

بررسی پارامترهای عملیاتی موثر در فرآیند نمزدایی از اتان با استفاده از جاذب غربال مولکولی 3A

جعفر صادق‌زاده اهری^{۱*}، سعید پاک‌سرشت^۲، خشایار محمدبیگی^۱، زهرا شفیعی^۱ و فاطمه فرموده^۲

۱- پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی گاز، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۴/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۴

چکیده

در این مقاله با استفاده از روابط ریاضی مربوط به موازنه‌های جرم، انرژی و مونتیم، مدل‌سازی یک واحد صنعتی نمزدایی از گاز اتان با استفاده از جاذب غربال مولکولی 3A انجام گردید. در مدل پیشنهادی از تقریب نیروی محرکه خطی برای محاسبه سرعت جذب سطحی و ایزوترم لانگمویر درجه ۲ برای بیان رابطه تعادل بین غلظت آب در فازهای گاز و جامد استفاده شد. معادلات ریاضی مورد نظر با استفاده از نرم‌افزار Matlab به صورت هم‌زمان حل گردید پس از اعتبارسنجی نتایج مدل‌سازی با داده‌های تجربی موجود، تاثیر پارامترهای عملیاتی شامل قطر جاذب، دبی گاز مورد استفاده جهت بازیابی بستر، فشار و دمای خوراک بر روی میزان آب در محصول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش قطر جاذب و دمای جریان ورودی، میزان رطوبت در جریان خروجی از واحد در محصول افزایش می‌یابد. در حالی که با افزایش فشار ستون جذب و یا مقدار جریان گاز مورد استفاده جهت بازیابی بستر، میزان رطوبت در محصول کاهش پیدا می‌کند.

کلمات کلیدی: نمزدایی، مدل‌سازی، جذب سطحی، جاذب 3A و پارامترهای عملیاتی

مقدمه

را دارد و یا جریانی از یک گاز دیگر که مقدار جذب آن در بستر ناچیز است، انجام می‌شود. جریان احیاء قبل از ورود به داخل بستر، پیش‌گرم شده و سپس وارد بستر می‌شود. معمولاً با انجام عملیات احیاء در دمای بالا، بستر به خوبی پاک‌سازی شده و می‌تواند آماده ورود به سیکل بعد باشد. از طرف دیگر در این فرآیند بیشترین زمان صرف گرم و سرد کردن بستر می‌شود. بنابراین نسبت به فرآیند PSA کندتر بوده و برای فرآیندهایی که نیاز به سرعت بالا دارند، مناسب نمی‌باشد [۱].

جذب با تغییرات متناوب دما یا TSA از متداول‌ترین روش‌های جداسازی جذب سطحی می‌باشد. جذب سطحی فرآیندی گرمازا است و بنابراین با افزایش دما میزان جذب کاهش می‌یابد. در روش TSA دما در مرحله جذب پایین آورده شده و در مرحله دفع افزایش می‌یابد. مرحله احیاء معمولاً با عبور بخشی از جریان محصول گازی که قابلیت پاک‌سازی بستر

دمای خوراک، فشار خوراک، قطر بستر و قطر ذرات جامد بر روی زمان جذب، میزان اشباع‌شدگی بستر و همچنین افت فشار بستر بررسی شده است. فرآیند TSA از دو مرحله جذب و دفع تشکیل شده است. لذا بررسی آن ملزم به در نظر گرفتن یک سیکل کامل شامل مراحل جذب و دفع خواهد بود. بر این اساس در این مقاله بر خلاف کار ارائه شده توسط غلامی و همکاران [۱۱] که صرفاً مرحله جذب را مدل‌سازی نموده‌اند، ابتدا یک سیکل کامل (شامل مراحل جذب و احیاء) از یک واحد صنعتی نهم‌زادایی اتان مدل‌سازی شده و در ادامه تاثیر پارامترهای عملیاتی مختلف بر عملکرد واحد بررسی شده است.

شرح فرآیند

واحد صنعتی مورد نظر، شامل دو بستر حاوی جاذب غربال مولکولی 3A می‌باشد. بسترها به‌صورت موازی کار می‌کنند و همواره یک بستر در حال جذب و دیگری در حال بازیابی می‌باشد. به این صورت که هر بستر ابتدا ۱۲ ساعت در شرایط جذب و در دمای 40°C قرار می‌گیرد. سپس ۵، ۶ ساعت دفع در دمای بالا انجام می‌شود. به این منظور ابتدا بستر با گاز در دمای 100°C و پس از آن با گاز در دمای 280°C شسته می‌شود. در آخرین مرحله از بازیابی، بستر به مدت ۵ ساعت، تحت عبور جریان گاز در دمای 40°C قرار گرفته و پس از نیم ساعت استراحت مجدداً مرحله جذب آغاز می‌شود. به این ترتیب هر سیکل کامل شامل جذب و احیاء، ۲۴ ساعت طول می‌کشد. لازم به توضیح است که ۱۰٪ محصول هر بستر در حالت جذب، جهت بازیابی بستر دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرد. هدف نهایی از طراحی مورد نظر تولید محصول با حداکثر میزان آب ۱ ppmv می‌باشد. مشخصات خوراک ورودی و مشخصات بستر به‌ترتیب در جداول ۱ و ۲ آورده شده‌اند.

در فرآیند TSA بیشترین هزینه مربوط به مرحله احیاء می‌باشد. چون در این مرحله باید برای گرم کردن محصول، انرژی صرف شود. در حالی که در فرآیند PSA بیشترین هزینه صرف فشرده‌سازی خوراک در مرحله افزایش فشار، می‌شود [۲].

