

امکان سنجی استفاده از جذب سطحی برای جداسازی نیتروژن از متان

ابراهیم واشقانی فراهانی*⁺

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی مهندسی، بخش مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۸۳۸-۱۴۱۵۵

معصومه ابراهیم نژاد

بابل، دانشگاه علوم و فنون مازندران

سعید پاک سرشت، علیمراد رشیدی

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه نکتولوژی و پژوهشکده گاز

چکیده: جذب گازهای متان و نیتروژن خالص روی سه نوع جاذب (زنولیت ۵A و کربن غربال مولکولی CMS955 و CMS938 ساخت شرکت ژاپنی Takeda) در دمای ۲۶ درجه سانتی گراد و فشارهای یک تا ده بار به کمک یک دستگاه اندازه گیری ایزوترم و با استفاده از روش های حجمی تعیین شده است. برآزش اطلاعات آزمایشگاهی به دست آمده با مدل های لانگ موئیر، لانگ موئیر-فرنللیچ (Sips)، Toth و مدل توسعه یافته لانگ موئیر مورد آزمون قرار گرفت. نتیجه های آزمایشگاهی نشان داد که CMS955 جاذب بهتری برای جداسازی این دو گاز است و در ثانی مدل لانگ موئیر با داده های آزمایشگاهی مطابقت ندارد. مدل های Toth، Sips و توسعه یافته لانگ موئیر نتیجه های مشابهی می دهند که از بین آنها مدل توسعه یافته به علت سادگی ترجیح داده می شود. همچنین ایزوترم تعادلی جذب مخلوط گازهای متان و نیتروژن در سه ترکیب متفاوت ۵، ۲/۵ و ۱۰ درصد نیتروژن به دست آمد. مقایسه داده های آزمایشگاهی با سه مدل لانگ موئیر فرنللیچ (Sips)، Toth و لانگ موئیر توسعه یافته نشان داد که تطابق این مدل ها با نتیجه های تجربی مشابه است. از بین این مدل ها، مدل توسعه یافته لانگ موئیر به دلیل سادگی در محاسبات ترجیح داده می شود. رفتار سینتیکی سیستم CMS955-CH₄-N₂ با استفاده از روش های مداوم پیوسته در فشارهای یک اتمسفر و ۱/۰۵۶ اتمسفر و با کسرهای مولی نیتروژن برابر ۰/۰۴۲، ۰/۰۱۹ و ۰/۰۰۵ در دمای ۲۶ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفت و منحنی های شکست مربوط به آنها به دست آمد.

واژه های کلیدی: جذب سطحی، جداسازی گازها، نیتروژن، متان، ایزوترم توسعه یافته لانگ موئیر

KEY WORDS: Adsorption, Gas separation, Nitrogen, Methane, Extended Langmuir Isotherm

مقدمه

گاز طبیعی به طور عمده از متان تشکیل شده است و همراه با ناخالصی هایی مانند نیتروژن، کربن دی اکسید و هیدروکربورهای

⁺ E-mail: evf@modares.ac.ir

*عهدد دار مکانات

مولکولی است انجام داد. این جاذب شامل کاتیون های منیزیم است که می توان با استفاده از روش های تبادل یونی^(۳) کاتیون آن را با کاتیون های کلسیم، باریم، روی، مس و کبالت تعویض کرد. با استفاده از این جاذب می توان گازهایی را که ابعاد مولکولی آنها برابر یا کوچکتر از نیتروژن باشد از گازهایی که ابعاد مولکولی آنها برابر یا بیشتر از متان است جدا نمود. از بررسی ها و محاسبات انجام شده در مورد آهنگ جذب و ضریب تفکیک نیتروژن و متان مشاهده شده است که وقتی از کاتیون منیزیم استفاده می شود، انتخابگری جاذب بیشتر است [۳].

نظری انتخابگری^(۴)

مشخصه های متفاوت جاذب ها مثل تخلخل، ساختار روزنه و طبیعت سطوح جذب کننده باعث می شود که جاذب ها انتخابگری متفاوتی داشته باشند. انتخابگری ممکن است به دلایل زیر باشد

- تفاوت در تعادل ترمودینامیکی برای اندرکنش جاذب جذب شونده که بیشتر به تاثیر تعادلی معروف است.
- تفاوت در آهنگ نفوذ جذب شونده های متفاوت به درون ساختار جاذب که اغلب به اثر سینتیکی معروف است.
- در برخی موردها تفاوت در ساختمان و ابعاد هندسی جزء جذب شونده و جاذب باعث جداسازی می شود. این مسئله به اثر غربالی معروف است.
- اختلاف در آهنگ دفع جذب شونده ها از جاذب که به اثر دفع سطحی معروف است [۴].

ایزوترم های جذب سطحی

اگر یک مقدار از گاز یا بخار به وسیله جاذب متخلخل در دمای ثابت و شرایط پایا جذب شود، فشار جزئی تعادلی p و میزان جذب q باشد آنگاه $q(p)$ ایزوترم جذب نامیده میشود. انجام آزمایش های جذب با گازهای خالص برای تعیین ظرفیت تعادلی و ایزوترم های جذب سطحی یک جاذب و به تبع آن تعیین ضرایب مربوط به مدل های جذبی الزامی است. علاوه بر این به علت اندرکنش میان مولکول ها در حالت مخلوط، انجام آزمایش ها بر روی

سنگین تر است. در کشور ما از گاز طبیعی هم به عنوان سوخت و هم به عنوان خوراک واحدهای پتروشیمی برای به دست آوردن موادی مانند آمونیاک، اوره، متانول و... استفاده می شود. هرچه متان خالص تر باشد ارزش حرارتی آن بیشتر و هزینه های انتقال آن کمتر است و خوراک مناسب تری برای واحدهای پتروشیمی خواهد بود.

در برخی موردها به دلایل مختلف ممکن است درصد نیتروژن در گاز طبیعی افزایش پیدا کند. به عنوان مثال در برخی از کشورها برای بالا بردن فشار مخازن چاه های نفت و گاز، نیتروژن با فشار بالا به آن تزریق می کنند. تزریق مداوم به مخازن نفت و گاز باعث افزایش مقدار نیتروژن در جریان های گاز طبیعی می شود. وجود هر ده درصد نیتروژن در خطوط لوله هزینه انتقال را ده درصد افزایش می دهد [۱].

برای کاهش میزان نیتروژن در گاز طبیعی روش های متفاوتی وجود دارد. این روش ها به دو دسته عمده تیریدی^(۱) و غیر تیریدی^(۲) قابل تقسیم هستند. در حال حاضر، روش های غیر تیریدی مانند جداسازی به وسیله فرآیند های جذب سطحی با استفاده از تناوب فشار (PSA) به دلیل آسانی عملیات، پایین بودن توان مصرفی و هزینه نگه داری به ویژه در دبی های کم به فرآیند های تیریدی ترجیح داده می شوند. یک فرآیند PSA برای جداسازی مخلوط نیتروژن متان در دو مرحله توسط بوت ول و همکارانش پیشنهاد شده است. در مرحله اول از نوعی جاذب که نسبت به نیتروژن حساس است و در مرحله دوم از نوع دیگری که متان را جذب می کند استفاده می شود [۲].

جداسازی گازها به روش جذب سطحی به طور معمول در یک برج جذب با بستر ثابت که شامل ذرات جاذب می باشد انجام می گیرد. مدل های ریاضی برای درک دینامیک برج جذب و در نتیجه کنترل شرایط جداسازی مورد نیاز است. مدل باید متغیرهایی مانند سرعت، غلظت، دمای جریان رابه عنوان تابعی از زمان و فاصله طی شده در بستر ارائه دهد تا از روی آن بتوان درصد خلوص، بازده و مقدار بازیافت را محاسبه کرد. مدلی که انتخاب می شود باید شامل ایزوترم های تعادلی جذب و موازنه جرم و حرارت بین ذرات باشد.

