{k_g} = 2 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \quad (۷)$$

که در آن k_g ضریب هدایت گرمایی فاز گاز و d_p قطر ذرات جاذب می‌باشد.

تغییرات دمای جاذب در طول بستر با استفاده از معادله زیر قابل محاسبه است:

$$(1 - \varepsilon_b) (\rho_p \sum_{i=1}^{n_c} (C_{v,i} q_i) + \rho_p C_{ps}) \frac{\partial T_s}{\partial z} = \quad (۸)$$

$$\rho_p \sum_{i=1}^{n_c} (-\Delta H_{ads,i}) \frac{\partial q_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) a_p h_f (T_g - T_s)$$

که در آن $-\Delta H_{ads,i}$ گرمای جذب جز i و C_{ps} ظرفیت گرمایی ذرات جاذب می‌باشند.

- تغییرات غلظت، دما و فشار فقط در برای طول بستر وجود دارد و در برای شعاعی متغیرها ثابت فرض شده‌اند.
- رفتار فاز گاز از معادله حالت گاز ایده آل تبعیت می‌کند.
- از گرادیان دما در داخل ذرات جاذب صرف نظر شده است.
- تخلخل بستر، گرمای جذب، ظرفیت گرمایی جاذب و ستون جذب ثابت فرض شده‌اند.
- تغییرات فشار با استفاده از معادله ارگان محاسبه می‌شود.
- مقاومت انتقال جرم بر اساس مدل نیروی محرکه خطی^۱ در نظر گرفته شده است.
- برای مدل‌سازی داده‌های هم‌دمای جذب، از مدل دوسایتی سیپس^۲ (DSS) استفاده شده است.
- بر اساس فرض‌های بالا معادله موازنه جرم به فرم زیر می‌باشد:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} = \varepsilon_b D_{ax,i} \left(\frac{\partial^2 C_{g,i}}{\partial z^2}\right) - u \left(\frac{\partial C_{g,i}}{\partial z}\right) - \rho_s \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (۱)$$

که در آن $C_{g,i}$ غلظت جزء نام در فاز گاز، ε_b تخلخل بستر، $D_{ax,i}$ ضریب پراکندگی جرم و ρ_s چگالی جاذب می‌باشد. مقدار ماده ای که بوسیله جاذب جذب شده و از فاز گاز خارج می‌شود بوسیله معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\rho_s \frac{\partial q_i}{\partial t} = MTC_{g,i} (C_{g,i} - C_i^*) \quad (۲)$$

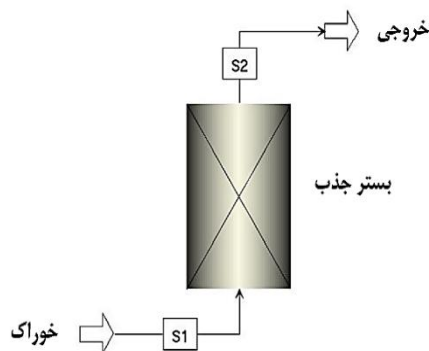
که در آن C_i^* غلظت تعادلی جز نام در داخل جاذب است که با استفاده از هم‌دمای جذب که تابعی از فشار و دما است محاسبه می‌شود. $MTC_{g,i}$ نیز ضریب انتقال جرم از فاز گاز به درون جاذب است. برای محاسبه غلظت تعادلی جز جذب شونده نام در داخل جاذب از مدل DSS استفاده شده است که رابطه آن به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$C_i^* = \rho_s \left(q_{sat,A,i} \frac{b_{A,i} P^{n_A}}{1 + b_{A,i} P^{n_A}} + q_{sat,B,i} \frac{b_{B,i} P^{n_B}}{1 + b_{B,i} P^{n_B}} \right) \quad (۳)$$

که در آن $q_{sat,A,i}$ و $q_{sat,B,i}$ ظرفیت اشباع جذب جز i در سایت‌های A و B می‌باشند. $b_{A,i}$ و $b_{B,i}$ نیز ضرایب وابستگی جز i نسبت به سایت‌های A و B می‌باشند که تابع دما بوده و بر اساس رابطه زیر تعریف می‌شوند:

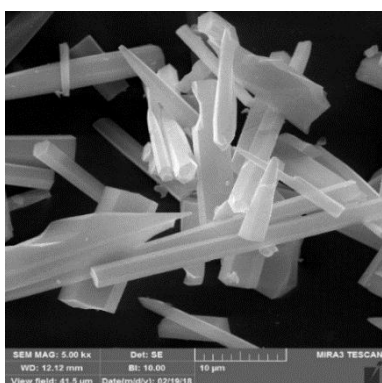
(۱) Linear Driving Force (LDF)

(۲) Dual Site Sips model (DSS)



شکل ۲. نمودار جریان شبیه سازی فرایند جذب در محیط نرم افزار

Aspen Adsorption.



شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از بلورهای جاذب Cu-MOF-74 [۱].

با اندازه گیری میزان جذب و دفع تعادلی نیتروژن بر روی جاذب در دمای ۷۷ K، شکل ۴ (الف)، و استفاده از مدل BET مقدار سطح ویژه^۳ و حجم حفرات^۴ جاذب و اطلاعات دقیق تر از ساختار داخلی جاذب محاسبه شده و در جدول ۱ خلاصه شده است. لازم به ذکر است که قبل از اندازه گیری میزان جذب، مقدار مشخصی از جاذب در دمای ۲۰۰ °C به مدت ۱۲ ساعت تحت خلا گرفته است. برای بررسی بیش تر، الگوی پراش اشعه ایکس^۵ (PXRD) جاذب سنتز شده نیز اندازه گیری شده و با الگوی محاسبه شده از داده های کریستالوگرافی مقایسه شده و در شکل ۴ (ب) نشان داده شده است. همان گونه که مشخص است، شدت و موقعیت مکانی پیک های به دست آمده از پراش اشعه ایکس برای نمونه سنتز شده تطابق بسیار خوبی با الگوی محاسبه شده دارد که نشان دهنده کیفیت بالای بلورهای سنتز شده می باشد.

