فهرست مطالب

عنوان مطالب **شماره صفحه**

چکیده ۱

مقدمه **۲**

فصل اول : کلیات ۳

۱-۱) هدف ۴

۱-۲) پیشینه تحقیق ۴

۱-۳) روش کار وتحقیق ۴

فصل دوم : ۶

۲-۱) جذب سطحی ۷

۲-۲) جاذب ها ۱۳

۲-۳) فرایندهای جذب سطحی ۲۲

۲-۴) روش های خالص سازی گاز طبیعی ۳۳

۲-۵) روش های جدا سازی مرکاپتانها از گاز طبیعی ۳۷

۲-۶) شمای کلی واحد فرایند گاز ۴۵

۲-۷) گوگرد و ترکیبات آن ۴۷

فصل سوم : ۵۱

۳-۱) مدل سازی جذب سطحی در بستر ساکن ۵۲

۳-۲) مدل های تعادلی جذب سطحی ۵۶

۳-۳) محاسبه ضریب پراکندگی محوری ۶۸
۳-۴) محاسبات سیکلی ۷۰
فصل چهارم : ۷۲
۴-۱) استخراج معادلات ۷۳
۴-۲) روابط وپارامترهای مورد نیاز معادلات موازنه جرم ۷۵
۴-۳)شرایط مرزی و اولیه و محاسبات سیکلی **۸۳**
۴-۴) شکل عددی معادلات ۸۴
۴-۵) روند حل معادلات در حالت همدما ۸۷
فصل پنجم : **۹۱**
نتیجه گیری ۹۲
پیشنهادات ۱۰۰
پیوست ها **۱۰۰**
منابع و **مأخذ** **۱۰۵**
چکیده انگلیسی **۱۰۹**

فهرست جدولها

عنوان **شماره صفحه**

۲-۱: فرآیند جذب سطحی سیکلی ۹

۲-۲ : مقایسه فرایندهای مختلف جذب سطحی ۳۲

۳-۱ : مقایسه پارامترهای محاسبه شده برای پروپان در زئولیت بر اساس مدل لانگمیر با مقدار های بدست آمده از آنالیز دقیق ۶۳

۳-۲ : مقادیر تجربی ضرایب معادله (۳-۳۶) برای محاسبه ضریب پراکندگی محوری ۷۰

۴-۱ : معادله حالت SRK ۷۶

۴-۲ : ثوابت ترمودینامیکی اجزاء موجود در سیستم..... ۷۷

۴-۳ : مقادیر ثوابت آیزوترم های وابسته به دمای معادله لانگمیر ۷۸

۴-۴ : پارامترهای معادله ۴-۱۶ ..... ۸۳

۴-۵ : شرایط مرزی و اولیه ۸۵

۴-۶ : مشخصات خوراک ورودی واحد ۸۹

۴-۷ : مقادیر پارامترهای حل عددی معادلات ۸۹

۴-۸ : پارامترهای سیستم مورد بررسی در این مطالعه ۹۰

فهرست نمودارها

عنوان شماره صفحه

۵-۱: تغییرات غلظت مرکاپتان درطول برج در زمانهای مختلف مرحله جذب سطحی ۹۳

۵-۲: تغییرات غلظت آب درطول برج در زمانهای مختلف مرحله جذب سطحی..... ۹۳

۵-۳: تغییرات زمانی غلظت مرکاپتان در دو نقطه برج ۹۴

۵-۴: تغییرات زمانی غلظت آب در دو نقطه برج ۹۴

۵-۵: تاثیر دمای خوراک بر غلظت محلول ۹۵

۵-۶: تاثیر شدت جریان خوراک بر زمان جذب سطحی ۹۷

۵-۷: تاثیر غلظت مرکاپتان و آب در خوراک بر طول بستر ۹۸

فهرست شکل ها

عنوان شماره صفحه

۲-۱ : ساختمان شبکه ای زئولیت ها ۱۵

۲-۲ : ساختمان شبکه ای انواع زئولیت ها ۱۶

۲-۳ : شکل شماتیک ارائه شده زئولیت mordenite ۱۷

۲-۴ : ساختمان کانال زئولیت ها ۱۷

۲-۵ : تجهیزات اولیه برای تماس یک مایع با یک جذب تک بچ ۲۳

۲-۶ : تجهیزات اولیه برای تماس یک مایع با یک جذب دو بچ ۲۴

۲-۷ : تماس مختلف الجهت سه مرحله ای ۲۵

۲-۸ : روند حرکت منطقه انتقال جرم در طول یک بستر جذب ساکن ۲۶

۲-۹ : تاثیر پارامترهای تعادلی بر روی تعادل جذب سطحی ۲۸

۲-۱۰ : شکل شماتیک جذب کننده بستر سیالی ۳۱

۲-۱۱ : شکل شماتیک یک جذب کننده بستر چرخشی ۳۱

۲-۱۲ : شکل شماتیک فرآیند جذب توسط حلال ۳۳

۲-۱۳ : تراوش گاز ۳۵

۲-۱۴ : واحدهای تراوش گاز ۳۶

۲-۱۵ : شمای کلی فرآیند مراکس ۴۱

۲-۱۶ : فرآیند مرکاپتان زدایی گاز با روش غربال مولکولی ۴۴

۳-۱ : طبقه بندی Brunauer برای آیزوترم ۵۷

۳-۲ : نتایج به دست آمده برای پروپان ۶۲

۳-۳ : بررسی صحت رابطه لویس ۶۵

۴-۱ : المان در نظر گرفته در موازنه ۷۳

۴-۲ : آیزوترم های جذب سطحی مرکاپتان در دماهای مختلف ۷۸

۴-۳: آیزوترم های جذب سطحی آب در دماهای مختلف ۷۹

چکیده :

در این رساله مدل سازی و شبیه سازی فرآیند جذب سطحی سیکلی مورد استفاده در مرکاپتان زدائی از گاز طبیعی با استفاده از جاذبه غربال ملکولی مورد بررسی قرار گرفته است . این فرآیند هم اکنون در واحد مرکاپتان زدائی پالایشگاه گاز فاز یک پارس جنوبی مورد استفاده قرار می گیرد .

در این فرآیند شش بستر ساکن جذب سطحی حاوی جاذب غربال مولکولی از نوع زئولیت ۱۳X برای جذب انتخابی مرکاپتان وجود دارد در فرآیند مذکور ، در هر زمان سه بستر در حال جذب و سه بستر دیگر در حال احیاء هستند . سیکل احیا شامل دو مرحله گرمایش و یک مرحل خنک کردن است .

در مدل سازی این فرآیند با در نظر گرفتن مدل پراکندگی محوری برای رژیم جریان گاز در داخل بستر معادلات موازنه جرم استخراج شده است . از آنجا که جذب اجزاء در سیستم به غیر از آب و مرکاپتان ناچیز است فرآیند به صورت یک سیستم سه جزئی (مرکاپتان ، آب و جزء بی اثر) در نظر گرفته شده است .

تقریب نیرو محرکه خطی نیز برای محاسبه سرعت جذب سطحی بین فاز سیال و فاز جامد مورد استفاده قرار گرفته است .