چاو در سال ۱۹۸۹ مطالعاتی برای جدا کردن نیتروژن و متان به وسیله جاذبی به نام Clinoptilolite که یک نوع زئولیت غربالی

(۱) Cryogenic

(۲) Non-cryogenic

(۳) Ion-exchange

(۴) Selectivity

معادله لانگ موئیر - فرندلیچ [۵]

به علت موفقیت اندک مدل لانگ موئیر در پیش بینی جذب تعادلی مخلوط‌ها، معادله لانگ موئیر را به فرم فرندلیچ تغییر داده اند:

$$\frac{q_1}{q_{s1}} = \frac{b_1 P_1^{n_1}}{1 + b_1 P_1^{n_1}} \quad \frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2 P_2^{n_2}}{1 + b_2 P_2^{n_2}} \quad (۴)$$

و برای مخلوط‌ها:

$$\begin{cases} \frac{q_1}{q_{s1}} = \frac{b_1 P_1^{n_1}}{1 + b_1 P_1^{n_1} + b_2 P_2^{n_2}} \\ \frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2 P_2^{n_2}}{1 + b_1 P_1^{n_1} + b_2 P_2^{n_2}} \end{cases} \quad (۵)$$

این معادلات تجربی در جذب سیستم‌های گازی دو جزئی روی غربال مولکولی کاربرد دارند.

مدل Toth

رابطه Toth برای $0 \leq \theta \leq 1$ به صورت تابعی از P بر حسب q بیان می‌شود [۶]:

$$P = \left[\frac{b}{\theta^{-t} - 1} \right]^{1/t} \quad (۶)$$

که در آن $\theta = \frac{q}{q_s}$ می‌باشد.

چنانچه در معادله (۶) به جای $\theta = q/q_s$ مقدار مساوی آن را قرار دهیم رابطه Toth به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{P}{(P^t + b)^{1/t}} \quad (۷)$$

مدل Toth به صورت زیر نیز بیان شده است [۷]:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bP}{[1 + (bP)^t]^{1/t}} \quad (۸)$$

مدل توسعه یافته لانگ موئیر

شانکای یاو با اضافه کردن پارامتر سوم در معادله لانگ موئیر معادله زیر را برای جذب سطحی پیشنهاد کرد و آن را مدل توسعه یافته لانگ موئیر نامید [۷]:

مخلوط گازها نیز ضروری می‌باشد. در این بررسی چهار مدل مورد آزمون قرار گرفته‌اند.

ایزوترم لانگ موئیر [۵]

فرض‌های اساسی در این ایزوترم عبارت‌اند از:

- ۱- مولکول‌ها در تعداد معینی از مواضع جذب می‌شوند.
- ۲- هر موضع فقط یک مولکول جذب شونده را جذب می‌کند.
- ۳- همه مواضع از نظر انرژی یکسان هستند.
- ۴- هیچ اندرکنشی میان مولکول‌های جذب شده روی مواضع همسایه وجود ندارد. اگر $\theta = q/q_s$ کسری از سطح پوشیده شده به وسیله ماده جذب شده باشد، می‌توان ایزوترم لانگ موئیر را به صورت زیر بیان کرد:

$$\theta/(1-\theta) = \frac{k_a}{k_d} P = bP \quad (۱-a)$$

یا

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{bP}{1+bP} \quad (۱-b)$$

که در آن k_d ثابت دفع، k_a ثابت جذب، $b = k_a/k_d$ ثابت تعادل جذب و q_s ظرفیت اشباع جذب است.

معادله لانگ موئیر را به صورت زیر می‌توان خطی کرد:

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{bq_s} + \frac{P}{q_s} \quad (۲-a)$$

یا

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{bq_s} \frac{1}{P} \quad (۲-b)$$

وقتی که p/q بر حسب P و $1/q$ بر حسب $1/P$ رسم شود، از روی ضریب زاویه و عرض از مبدا می‌توان مقادیر b و q_s را محاسبه نمود. روش‌هایی که برای به دست آوردن ایزوترم‌های تک جزئی مورد استفاده قرار می‌گیرد می‌تواند برای سیستم‌های چندجزئی نیز به کار گرفته شود (چنانچه ترکیب فاز گازی مشخص باشد). در این سیستم‌ها میزان پوشیدگی کلی مجموع پوشیدگی هر کدام از اجزا خواهد بود. معادله لانگ موئیر برای جذب جز i در مخلوط گازها به صورت زیر داده شده است:

$$\theta_i = \left(\frac{q_i}{q_{si}} \right) = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i P_i} \quad (۳)$$

q_{si} مقدار جز i در تک لایه از مخلوط جذب شونده است.

(۱) Extended Langmuir

به دست آمد [۱۱].

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bP}{1 + bP + C\sqrt{bP}} \quad (9)$$

منحنی های شکست^(۱)

یکی دیگر از اطلاعات مورد نیاز در طراحی ستون های جذب منحنی های شکست است که رفتار سینتیکی جاذب را وقتی جریان متشکل از دو یا چند گاز به طور مداوم وارد بستر پر از ذره های جاذب می شود، نشان می دهد. تجزیه جریان خروجی از بستر در فاصله های زمانی مشخص، نشان می دهد که این جریان عاری از جزیی است که سریع تر جذب جاذب شده و با گذشت زمان غلظت این جز بیشتر می شود تا اینکه به حدود غلظت اولیه اش برسد که غلظت تخلیه نامیده می شود.

اگر غلظت جزء جریان خروجی را به عنوان تابعی از زمان رسم شود، منحنی شکست به دست می آید. می توان گفت منحنی شکست پاسخ یک بستر جاذب (که در ابتدا تمیز و عاری از جذب شونده است) به یک جریان با ترکیب ثابت در شرایط معین است. زمان شکست^(۲)، زمانی است که در آن جهت منحنی شکست تغییر می کند. به عبارت دیگر زمانی که در آن موج وارد شده به انتهای بستر می رسد.

بخش تجربی

دستگاه های اندازه گیری جذب

شکل ۱ نموداری از دستگاه تعیین ایزوترم گاز خالص را نشان می دهد که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است. ستون جذب از جنس فولاد زنگ نزن، به طول ۶۰ و به قطر ۲ سانتی متر می باشد که در یک گرم کن الکتریکی قرار گرفته است. این گرم کن قادر است حداکثر تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد را تأمین نماید. دما به وسیله یک ترموکوپل که در وسط ستون جذب قرار داده می شود اندازه گیری می شود و به وسیله یک سیستم TIC کنترل می گردد.^(۲) محفظه اندازه گیری^(۳) استوانه ای از جنس فولاد زنگ نزن به طول ۴۹/۴ سانتی متر و به قطر ۲ اینچ است. این محفظه نیز مجهز به سیستم های اندازه گیری فشار و دما است. برای ایجاد خلاء از یک سیستم خلاء مجهز به یک پمپ خلاء و فشارسنج استفاده می شود. محفظه ای که برای مخلوط کردن دو گاز به کار می رود از جنس فولاد زنگ نزن و به

این معادله را به شکل ساده تری هم می توان نوشت:

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_s b} (1 + bP + C\sqrt{bP}) \quad (10)$$

این معادله نشان می دهد که پارامترهای این مدل را می توان با استفاده از روش های خطی تعیین نمود در حالی که پارامترهای دومدل Langmuir-Freundlich و Toth با روش خطی به دست نمی آید. در سال ۱۹۹۰، یانگ و آکلی، برای جذب مخلوط متان-نیتروژن روی جاذب غربال مولکولی (CMS) ساخت شرکت Bergbau - Forschung داده های آزمایشگاهی را با مدل لانگ موئیر مقایسه نموده و ثابت های مدل را به دست آوردند [۸].

در سال ۱۹۷۴ جذب تعادلی گازهای متان، اتیلن، اتان، پروپیلن، پروپان، پنتان نرمال، بنزن و سیکلوهگزان روی یک نوع کربن غربال مولکولی (CMS؛ اندازه حفره ها در حدود ۵ آنگستروم) ساخت شرکت Takeda با استفاده از روش های وزنی توسط ناکاهارا و همکارانش مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش ها در دماهای ۵/۴ و ۳۰ درجه سانتی گراد و فشار تا حدود یک اتمسفر انجام و منحنی های مربوط به ایزوترم جذب متان روی این جاذب ارائه شده است [۹]. داده های آزمایشگاهی حاصل از این مطالعه با مدل Toth مقایسه شده است [۶].