کاربرد فراوان فرآیند جذب سطحی منجر به مطالعات بسیاری در زمینه مدل‌سازی ریاضی این سیستم شده است. از نتایج حاصل از یک مدل کارآمد، می‌توان در طراحی واحدهای جذب سطحی و بهینه‌سازی عملکرد این گونه واحدها استفاده نمود. با مروری بر فعالیت‌های پژوهشی انجام شده در زمینه جذب بخار آب توسط جاذب‌های جامد، مشخص می‌شود که عمده فعالیت‌های انجام شده، بر روی بررسی تجربی رفتار جاذب‌های مختلف و ارائه مدل‌های مختلف ایزوترم می‌باشد [۳-۷].

محمدي‌نژاد و همکاران [۸] در سال ۲۰۰۰ جذب سنیتیکی و تعادلی دو جزء بخار آب و دی‌اکسیدکربن بر روی زئولیت‌های 5A و 13X را به‌صورت تجربی و تئوری، مورد مطالعه قرار دادند. آحن و لی نیز در سال ۲۰۰۳ [۹] فرآیند TSA خشک کردن هوا در بستری متشکل از جاذب 13X و سیلیکاژل را با استفاده از یک مدل ریاضی مورد بررسی قرار دادند. در سال ۲۰۰۸، ریبیرو و همکاران [۱۰] نتایج حاصل از بررسی‌های انجام شده خود در خصوص جذب تعادلی و سنیتیکی بخار آب بر روی جاذب‌های مختلف، نظیر کربن فعال، آلومینا و زئولیت را ارائه نمودند. با توجه به بررسی‌های انجام شده در زمینه مدل‌سازی فرآیند نهم‌زادایی از گاز طبیعی با استفاده از جاذب، تنها مرجع موجود مربوط به گزارش ارائه شده از طرف غلامی و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۱۰ می‌باشد. در این پژوهش، مرحله جذب بخار آب بر روی زئولیت 5A مدل‌سازی شده و پس از مقایسه نتایج حاصل از مدل با نتایج تجربی و تایید نحوه رفتار منحنی جذب حاصل از مدل با منحنی جذب حاصل از داده‌های تجربی، تاثیر پارامترهای نظیر

جدول ۱ مشخصات خوراک واحد نهمزدایی صنعتی.

T(K)	۳۱۳/۱۵	C ₂ H ₆ (%mol)	۹۶/۷۹	%CO ₂ (mol)	۳/۴×۱۰ ^{-۴}
P (bar)	۲۳/۵	C ₃ H ₈ (%mol)	۱/۸۹	%COS (mol)	۱/۷×۱۰ ^{-۵}
F (kmol/hr)	۱۹۶۲	CH ₄ (%mol)	۰/۹۹۱	%H ₂ O (mol)	۰/۳۲۶

جدول ۲ مشخصات فیزیکی مورد استفاده در مدل سازی واحد صنعتی نهمزدایی.

مشخصات جاذب		مشخصات بستر	
۳	قطر (mm)	۵۵۰۰	طول (mm)
۱۰۰۰	ظرفیت گرمایی (J. kg ⁻¹ . K ⁻¹)	۲۳۰۰	قطر داخلی (mm)
۰/۳۷	تخلخل	۰/۳۶	تخلخل
۷۲۰	دانسیته جاذب (kg/m ³)		

مدل سازی

فرضیات مورد استفاده جهت حل دینامیکی معادلات موازنه جرم، انرژی و مومنتم در طول بستر عبارتند از:

- خواص فیزیکی مورد نیاز جریان گازی با استفاده از معادله حالت پنگ-راینسون محاسبه شده است.
- بستر یک بعدی فرض شده و افت فشار در طول بستر با استفاده از معادله ارگان^۱ تخمین زده شده است.

- جریان سیال به صورت قالبی و پراکندگی محوری در طول بستر در نظر گرفته شده است.

- غلظت فاز جذب شده و فاز گاز در داخل ذرات جاذب به صورت توده ای فرض شده و تغییرات غلظت اجزاء در جامد توسط مدل سینتیک توده ای و با استفاده از رابطه نیروی محرکه خطی^۲ (LDF) تعیین شده است.

- از انتقال حرارت بین جامد و توده گاز صرف نظر شده و توده گاز با جامد، در شرایط تعادل گرمایی می باشد

- از انتقال حرارت از دیواره به محیط صرف نظر شده است.

موازنه جرم برای هر جزء در فاز گاز

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{z,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} - U \frac{\partial C_i}{\partial Z} - C_i \frac{\partial U}{\partial Z} - \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (1)$$

موازنه کلی جرم در فاز گاز

معادله ۱ رابطه اصلی انتقال جرم جزء فرضی i از یک

مخلوط گازی چند جزئی می باشد. برای یک مخلوط n جزئی، تعداد n معادله مشابه معادله فوق به دست می آید که با جمع کردن آنها و با توجه به این نکته که مجموع همه غلظت ها برابر با غلظت کل و ثابت می باشد، می توان معادله کلی انتقال جرم را به صورت زیر به دست آورد:

$$C_t \frac{\partial U}{\partial Z} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

موازنه جرم در فاز جامد

سرعت های انتقال جرم^۳ در سیستم های جذب سطحی، روابطی ریاضی برای تعیین شدت انتقال جزء یا اجزاء قابل انتقال از فاز گاز به فاز جامد (جاذب) می باشند که در معادلات مدل به صورت $\partial q/\partial t$ ظاهر می شوند. همان گونه که در قسمت فرضیات بیان شد، در این مقاله از مدل LDF استفاده گردید.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = K_{s,i} (q_i^* - q_i) \quad (3)$$

موازنه انرژی

به دلیل تغییرات دما در سیستم های TSA، سیستم، غیر هم دما بوده (آدیاباتیک) و به همین علت در چنین حالت هایی برای مدل سازی سیستم لازم است معادله انرژی همراه با معادلات انتقال جرم و سرعت و به شکل زیر حل شود.