با توجه به تک لایه بودن جذب بر روی زئولیت ها مدل لانگمیر برای بیان رابطه تعادلی بین غلظت فازهای سیال و جذب شده مورد استفاده قرار گرفته است .

دستگاه معادلات دیفرانسیل جزئی حاصل از مجموعه این معادلات ، با استفاده از روش عددی تفاضلات محدود غیر صریح در مراحل مختلف و به طور همزمان حل شده است . با استفاده از نتایج این محاسبات تغییرات غلظت در دمای ثابت در طول بستر و در زمانهای مختلف ارائه شده است و به دلیل محدودیت نتایج عملی اثر تغییر پارامترهای مهم مانند شدت جریان خوراک و دمای خوراک و غلظت ورودی اجزاء قابل جذب در جهت اثبات صحت شبیه سازی مورد بررسی قرار گرفته است .

چون ظرفیت جاذب برای جذب سطحی با افزایش دما کاهش می یابد لذا با افزایش دما غلظت درخروجی نیز زیاد می شود و با افزایش شدت جریان خوراک سرعت حرکت منطقه فعال شده سریعتر می شود و با افزایش ۴ برابری غلظت خوراک همانگونه که انتظار می رود برج می تواند به خوبی تغییرات غلظت در ورودی را تعدیل نماید و تغییر قابل ملاحظه ای در خروجی مشاهده نشد .

مقدمه

بر طبق استانداردهای بین المللی ونیز استاندارد شرکت ملی نفت ایـران ، میـزان مجـاز ناخالـصی هـا در گازهـای تصفیه شده معین گردیده و طبق استاندارد ASTM درگازهای تصفیه شـده حـداکثر گـوگرد مجـازmg/Nm^3 ۲۲/۹ و حداکثر مرکاپتان مجاز$mg/Nm^3$۱۱/۵ است . در بیشتر منابع گازی مقادیر این ناخالصی ها بیـشتر بـوده و ضرورت دارد توسط فرایند های مناسب به مقدار مجاز خود کاهش یابد

گوگرد می تواند به صورت گوگرد عنصری ویا عمدتاً به صورت هیدروژن سولفید و سولفید کربنیـل و دی سـولفید کربن و مرکاپتان (RSH) . تیوفن و یاسایر ترکیبات گوگرد باشد.

این ناخالصی های گوگردی نه تنها باعث ایجاد بوی بد در گاز می شـوند بلکـه در هنگـام احتـراق اکـسید شـده و ایجاد آلودگی زیست محیطی می نماید. با وجود آنکه مساحت و جمعیت کشور ایـران در حـدود یـک صـدم کـل مساحت و جمعیت جهان است ، ذخیره سازی گازی گسترده در اعماق آن بین ۱۴ تـا ۲۰ درصـد از کـل ذخیـره موجود گاز در کره زمین را تشکیل می دهد . ایران با دارا بودن بیش از ۲۱ تریلیون متر مکعب ذخایر گاز طبیعـی شناخته شده یکی از غنی ترین کشورهای جهان از نظر ذخایر گاز طبیعی است. بابرخورداری ازچنین ذخیـره ای ، گاز به عنوان سوخت و انرژی می تواند در صدر منابع مورد استفاده قرار گیرد تا پاسخگوی رشد روز افزون مـصرف انرژی و همچنین به عنوان منبعی برای درآمدهای حاصل از صادرات تلقی گردد . افزایش میزان مصرف گاز بـالاتر از ۸٪ در سال در بعضی نواحی پیش بینی می گردد. گاز آن طور که در طبیعت موجود است کمتر مورد اسـتفاده قرار می گیرد، زیرا گازی که از منابع زیر زمینی حاصل می شود دارای مقادیر متفاوتی از ناخالـصی هـا اسـت کـه عمدتاً شامل هیدروژن سولفید و دی اکسید کربن و مرکاپتان ها می باشد. وجود این ناخالـصی هـا در گـاز باعـث اشکالات فراوانی می گردد، به عنوان مثال هیدروژن سولفید حتی نسبت به لوله هایی از جـنس فـولاد ضـد زنـگ نیز خورنده بوده وهنگام سوختن تولید گازسمی و خورنده دی اکسید گوگرد می نماید.ازطرفـی ناخالـصی هـا بـه عنوان مسموم کننده کاتالیست ها محسوب می شوند.

فصل اول

کلیات

۱-۱ هدف :

در این رساله ، هدف ارائه مدلی است که ضمن سادگی با مدلهایی که قبلاً برای سیستم های جذب سطحی سیکلی ارائه شده است ، قابل تطابق باشد بنابراین با بررسی مدل های مختلفی که برای چنین سیستم هایی ارائه شده است و با در نظر گرفتن شرایط سیستم مورد بررسی فرضیات مناسب مدل سازی انتخاب شده و شبیه سازی بر اساس آن انجام گرفته و در نهایت پروفایل غلظت ها در طول برج در مرحله جذب سطحی در زمانهای مختلف رسم شده است .

۱-۲) پیشینه تحقیق

در سال ۱۹۸۶ توسط Ruthven شبیه سازی عددی فرایند PSA با استفاده از مدل نفوذ درون حفره و در سال ۱۹۹۰ توسط Farooq- Ruthven جدا سازی هوا با استفاده از PSA [۴] . در سال ۱۹۹۱ Golden-Kumar فرایند TSA برای حذف ناخالصی ها با غلظت کم [۵] - درسال ۱۹۹۱ توسط Kluge مرحله تخلیه در فرایند PSA به صورت تئوری و آزمایشگاهی [۶] – در سال ۱۹۹۳ توسط Baron مدل سازی فرایند PSA [۷] - در سال ۱۹۹۵ توسط Hertzberg-Kvamsdal بهینه سازی سیستم PSA برای جدا سازی غلظت کم [۸] - در سال ۱۹۹۶ توسط Chou-Huang شبیه سازی فرایند PSA با استفاده از روش عددی اجزاء محدود [۹] – در سال ۱۹۹۶ توسط Sun شبیه سازی فرایند PSA با نفوذ محدود با روش عددی تفاضل محدود[۱۰] – در سال ۱۹۹۷ توسط Tanczyk-Warnmuzinski مدل سازی فرایند PSA در ابعاد بزرگ [۱۱] - در سال ۲۰۰۰ توسط Yang مدل سازی فرایند PSA با در نظر گرفتن پدیده hysteresis [۱۲] . در سال ۲۰۰۰ توسط Tondeur-Chahbani سینیتیک انتقال جرم در فرایند PSA [۱۳] - در سال ۲۰۰۱ Mendes شبیه سازی فرایند PSA با مدل های پیچیده انتقال جرم به ذره [۱۴] – در سال ۲۰۰۲ توسط Ko اثر دمای گاز احیاء بر عملکرد فرایند TSA [۱۵]- در

سال ۲۰۰۳ توسط Cruz شبیه سازی و بهینه سازی فرایندهای جذب سطحی سیکلی [۱] - در سال ۲۰۰۴ توسط Clausse جذب مخلوط گاز در فرایند TSA [۱۶] - در سال ۲۰۰۵ توسط Clausse فرایند TSA با گرمایش و سرمایش غیر مستقیم [۱۷] - ۲۰۰۵ توسط Guan شبیه سازی دینامیکی فرایند PSA با استفاده از شبکه الکتریکی [۱۸]

۱-۳) روش کار وتحقیق

از آنجایی که اساس روش غربال مولکولی جذب سطحی است ، به همین دلیل در فصل دوم به بیان مفاهیم اصلی جذب سطحی و فرایندهای مختلف جذب سطحی پرداخته شده و انواع فرایندهای جذب سطحی سیکلی ارائه شده است .