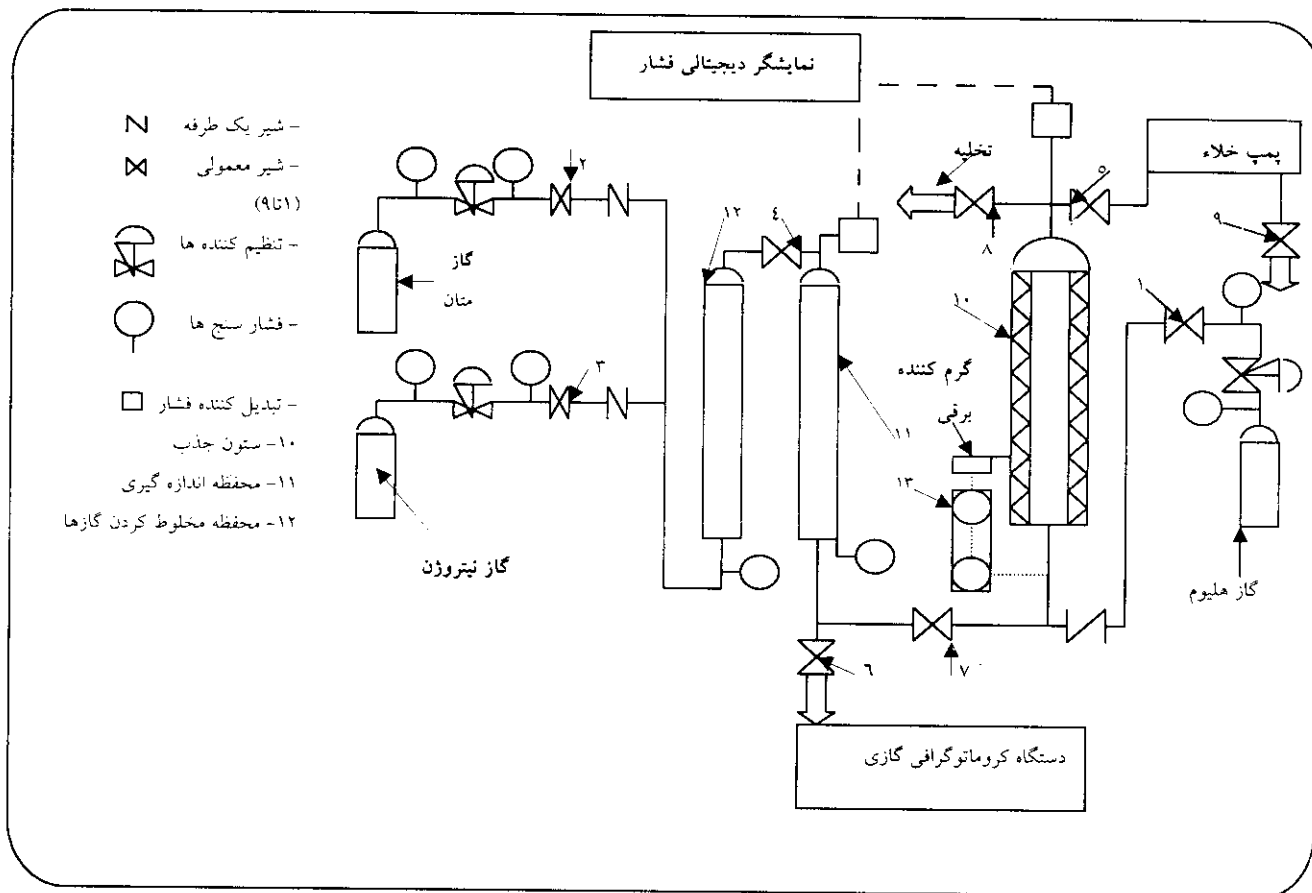
جاذب دیگری که برای جداسازی نیتروژن از متان به کار برده شده است سیلیکات آلومینیم جایگزین شده با کلسیم است. آزمایش ها برای متان خالص، نیتروژن خالص و مخلوط یک درصد آنها انجام گرفته است. در این آزمایش ها از روش های حجمی استفاده شده و ایزوترم های به دست آمده در دماهای ۱۷۵، ۱۹۵ و ۲۹۵ درجه کلوین رسم شده است. داده های آزمایشگاهی به دست آمده با دو مدل فرنرندلیچ و لانگ موئیر مقایسه شده اند [۱۰].

لوگین و همکارانش جذب سطحی گازهای نیتروژن و متان را بر روی کربن غربال مولکولی ساخت شرکت Forschung Bergbau بررسی نموده و با انتخاب مدل لانگ موئیر ثابت های مربوط به تعادل و آهنگ جذب را به دست آوردند. این اندازه گیری ها با استفاده از روش های وزنی و حجمی و کروماتوگرافی

(۱) Breakthrough Curves

(۲) Temperature indicator & Controller

(۳) Dosing vessel



شکل ۱- دستگاه اندازه گیری داده های مربوط به ایزوترم جذب سطحی گازها

می شوند.

جاذب ها

جاذب هایی که در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفته اند عبارتند از:

- اکسترودهای استوانه ای زئولیت 5A ساخت شرکت Union Carbide در اندازه های ۱/۱۶ اینچ که سطح ویژه آن ۳۶۶ متر مربع بر گرم است.

- کربن غربال مولکولی (CMS) ساخت شرکت Takeda در اندازه های ۷-۱۴ mesh در دو نوع متفاوت: CMS۹۳۸ و CMS۹۵۵. سطح ویژه این جاذب ۶۱۷ متر مربع بر گرم، دانسیته آن ۷۰۰ گرم بر لیتر و حجم منافذ آن ۰/۲۸ سانتی متر مکعب بر گرم است.

حجم ۰/۵ لیتر است. در خروجی سیستم یک دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) برای تجزیه گازها قرار داده شده است. شکل ۲، نمودار دستگاهی است که برای تهیه داده های منحنی شکست مورد استفاده قرار گرفته است. این دستگاه از یک راکتور استوانه ای از جنس فولاد زنگ نزن که درون یک گرم کن الکتریکی قرار گرفته است، تشکیل شده و به وسیله یک کنترل کننده، دمای آن تنظیم می شود. برای ثابت نگاه داشتن فشار از یک شیر فشار معکوس^(۱) استفاده شده است. یک نمونه گیر برقی که قادر است دوازده نمونه را در فاصله های زمانی معین بگیرد متصل به دستگاه GC می باشد. مسیر جانبی^(۲) برای اندازه گیری غلظت خوراک تعبیه شده است. کنترل کننده های A و B و C به ترتیب برای تنظیم جریان گازهای متان، نیتروژن و هلیوم در نظر گرفته شده اند که با استفاده از یک جریان سنج حیابی کالیبره

(۱) Back pressure relief valve

(۲) Bubble flowmeter

(۳) By pass

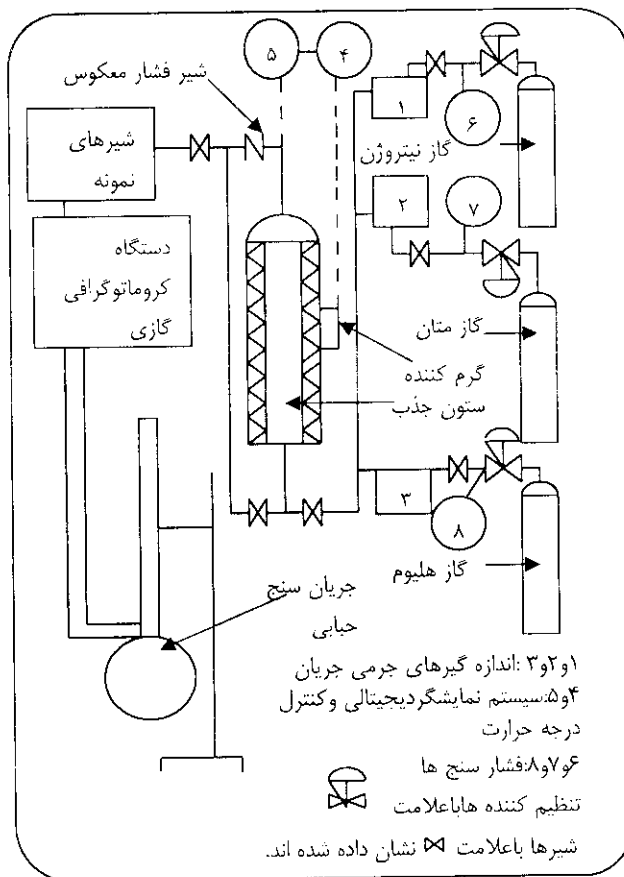
خاموش می شود و سیستم تحت خلاء قرار می گیرد. آن گاه ستون جذب از بقیه سیستم جدا می شود (با بستن شیر V_7). برای به دست آوردن داده های مربوط به گاز خالص بعد از سرد شدن سیستم مقداری گاز را با فشار معین در محفظه اندازه گیری محبوس ساخته و فشار و دما را می خوانیم (P_1 و T_1). بعد از خواندن دما و فشار شیر V_7 را باز کرده اجازه می دهیم تا گاز درون محفظه اندازه گیری وارد ستون جذب، که در دمای مشخصی قرار دارد، شود. مقداری از این گاز جذب می شود و مقداری هم در فضای خالی میان ذره های جاذب باقی می ماند. وقتی سیستم به حالت تعادل می رسد فشار محفظه اندازه گیری و ستون جذب با هم برابر می شود (P_2).