همچنین موازنه انرژی برای تبادل گدما بین دیواره بستر جذب و محیط اطراف آن به صورت زیر تعریف می شود:

$$\rho_w c_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{4D_b}{(D_b + w_t)^2 - D_b^2} h_w (T_g - T_w) - \frac{4(D_b + w_t)}{(D_b + w_t)^2 - D_b^2} h_{amb} (T_w - T_\infty) \quad (9)$$

که در آن c_{pw} و W_t به ترتیب ظرفیت گرمایی و ضخامت دیواره بستر جذب تعریف می شوند. همچنین h_{amb} ضریب انتقال گرما بین دیواره و محیط اطراف می باشد.

برای شبیه سازی فرایند جذب با استفاده از نرم افزار Aspen Adsorption، معادله های اساسی بالا در نرم افزار حل می شوند و فرض های صورت گرفته نیز با توجه به قابلیت های موجود در نرم افزار اعمال می شوند. در شکل ۲ نمودار جریان شبیه سازی بستر جذب در محیط نرم افزار، نشان داده شده است.

پارامترهای استفاده شده برای شبیه سازی شامل اطلاعات فیزیکی جاذب و بستر جذب، که برای حل معادلات دیفرانسیل حاکم بر سامانه مورد نیاز می باشد، در جدول ۲ ارائه شده اند. افزون بر این اطلاعات، داده های تعادلی جذب نیز مورد نیاز می باشد. همان گونه که اشاره شده داده تعادلی جذب در مطالعه قبلی ما ارائه شده است [۱] که بر اساس تطابق داده های همدمای جذب پروپان و پروپیلن بر روی جاذب Cu-MOF-74 با مدل DSS، پارامترهای این مدل محاسبه شده و در جدول ۳ خلاصه شده است.

در ادامه منحنی جذب پروپان و پروپیلن بر روی ستون بستر ثابت دارای Cu-MOF-74 در حالت خالص و مخلوط شبیه سازی شده و با داده های آزمایشگاهی مقایسه شده است. سرانجام پس از اعتبارسنجی شبیه سازی، فرایند چرخه ای جذب با نوسان فشار^۱ (VPSA) شبیه سازی شده و پارامترهای مهم فرایندی محاسبه شده است.

نتیجه ها و بحث

در شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی^۲ (SEM) بلورهای Cu-MOF-74 نشان داده شده است. در مقاله های چاپ شده توسط پژوهشگران گوناگون اشاره شده است که ساختار مولکولی این جاذب به گونه ای است که رشد بلورهای جاذب بیشتر به صورت یک بعدی خواهد بود [۱۷]. بنابراین تصویر بلورها نشان می دهد که سنتز این جاذب به درستی صورت گرفت و اندازه متوسط بلورها در حدود ۲۵ میکرومتر می باشد.

(۱) Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA)

(۳) Surface area

(۵) Powder X-ray Diffraction pattern (PXRD)

(۲) Scanning Electron Microscopy (SEM)

(۴) Pore volume

جدول ۱. اطلاعات ساختاری روزنه‌های جاذب Cu-MOF-74 [1].

سطح ویژه BET (m ² /g)	سطح ویژه لانگمویر (m ² /g)	حجم حفرات (cm ³ /g)	قطر متوسط حفرات (nm)
۱۲۲۷	۱۸۲۲	۰/۶۹	۱/۰۵

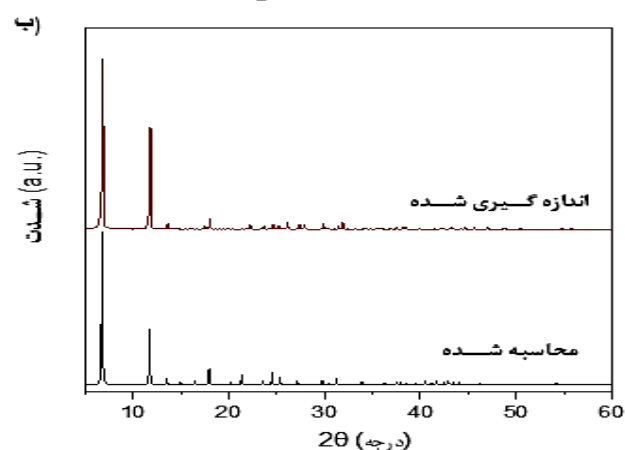
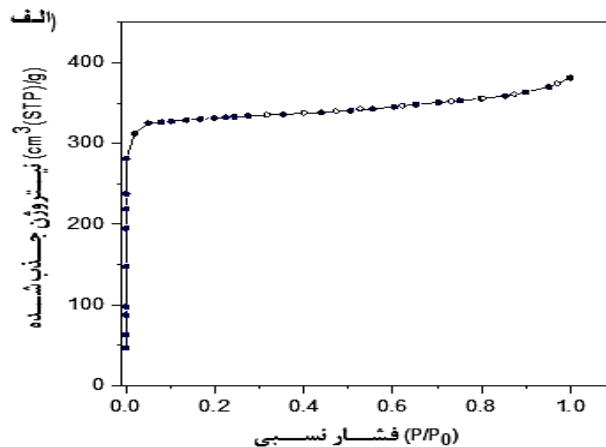
جدول ۲. اطلاعات ترموفیزیکی جاذب و بستر جاذب.