وچون واحد مرکاپتان زدایی یکی از واحدهای فرایند گاز است به طور خلاصه شمایی کلی از فرایندهایی که در پالایشگاه گاز انجام می شود ارائه شده است .

پس از آن به روش های خالص سازی گاز پرداخته شده و روشهایی که برای حذف مرکاپتانها از جریان گاز استفاده می شود ارائه شده است .

فصل سوم به بررسی نحوه مدل سازی فرایندهای جذب سطحی سیکلی اختصاص داده شده است و معادلات و روشهای مختلفی که برای مدل سازی و محاسبه پارامترهای مدل وجود دارد بیان شده و فصل چهارم مدل تشریح کننده این واحد در حالت همدما استخراج شده است .

و درنهایت درفصل پنجم نتیجه گیری از مجموعه مباحث مطرح شده در این رساله و پیشنهادهایی جهت ادامه کار ارائه گردیده است .

فصل دوم
جذب سطحی وانواع جاذبها

۲-۱ جذب سطحی

جذب سطحی یک فرایند جدا سازی است که در آن برخی از اجزاء فاز سیال به سطح یک جاذب سطحی جامد انتقال می شوند . معمولاً ذرات ریز جاذب در بستر ثابتی نگاه داشته می شوند و سیال به صورت پیوسته از میان بستر عبور داده می شود تا جامد تقریباً سیر شود دیگر نتوان به جدا سازی مورد نظر دست یافت سپس جریان به بستر دوم هدایت می شود تا بتوان جاذب سیر شده را جایگزین یا احیاء کرد ، تبادل یون فرآیند دیگری است که معمولاً به این صورت نیمه پیوسته در یک بستر ثابت انجام می شود .

آبی که قرار است نرم یا یون زدائی شود از روی دانه های رزین تبادل یون که در یک ستون قراردارند عبور داده می شود تا زمانی که رزین تقریباً سیر شود. حذف مقدار بسیار کم ناخالصیها به کمک واکنش با مواد جامد را نیز می توان در بسترهای ثابت انجام داد. حذف هیدروژن سولفید از گاز سنتز به کمک حبه های Zno مثال معروفی از این دست است . در تمامی این فرایندها چگونگی عملکرد به تعادل جامد- سیال و سرعت انتقال جرم بستگی دارد.

کاربرد عمده جذب سطحی در جدا سازی مخلوطهای گازی به چشم می خورد. درحالت جداسازی های گازی از فرایند جذب در رطوبت زدایی هوا و دیگر گازها ، بو زدایی و جدا سازی ناخالصی ها از گازهای صنعتی مثل دی اکسید کربن ، بازیابی حلال های پرارزش از مخلوط رقیق آنها با هوا یا گازهای دیگر و جدا سازی مخلوطی از هیدروکربن های گازی استفاده می شود.

غالباً خشک کردن گازها از طریق جذب سطحی آب بر روی سیلیکاژل ، آلومین ، یا سایر جامدات معدنی متخلخل انجام می شود. زئولیتها یا الکل های معمولی که آلو مینوسیلیکاتهای طبیعی یا مصنوعی با ساختار

بسیار منظمی از حفره های بسیار ریزند ، به ویژه در تهیه گازهای بـا نقـاط شـبنم کـم ($-75^{\circ}c$) کـارائی خـوبی دارند . همچنین می توان درجذب سطحی در الکل های معمولی به منظور جداسازی اکـسیژن یـا نیتـروژن بـرای تهیه هیدروژن خالص برای گاز سنتز و نیز جداسازی نرمال پارافین ها از پارافین هـای شـاخه دار و آروماتیـک هـا استفاده کرد.

استفاده از روشهای جذب سطحی درسالهای اخیر با توجه به منظور تهیه محصول با خلوص بسیار بـالا بـه شـدت افزایش یافته است . اولین بار روش جذب سطحی سیکلی توسط خیل[1] درسـال ۱۹۴۲ بـرای خـشک کـردن هـوا مورد استفاده قرار گرفت . اما تا سال ۱۹۶۰ که به وسیله اسکارستروم[2] و همچنین ۱۹۶۴ بـه وسـیله Domine و Montgareuil جزئیات تکنولوژی به ثبت رسید ، استفاده صـنعتی از ایـن روش امکـان پـذیر نـشد. در سـال ۱۹۶۴ اولین کارخانه تولید اکسیژن از هوا با روش جذب سطحی ایجاد شد[۱].

پس از آن سیستم های مختلف بر پایه جذب سطحی سیکلی و باروش های مختلف احیا جاذب ، همچـون کـاهش فشار، افزایش دما ، تخلیه گاز و ... در ابعاد صنعتی مورد استفاده قرارگرفت.

غربال های مولکولی سالیان متمادی به عنوان جاذب های قوی شناخته می شوند، امـا تاسـال ۱۹۵۴ کـه شـرکت یونیون کاربید موفق به تولید غربال های مولکولی مـصنوعی شـد ، اسـتفاده در مقیـاس وسـیع و صـنعتی از آنهـا امکان پذیر نبود.

غربال های مولکولی بر خلاف سایر جاذب های معمول دارای اندازه حفره هـای یکـسان بـوده و درنتیجـه توانـایی جدا کردن اجزاء یک مخلوط بر اساس تفاوت در اندازه مولکولی وبا انتخابگری بسیار را دارند.

با توجه به ابعاد مولکولی مرکاپتان ها جاذب غربال مولکولی نوع 13 X جاذب مناسب برای جذب این مواد اسـت . درحین فرایند جذب در بستر ، علاوه بر مرکاپتان ها اجزائی همچون آب و دی اکسید کربن نیز جذب بستر مـی

[1] - Khale
[2] - Skarstrom

شـــوند. ترتیـــب جـــذب ایـــن مـــواد بـــستگی بـــه قـــدرت جـــذب آنهـــا در روی جـــاذب دارد [۲].

مهمترین کارهای انجام شده در مورد فرایندهای جذب سطحی سیکلی که به صورت مقاله منتشر شده است ، در جدول (۲-۱) آمده است .