از روی مقدار افت فشار به وجود آمده در محفظه اندازه گیری با استفاده از معادله حالت گاز ایده آل می توان میزان کاهش مول ها را محاسبه کرد ($n_1 - n_2$). قسمتی از این کاهش در تعداد مول ها مربوط به جذب روی جاذب و مقداری هم مربوط به مول های موجود در فاز گاز (فضای خالی میان ذره های جاذب) می باشد. برای اندازه گیری مقدار مول های موجود در فاز گاز آزمایش را با گاز هلیوم که مقدار جذب آن روی بیشتر جاذب های شناخته شده و متداول ناچیز و قابل صرف نظر کردن است انجام می دهیم [۱۲]. دقت نتایج آزمایشگاهی به دست آمده برای فشار برابر ± 0.023 می باشد.

برای جذب مخلوط دوتایی گازهای نیتروژن و متان حداقل زمانی برابر با ۱۵ ساعت برای تماس ذره های جاذب با مخلوط گازها لازم است تا تعادل برقرار شود. بعد از برقراری تعادل، افزون بر دما و فشار محفظه اندازه گیری ترکیب گاز درون محفظه به وسیله GC تعیین می شود.

برای گازهای خالص، با استفاده از معادله حالت گاز ایده آل که برای سیستم های نیتروژن و متان به کار می رود میزان مول های جذب شده برای هر کدام از گازها را محاسبه می کنیم و برای مخلوط گازها براساس تجربه و باتوجه به نرم افزار (Hysys) از معادله حالت پنگ-رابینسون استفاده می شود. دقت نتیجه های آزمایشگاهی به دست آمده برای کسر مولی گازها $(0.012) - 0.002$ می باشد.

برای تعیین منحنی های شکست، ابتدا ستون جذب در دمای 300 درجه سانتی گراد و جریان آرام گاز هلیوم برای مدت حداقل ۱۵ ساعت قرار داده می شود تا جاذب به طور کامل کاهش یابد سپس، مخلوطی با ترکیب مشخص از متان و نیتروژن ساخته می



شکل ۲- دستگاه اندازه گیری داده های مربوط به منحنی شکست (Breakthrough)

گازها

گازهایی که در آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفته اند عبارت اند: گازهای نیتروژن، متان و هلیوم خارجی با درصد خلوص بالا (۹۹/۹ درصد) که در کیسول های تحت فشار از شرکت Roham Gas تهیه شده اند.

روش انجام آزمایش ها

ستون جذب را از مقدار مشخصی از ماده جاذب (در هر آزمایش ۲۰ گرم) پر کرده و گلوله های شیشه ای برای یکنواخت کردن جریان و جلوگیری از به هم ریختن جاذب در بالا و پایین بستر جذب قرار داده می شود. بعد از آماده کردن دستگاه جریان آرامی از هلیوم از سیستم به مدت تقریبی ۱۶ ساعت و در دمای 300 درجه سانتی گراد عبور داده می شود. سپس گرم کن برقی

جذب آن روی نوع ۹۳۸ می باشد.

جالب توجه است که در تحقیقات قبلی از نوع دیگری کربن غربال مولکولی استفاده شده بود که گرچه سرعت جذب سینتیکی نیتروژن در آن بیشتر از متان بود ولی از نظر تعادلی نسبت به متان انتخابگری بیشتری از خود نشان می داد [۸]. بر اساس آن تحقیقات، آکلی و یانگ مشاهده کردند که اندازه ذره ها تاثیر چندانی روی داده های مربوط به سرعت جذب ندارد و بنابراین نفوذ به وسیله منافذهای میکرو کنترل می شود.

برای مقایسه داده های آزمایشگاهی با مدل های لانگ موئیر- فرندلیچ (Sips)، مدل Toth و مدل لانگ موئیر توسعه یافته برنامه کامپیوتری در محیط MATLAB نوشته شده و با به کار گرفتن روش حداقل مربعات^(۱) برازش مدل ها با داده های آزمایشگاهی برای جذب هر گاز روی سه جاذب به کار رفته بررسی شد. پارامترهای این مدل ها در جدول ۲ و جزئیات محاسبات در مرجع [۱۳] آورده شده است. لازم به ذکر است که به عنوان حدس اولیه برای تعیین این پارامترها از پارامترهای مدل لانگ موئیر استفاده شده است. نتیجه های حاصل از این محاسبات و داده های آزمایشگاهی در شکل های ۶ تا ۸ با هم مقایسه شده اند. چنان که مشاهده می شود، تطابق خوبی بین داده های آزمایشگاهی و مقدارهای محاسبه شده به وسیله هر سه مدل وجود دارد. بنابر این مدل لانگ موئیر توسعه یافته به دلیل سادگی در محاسبات برای پیش بینی داده های آزمایشگاهی ترجیح داده می شود.

جذب مخلوط گازها

داده های تعادلی ایزوترم جذب برای سه ترکیب اولیه متان- نیتروژن (۳/۵، ۵ و ۱۰ درصد نیتروژن) با روش های آزمایشگاهی مورد اشاره روی کربن غربال مولکولی نوع ۹۵۵ شرکت Takeda به دست آمد. گستره فشار از یک تا ده بار و دمای ستون جذب ۲۶ درجه سانتی گراد انتخاب شد. در انجام محاسبات مربوط به میزان مول های جذب شده از معادله حالت پنگ-رابینسون و از نرم افزار Hysys استفاده شد. داده های آزمایشگاهی به دست آمده در سه مدل لانگ موئیر- فرندلیچ (Sips)، مدل Toth و مدل لانگ موئیر توسعه یافته منظور گردید و پارامترهای مربوط به هر مدل به دست آمد [۱۳].

شود. ابتدا با استفاده از مسیر جانی ترکیب خوراک به وسیله GC به دست می آید سپس جریان خوراک وارد بستر می شود. همزمان با آن نمونه گیر برقی عمل می کند و در فاصله های زمانی معین که در پیش برنامه آن داده شده است از جریان خروجی نمونه گیری می شود. بعد از اتمام نمونه گیری، نمونه ها را به GC تزریق و مورد تجزیه قرار می دهیم. به این ترتیب در فاصله های زمانی معین غلظت جریان خروجی را به دست آورده متحنی غلظت در برابر زمان رسم می شود.

نتایج و بحث

جذب گازهای خالص

مقدار به دست آمده برای جذب گازهای خالص متان و نیتروژن روی سه نوع جاذب CMS۹۳۸، CMS۹۵۵، Zeolite ۵A (ساخت شرکت ژاپنی Takeda) در دمای ۲۹۹ کلون و فشارهای متفاوت بر حسب میلی مول بر گرم در جدول ۱ آورده شده است. این داده های آزمایشگاهی با چهار مدل ایزوترم برای جذب سطحی مقایسه شده اند که در ذیل به شرح آنها می پردازیم. با استفاده از داده های آزمایشگاهی مندرج در جدول ۱ برای جذب سطحی و گاز متان و نیتروژن روی جاذب های متفاوت، مقدارهای ۱/۴ و ۱/۲ پارامترهای مدل لانگ موئیر (معادله ۲) محاسبه شده و نمودارهای مربوط در شکل های ۳ تا ۵ نشان داده شده اند.