مقدار	واحد	جاذب
	-	شکل جاذب
۱۵	mm	قطر متوسط ذرات
۵۵۰	kg/m ³	چگالی ظاهری جاذب
۰/۷	W/m.K	هدایت گرمایی جاذب
۸۵۰	J/kg.K	ظرفیت گرمایی جاذب
۳۹	kJ/mol	گرمای جذب پروپان
۴۶	kJ/mol	گرمای جذب پروپیلن
مقدار	واحد	بستر جاذب
۰/۰۱	m	قطر داخلی بستر
۰/۲۲	m	ارتفاع لایه جاذب
۰/۳۲	-	تخلخل بستر
۰/۰۰۸	m	ضخامت دیواره بستر
۸۰۰۰	kg/m ³	چگالی دیواره بستر
۵۰۰۰	J/kg.K	ظرفیت گرمایی دیواره بستر
۱۶	W/m.K	هدایت گرمایی دیواره بستر

جدول ۳. پارامترهای به‌دست آمده از تطابق مدل DSS با داده‌های جذب بر روی جاذب Cu-MOF-74.

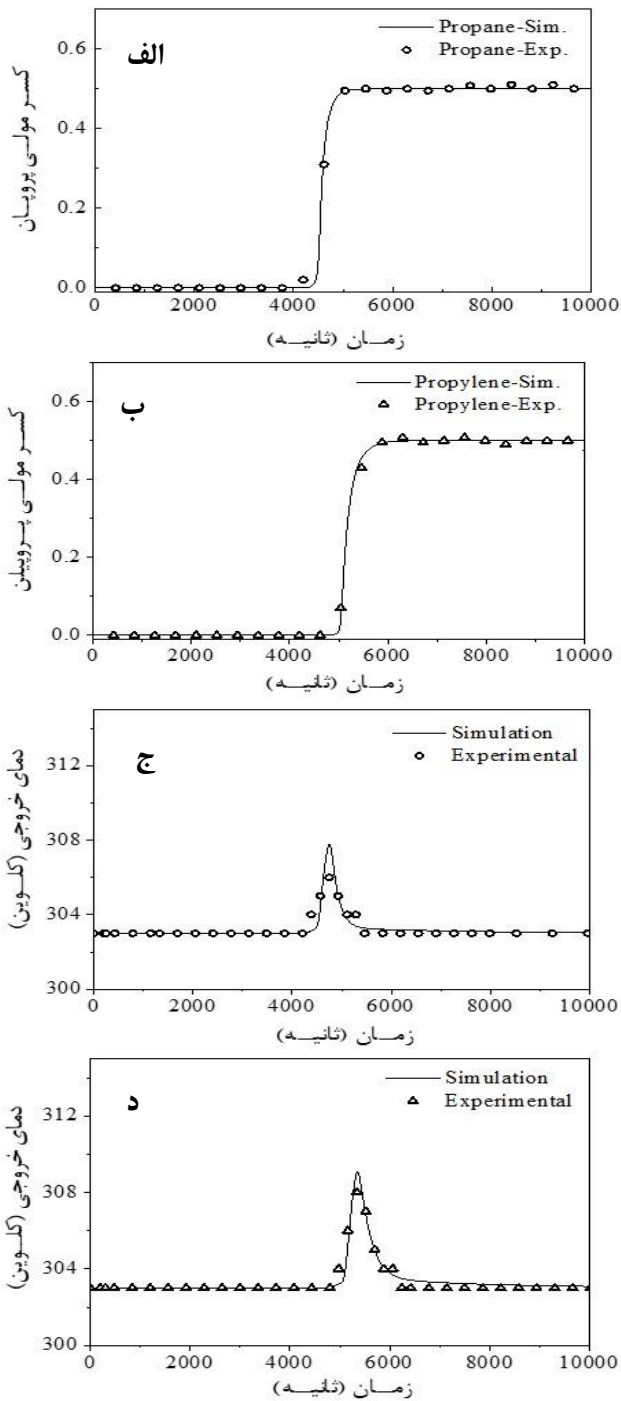
پارامتر	واحد	پروپیلن	پروپان
q _{sat,A}	(mmol/g)	۵/۴۹	۳/۹۱
q _{sat,B}	(mmol/g)	۲/۳۴	۳/۰۵
b _{A,∞}	(bar ⁻¹)	۰/۳۱	۱/۱۱
b _{B,∞}	(bar ⁻¹)	۰/۲۴	۲/۸۴
-ΔH _A	(kJ/mol)	۵۸/۲۱	۵۵/۲۱
-ΔH _B	(kJ/mol)	۴۳/۱۷	۳۸/۱۵
n _A	-	۰/۶۷	۰/۵۰
n _B	-	۱/۱۶	۱/۵۱
R ²	-	۰/۹۹۵	۰/۹۹۷

این نتیجه به‌دست می‌آید که ظرفیت جذب جاذب برای پروپیلن بیش‌تر از پروپان است که با داده‌های تعادلی جذب همخوانی دارد. همچنین تغییرهای دمای جریان گاز خروجی از بستر در طی فرایند جذب پروپان در شکل ۵ (د) نشان داده شده است. از مقایسه دو نمودار ۵ (د) و (ج) این نتیجه به‌دست می‌آید که در شرایط یکسان



شکل ۴. الف) نمودار جذب-دفع نیترژن روی جاذب Cu-MOF-74 در دمای ۲۷۷ K. ب) مقایسه نمودار الگوی پراش اشعه ایکس (PXRD) محاسبه شده و اندازه‌گیری شده برای جاذب Cu-MOF-74 [1].