1. Ergun

2. Linear Driving Force

3. Mass Transfer Rate

پارامترهای مدل

ضریب انتقال جرم

ضریب انتقال جرم مورد استفاده در رابطه نیروی محرکه خطی، برآیندی از ضرایب انتقال جرم داخلی دانه و فیلم اطراف دانه می‌باشد [۲]:

$$\frac{1}{K_{s,i}} = \frac{r_p}{3k_{f,i}} + \frac{r_p^2}{15\varepsilon_p D_{p,i}} \quad (۶)$$

جهت محاسبه ضریب انتقال جرم کلی ($K_{s,i}$) نیاز به محاسبه ضریب انتقال جرم خارجی ($k_{f,i}$) و ضریب نفوذ مؤثر هر جزء ($D_{p,i}$) می‌باشد. برای این منظور از روابط زیر استفاده گردید:

• محاسبه نرخ نفوذ مولکولی دو جزیی از رابطه ویلکه-لی [۱۲]:

$$D_{i,j} = 1.01 \times 10^{-4} \frac{T^{1.5}}{P\sigma_{i,j}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0.5} \times [0.0027 - 0.0005 \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{0.5}] \quad (۷)$$

برای تخمین Ω_D از معادله تجربی زیر استفاده گردید [۱۳]:

$$(\Omega_D = (44.54 \left(\frac{kT}{\varepsilon_{i,j}} \right)^{-4.909} + 1.911 \left(\frac{kT}{\varepsilon_{i,j}} \right)^{-1.575})^{0.1} \quad (۸)$$

که $\varepsilon/k=0.75T_c$ ، $k=0.75 T_c \varepsilon$ و $0.841 V_c^{1/3} \sigma$ و $0.841 V_c^{1/3} \sigma$ می‌باشد.

- ضریب نفوذ مولکولی (D_m)، ضریب نفوذ نادرین (D_k) و نهایتاً ضریب نفوذ مؤثر (D_p) در یک مخلوط گازی با استفاده از روابط (۹) تا (۱۱) محاسبه می‌شود [۱۴]. براساس دو مکانیسم نفوذ مولکولی و نفوذ نادرین، ضریب نفوذ مؤثر طبق روابط زیر قابل محاسبه است:

$$D_{m,i} = \frac{1-y_i}{\sum_j \frac{y_j}{D_{i,j}}} \quad (۹)$$

$$D_{k,i} = 9.7 \times 10^1 r_p \left(\frac{T}{M_i} \right)^{0.5} \quad (۱۰)$$

$$D_{p,i} = \frac{1/\tau}{1/D_{m,i} + 1/D_{k,i}} \quad (۱۱)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\rho_g c_{pg} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p c_{ps}} \times \left(\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \rho_g c_{pg} U \frac{\partial T}{\partial Z} - \rho_g c_{pg} T \frac{\partial U}{\partial Z} + \rho_p \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \sum H_i \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \quad (۴)$$

موازنه مومنتم

معادله ارگان، جهت محاسبه افت فشار در طول بستر عبارت است از:

$$\frac{\partial P}{\partial Z} = - \left(\frac{1.5 \times 10^{-3} \mu (1-\varepsilon)^2 U}{d_p^2 \varepsilon^3} + \frac{1.75 \times 10^{-5} \rho_g (1-\varepsilon) U^2}{d_p \varepsilon^3} \right) \quad (۵)$$

شرایط ابتدایی و مرزی

مرحله جذب

در شروع مدل‌سازی فرض می‌گردد که بستر عاری از هر جزء جذب شونده بوده و دما با دمای خوراک یکسان است ($C_i(Z,0)=0$; $q_i(Z,0)=0$; $T(Z,0)=T_{feed}$). اما با ادامه سیکل، شرایط اولیه غلظت برای مرحله جذب در سیکل بعدی، برابر با غلظت‌های محاسبه شده در انتهای زمان سیکل قبلی (t_c) خواهد بود. از آنجایی که جهت جریان در مرحله احیاء بر خلاف مرحله جذب است، بنابراین غلظت در ابتدای بستر مرحله جذب، برابر با غلظت در انتهای بستر مرحله احیاء می‌باشد ($Z'=L-Z$).

$C_i(Z,0)=C_i(Z', t_c)$; $q_i(Z,0)=q_i(Z', t_c)$; $T(Z,0)=T_{feed}$
در مورد شرایط مرزی نیز داریم:

$$t > 0 \quad Z=L \quad \frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \quad \frac{\partial T_i}{\partial Z} = 0$$

$$Z=0 \quad C_i=C_{i,feed}; \quad P=P_{feed}; \quad U=U_{feed}; \quad T=T_{feed}$$

مرحله احیاء

در هر سیکل، قبل از شروع مرحله احیاء، مرحله جذب انجام می‌گیرد. بنابراین غلظت و دمای اولیه در این مرحله برابر با غلظت و دمای متناظر در انتهای مرحله جذب (tad) در نظر گرفته می‌شود. $C_i(Z',0)=C_i(Z, tad)$; $q_i(Z',0)=q_i(Z, tad)$; $T(Z',0)=T(Z, tad)$
در مرحله احیاء از جریان گازی عاری از هر گونه ماده جذب شونده یا جریان شستشوگر^۱ استفاده می‌شود.