جدول (۲-۱) : فرایندهای جذب سطحی سیکلی

۱۹۸۶	Ruthven	شبیه سازی عددی فرایند PSA با استفاده از مدل نفوذ درون حفره
۱۹۹۰	Farooq- Ruthven	جدا سازی هوا با استفاده از PSA [۴]
۱۹۹۱	Golden-Kumar	فرایند TSA برای حذف ناخالصی ها با غلظت کم [۵]
۱۹۹۱	Kluge	مرحله تخلیه در فرایند PSA به صورت تئوری و آزمایشگاهی [۶]
۱۹۹۳	Baron	مدل سازی فرایند PSA [۷]
۱۹۹۵	Hertzberg-Kvamsdal	بهینه سازی سیستم PSA برای جدا سازی غلظت کم [۸]
۱۹۹۶	Chou-Huang	شبیه سازی فرایند PSA با استفاده از روش عددی اجزاء محدود [۹]
۱۹۹۶	Sun	شبیه سازی فرایند PSA با نفوذ محدود با روش عددی تفاضل محدود[۱۰]
۱۹۹۷	Tanczyk-Warnmuzinski	مدل سازی فرایند PSA در ابعاد بزرگ [۱۱]
۲۰۰۰	Yang	مدل سازی فرایند PSA با در نظر گرفتن پدیده hysteresis [۱۲]
۲۰۰۰	Tondeur-Chahbani	سینیتیک انتقال جرم در فرایند PSA [۱۳]
۲۰۰۱	Mendes	شبیه سازی فرایند PSA با مدل های پیچیده انتقال جرم به ذره [۱۴]
۲۰۰۲	Ko	اثر دمای گاز احیاء بر عملکرد فرایند TSA [۱۵]
۲۰۰۳	Cruz	شبیه سازی و بهینه سازی فرایندهای جذب سطحی سیکلی [۱]
۲۰۰۴	Clausse	جذب مخلوط گاز در فرایند TSA [۱۶]
۲۰۰۵	Clausse	فرایند TSA با گرمایش و سرمایش غیر مستقیم [۱۷]
۲۰۰۵	Guan	شبیه سازی دینامیکی فرایند PSA با استفاده از شبکه الکتریکی [۱۸]

جهت انتقال جرم در فرایند جذب سطحی از فاز سیال به فاز جامد است و عکس آن ، به فرایند دفع سطحی مشهود است . جذب سطحی از قابلیت بعضی از جامدات در جذب بعضی از مواد موجود در مخلوط روی سطح استفاده می نماید که به این شکل اجزاء یک مخلوط گازی یا مایع را می توان ازهم جدا نمود.

کاربرد عمده جذب سطحی درجداسازی مخلوط های گازی به چشم می خورد . درحالت جداسازی های گازی ، از فرایند جذب در رطوبت زدایی هوا و دیگر گازها ، بوزدایی و جداسازی ناخالصی ها از گازهای صنعتی مثل دی اکسید کربن ، بازیابی حلال های پرارزش از مخلوط رقیق آنها باهوا یا گازهای دیگر و جدا سازی مخلوطی از هیدروکربن های گازی استفاده می شود. [۲۴]

جذب سطحی از نظر فعل و انفعال که بین جاذب و جذب شونده انجام می گیرد بردو نوع می باشد :

۱- جذب فیزیکی یا جذب واندروالس[۳] .

۲- جذب شیمیایی یا جذب فعال شده[۴] .

۲-۱-۱ جذب فیزیکی یا جذب واندروالس

جذب فیزیکی یک پدیده برگشت پذیر[۵] است که نتیجه نیروهای جاذبه بین مولکولهای جامد و ماده جذب شده می باشد. برای مثال وقتی که نیروهای جاذبه بین یک جامد و یک گاز بیشتر از نیروهای بین مولکولهای گاز باشد ، گاز روی سطح جامد جمع و متراکم می شود ، حتی اگر فشار گاز از فشار بخار آن درهمان دما کمتر باشد. این حالت تراکم با تولید حرارت همراه است حرارت تولید شده کمی بیشتر از حرارت نهان تبخیر و درحدود حرارت تصعید گاز می باشد . ماده جذب شده در شبکه کریستالی جامد نفوذ نمی کند و در آن حل نمی شود بلکه در سطح باقی می ماند.

---

[3] - Physical Adsorption –Physisorption
[4] - Chemical adsorption- Chenmisorption
[5] - Reversible

در هر حال اگر جامد دارای تخلخل و لوله های مویین زیادی باشد و ماده جذب شده سطح جامد را تر کند ، به داخل این شکاف نفوذ می نماید. فشار بخار تعادلی برای سطح مایع مقعر با شعاع انحناء کم از سطح صاف ، بزرگتر است ، پس جذب سطحی به همان اندازه افزایش می یابد. در هر حالت در تعادل فشار جزیی ماده جذب شده برابر فاز گاز تماس یافته با آن است و با کاهش فشار گاز یا با افزایش دما ، گاز جذب شده براحتی دفع شده ، از سطح جدا می شود. (بدون تغییر شکل)

عملیات جذب سطحی که در نظر می گیریم بستگی به این بازگشت پذیری به منظور بازیابی جاذب برای مصرف مجدد ، بازیابی ماده جذب شده و یا تفکیک مخلوط ها دارد. جذب سطحی برگشت پذیر ، به گازها محدود نمی شود بلکه در ما یعات نیز مشاهده شده است .[۲۵]

جذب شیمیایی یا جذب سطحی فعال شده

جذب شیمیایی یا جذب فعال شده ، نتیجه فعل و انفعال شیمیایی جامد و ماده جذب شده است . قدرت پیوند شیمیایی حاصل به طور قابل توجهی در حالات مختلف تغییر می کند و شناسایی ترکیبات شیمیایی عملاً مشکل است ولی نیروهای چسبندگی معمولاً بیشتر از آن چیزی است که در جذب فیزیکی وجود دارد. حرارت آزاد شده در عمل جذب شیمیایی معمولاً زیاد است و در حدود حرارت یک واکنش شیمیایی است .

فرایند عموماً برگشت ناپذیر[6] است و با دفع و جدا سازی ماده اولیه جذب شده ، تغییر شیمیایی در آن مشاهده می شود. برای یک ماده ، در دمای کم جذب فیزیکی رخ می دهد و دردمای زیاد جذب شیمیایی ، و هر دو پدیده نیز ممکن است در یک زمان اتفاق بیافتند. [۲۵]

۲-۱-۳ مقایسه انواع جذب سطحی

[6] -- Irreversible

۱- جذب فیزیکی ، پدیده ای برگشت پذیر است در صورتی که جذب شیمیایی برگشت پذیر نمی باشد.

۲- در جذب فیزیکی تمام سطوح جامد در عمل جذب دخالت می کند.

۳- گرمای جذب فیزیکی کمتر از گرمای جذب شیمیایی است .

۴- جذب فیزیکی می تواند در دماهای پایین اتفاق افتد زیرا انرژی فعال سازی جذب فیزیکی کم می باشد.

۵- در جذب فیزیکی مقدار ماده جذب شده معمولاً به نوع ماده بستگی دارد ولی در جذب شیمیایی هم به نوع ماده و هم به جاذب بستگی دارد.

۶- در جذب فیزیکی همیشه می توان جاذب را بازیابی کرده و مجدداً استفاده کرد. [۲۶]

در جداسازی و خالص سازی مواد ، جزء مورد نظر توسط جاذب ، جذب می گردد و در نزدیکی نقطه اشباع ، بستر دیگر کارایی لازم را جهت جدا سازی مطلوب نخواهد داشت که در این مرحله بستر بایستی توسط روشهای دفع سطحی احیاء گردد و سپس جاذب مورد استفاده قرار گیرد.