در شکل ۵ (الف) منحنی جذب پروپیلن بر روی بستر جاذب در تماس با خوراک دارای پروپیلن و آرگون با نسبت ۵۰:۵۰ و با شدت جریان ۱۵ میلی لیتر بر دقیقه در دمای ۳۰۳ K را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است بعد از گذشت زمان حدود ۵۸۰۰ ثانیه بستر از پروپیلن اشباع شده و در خروجی بستر با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی تشخیص داده می‌شود. همچنین در طی این فرایند تغییرات دمای گاز خروجی از ستون جذب ثبت شده و در شکل ۵ (ج) نشان داده شده است. به دلیل گرمازا بودن فرایند جذب افزایش دمای ناگهانی دیده می‌شود که به دلیل انتقال گرما به محیط بیرون بستر، سرانجام دمای جریان گاز کاهش می‌یابد. در ادامه منحنی جذب جریان ۵۰:۵۰ از پروپان و آرگون نیز با شدت جریان ۱۵ میلی لیتر بر دقیقه در دمای ۳۰۳ K اندازه‌گیری شده و در شکل ۵ (ب) نشان داده شده است. پس از گذشت حدود ۵۱۰۰ ثانیه بستر از پروپان اشباع می‌شود. با مقایسه زمان اشباع شدن بستر از پروپان و پروپیلن،



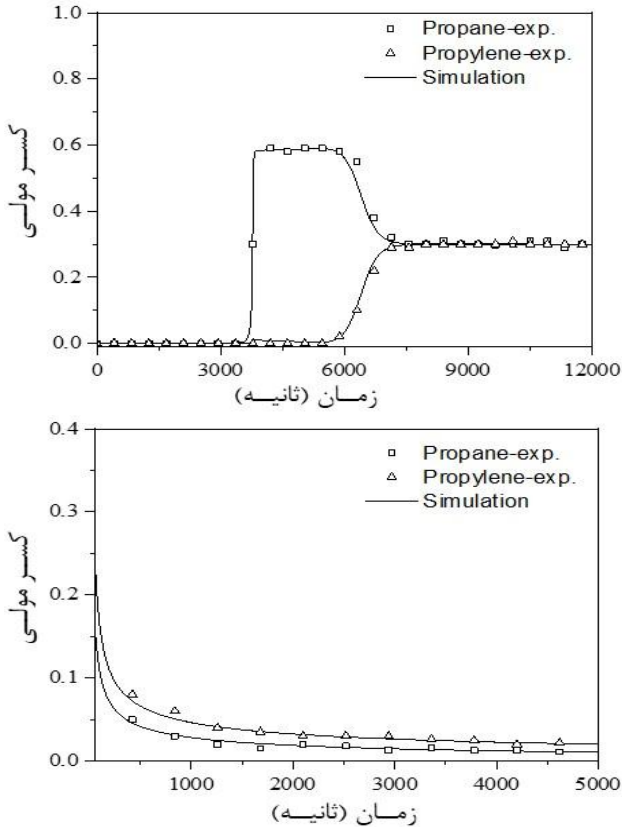
شکل ۵. الف) منحنی جذب پروپیلن بر روی بستر جذب دارای Cu-MOF-74 در تماس با جریان دارای پروپیلن و آرگون به نسبت ۵۰:۵۰ با شدت جریان ۱۵ میلی لیتر بر دقیقه در دمای ۳۰۳ K (فشار ۳ بار). ب) منحنی جذب پروپان بر روی بستر جذب در تماس با جریان دارای پروپان و آرگون به نسبت ۵۰:۵۰ با شدت جریان ۲۵ میلی لیتر بر دقیقه در دمای ۳۰۳ K و فشار ۳ بار. ج) منحنی دمای گاز خروجی از بستر جذب بر حسب زمان در حین اندازه گیری جذب پروپیلن. د) منحنی دمای گاز خروجی از بستر جذب بر حسب زمان در حین اندازه گیری جذب پروپان.

فرایندی، افزایش دمای ناشی از جذب پروپان کمتر از پروپیلن بوده است که کمتر بودن گرمای جذب پروپان از پروپیلن را نشان می دهد. به افزون نتیجه های به دست آمده نشان می دهد که شبیه سازی منحنی جذب پروپان و پروپیلن با دقت خوبی صورت گرفته است و تطابق بسیار خوبی بین نتیجه های بدست آمده از نرم افزار و داده های آزمایشگاهی وجود دارد.