پارامترهای مدل در جدول ۲ ارایه شده اند. همان طور که مشاهده می شود، تطابق خوبی بین داده های آزمایشگاهی و مدل لانگ موئیر وجود ندارد و مقدار جذب متان روی زئولیت ۵A در فشار های پایین به طور قابل توجهی بیشتر از جذب نیتروژن است اما مقدار جذب نیتروژن روی هر دو جاذب از نوع کربن غربال مولکولی بیشتر از جذب متان است. اندازه توزیع حفره ها در کربن غربال مولکولی بین ۲/۸ تا ۴/۱ آنگستروم می باشد و با توجه به اینکه قطر مولکولی نیتروژن (۳/۶۴ آنگستروم) کوچکتر از قطر مولکولی متان (۳/۸ آنگستروم) است، نیتروژن سریع تر در حفره ها نفوذ کرده و بنابر این فرصتی برای جذب متان در زمان های کم (تا ۲۰ دقیقه) نمی دهد. همچنین می توان نتیجه گرفت که مقدار جذب نیتروژن روی کربن غربال مولکولی نوع ۹۵۵ بیشتر از

(۱) Least square

جدول ۱- داده های آزمایشگاهی مربوط به ایزوترم جذب سطحی گازهای متان و نیتروژن خالص روی زئولیت ۵A و کربن غربال مولکولی ساخت شرکت Takeda از نوع CMS۹۲۸ و CMS۹۵۵ در دمای ۲۹۹ کلوین در فشارهای متفاوت

CH ₄ - CMS۹۵۵		CH ₄ - CMS۹۲۸		CH ₄ - 5A	
P(بار)	q(میلی مول بر گرم)	P(بار)	q(میلی مول بر گرم)	P(بار)	q(میلی مول بر گرم)
۰/۷۹۵	۰/۱۳۹	۰/۸۳۰	۰/۸۰۰	۰/۵۸۰	۰/۶۴۵
۱/۸۵۰	۰/۱۰۸	۱/۸۵۰	۰/۰۷۳	۱/۷۰۹	۰/۸۹۴
۲/۸۳۰	۰/۲۳۲	۲/۸۴۰	۰/۱۴۰	۲/۷۶۵	۱/۰۱۶
۳/۸۶۰	۰/۳۸۴	۳/۸۹۰	۰/۲۱۹	۳/۸۲۰	۱/۱۵۷
۴/۸۸۰	۰/۴۳۴	۴/۸۸۰	۰/۲۷۹	۴/۸۱۰	۱/۲۹۳
۵/۸۳۰	۰/۵۸۰	۵/۸۶۰	۰/۳۶۱	۵/۷۹۰	۱/۴۳۷
۶/۸۵۰	۰/۶۴۲	۶/۸۵۰	۰/۴۲۱	۶/۷۸۰	۱/۵۸۰
۷/۸۳۰	۰/۷۱۲	۷/۸۳۰	۰/۵۰۲	۷/۷۶۰	۱/۷۲۳
۸/۸۹۰	۰/۷۹۵	۸/۸۹۰	۰/۵۶۰	۸/۷۵۰	۱/۹۵۶
۹/۸۷۰	۰/۹۱۹	۹/۸۷۰	۰/۶۳۹	۹/۸۰۰	۲/۰۵۰
N ₂ - CMS۹۵۵		N ₂ - CMS۹۲۸		N ₂ - 5A	
P(بار)	q(میلی مول بر گرم)	P(بار)	q(میلی مول بر گرم)	P(بار)	q(میلی مول بر گرم)
۰/۶۴۵	۰/۵۰۱	۰/۶۵۴	۰/۴۸۸	۰/۷۹۵	۰/۶۶۱
۱/۷۴۰	۰/۶۸۷	۱/۷۸۰	۰/۵۹۱	۱/۷۸۰	۰/۳۰۲
۲/۷۶۰	۰/۸۸۷	۲/۸۰۰	۰/۷۲۷	۲/۷۶۵	۰/۴۴۴
۳/۸۲۰	۱/۱۰۹	۳/۸۶۰	۰/۸۶۴	۳/۸۲۰	۰/۵۸۲
۴/۸۴۰	۱/۲۴۱	۴/۸۴۰	۱/۰۰۷	۴/۸۰۰	۰/۷۴۷
۵/۸۶۰	۱/۳۱۷	۵/۸۳۰	۱/۱۴۷	۵/۷۹۰	۰/۸۸۶
۶/۸۵۰	۱/۳۷۸	۶/۸۱۰	۱/۲۹۰	۶/۷۸۰	۱/۰۲۸
۷/۸۳۰	۱/۴۵۸	۷/۸۳۰	۱/۳۶۳	۷/۷۶۰	۱/۱۷۱
۸/۸۹۰	۱/۵۱۵	۸/۸۹۰	۱/۴۲۱	۸/۸۲۰	۱/۳۱۱
۹/۸۷۰	۱/۶۳۰	۹/۸۷۰	۱/۵۳۵	۹/۸۰۰	۱/۴۶۰

فشار ۸/۱۰۵۶ اتمسفر، ۴/۲ درصد نیتروژن و فشار یک اتمسفر و ۱/۹ درصد نیتروژن و فشار یک اتمسفر انجام شد. نتایج این آزمایش ها بر حسب غلظت نیتروژن در جریان خروجی در مقابل زمان در شکل های ۱۲ و ۱۳ ارائه شده است.

همان طور که مشاهده می شود در جریان خروجی از ستون جذب، متان خالص تا زمان رسیدن به نقطه شکست^(۱) دست می آید و با افزایش فشار زمان رسیدن به نقطه شکست طولانی تر شده و جداسازی بهتر انجام می گیرد، زیرا بالا رفتن فشار موجب افزایش سرعت نفوذ گاز در جاذب و در نتیجه افزایش سرعت جذب می شود. افزایش غلظت نیتروژن در خوراک ورودی تا محدوده کسر مولی ۰/۰۴۲ تاثیر قابل توجهی روی زمان رسیدن به نقطه شکست نداشت.

نتیجه گیری

نتیجه های حاصل از این مطالعه را به صورت زیر می توان خلاصه نمود:

- زئولیت 5A تمایل بیشتری برای جذب متان نسبت به

با استفاده از این نتیجه ها برای هر ترکیب اولیه از متان و نیتروژن ایزوترم های جذب به دست آمده و داده های آزمایشگاهی با مقادیر محاسبه شده به وسیله مدل لانگ موئیر توسعه یافته (با توجه به سادگی آن نسبت به دو مدل دیگر) در شکل های ۹ تا ۱۱ مقایسه شده اند. چنان که مشاهده می شود برای هر سه خوراک (با سه ترکیب متفاوت) مقدار جذب گاز متان بیشتر از جذب نیتروژن می باشد و با افزایش مقدار نیتروژن در خوراک، مقدار جذب آن نیز به دلیل افزایش گرادیان غلظت (پتانسیل شیمیایی) افزایش می یابد. علاوه بر این بین داده های آزمایشگاهی و مقادیر محاسبه شده توسط مدل لانگ موئیر توسعه یافته تطابق خوبی وجود دارد. پارامترهای این مدل برای سیستم N₂-CH₄-CMS۹۵۵ در جدول ۲ ارائه شده است.

جذب دینامیکی مخلوط گازها (منحنی های شکست)

آزمایش های مربوط به منحنی های شکست در چهار حالت ۰/۵ درصد نیتروژن و فشار یک اتمسفر، ۰/۵ درصد نیتروژن و

(۱) Breakthrough point

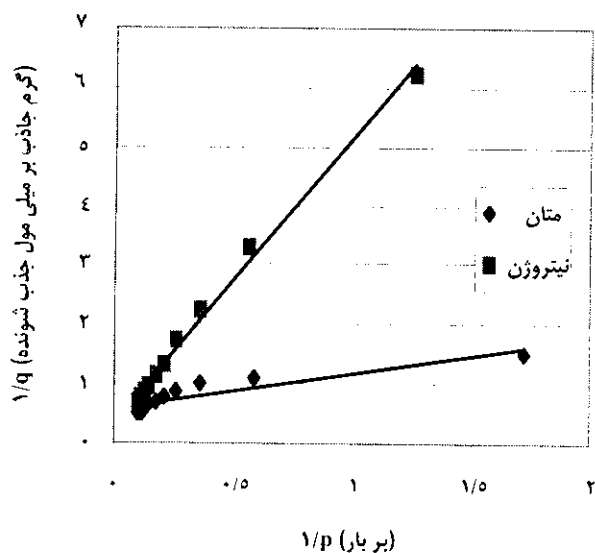
جدول ۲- پارامترهای محاسبه شده برای مدل های ایزوترم جذب سطحی دو گاز متان و نیتروژن بر روی زئولیت 5A، کربن غربال مولکولی ساخت شرکت Takeda از نوع CMS955 و CMS938 در دمای ۲۹۹ درجه کلوین