مرحله دفع سطحی اگر تحت شرایط دفع حرارتی باشد زمان طولانی را در بر خواهد داشت که به علت زمان نسبتاً طولانی انتقال حرارت و به علت هدایت حرارتی ضعیف در بستر پر شده می باشد. این مشکل به وسیله بکار گرفتن دفع فشار پایین برطرف می گردد که آن هم به علت نفوذ حفره ایی در ذرات جاذب می باشد. نفوذ مؤثر در ذره به صورت معکوس با فشار عملیاتی متناسب می باشد. بنابراین جداسازی توده یک مخلوط گازی می تواند به وسیله تکرار جذب در فشار بالاتر و دفع در فشار پایین تر صورت می گیرد. اساساً جزئی که کمتر قابل جذب باشد ، محصول مرحله جذب است ، در صورتی که ترکیب با قابلیت جذب بیشتر در ستون باقی می ماند و از طریق دفع سطحی قابل برگشت می باشد[۲۷].

در جذب سطحی به موادی که در سطح نفوذ می کنند ، جذب شونده و به موادی که جذب شونده در آن تجمع پیدا می کند ، جاذب گویند. جاذب ها دارای خاصیت جذب انتخابی هستند ، به این معنی که بسته به

ساختمان و نوع جاذب ، می توانند موادی را جذب کنند . از مهمترین جاذب های انتخابگر کـه امـروزه در صـنایع جداسازی و صنایع خالص سازی استفاده وسیعی دارند غربال های مولکولی هستند که از نوع زئولیـت هـای سـنتز شده هستند. [۲۶]

۲-۲ جاذب ها

ازمهمترین جاذب های انتخابگر که امروزه در صنایع جدا سـازی و صـنایع خـالص سـازی اسـتفاده وسـیعی دارند غربال های مولکولی می باشند که در ذیل به توصیف و تقسیم بندی آنها خواهیم پرداخت :

۲-۲-۱ غربال های مولکولی زئولیتی[۷]

این جاذب ها کریستال های متخلخل آلومینیوسیلیکاتی هستند که ساختمان مولکولی آنها را مجموعه ای از چهار وجهی های $AlO4$ و $SiO۴$ تشکیل می دهد که با ترتیـب منطقـی بـا شـرکت اتـم هـای اکسیژن به هم متصل شده اند . اتصال این اجزاء به این نحو، یک شبکه حفره ای را به وجود آورده است که انـدازه این حفرات در حد ابعاد مولکولی است .

از آنجائیکه حفره ها با تشکیل شبکه کریستالی ، ساختار منظم به وجود می آورند ، ابعـاد حفـرات یکـسان ویکنواخت بوده و زئولیت ها منحنی توزیع اندازه حفرات ندارند به عبارت دیگر تخلخـل در آنهـا یکنواخـت اسـت . در ساختمان زئولیت ها در دهانه حفرات تعدادی کاتیون از انواع کاتیون های قلیایی خاکی کمیاب وجود دارد کـه برروی خواص جذب زئولیت مؤثر است.

زئولیتها از نظر منبع تولید به دو دسته هستند :

۱- زئولیت های طبیعی

---

[7] - Zeolite molecular sieve

۲- زئولیت های مصنوعی .[۲۸]

۲-۲-۲ تقسیم بندی زئولیت های مصنوعی

زئولیت های سنتزی دارای درجه خلوص بالا هستند و در صنایع کاربردهای وسیعی دارند. تقسیم بندی عمومی زئولیت ها برسه محور استوار است :

الف) برحسب نسبت وزن Si / Al :

زئولیت های نوع A : که دارای نسبت وزنی Si / Al کمی می باشند (۰/۹ تا ۱) .

زئولیت های نوع X و Y (از نوع Faujasite) که دارای نسبت وزنی Si / Al متوسط می باشند (۱ تا ۳) .

زئولیت های از نوع Pentasil (سیلیکات و ZSM) : که نسبت وزنی Si /Al بالایی دارند (۱۰ تا ∞) .

هرچه نسبت Si / Al در زئولیت کمتر باشد میل جذب مواد قطبی مانند آب و آمونیاک در آنها افزایش می یابد. به طوریکه همین میل جذب شدید باعث کاهش ظرفیت زئولیت ها برای جذب مواد دیگر می شود.

به طور کلی زئولیت ها به دلیل قطبی بودن ترکیبشان ، نسبت به مواد دیگر میل ترکیبی بیشتر نشان می دهند و این میل جذب ، با افزایش درصد آلومینیوم بیشتر می شود به این دلیل برای استفاده از زئولیت در فرآیندهای جدا سازی باید قبلاً عملیات آماده سازی۸ برروی زئولیت انجام شود تا بخار آب و مواد جذب شده قبل از آن خارج شده و برای عملیات جذب آماده شود.

ب) از نظر قطر حفره ها :

---

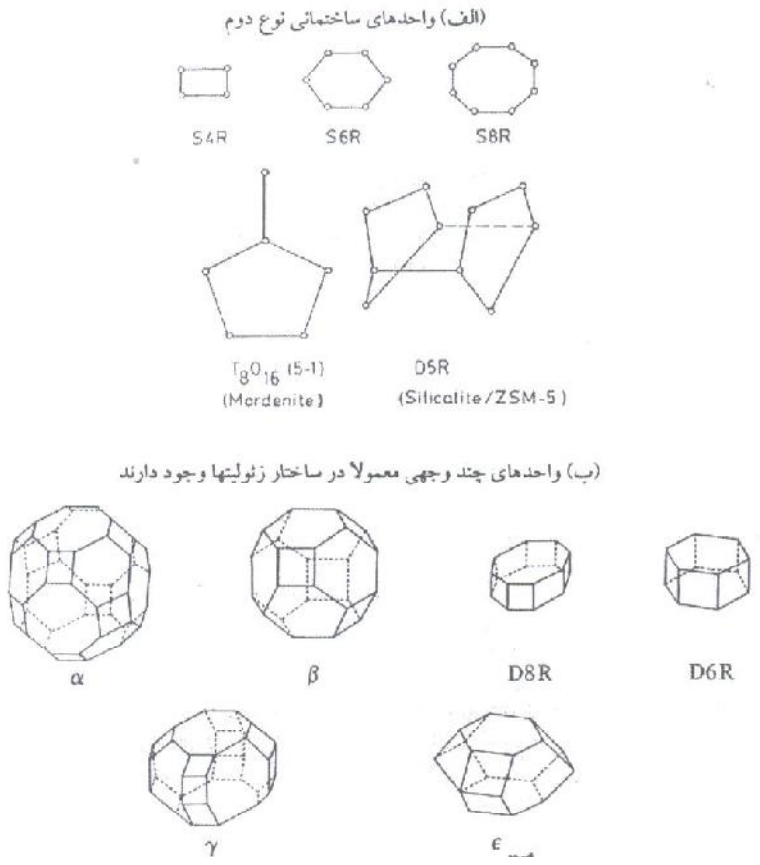
[8] - Pretreatment

۱- زئولیت های نوع A : که دارای حفرات کوچکی هستند و حد اکثر قطرآزاد حفره در آنها ۴/۳ انگـستروم است . این زئولیت ها خود برحسب نوع کاتیونی که همراه دارند سه نوع هستند :

- زئولیت 5A یا CaA : که دارای کاتیون Ca^{++} و قطر آزاد حفره در آنها ۴/۳ انگستروم است .