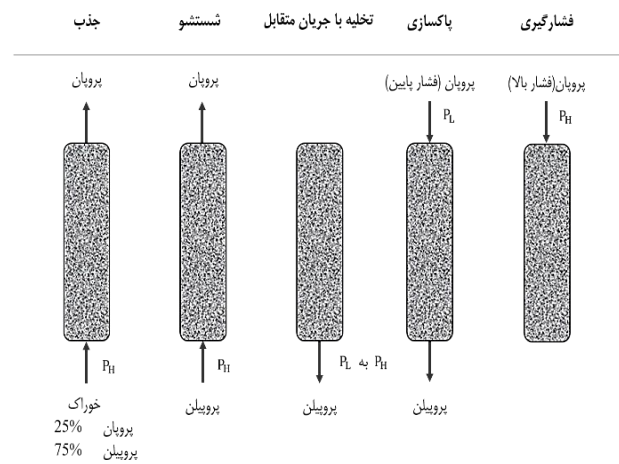
در شکل ۶ الف) منحنی جذب مخلوط پروپان، پروپیلن و آرگون با نسبت ۴۰:۳۰:۳۰ و با شدت جریان ۱۵ میلی لیتر بر دقیقه در دمای ۳۰۳ K نشان داده شده است. منحنی جذب بدست آمده نشان می دهد که پروپان زودتر از پروپیلن از بستر خارج شده و با وجود این که مقدار پروپیلن در خوراک ورودی یک برابر پروپان می باشد، فاصله زمانی قابل پذیرشی بین دو منحنی جذب ایجاد شده است. پدیده قابل ملاحظه در این نمودار، افزایش غلظت پروپان در خروجی بستر به اندازه ای بیش از غلظت آن در خوراک می باشد که از رقابت و جایگزینی پروپیلن به جای پروپان و به دنبال آن دفع پروپان از سطح جاذب و ورود آن به جریان گاز ناشی می شود.

در شکل ۶ ب) منحنی دفع پروپان و پروپیلن از روی بستر اشباع شده از این دو جزء در تماس با جریان آرگون خالص با شدت جریان ۲۵ میلی لیتر بر دقیقه در دمای ۳۰۳ K نمایش داده شده است. همان گونه که دیده می شود به دلیل بالاتر بودن غلظت پروپیلن در جاذب و همچنین کمتر بودن ضریب نفوذ آن (بر اساس آنچه که در مطالعه پیشین به دست آمده است)، در شرایط دینامیکی نیز دفع پروپیلن با سرعت کمتری نسبت به پروپان صورت گرفته است. این اختلاف در میزان تعادلی جذب و همچنین اختلاف ضریب نفوذ می تواند در بازدهی فرایند VPSA که ترکیبی از فرایند جذب و دفع در فشار بالا و پایین می باشد تاثیر مثبت داشته باشد.

نتیجه های به دست آمده در این بخش نشان می دهد که با استفاده از نرم افزار Aspen Adsorption می توان با دقت بسیار خوبی نتیجه های آزمایشگاهی را شبیه سازی نمود که این امر از نزدیک بودن فرض های در نظر گرفته شده به فرایند مورد بررسی و همچنین دقت بالا در حل معادله های حاکم بر مسئله به دست است. البته باید خاطر نشان کرد که به دلیل دینامیک بودن فرایند ممکن است ظرفیت جذب جاذب در شرایط جریان پیوسته خوراک اندکی کمتر از ظرفیت بدست آمده از موازنه جرم باشد که با استفاده از داده های تعادلی هم دما محاسبه می شود. سرانجام و پس از اعتبارسنجی نتیجه های به دست آمده، مدل بررسی شده می تواند برای شبیه سازی فرایند VPSA مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۶. الف) منحنی جذب پروپان و پروپیلن بر روی بستر جذب دارای Cu-MOF-74 در تماس با جریان دارای پروپان، پروپیلن و آرگون به نسبت ۳۰:۳۰:۴۰ با شدت جریان ۱۵ میلی لیتر بر دقیقه در دمای ۳۰۳ K و فشار ۳ بار. ب) منحنی دفع پروپان و پروپیلن از بستر اشباع شده از پروپان و پروپیلن با کسر مولی ۰/۳ و ۰/۳ با جریان آرگون خالص با شدت جریان ۲۵ میلی لیتر بر دقیقه در دمای ۳۰۳ K و فشار ۳ بار.



شکل ۷. فرایند ۵ مرحله ای VPSA برای تولید پروپیلن با درصد خلوص بالا از مخلوط پروپان/پروپیلن [۱۸].

شبیه سازی فرایند چرخه‌ای جذب نوسان فشار (VPSA)

در فرایند جداسازی با استفاده از بستر جذب بعد از اشباع شدن جاذب، نیاز به احیای دوباره آن می‌باشد که این عمل بر اساس نوع جذب شونده‌ها، مشخصات جاذب و مکانیزم جذب می‌تواند با استفاده از نوسان فشار یا نوسان دما صورت پذیرد. بنابراین یک فرایند کامل که بتوان با استفاده از آن اجزای موجود در جریان پیوسته خوراک را جداسازی نمود، از مجموعه‌ای از مراحل جذب و دفع تشکیل می‌شود که این مراحل در یک چرخه انجام می‌شوند. از آنجایی که با افزایش فشار میزان جذب افزایش و با کاهش آن میزان جذب کاهش می‌یابد در یک فرایند چرخه‌ای با استفاده از نوسان فشار ابتدا مرحله جذب در فشار بالا صورت می‌گیرد و پس از اشباع شدن بستر، احیای مجدد جاذب با کاهش فشار صورت می‌گیرد. در فرایند جذب با استفاده از نوسان دما نیز عمل جذب و دفع با کاهش و افزایش دما انجام می‌شود. برای جداسازی مخلوط پروپان و پروپیلن، با توجه به میزان گرمای جذب و بالا بودن کسر مولی اجزا در خوراک، فرایند چرخه‌ای نوسان فشار به عنوان روش مناسب پیشنهاد شده است [۱۶]. تاکنون تحقیقات زیادی در زمینه طراحی و نوع چینش مراحل گوناگون فرایند برای افزایش بازدهی جداسازی انجام شده است که در این مطالعه چینش فرایندی^۱ پیشنهادی توسط نارین^۲ و همکاران [۱۸] که از بازدهی بالاتری نسبت به بقیه فرایندهای پیشنهادی برخوردار است، برای بررسی عملکرد جاذب Cu-MOF-74 مورد استفاده قرار گرفته است.

همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، فرایند مورد نظر شامل ۵ مرحله می‌باشد. نخست بستر اشباع شده از پروپان در تماس با خوراک دارای پروپان و پروپیلن با نسبت ۲۵ به ۷۵ قرار می‌گیرد. از آنجایی که پروپان زودتر از پروپیلن از بستر خارج می‌شود در جریان خروجی از این مرحله پروپان با درصد خلوص بالا به دست می‌آید. در مرحله بعد با جریانی از پروپیلن خالص باقی مانده پروپان در بستر شستشو شده و پروپیلن جای آن را می‌گیرد. در مرحله سوم با کاهش فشار بستر از ۱/۵ به ۰/۱ بار جریان خروجی از بستر که به صورت جریان رودرو خارج می‌شود دارای درصد بالایی از پروپیلن خواهد بود. در مرحله بعد با جریانی از پروپان خالص با فشار ۰/۱ بار بقیه پروپیلن

(۱) Process configuration

(۲) Narin G. et al.

جدول ۴. اطلاعات مرحله‌های گوناگون فرایند ۵ مرحله‌ای VPSA.

مرحله	زمان (ثانیه)	فشار (بار)	شدت جریان (میلی لیتر بر دقیقه)	ترکیب خوراک
جذب	۱۳۵	۱/۵	۵۰	پروپان/پروپیلن (۷۵/۲۵)
شستشو	۱۵۰	۱/۵	۵۰	پروپیلن
تخلیه جریان معکوس	۲۰۰	۰/۱	-	-
پاکسازی	۱۰۰	۰/۱	۵۰	پروپان
فشارگیری	۷۵	۱/۵	۵۰	پروپان

جدول ۵. عملیات شیرهای کنترل برای شبیه سازی فرایند VPSA در نرم افزار

Aspen Adsorption

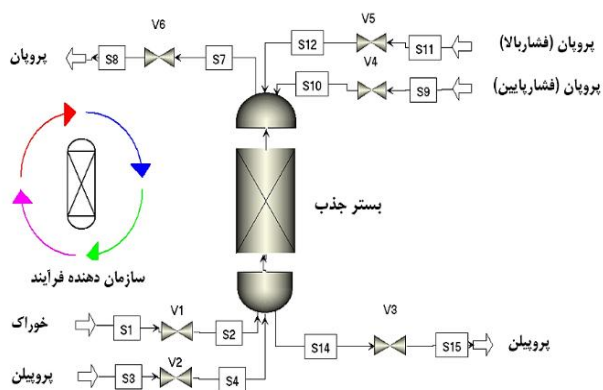
مرحله	V۱	V۲	V۳	V۴	V۵	V۶
جذب	-	O	O	O	O	-
شستشو	O	-	O	O	O	-
تخلیه جریان معکوس	O	O	-	O	O	O
پاکسازی	O	O	-	-	O	O
فشارگیری	O	O	O	O	-	O

O: بسته، -: باز

جدول ۶. پارامترهای فرایندی به دست آمده از شبیه سازی فرایند

VPSA ۵ مرحله‌ای

پارامتر	واحد	پروپیلن	پروپان
خلوص	%	۹۹/۵۰	۸۲/۶۵
بازیابی	%	۷۸/۶۸	۷۵/۲۱
بهره وری	mol/kg.h	۲/۳۶	۲/۲۱



شکل ۸. نمودار جریان فرایند ۵ مرحله‌ای VPSA در محیط شبیه سازی نرم افزار Aspen Adsorption

از بستر پاکسازی شده و سرانجام در مرحله آخر با استفاده از جریان پروپان خالص با فشار ۱/۵ بار فشار بستر دوباره افزایش یافته و آماده مرحله اول می‌شود. بنابراین جریان خروجی از بستر در مراحل جذب و شستشو غنی از پروپان و جریان خروجی از مراحل تخلیه و پاکسازی غنی از پروپیلن می‌باشد. در جدول ۴ اطلاعات مراحل گوناگون فرایند ۵ مرحله‌ای VPSA ارائه شده است. در این جدول زمان، فشار، شدت جریان و ترکیب خوراک ورودی به بستر جذب در هر مرحله از فرایند ارائه شده است. شکل ۸ نمودار جریان فرایند VPSA در محیط شبیه سازی نرم افزار Aspen Adsorption را نشان می‌دهد. با استفاده از ابزار سازمان دهنده چرخه^۱ فرایند، متغیرهای هر جریان شامل دما، فشار، غلظت اجزا و شدت جریان در هر مرحله از فرایند و همچنین دستور مورد نیاز برای باز یا بسته شدن شیرهای کنترل به نرم افزار داده می‌شود. چارت عملیاتی^۲ شیرهای کنترل برای شبیه سازی فرایند در جدول ۵ ارائه شده است. ابتدا در مرحله جذب شیرهای ۱ و ۶ باز بوده و بقیه شیرها بسته خواهند بود. جریان خوراک وارد بستر شده و جریان خروجی که غنی از پروپان است از شیر ۶ عبور کرده و خارج می‌شود. در مرحله شستشو^۳ شیر ۲ باز شده و جریان پروپیلن از پایین بستر وارد می‌شود. در مرحله تخلیه^۴ همه شیرها به جز شیر ۳ بسته خواهند بود. فشار بعد از شیر ۳ به میزان ۰/۱ بار است که باعث می‌شود فشار بستر از ۱/۵ به ۰/۱ بار کاهش یابد. سپس در مرحله پاکسازی^۵ با باز شدن شیر ۴ جریان پروپان وارد بستر شده و پروپیلن باقی مانده در فاز گاز را از بستر خارج می‌کند. در مرحله آخر همه شیرها بسته شده و فقط با باز شدن شیر ۵ جریان پروپان وارد بستر شده و فشار آن را به ۱/۵ بار افزایش می‌دهد.