لذا در مورد شرایط مرزی می‌توان نوشت:

$$t > 0 \quad Z'=L \quad \frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \quad \frac{\partial T_i}{\partial Z} = 0$$

$$Z'=0 \quad C_i=0; \quad P=P_{purge}; \quad U=U_{purge}; \quad T=T_{purge}$$

1. Purge

2. Wilke-Lee

مدل ایزوترم

به دلیل تغییرات شدید دمایی در مرحله دفع، در نظر گرفتن تاثیر دما در مدل ایزوترم بسیار ضروری است. لذا با توجه به مدل‌های موجود، انتخاب مدل ایزوترم لانگمویر درجه ۲ که تغییرات دما در الگوی آن لحاظ شده، مناسب می‌باشد. در مدل‌سازی انجام شده، مدل لانگمویر توسعه یافته درجه ۲ به صورت رابطه زیر در نظر گرفته شد:

$$w_i = \frac{a_1 * e^{\frac{a_2}{T}} * P_i}{1 + a_3 * e^{\frac{a_2}{T}} * P_i} \quad (15)$$

جهت تعیین ثوابت ایزوترم جذب آب بر روی جاذب مورد نظر، از اطلاعات مراجع موجود استفاده گردید. بدین منظور اطلاعات گزارش شده مربوط به جذب آب بر روی جاذب 3A تولیدی شرکت گریس^۱ از مراجع ۶ و ۷ استخراج شده و پس از برآزش اطلاعات مطابق رابطه مورد نظر (معادله ۱۵)، نهایتاً پارامترهای مورد نیاز به صورت جدول ۴ مشخص گردید. لازم به توضیح است که میزان گرمای جذب آب بر روی جاذب با توجه به منابع اطلاعاتی موجود برابر ۵۷/۹۵ kJ/mol در نظر گرفته شد [۶].

روش حل معادلات مدل

به منظور مدل‌سازی فرآیند TSA، معادلات دیفرانسیل جزئی^۲ (PDE's) و معمولی^۳ (ODE's) که قبلاً به آنها اشاره شد، به صورت هم‌زمان و با استفاده از یک روش عددی مناسب حل می‌شوند.

ضریب پیچش (τ) در رابطه ۱۱ نیز از معادله زیر محاسبه می‌گردد [۱۵]:

$$\tau = \varepsilon_p + 1.5(1 - \varepsilon_p) \quad (12)$$

- ضریب انتقال جرم فیلمی از فاز گاز به درون جاذب با استفاده از رابطه (۱۳) محاسبه می‌شود [۱۶]:

$$N_{Sh} = \frac{k_{f,i} d_p}{D_{m,i}} = 2 + 1.1 Sc^{1/3} Re^{0.6} \quad (13)$$

ضریب پراکندگی محوری

پارامتر ضریب پراکندگی محوری ($D_{z,i}$) که در رابطه ریاضی موازنه جرم، برای هر جزء در فاز گاز مطرح می‌باشد، از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۷]:

$$D_{z,i} = 0.73 D_{m,i} + \frac{U_{rp}}{\varepsilon_p (1 + 9.49 \frac{\varepsilon_p D_{m,i}}{2 U_{rp}})} \quad (14)$$

خصوصیات فیزیکی گاز

جهت حل معادلات مدل علاوه بر تعیین ضریب تراکم گاز (Z)، ویسکوزیته (μ)، ظرفیت گرمایی (C_{pg}) و ضریب انتقال حرارت (λ) گاز نیز مورد نیاز است. همان‌گونه که قبلاً بیان گردید، ضریب تراکم از طریق معادله حالت پنگ-رابینسون و در طول اجرای مدل، محاسبه می‌گردد. سایر خواص فیزیکی مورد نیاز با فرض اینکه کل گاز خصوصیتی نزدیک به گاز اتان دارد، در فشار ۲۳/۵ bar و در محدوده دمایی فرآیند ۲۰-۳۰۰ °C از طریق نرم‌افزار HYSYS استخراج شده و نهایتاً روابط دمایی برای هر کدام از خصوصیات مورد نظر برآزش گردید. جدول ۳ بیان‌گر روابط مورد استفاده می‌باشد.

جدول ۳ تابعیت دمایی پارامترهای فیزیکی مورد استفاده در مدل‌سازی.

تابع	a	b	c	d
C_{pg} (kJ/kg.K)	-5×10^{-8}	7×10^{-5}	-0.308	$6/2657$
λ (kJ/m.s.K)	-2×10^{-13}	4×10^{-10}	-9×10^{-8}	2×10^{-5}
μ (kg/m.s)	-5×10^{-14}	7×10^{-11}	-5×10^{-10}	6×10^{-6}
$f = a T^3 + b T^2 + c T + d; T(K)$				

1. Grace

2. Partial Differential Equations

3. Ordinary Differential Equations

جدول ۴ ثوابت جذب تعادلی آب بر روی جاذب 3A (فرم مدل لانگمویر ۲).