- زئولیت 4A یا NaA : که دارای کاتیون Na^{+} و قطر آزاد حفره در آنها ۳/۸ انگستروم است.

- زئولیت 3A یا KA : که دارای کاتیون k^{+} وقطرآزاد حفره درآنها ۳ انگستروم است .



شکل ۲-۱ : ساختمان شبکه زئولیت ها [۲۸]

۲- زئولیت ZSM یا سیلکیالیت : که دارای حفره های متوسط بوده و حداکثرقطر آزاد حفره درآنها ۶/۳ انگستروم است .

۳- زئولیت های نوع Fajusite : که دارای حفره های بزرگ بوده و حداکثرقطرآزاد درآنها ۸/۱انگستروم است. این زئولیت ها خود برحسب نسبت Si / Al به دو دسته تقسیم بندی می شوند :

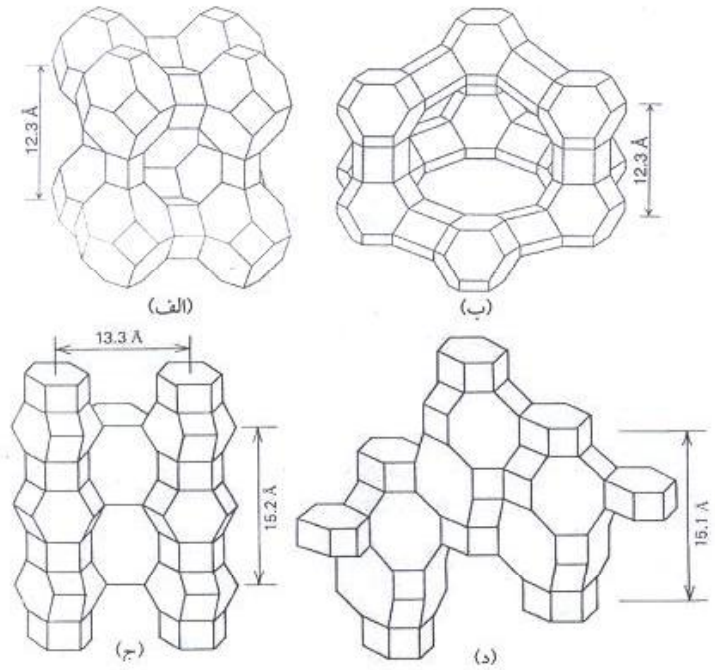
- زئولیت های X : که با نسبت وزنی Si /Al معادل (۱ تا ۱/۵) می باشد .
- زئولیت های Y : که با نسبت وزنی Si /Al معادل (۱/۵ تا ۳) می باشد .

ج) از نظر جهت گیری و ابعاد کانال ها :

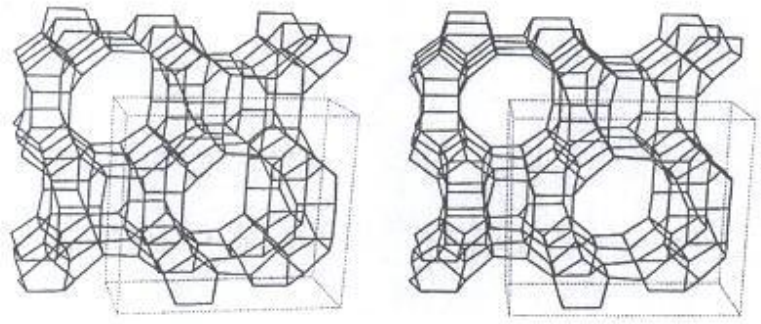
۱- با کانال های یک بعدی : ابعاد کانال ها در این نوع ، در یک جهت بوده و با هم موازیند و به هم برخوردی ندارند، مانند Mordenite .

۲- با کانال های دو بعدی : ابعاد کانال ها در این نوع ، دردو جهت از فضا بوده و به یکدیگر برخورد می کنند ،مانند ZSM-5.

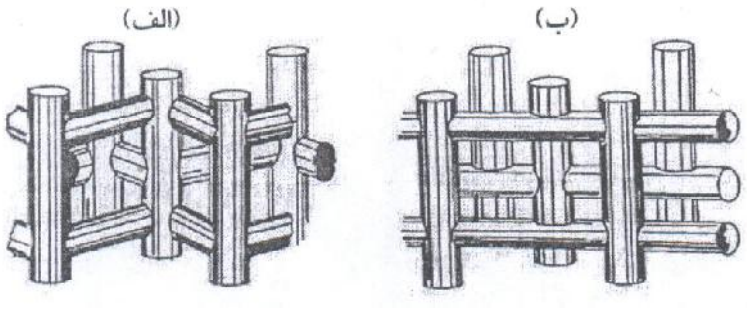
۳- با کانالهای سه بعدی : ابعاد کانال ها در این نوع ، در سه جهت فضایی بوده و در یک نقطه به هم برخورد می کنند ، مانند A . [۲۸]



شکل(۲-۲) : الف) ساختمان شبکه ای زئولیت نوع A ، (ب) ساختمان شبکه ای زئولیت نوع Y,X (ج) ساختمان شبکه ای زئولیت Erionite ، (د) ساختمان شبکه ای زئولیت نوع Chabaxziie .[۲۸]



شکل (۲-۳) شکل شماتیک ارائه شده برای ساختمان زئولیت نوع Mordenite [۲۸]



شکل (۲-۴) : ساختمان کانال شکل زئولیت های (الف) ZSM -۵ ، (ب) ZSM [۲۸]

۲-۲-۳ طبیعت جاذب ها

جامد های جاذب معمولاً به شکل گرانول مصرف می شوند و اندازه آنها از قطر ۱۲ میلیمتر تا ۵۰ میکرومتر متغیر است . جامدها باید براساس کاربرد و موقعیت مصرف دارای بعضی خواص مهندسی باشند مثلاً اگر از آنها دریک بستر ثابت با جریان گاز یا مایع استفاده می شود، نباید اختلاف فشار زیادی ایجاد کنند و همچنین نباید توسط جریان سیال به خارج حمل شوند. آنها باید ازمقاومت و سختی خوبی برخوردار باشند تا در اثرحمل ونقل وهمچنین در اثر وزن خود در بستر خرد نشوند. در صورتی که بخواهیم آنها را از ظروف نگهداری به داخل و خارج انتقال دهیم باید براحتی جریان پیدا کنند ، این خواص به راحتی قابل شناسایی هستند.

جذب یک پدیده عمومی است و تمام جامدها ، مقداری از گازها و بخارات را جذب می کنند ولی در اهداف صنعتی تنها بعضی جامدات ظرفیت جذب لازم را دارند. پس جامداتی که دارای خاصیت جذب بسیار ویژه ای هستند و به مقدار زیادی جذب انجام می دهند ، طبیعت شیمیایی آنها با خواص جذب رابطه دارد ولی صرف شناسایی شیمیایی برای مفید بودن آنها کافی نیست . این خواص جذبی بیشتر بستگی به روش ساخت ماده و سابقه جذب و دفع مواد روی آن دارد.