سیستم	مدل	لانگ موئیر	لانگ موئیر - فرندلیچ	Toth	لانگ موئیر توسعه یافته
CH ₄ - Zeolite5A		b=۰/۹۸۵۰ q _s =۱/۶۹۵۰	b=۰/۰۶۹۶ q _s =۹/۷۱۲۸ n=۰/۵۵۹۸	b=۰/۳۷۷۷ q _s =۲۱/۶۹۰۵ l=۰/۲۲۸۹	b=۰/۴۲۸۴ q _s =۱۳/۴۰۱۷ c=۱۱/۶۷۱۸
N ₂ - Zeolite5A		b=۰/۰۶۷۷ q _s =۳/۰۸۵۰	b=۰/۰۲۵۲ q _s =۶/۱۸۲۶ n=۱/۰۸۸۰	b=۰/۰۲۶۰ q _s =۶/۱۴۶۸ l=۱/۵۱۴۹	b=۰/۰۲۸۶ q _s =۵/۰۷۲۵ c=۰/۵۵۴۵
CH ₄ - CMS955		b=۰/۲۰۱۰ q _s =۰/۸۰۱۰	b=۰/۰۲۸۵ q _s =۲/۵۸۱۱ n=۱/۲۷۵۶	b=۰/۰۲۲۳ q _s =۴/۱۵۸۲ l=۲/۵۱۵۸	b=۰/۰۳۵۹ q _s =۲/۰۰۲۸ c=۰/۹۵۲۷
N ₂ - CMS955		b=۰/۶۴۹۰ q _s =۱/۶۰۳۰	b=۰/۱۶۴۱ q _s =۳/۹۴۸۲ n=۰/۶۳۲۱	b=۰/۳۸۲۲ q _s =۳/۶۱۹۰ l=۰/۵۰۲۳	b=۰/۰۵۷۰۲ q _s =۵/۷۸۳۷ c=۵/۷۴۰۵
CH ₄ - CMS938		b=۰/۱۴۰۰ q _s =۰/۶۳۲۷	b=۰/۰۱۶۳ q _s =۲/۱۹۷۰ n=۱/۴۱۰۰	b=۰/۰۱۰۷ q _s =۵/۸۳۱۹ l=۷/۸۷۵۹	b=۰/۰۱۸۶ q _s =۲/۱۷۹۷ c=۱/۳۰۷۸
N ₂ - CMS938		b=۰/۷۷۹۴ q _s =۱/۳۲۵۰	b=۰/۰۷۲۲ q _s =۶/۵۲۳۱ n=۰/۶۱۹۳	b=۰/۱۹۰۹ q _s =۷/۲۹۸۰ l=۰/۳۶۶۶	b=۰/۱۷۰۲ q _s =۱۲/۶۹۹۴ c=۸/۹۴۶۰

q_s: میلی مول بر گرم

بدون بعد

b
l
c
n



شکل ۳- مقایسه داده های آزمایشگاهی با معادله لانگ موئیر برای جذب نیتروژن و متان روی زئولیت 5A در دمای ۲۹۹ درجه کلوین

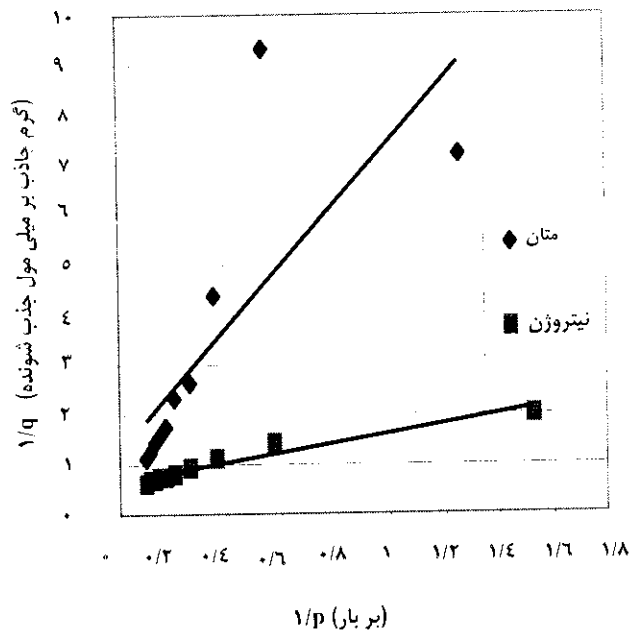
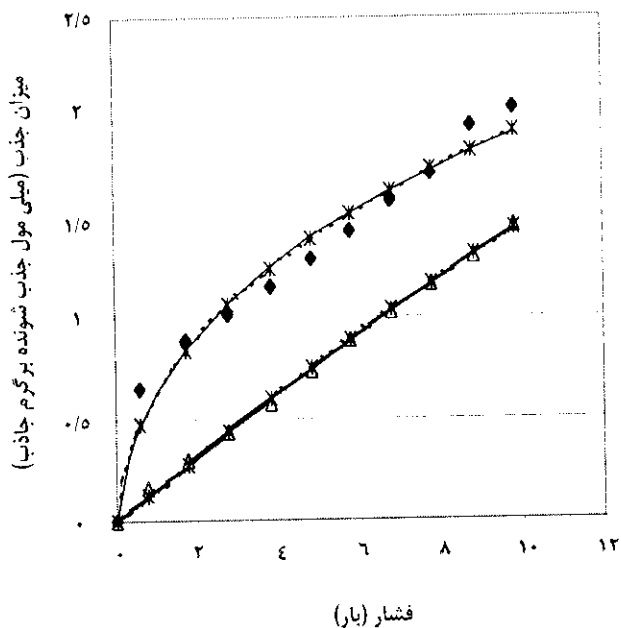
نیتروژن نشان می دهد (شکل ۶). یعنی به عبارت دیگر این جاذب متان را جذب و نیتروژن را دفع می کند، این موضوع با توجه به اثر غربالی زئولیت و کوچک بودن اندازه قطر مولکول نیتروژن قابل توجیه می باشد.

کربن غربال مولکولی ساخت شرکت Takeda برای تصفیه گاز متان مناسب می باشد، زیرا نیتروژن را جذب می کند و نسبت به گاز متان تمایل به جذب قابل توجهی نشان نمی دهد (شکل های ۷ و ۸).

از بین دو نوع غربال مولکولی ساخت Takeda، جاذب CMS955 مناسب تر است زیرا ظرفیت تعادلی اش برای جذب نیتروژن بیشتر از CMS938 است.

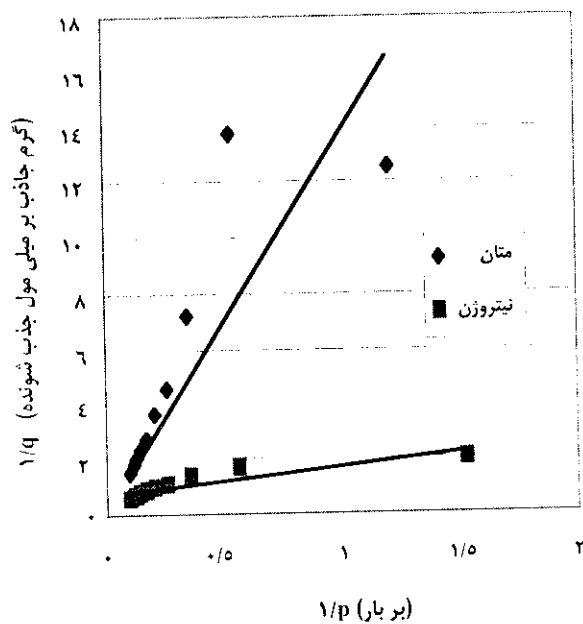
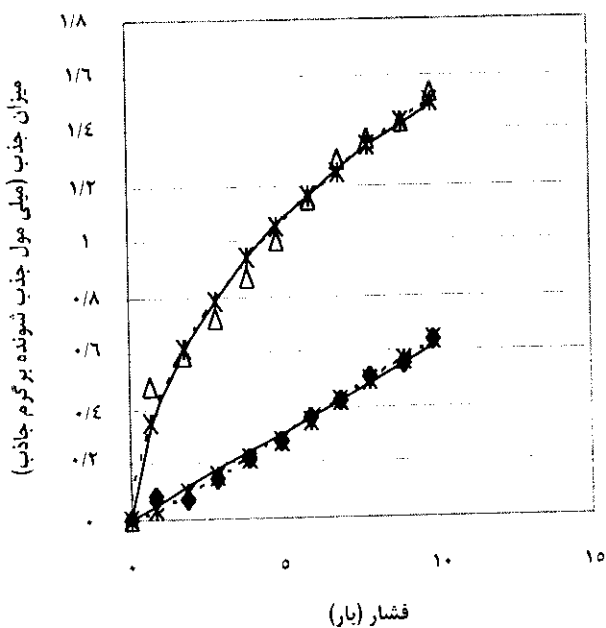
مقایسه داده های آزمایشگاهی با محاسبات مدل های