پارامتر	مقدار	پارامتر	مقدار
$a_1 (\text{kmol.kg}^{-1}.\text{bar}^{-1})$	۰/۰۰۴۵۴۲	$a_3 (\text{bar}^{-1})$	۳/۰۵۳
$a_2 (\text{K})$	۱۵۴۱/۴	$a_4 (\text{K})$	۸۱۲/۶۳

انتهایی بسترکاهش می‌یابد. باید توجه داشت که جهت جریان خوراک و جریان مورد استفاده در مرحله دفع، به صورت متقابل می‌باشد. لذا در مرحله جذب ابتدا نقطه اول به حالت اشباع می‌رسد، ولی در مرحله دفع، ابتدا نقطه آخر بستر عاری از آب می‌گردد.

در شکل ۲ تغییرات غلظت پس از رسیدن سیستم به حالت یکنواخت و در مرحله جذب سیکل سوم، نمایش داده شده است. مطابق شکل، با گذشت زمان مقدار آب در نقاط مختلف بستر افزایش می‌یابد. اما شدت افزایش در تمام نقاط بستر یکسان نبوده و هر قدر به انتهای بستر (محل خروج محصول) نزدیک می‌شویم، از مقدار آب موجود در بستر کاسته می‌شود. به گونه‌ای که در پایان مرحله جذب، تقریباً تا نقاط میانی (0-I/2)، بستر از آب اشباع شده است. در حالی که مقدار آب در نقطه انتهایی بستر (محل خروج محصول) کمتر از ۱ ppmv می‌باشد. با مقایسه این نتیجه با مبنای طراحی که همان کاهش میزان آب در محصول به میزان حداکثر ۱ ppmv می‌باشد، می‌توان صحت مدل‌سازی انجام شده را مورد تایید قرار داد.

پروفایل دمایی جاذب و گاز موجود در بستر

با توجه به فرض تعادل گرمایی در نظر گرفته شده بین جاذب و گاز، نمودار تغییرات دما در فاز گاز و جامد (شکل ۳) یکسان خواهد بود. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، در مرحله جذب، افزایش جزئی دما (در حدود حداکثر ۵ °C) مشاهده می‌گردد که با توجه به آنتالپی جذب، ناشی از خاصیت گرمایی فرآیند جذب سطحی می‌باشد.

1. Steady State

2. Finite Difference

3. Differential and Algebraic Equations

تکرار حل معادلات مذکور برای رسیدن به شرایط حالت یکنواخت^۱ که شامل تکرار چندین سیکل می‌باشد، به پیچیدگی حل عددی می‌افزاید. در این مقاله با تقسیم نمودن طول بستر به ۲۰ نقطه با فواصل یکسان، از روش تفاضل محدود^۲ استفاده گردید. جهت حل هم‌زمان دستگاه معادلات دیفرانسیلی-جبری^۳ (DAE's) حاصله، تابع ode15s نرم‌افزار Matlab (version 7.6) مورد استفاده قرار گرفت.

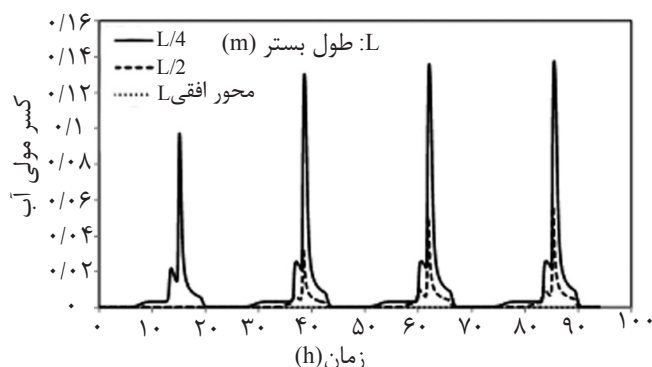
نتایج و بحث

در مدل‌سازی انجام شده طول بستر به ۲۰ قسمت مساوی تقسیم شده و نتایج بر حسب زمان و برای هر نقطه تعیین شد. نتایج برای ۴ سیکل (هرسیکل شامل ۱۲ ساعت مرحله جذب و ۱۱/۵ ساعت مرحله دفع) گزارش گردید. نتایج اخذ شده از طریق نرم‌افزار به قرار ذیل می‌باشد:

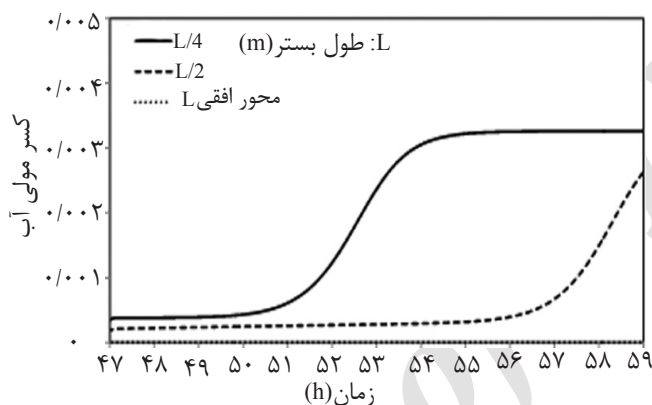
پروفایل کسر مولی آب در بستر

شکل ۱ نشان‌گر تغییرات مقدار آب در نقاط مختلف بستر و در طول چهار سیکل متوالی می‌باشد. مطابق این شکل، مشاهده می‌شود که بستر مورد نظر پس از طی سه سیکل متوالی به حالت یکنواخت می‌رسد.