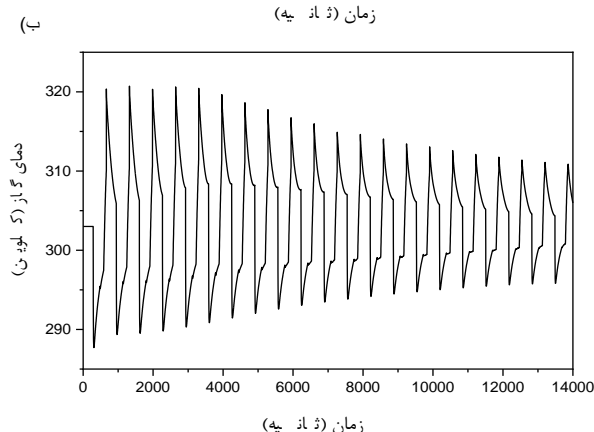
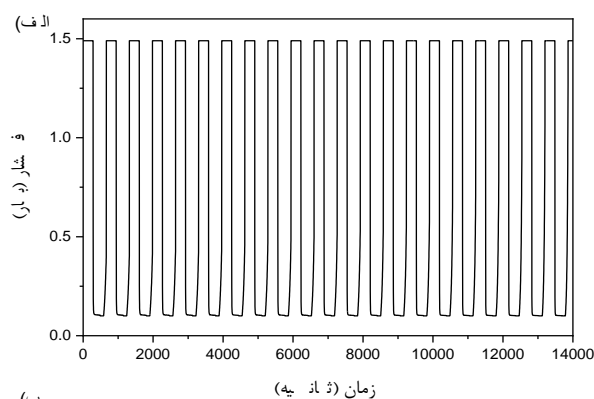
در شکل ۹ (الف) متحنی فشارگاز در بستر جذب بر حسب زمان رسم شده است. همان گونه که دیده می‌شود فشار بستر بین ۰/۱ تا ۱/۵ بار نوسان می‌کند. همچنین در شکل ۹ (ب) نیز دمای جریان گاز خروجی از بستر جذب بر حسب زمان رسم شده است که در آن افزایش و کاهش دما به دلیل صورت گرفتن فرایند جذب و دفع قابل دیدن است. همان گونه که تغییرهای دمایی نشان می‌دهد، بعد از گذشت حدود ۲۰ چرخه از فرایند، سامانه به حالت پایدار خواهد رسید که بر اساس آن پارامترهای فرایندی مهمی مانند درصد خلوص^۶ فرآورده‌ها، بازیابی^۷ و بهره وری^۸ فرایند پس از پایداری سامانه محاسبه و در جدول ۶ خلاصه شده است. تعاریف مربوط به هر کدام از پارامترهای بالا در مطالعه نارین و همکاران [۱۸] ارائه شده است.

- (۱) Cycle organizer
- (۳) Rinse
- (۵) Purge
- (۷) Recovery

- (۲) Operation chart
- (۴) Blow down
- (۶) Purity
- (۸) Productivity

نتیجه گیری

در این مطالعه، عملکرد جاذب Cu-MOF-74 برای جداسازی مخلوط پروپان و پروپیلن در فرایند VPSA مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور با بهره‌گیری از قابلیت‌های نرم افزار Aspen Adsorption، منحنی جذب و دفع پروپان و پروپیلن در دو حالت خالص و مخلوط شبیه سازی شده و با نتیجه‌های آزمایشگاهی مقایسه و اعتبارسنجی روش شبیه سازی بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که با استفاده از نرم افزار Aspen Adsorption می‌توان با دقت بسیار خوبی نتیجه‌های آزمایشگاهی جذب سطحی در ستون جذب بستر ثابت را پیش بینی کرد. پس از اعتبارسنجی نتیجه‌های آزمایشگاهی، فرایند ۵ مرحله‌ای VPSA شبیه سازی شده و پارامترهای مهمی مانند بهره‌وری فرایند و درصد خلوص فرآورده ها محاسبه شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که با استفاده از جاذب Cu-MOF-74 در فرایند VPSA می‌توان جداسازی پروپان و پروپیلن را با بهره‌وری بیش از ۲/۳۶ mol/kg.h انجام داده و پروپیلن را با درصد خلوص ۹۹/۵٪ (گرید پلیمری) تولید کرد.



شکل ۹. الف) منحنی فشار در بستر جذب در طی مراحل فرایند VPSA. ب) دمای گاز خروجی از بستر جذب.