نظری نشان داد که:



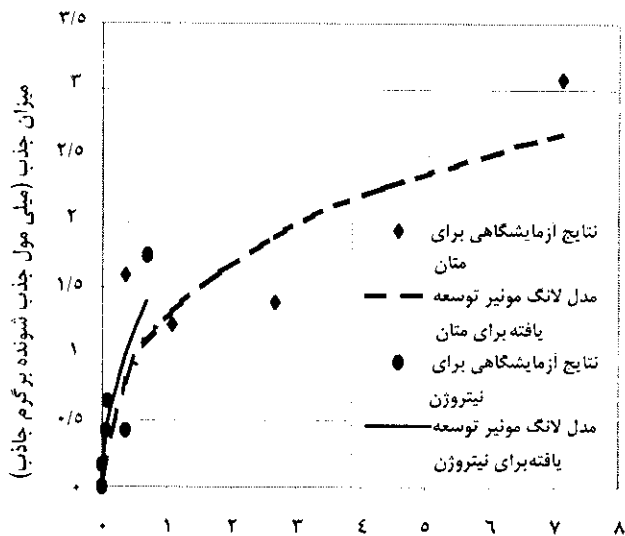
شکل ۶- مقایسه نتایج آزمایشگاهی برای ایزوترم جذب نیتروژن خالص (Δ) و متان (◆) خالص روی زئولیت ۵A با مدل های Sips, (.....) و لانگ مونیر توسعه یافته (*) در دمای ۲۹۹ درجه کلون

شکل ۴- مقایسه داده های آزمایشگاهی با معادله لانگ مونیر برای جذب نیتروژن و متان روی CMS۹۵۵ در دمای ۲۹۹ درجه کلون



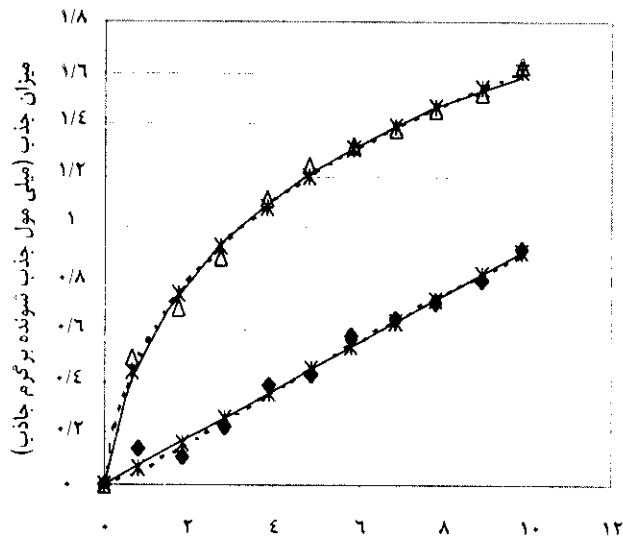
شکل ۷- مقایسه نتایج آزمایشگاهی برای ایزوترم جذب نیتروژن خالص (Δ) و متان خالص (◆) روی CMS۹۳۸ با مدل های Toth (.....) و لانگ مونیر توسعه یافته (*) در دمای ۲۹۹ درجه کلون

شکل ۵- مقایسه داده های آزمایشگاهی با معادله لانگ مونیر برای جذب نیتروژن و متان روی CMS۹۳۸ در دمای ۲۹۹ درجه کلون



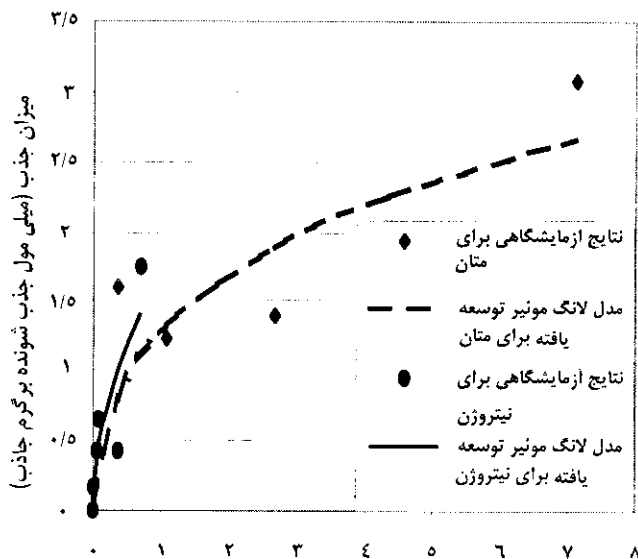
فشار (بار)

شکل ۱۰- مقایسه داده های آزمایشگاهی برای ایزوترم جذب متان و نیتروژن روی CMS۹۵۵ در مخلوط دو جزیی متان- نیتروژن با مدل توسعه یافته لانگ موئیر در دمای ۲۹۹ درجه کلوین و ترکیب اولیه نیتروژن برابر ۰/۰۵



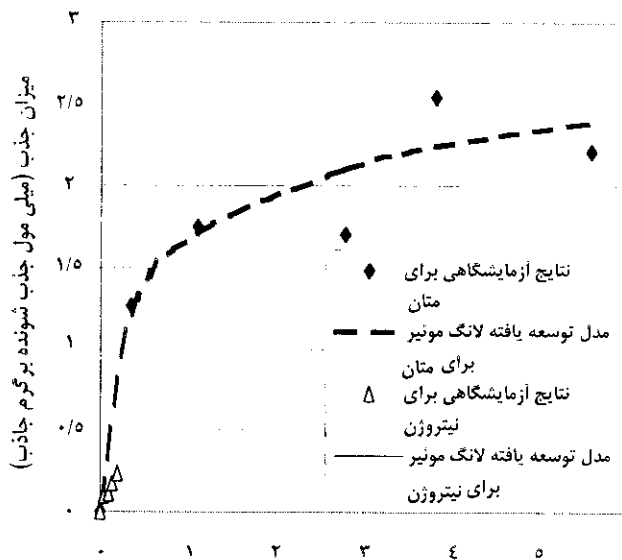
فشار (بار)

شکل ۸- مقایسه نتایج آزمایشگاهی برای ایزوترم جذب نیتروژن خالص (Δ) و متان خالص (◆) روی CMS۹۵۵ با مدل های Toth (___) و لانگ موئیر توسعه یافته (*) در دمای ۲۹۹ درجه کلوین



فشار (بار)

شکل ۱۱- مقایسه داده های آزمایشگاهی برای ایزوترم جذب متان و نیتروژن روی CMS۹۵۵ در مخلوط دو جزیی متان- نیتروژن با مدل توسعه یافته لانگ موئیر در دمای ۲۹۹ درجه کلوین و ترکیب اولیه نیتروژن برابر ۰/۱