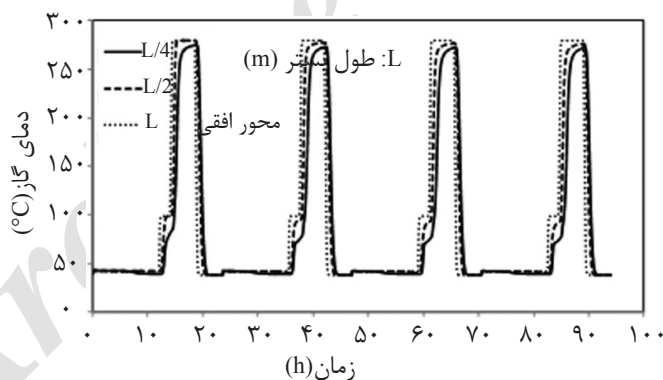
همچنین شکل ۱ نشان می‌دهد که با گذشت زمان و در مرحله جذب، میزان غلظت آب در طول بستر افزایش می‌یابد، به نحوی که غلظت نهایتاً در هر نقطه برابر با غلظت آب در خوراک می‌گردد. در این حالت به دلیل اشباع شدن بستر و با توجه به رابطه ۳، میزان انتقال جزء یا اجزاء قابل انتقال از فاز گاز به فاز جامد (جاذب) صفر می‌شود. سپس در مرحله دفع، میزان غلظت به ترتیب از قسمت



شکل ۱ پروفایل غلظت آب در نقاط مختلف بستر واحد صنعتی نهمزدایی مورد مطالعه.



شکل ۲ پروفایل غلظت آب در مرحله جذب و در نقاط مختلف بستر واحد صنعتی نهمزدایی مورد مطالعه.



شکل ۳ پروفایل دمایی جاذب در نقاط مختلف بستر واحد صنعتی نهمزدایی مورد مطالعه.

از دفع مواد جاذب شده بر روی جاذب و با توجه به این موضوع که فرآیند جذب سطحی ذاتاً ماهیت گرمایی دارد، جهت افزایش قدرت جذب، لازم است فرآیند در حداقل دمای ممکن انجام پذیرد. بنابراین، در ادامه مرحله احیاء، دمای بستر تا حدود دمای عملیاتی خوراک کاهش پیدا می‌کند. پس از اتمام این مرحله، بستر آماده انجام عملیات جذب خواهد بود. در ادامه با توجه به مدل‌سازی انجام شده، تاثیر برخی از پارامترهای عملیاتی بر روی نتایج خروجی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در مرحله احیاء جاذب، هدف دفع بخار آب و هیدروکربن‌های احتمالی جذب شده بر روی جاذب با استفاده از افزایش دما می‌باشد. در این مرحله، ابتداء بستر با استفاده از گاز احیاء 100°C شسته می‌شود تا بخارات آب جذب شده، دفع گردند. بنابراین، در این مرحله دمای جاذب حداکثر تا دمای 100°C افزایش می‌یابد. در ادامه با توجه به شستشوی بستر با گاز احیاء 280°C جهت دفع هیدروکربن‌های احتمالی جذب شده، دمای بستر نیز به مرور تا حداکثر 280°C افزایش می‌یابد. پس

فشار عملیاتی

جاذب، میزان گنجایش جاذب در داخل بستر کاهش پیدا می‌کند. لذا منطقی است که جذب آب کاهش یافته و در نتیجه غلظت آن در محصول افزایش یابد. از طرفی با توجه به رابطه ارگان، از آنجایی که میزان تخلخل بستر نیز ثابت فرض شده، با افزایش قطر جاذب، از افت فشار کاسته می‌شود.

دمای جذب

با افزایش دمای خوراک، با توجه به گرمازا بودن جذب آب، میزان جذب آب بر روی بستر کاهش یافته و میزان آب در محصول افزایش می‌یابد. از طرفی با توجه به ثابت فرض نمودن دبی مولی و فشار خوراک، عملاً با افزایش دمای خوراک، دبی حجمی افزایش یافته و در نتیجه با افزایش سرعت فضایی خوراک، افت فشار بستر نیز افزایش می‌یابد (شکل ۵).

دبی گاز مورد استفاده جهت بازیابی بستر

در واحدهای جذب، تعیین حجم گاز مورد استفاده جهت بازیابی بستر، بر دو پارامتر کیفیت محصول و اقتصاد فرآیند موثر می‌باشد. مطابق شکل ۶، با افزایش حجم گاز مورد استفاده جهت بازیابی بستر، از میزان آب در محصول خروجی کاسته خواهد شد.