وجود سطح زیاد در واحد جرم ، برای جاذب های مفید ضروری است . در جذب گازی سطح واقعی ، سطح ذرات گرانول نیست بلکه سطح بزرگتری است که داخل سوراخها و شکافها را شامل می شود. سوراخ ها معمولاً خیلی کوچک هستند و معمولاً در حدود چند مولکول قطر دارند ولی تعداد زیاد آنها باعث تولید سطح بزرگتری برای جذب می شود. خواص دیگری وجود دارد که از اهمیت زیادی برخوردارهستند ولی همه آنها شناخته شده نیست و برای بررسی قابلیت جذب باید به مشاهده و تجربه اتکا کرد . [۲۵]

۲-۲-۴ جاذب های میکروپور

توانایی جامدات متخلخل جهت برگشت پذیر حجم های بزرگ بخاردر قرن نوزدهم میلادی به رسمیت شناخته شد وآزمایشات اولیه آن توسط Scheele & Fontana انجام گردید

ولی کاربردهای عملی این خاصیت جهت جداسازی در مقیاس بالا و خالص سازی بخارات فرایندهای صنعتی مربوط به سالهای اخیر می باشد. ممکن است بیشترین مثال های مربوط به چنین فرایندهایی از یک ستون جذب که با جاذب های مناسب هیدروفیلی پرشده است ؛ مثل یک خشک کن که برای دفع قسمتی ازرطوبت گاز یا جریان های مایع استفاده می شود ، باشد. مشابه چنین فرایندهایی همچنین در مصارف معمولی در مقیاس وسیع برای دفع ناخالصی های نامطلوب نظیر گازH_2S ومرکاپتان ها از گاز طبیعی و آلوده کننده های آلی از آب می باشند.

چنین فرایندهایی براحتی قابل طبقه بندی می باشند نظیر فرایندهای خالص سازی که اجزائی جذب شوند تنها در غلظت کم حضور دارند ویا اینکه از لحاظ اقتصادی ارزش کمتری و یا حتی بی ارزش می باشند و به طور مکرر بازیافت نمی شوند. مزیت اقتصادی فرایندها به طورکامل از افزایش در خلوص و مقدار جریان که شامل جزء اصلی است ، ناشی می گردد.

کاربرد جذب به عنوان ابزاری جهت جداسازی مخلوط ها به دو یا چند جریان ، بـه طـوری کـه هـر یـک دارای یک ترکیب با ارزش بازیابی شده باشد ، در حال حاضر بزرگترین توسـعه و پیـشرفت محـسوب مـی گـردد. نمونه های اولیه شامل فرایند Arosorb برای بازیافـت هیـدروکربن هـای آروماـتیکی کـه در اوایـل دهـه ۱۹۵۰ میلادی مطرح شدند و یک مجموعه ای از فرایندها ، در اوایل دهه ۱۹۶۰ معرفی گردید، برای جداسـازی پـارافین های خطی از ایزومرهای حلقوی۹ و زنجیره ای۱۰ ، است . در طول دهه ۱۹۷۰ افزایش قابـل تـوجهی در دامنـه و مقیاس چنین فرایندهایی به وجود آمد. وجود انگیـزه اقتـصادی در اثـر افـزایش قیمـت هـای انـرژی باعـث شـد ، جداسازی ترکیباتی با نقطه جوش نزدیک به وسیله عملیات تقطیر یک فرایند غیر اقتصادی وگران باشد.

برای چنین مخلوط هایی معمولاً امکان پیدا کردن جاذب برای آنکه فاکتور جداسازی جـذب خیلـی بیـشتر از نسبت فراریت باشد وجود دارد، بنابراین یک جداسازی جـذبی مقـرون بـه صـرفه ، دراصـل امکـان پـذیر اسـت هرچند که ایجاد یک فرایند جذب دریک مقیاس تجـاری نیازمنـد قابلیـت اسـتقاده و دسترسـی بـه یـک جـاذب مناسب در مقیاس تعیین شده با ارزش اقتصادی است. این مساله باعـث ایجـاد انگیـزه بـرای پـژوهش بنیـادی در جذب سطحی و درنتیجه توسعه جاذب های جدید شده است .

در فرایندهای جذب اولیه ، از جاذب های کربن فعال و یا ازسیلیکاژل استفاده می شده ولی قابلیت جـذب به عنوان یک فرایند جدا سازی با توسعه جاذب های غربال مولکولی ، افزایش پیـدا کـرد، خـصوصاً زئولیـت هـای مصنوعی که اولین بار در مقیـاس تجـاری در ابتـدای دهـه ۱۹۵۰ در دسـترس قرارگرفتنـد . پـس از آنکـه دامنـه وسیعی از ساختمان های زئولیت سنتز شدند، تعدادی از آنها به عنوان جاذب های مفید شناخته شده و امـروزه در مقیاس تجاری استفاده می شوند. [۲۶]

۲-۲-۵ جاذب های کاربردی

نیاز به ظرفیت کافی جذب ، انتخاب جاذب ها را برای فرایندهای کاربردی جداسازی

[9] - Cyclic
[10] - Branched

به جاذب های میکروپور با دامنه قطرحفره از چند انگستروم تا چند ده انگستروم محدود می کند. این موضوع هم جاذبه های میکروپور سنتی نظیر سیلیکاژل – آلومین فعال شده و کربن فعال شده و نیز توسعه های اخیرکه در مورد کریستال آلومینوسیلیکات یازئولیت ها انجام شده است را دربر دارد. با این حال یک اختلاف بنیادی بین این مواد وجود دارد. در جاذب های سنتی یک توزیع اندازه میکروپور وجود دارد، هم قطر میکروپور متوسط و هم ضخامت توزیع در حد این مقدار متوسط به وسیله فرایند ساخت کنترل می شوند. درمقابل ، اندازه میکروپور یک جاذب زئولیتی به وسیله ساختمان کریستال کنترل می شود و توزیع در اندازه حفره وجود ندارد. این مساله منجر به اختلاف اساسی درخواص جذب سطحی می شود و بنابراین برای بررسی در مورد زئولیت ها و دیگر جاذب های کریستال نظیر غربال های مولکولی آلومینیوم فسفات باید به عنوان یک گروه مجزا در نظر گرفته شوند. [۲۶]

۲-۲-۶انتخاب گری[11] در جاذب ها

نیاز اولیه برای هر فرایند جدا سازی مقرون به صرفه ، یک جاذب با انتخاب پذیری بالا، ظرفیت و طول عمر مناسب می باشد. انتخاب گری ممکن است به اختلاف در سینتیک جذب و یا تعادل جذب بستگی داشته باشد. اکثر فرایندهای جذب که درحال استفاده می شوند به انتخاب گری تعادلی بستگی ندارد. برای درک مفهوم چنین فرایندهایی مناسب است که فاکتور جداسازی به صورت ذیل تعریف شود :

$$\alpha AB = \frac{XA / XB}{YA / YB} \qquad (۱-۱)$$

[11] -Selectivity

که YA,XA بطور مشابه ، جزء مولی جزء A در جاذب و فاز سیال در حال تعادل می باشند. فاکتور جداسازی[12] در این روش دقیقاً مشابه فراریت نسبی در جداسازی اجزاء توسط تقطیر تعریف می شود. برای دو جزء مشخص ، فاکتور جداسازی بسته به نوع جاذب به شدت تغییر می کند.