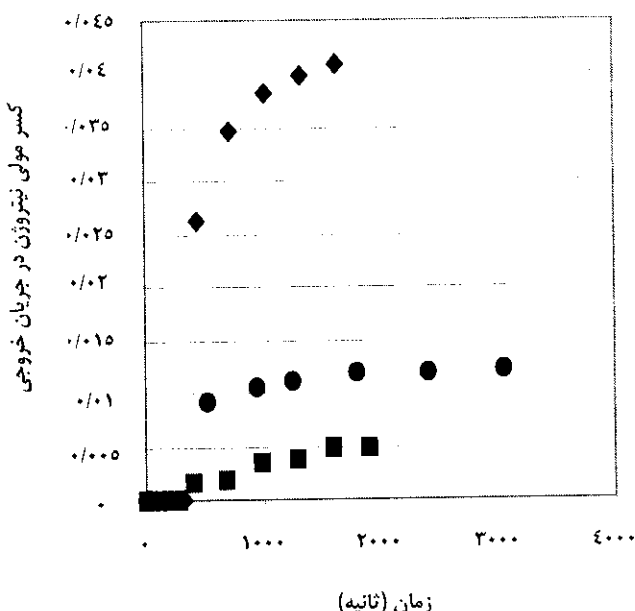
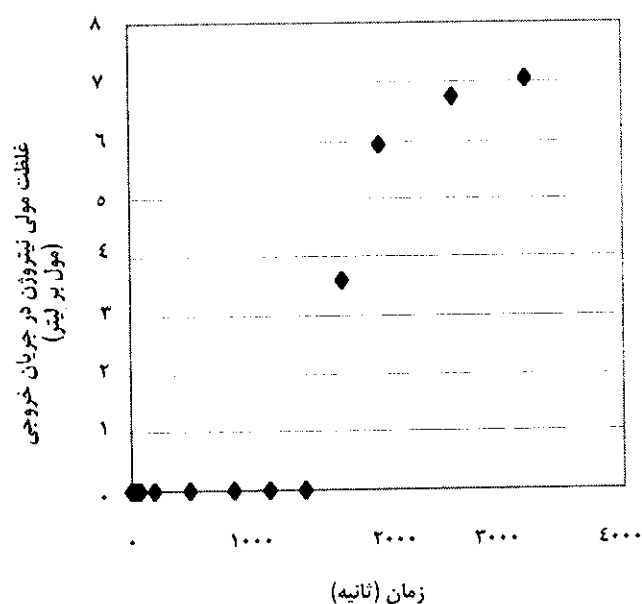


فشار (بار)

شکل ۹- مقایسه داده های آزمایشگاهی برای ایزوترم جذب متان و نیتروژن روی CMS۹۵۵ در مخلوط دو جزیی متان- نیتروژن با مدل توسعه یافته لانگ موئیر در دمای ۲۹۹ درجه کلوین و ترکیب اولیه نیتروژن برابر ۰/۰۳۵

جدول ۳- پارامترهای مدل توسعه یافته لانگ موئیر برای ایزوترم جذب سطحی دو گاز نیتروژن و متان روی CMS۹۵۵ در مخلوط دوجزیی N_2-CH_4 با سه کسر مولی متفاوت و در دمای ۲۹۹ درجه کلوین.

تعداد مول های اولیه گاز N_2	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۱
جز گازی			
CH_4	$q_s = ۳/۴۳۳۱$ $b = ۵۴/۶۷۲۶$ $c = ۷/۶۲۵۹$	$q_s = ۰/۳۷۸۰$ $b = ۱/۱۸۷۷$ $c = ۱/۹۹۵۷$	$q_s = ۷/۵۶۷۵$ $b = ۵۴/۹۰۰۰$ $c = -۱/۹۷۲۰$
N_2	$q_s = ۳/۳۲۷۰$ $b = ۱/۱۱۰۳$ $c = ۴/۳۸۶۹$	$q_s = ۲/۰۵۲۵$ $b = ۰/۹۳۷۶$ $c = -۰/۲۲۸۶$	$q_s = ۰/۲۱۹۰$ $b = ۳۱/۴۲۱۵$ $c = -۱/۹۷۲۰$



شکل ۱۳- منحنی های شکست برای سیستم $N_2-CH_4-CMS955$ (کسر مولی نیتروژن در جریان ورودی ۰/۰۵ و فشار ۸/۱۰۵۶ اتمسفر)

شکل ۱۲- منحنی های شکست برای سیستم $N_2-CH_4-CMS955$ در فشار یک اتمسفر و با کسر مولی اولیه نیتروژن در جریان ورودی به ترتیب برابر ۰/۰۰۵ (■) ۰/۰۱۹ (●) و ۰/۰۴۲ (◆).

های آزمایشگاهی مطابقت خوبی دارد، و مشابه با نتیجه های مدل قبلی می باشد.

- تطابق محاسبات مربوط به مدل لانگ موئیر توسعه یافته با نتیجه های آزمایشگاهی بیشتر از سایر مدل ها می باشد به ویژه برای سیستم CH_4-CMS ، و با توجه به سادگی این مدل کاربرد آن در مقایسه با سایر مدل ها ارجحیت دارد.

- زمان لازم برای رسیدن به حالت تعادل برای جذب مخلوط گازها در مقایسه با گازهای خالص بیشتر می باشد. افزایش زمان جذب را می توان به تمایل مولکولی گازها در کنار هم که ایجاد

- نتیجه های مدل لانگ موئیر با داده های آزمایشگاهی به ویژه برای جذب گازهای خالص متان و نیتروژن روی جاذب غربال مولکولی مطابقت ندارد.

- نتایج محاسبات توسط مدل (Sips) لانگ موئیر- فرندلیچ برای جذب گازهای خالص متان و نیتروژن و مخلوط این دو گاز بر روی هر سه نوع جاذب با داده های آزمایشگاهی مطابقت خوبی دارد.

- نتیجه های محاسبات مربوط به مدل Toth برای جذب گازهای خالص نیتروژن و متان روی غربال مولکولی با نتیجه

باعث زیاد شدن سرعت جذب و در نتیجه جداسازی بهتری می‌شود. تغییرات منحنی شکست با افزایش غلظت نیتروژن در جریان ورودی به ستون تا کسر مولی ۰/۰۴۲ قابل ملاحظه نیست.

تاریخ دریافت: ۸۰/۱۰/۱۵، تاریخ پذیرش: ۸۱/۵/۷

نوعی مقاومت در برابر انتقال جرم در فرآیند جذب به وسیله جاذب می‌نماید نسبت داد.

- با توجه به منحنی‌های شکست، تا زمان رسیدن به نقطه شکست متان خالص در جریان خروجی از ستون به دست می‌آید و با افزایش فشار این زمان نیز افزایش می‌یابد، زیرا افزایش فشار

مراجع

- [1] Habgood, H.W., "Removal of Nitrogen from Natural Gas", U.S. Pat. **2843219**, (1957).
- [2] Butwell K. F., Dolan, W. B., Kuznicki S. M., "Selective Removal of Nitrogen from Natural Gas by Pressure Swing Adsorption", U.S. Pat. **6197092**, (2001).
- [3] Chien-Chung Chao, "Selective Adsorption on Magnesium - Containing Chinoptilolites", Millwood, N.Y. U.S. Pat. **4964889**, (1990).
- [4] Crittenden, B. and Thomas, W.J., "Adsorption Technology & Design", Butterworth - Heinmann, (1998).
- [5] Ruthven, D.M. "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, N.Y. (1984).
- [6] Valenzuela, D. P. and Myers A., "Adsorption Equilibrium Data Handbook", Prentice - Hall Inc. (1989).
- [7] Chuncai Yao, Extended and Improved Langmuir Equation for Correlating Adsorption Equilibrium Data, *Sep. Pur. Technol.*, **19**, 237, (2000).
- [8] Yang, R.T. and Ackley, M.W., "Kinetic Separation by Pressure Swing Adsorption: Method of Characteristics Model", *AIChE*, **36**, 1229, (1990).
- [9] Nakahara, T. Hirata, M. and Omori, T., "Adsorption of Hydrocarbons on Carbon Molecular Sieve", *J. Chem. Eng. Data*, **19**, 310, (1974).
- [10] Lederman, P. B. and Williams, B., "The Adsorption of Nitrogen- Methane on Molecular Sieves", *AIChE*, **10**, 30, (1964).
- [11] Loughlin, K.F., Hassan, M.M., Fatehi, A.I. and Zahur, M., Rate and Equilibrium Sorption Parameters for Nitrogen and Methane on Carbon Molecular Sieve, *Gas Sep. Pur.* **7**, 264, (1993).

[۱۲] پاک سرشت، سعید؛ بررسی عملکرد بسترهای شبه متحرک به عنوان راکتورهای جداکننده، پایان نامه دکتری، دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۷۸).

[۱۳] ابراهیم نژاد، معصومه؛ امکان‌سنجی استفاده از جذب سطحی جهت جداسازی نیتروژن از متان، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم و فنون مازندران، (۱۳۸۰).