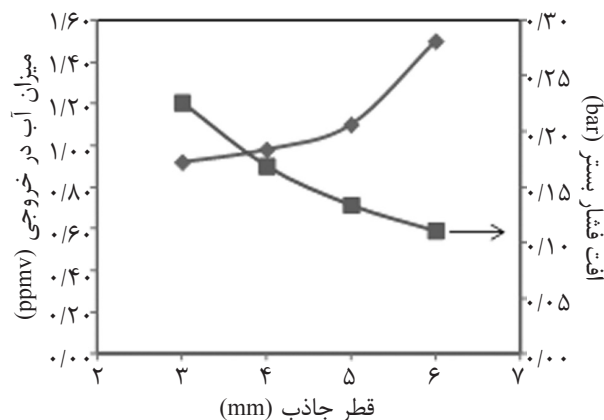
با ثابت در نظر گرفتن سایر شرایط عملیاتی (جداول ۱ و ۲)، به منظور بررسی فشار بر کیفیت محصول خروجی محدوده فشار از ۲۳/۵ تا ۵۰ bar تغییر یافت نتایج نشان داد که افت فشار بستر و غلظت آب در محصول با افزایش فشار خوراک رابطه عکس دارد (جدول ۵). با افزایش فشار و با توجه به این امر که دبی مولی خوراک ثابت در نظر گرفته شده است، دبی حجمی خوراک عملاً کاهش یافته و این امر سبب افزایش زمان تماس در بستر خواهد شد. لذا با توجه به افزایش زمان تماس (کاهش سرعت فضایی گاز در بستر) ایجاد پدیده مورد نظر منطقی می‌باشد. از طرفی افزایش میزان جذب آب با افزایش فشار را می‌توان به افزایش فشار جزیی آب در خوراک نیز ارتباط داد.

قطر جاذب

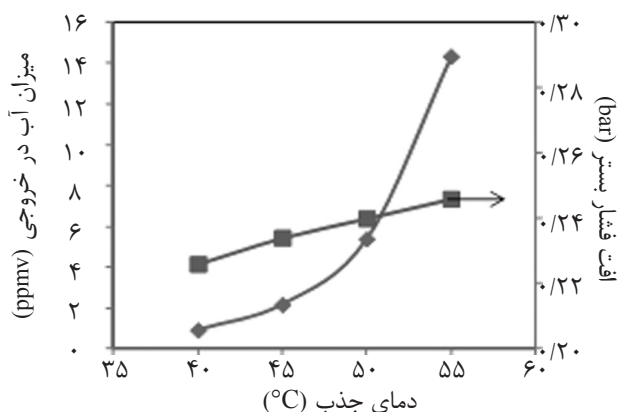
مطابق شکل ۴ در شرایط عملیاتی ثابت با افزایش قطر جاذب، میزان غلظت آب در جریان خروجی افزایش و افت فشار بستر کاهش می‌یابد. با توجه به ثابت بودن ارتفاع بستر و دانسیته حجمی جاذب، و با افزایش قطر

جدول ۵ تاثیر افزایش فشار بر عملکرد واحد نم‌زدایی.

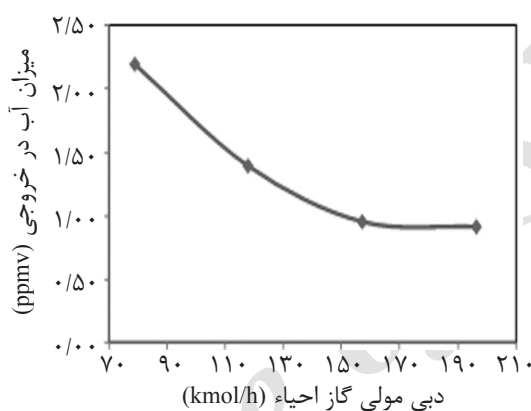
افت فشار بستر (bar)	میزان آب در محصول (ppmv)	فشار عملیاتی (bar)
۰/۲۲۶	۰/۹۲	۲۳/۵
۰/۱۶۵	$۴/۷ \times ۱۰^{-۲}$	۳۰
۰/۱۰۷	$۱/۴۷ \times ۱۰^{-۲}$	۴۰
۰/۰۶۹	$۷/۲۱ \times ۱۰^{-۵}$	۵۰



شکل ۴ تاثیر قطر جاذب بر عملکرد واحد نم‌زدایی.



شکل ۵ تاثیر دمای جذب بر عملکرد واحد نمزدایی.



شکل ۶ تاثیر دبی مولی گاز احیاء بر عملکرد واحد نمزدایی.

واحد (حدود ۱۰٪ حجمی) جهت بازیابی بستر اشباع شده مورد استفاده قرار می‌گیرد، مقدار جریان گاز مورد استفاده جهت بازیابی بستر، علاوه بر تاثیرگذاری در کیفیت محصول، بر اقتصاد فرآیند نیز موثر خواهد بود. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش قطر جاذب و دمای جریان ورودی، میزان رطوبت در جریان خروجی از واحد در محصول افزایش می‌یابد. در حالی که با افزایش فشار ستون جذب و یا مقدار جریان گاز مورد استفاده جهت بازیابی بستر، از میزان رطوبت در محصول کاسته می‌شود.

علائم و نشانه‌ها

C_i : غلظت جزء i (kmol/m^3)

C_{pg} : ظرفیت گرمایی گاز (kJ/kg.K)

C_{ps} : ظرفیت گرمایی جاذب (kJ/kg.K)

C_i : غلظت جزء i (kmol/m^3)

با توجه به مشخصه محصول در طراحی واحد مورد نظر (میزان آب در محصول کمتر از ۱ ppmv باشد)، دبی گاز مورد نیاز جهت بازیابی بستر، حداقل باید برابر ۱۰٪ حجمی محصول باشد.

نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از نرم‌افزار Matlab و روابط ریاضی توسعه داده شده برای موازنه‌های جرم، انرژی و مومنتم، مدل‌سازی یک واحد صنعتی نمزدایی از گاز اتان انجام گردید. مقایسه نتایج حاصل از مدل و داده‌های تجربی موجود، حکایت از دقت قابل قبول مدل دارد. پس از اعتبارسنجی نتایج مدل‌سازی با داده‌های تجربی موجود، پارامترهای تاثیر گذار بر کیفیت محصول، نظیر قطر جاذب، مقدار جریان گاز مورد استفاده جهت بازیابی بستر، دما و فشار خوراک مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به این که در سیستم مورد بحث، همواره جزیی از محصول

T_c : دمای بحرانی (K)	d_p : قطر جاذب (m)
U : سرعت ظاهری گاز (m/s)	G : دبی جرمی جریان گاز بر مبنای سطح مقطع
V_c : حجم بحرانی (m^3/kmol)	بستر ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)
W : میزان جذب ($\text{kmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	H_i : گرمای جذب جزء i (kJ/kmol)
y_i : کسر مولی جزء i	$k_{f,i}$: ضریب انتقال جرم خارجی جزء i (m/s)
z : ضریب تراکم فاز گاز	$K_{s,i}$: ضریب انتقال جرم کلی جزء i (1/s)
Z : فاصله از ابتدای بستر (m)	L : طول بستر (m)
$Z' = L - Z$, (m): فاصله از انتهای بستر (m)	M : جرم مولکولی (kg/kmol)
ε : تخلخل بستر	P_j : فشار جزئی جزء j (bar)
ε_p : تخلخل جاذب	P : فشار گاز (bar)
μ : ویسکوزیته ($\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$)	q_i : میزان جذب جزء i (kmol/kg)
λ : ضریب انتقال حرارت فاز گاز ($\text{kJ}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$)	q_i^* : میزان جذب جزء i در حالت اشباع (kmol/kg)
ρ_g : دانسیته گاز (kg/m^3)	r_p : شعاع جاذب (m)
ρ_p : دانسیته بالک جاذب (kg/m^3)	R : ثابت گاز ($0.083145 \text{ bar} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}$)
$\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$, (Å): متوسط فاصله بین مولکولی (Å)	Re : عدد بی بعد رینولدز
	Sc : عدد بی بعد اشمیت
	T : دما (K)

مراجع

- [1]. Ruthven D.M., "Principles of adsorption and adsorption processes," John Wiley, New York, 1984.
- [2]. Yang R.T., "Gas separation by adsorption processes," Butterworth, Stoneham, 1987.
- [3]. Zhu W., Gora L., Van den Berg A.W.C., Kapteijn F., Jansen J.C., Moulijn J.A., "Water vapor separation from permanent gases by a zeolite-4A membrane," Journal of Membrane Science, Vol. 253, Issues 1–2, pp. 57–66, 2005.
- [4]. Gorabach A., Stegmaier M., Eigenberger G., "Measurement and modeling of water vapor adsorption on Zeolite 4A—equilibria and kinetics," Adsorption, Vol. 10, Issue 1, pp. 29-46, 10, 2004.
- [5]. Ryu Y. K., Lee S. J., Kim J. W. and Lee C. H., "Adsorption equilibrium and kinetics of H_2O on Zeolite 13X," Korean J. Chem. Eng., Vol. 18, Issue 4, pp. 525-530, 2001.
- [6]. Simo M., Sivashanmugam S., Brown C. J. and Hlavacek V., "Adsorption/Desorption of water and Ethanol on 3A Zeolite in Near-Adiabatic Fixed Bed," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 48, No. 20, pp. 9247-9260, 2009.
- [7]. Restrepo M. L. and Mosquera M. A., "Accurate correlation, thermochemistry, and structural interpretation of equilibrium adsorption isotherms of water vapor in zeolite 3A by means of a generalized statistical thermodynamic adsorption model," Fluid Phase Equilibria, Vol. 283, Issues 1–2, pp. 73–88, 2009.
- [8]. Mohamadinejad H., Knox J. C. and Smith J. E., "Experimental and numerical investigation of adsorption/desorption in packed sorption beds under ideal and non ideal flows," Separation Science Technology, Vol. 35, pp. 1–22, 2000.

- [9]. Ahn H. and Lee C.H., "Adsorption dynamics of water in layered bed for air-drying TSA process," AIChE. Journal, Vol. 49, pp. 1601–1609, 2003.
- [10]. Ribeiro A. M., Sauer T. P., Grande C. A., Moreira R. F. P., Loureiro J. M. and Rodrigues A. E., "Adsorption equilibrium and kinetics of water vapor on different adsorbents," Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 47, pp. 7019–7026, 2008.
- [11]. Gholami M., Talaie M. R. and Roodpeyma S., "Mathematical modeling of gas dehydration using adsorption process," Chem. Eng. Sci., Vol. 65, Issue 22, pp. 5942–5949, 2010.
- [12]. Wilke C.R., Lee C.Y., "Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors," Ind. Eng. Chem., Vol., 47, No. 6, pp. 1253–1257, 1955.
- [13]. Suzuki M., "Adsorption engineering," Chemical Engineering Monographs 25, Tokyo and Elsevier Science Publisher, Kodansha, 1990.
- [14]. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., "Transport phenomena," 2nd Ed. Wiley, New York, 2002.
- [15]. Suzuki M. and Smith J. M., "Axial dispersion in beds of small particles," Chem. Eng. Sci., Vol. 3, pp. 256-264, 1972.
- [16]. Jee J. G., Kim M. B. and Lee C. H., "Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary, and Five-Component Mixtures," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 40, No. 3, pp. 868-878, 2001.
- [17]. Kast V.W., Adsorption aus der Gas phase, VCH, Weinheim, 1988.

Archive of SID