همان‌گونه که نتیجه‌های آرایه شده در جدول ۶ نشان می‌دهد با استفاده از فرایند VPSA پیشنهادی می‌توان پروپیلن را با درصد خلوص بالا از پروپان جداسازی نمود. همچنین میزان بهره‌وری فرایند در مقایسه با مطالعه‌های انجام شده توسط پژوهشگران دیگر [۱۵،۱۷] افزایش چشمگیری را نشان می‌دهد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۱۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۱۵

مراجع

- [1] Abedini, H., Shariati, A., Khosravi-Nikou, M. R., Adsorption of Propane and Propylene On M-MOF-74 (M=Cu, Co): Equilibrium and Kinetic Study, *Chemical Engineering Research and Design*, **153**: 96-106 (2020).
- [2] Ramu, G., Lee, M., Jeong, H.-K., Effect Of Zinc Salts on the Microstructure and Performance Of Zeolitic-Imidazolate Framework ZIF-8 Membrane for Propylene/Propane Separation, *Microporous and Mesoporous Materials*, **259**: 155-162 (2018).
- [3] Liao, B., Lei, Z., Xu, Z., Zhou, R., Duan, Z., New Process for Separating Propylene and Propane by Extractive Distillation with Aqueous Acetonitrile, *Chemical Engineering Journal*, **84**: 581-586 (2001).

- [4] He, M., Liu, S., Bai, L., Liu, X., Propane/Propylene Separation and CO₂ Capture in Magnetic Ionic Liquid [bmim][FeCl₄], *Chemical Engineering Research and Design*, **137**: 186-193 (2018).
- [5] Grande, C.A., Poplow, F., Rodrigues, A.E., Vacuum Pressure Swing Adsorption to Produce Polymer-Grade Propylene, *Separation Science and Technology*, **45**: 1252–1259 (2010).
- [6] Costa, E., Calleja, G., Marron, C., Jimenez, A., Pau, J., Equilibrium Adsorption of Methane, Ethane, Ethylene, and Propylene and Their Mixtures on Activated Carbon, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **34**: 156-163 (1989).
- [7] Padin, J., Rege, S. U., Yang, R. T., Cheng, L. S., Molecular Sieve Sorbents for the Kinetic Separation of Propane/Propylene, *Chemical Engineering Science*, **55**: 4525-4535 (2000).
- [8] Costa, E., Calleja, G., Jimenez, A., Pau, J., Adsorption Equilibrium of Ethylene, Propane, Propylene, Carbon Dioxide, and Their Mixtures on 13X Zeolite, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **36**: 218-224 (1991).
- [9] Iucolano, F., Aprea, P., Caputo, D., Colella, C., Eic, M., Huang Q., Adsorption and Diffusion of Propane and Propylene in Ag+-Impregnated MCM-41, *Adsorption*, **14**: 241-348 (2008).
- [10] Bae, Y.S., Lee, Ch. Y., Kim, K. Ch., Farha, O.K., Nickias, P., Hupp, J. T., Nguyen, S. T., Snurr, R.Q., High Propene/Propane Selectivity in Isostructural Metal–Organic Frameworks with High Densities of Open Metal Sites, *Angewante. Chem. Int. Ed.*, **51**: 1857–1860 (2012).
- [۱۱] قربانی جعفر بیگلو، هانیه؛ قهرمانی نژاد، محبوبه؛ نیکنام شاهرک، مهدی؛ بررسی سنتز ZIF-8 با استفاده از حلال سبز بسا زود گداز مبتنی بر کولین کلراید برای جذب دی‌اکسیدکربن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران. ۴۰(۱): ۶۹ تا ۸۱ (۱۴۰۰)
- [12] Khan, N.A., Jhung, S.H., Adsorptive Removal And Separation of Chemicals with Metal–Organic Frameworks: Contribution of π -Complexation, *Journal of Hazardous Materials*, **325**: 198–213 (2017).
- [13] Chang, G., Huang, M., Su, Y., Xing, H., Su, B., Zhang, Z., Yang, Q., Yang, Y., Ren, Q., Bao, Z., Chen, B., Immobilization of Ag(I) into a Metal–Organic Framework with –SO₃H Sites for Highly Selective Olefin–Paraffin Separation at Room Temperature, *Chemical Communication*, **51**: 2859-2861 (2015).
- [14] Kim, A.R., Yoon, T.U., Kim, E. J., Yoon, J. W., Kim, S.Y., Yoon, J.W., Hwang, Y.K., Chang, J.S., Bae, Y.S., Facile loading of Cu(I) in MIL-100(Fe) through redox-active Fe(II) sites and remarkable propylene/propane separation performance, *Chemical Engineering Journal*, **331**: 777–784 (2018).
- [15] Plaza M.G., Ribeiro A.M., Ferreira A., Santos J.C., Lee U-Hwang, Chang Jong-San, Loureiro J.M., Rodrigues A.E., Propylene/Propane Separation by Vacuum Swing Adsorption Using Cu-BTC Spheres, *Separation and Purification Technology*, **90**: 109–119 (2012).
- [16] Campo M.C., Ribeiro, A.M., Ferreira, A., Santos, J.C., Lutz, C., Loureiro, J.M., Rodrigues A.E., New 13X zeolite For Propylene/Propane Separation By Vacuum Swing Adsorption, *Separation and Purification Technology*, **103**: 60–70 (2013).

- [17] Sanz, R., Martínez, F., Orcajo, G., Wojtas L., Briones D., *Synthesis of a Honeycomb-Like Cu-Based Metal–Organic Framework and Its Carbon Dioxide Adsorption Behavior*, *Dalton Trans.*, **42**: 2392–2398 (2013).
- [18] Narin, G., Martins, Vanessa F.D., Campo, M., Ribeiro, A. M., Ferreira, A., Santos, J. C., Schumann, K., Rodrigues, A. E., *Light Olefins/Paraffins Separation with 13X Zeolite Binderless Beads*, *Separation and Purification Technology*, **133**: 452–475 (2014).