جستجوی برای یک جاذب مناسب ، معمولاً اولین مرحله درایجاد فرایند جداسازی جذب است . از آنجاییکه فاکتور جداسازی ، معمولاً با درجه حرارت و همچنین اغلب با ترکیب درصد تغییر می کند، انتخاب شرایط مناسب برای ماکزیمم کردن فاکتورجداسازی مهمترین مساله طراحی فرایند می باشد. برای یک سیستم ایده آل لانگمیر فاکتور جداسازی مستقل از ترکیب درصد و برابربانسبت ثابت های قانون هنری دو ترکیب مربوط می باشد. از این رو گاهی اوقات انتخاب اولیه جاذب های مناسب می تواند مستقیماً از ثابت های هنری قابل دردسترس انجام شود. بیشتر مواقع لازم است دامنه وسیعی ازجاذب ها ممکن مورد بررسی قرارگیرند، که می توانند به طور مناسب توسط اندازه گیری زمان های نگهداری کروماتو گرافی[13] ، انجام شود. بعلاوه ایجاد یک روش سریع و قابل اطمینان تخمین فاکتورهای جداسازی از روش کروماتوگرافی مزیت دیگری دارد که همچنین اطلاعاتی را درزمینه سینتیک جذب فراهم می کند.

جدا سازی های سینتیکی[14] معمولاً تنها با جاذب های غربال مولکولی نظیر زئولیت ها یا غربال های کربنی امکان پذیر می باشد. انتخاب گری سینتیکی به وسیله نسبت نفوذهای میکروپوریا کریستالی برای ترکیبات معین اندازه گیری می شود. اختلاف درشدت های نفوذ بین مولکولی قابل مقایسه به اندازه کافی بزرگ می باشد تایک جدا سازی مفید وقتی که نفوذ تنها به وسیله عوامل قرارگرفتن اجزاء اتم درفضا ۱۵ به تاخیر می افتد، فراهم کند. برای این کار لازم است که قطر میکروپوربا ابعاد مولکول های نفوذ کننده قابل مقایسه باشد. جداسازی های غربال های مولکولی ، که بستگی به دفع کامل واقعی مولکول های بزرگ ازمیکروپورها دارد،

---

[12] - Separation factor
[13] - Chromatographic retention times
[14] - Kinetic separations
[15] - Steric

نظیر جداسازی هیدروکربن های خطی از هیدروکربن های حلقوی و زنجیره ای در زئولیت 5 A، ممکن است این چنین جداسازی هایی کمتر از جداسازی هایی که براساس اختلاف در تعادل جذب و یا اختلاف اندکی در نفوذ بین کریستالی است ، معمول می باشند. [۲۶]

۲-۳ فرایندهای جذب سطحی

در عملیات سطحی یکی ازمهمترین نکات ، احیاء جاذب است . براساس روش احیا، فرایندهای جذب سطحی مختلفی وجود دارد.

۲-۳-۱ فرایندهای ناپیوسته[۱۶]

فرایندهای ناپیوسته یکی ازمهمترین مثال هایی است که درآن جاذب نسبت به دیواره های ظرف حاوی آن حرکت دارد. ساده ترین فرایند شامل اختلاط یک بچ از جاذب با یک بچ از سیال ، که معمولاً مایع است ، می شود(شکل(۲-۵)) .

بعد از زمان مشخصی که از قبل محاسبه شده است ، جاذب را می توان برای احیا یا استفاده مجدد توسط روشهایی همچون ته نشینی ، فیلتراسیون و ... از سیال جدا کرد. نمونه این فرایند، استفاده از کربن فعال پودری۱۷ در حذف مواد بودار و رنگی از آب است . اگر زمان کافی برای رسیدن به حالت تعادل در اختیار سیستم قرار گیرد، غلظت نهایی جزء شده در حلال و جاذب بر اساس مقدار ایزو ترم تعادلی در دمای سیستم خواهد رسید.

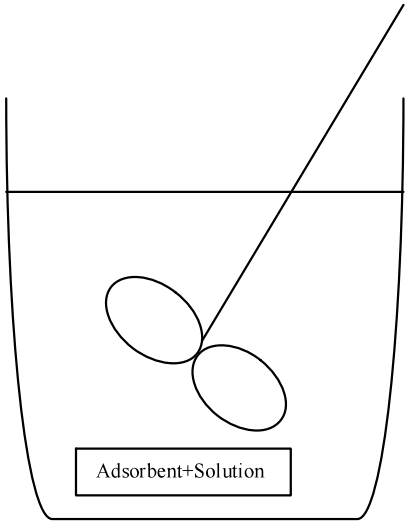
جاذب های پودر یا گرانولی معمولاً به صورت slurry اضافه می شوند تا اختلاط و پراکندگی مناسب به وجود آید . جاذب را می تواند ازطریق لجن ته نشین شده۱۸ جدا کرد . وقتی کیفیت بالای جاذب مورد نیازاست ،

---

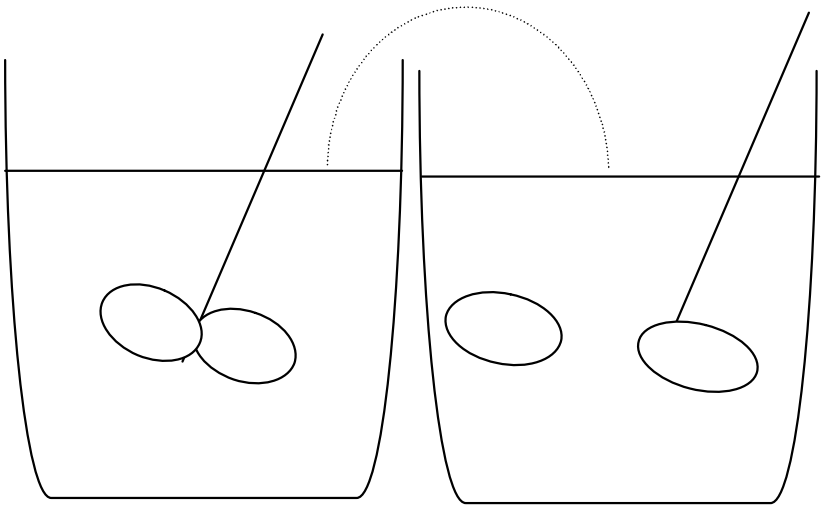
[16] - Batch Processes
[17] -Powdered activated carbon(PAC)
[18] - Settled sludge

از سیستم ناپیوسته چند تایی یا سیستم جریان متقاطع استفاده می شود. به عنوان مثال ، یک راه کاهش کل جذب مورد نیاز، استفاده از دو مرحله ناپیوسته است (شکل(۲-۶)) .

خوراک درابتدا با یک بچ تازه جاذب درتماس قرار می گیرد. بعد از جدا کردن سیال از جاذب ، سیال با بچ تازه دوم جاذب در تماس قرار می گیرد. درهربچ به ترتیب مقدارناخالصی درسیال کاهش می یابد.

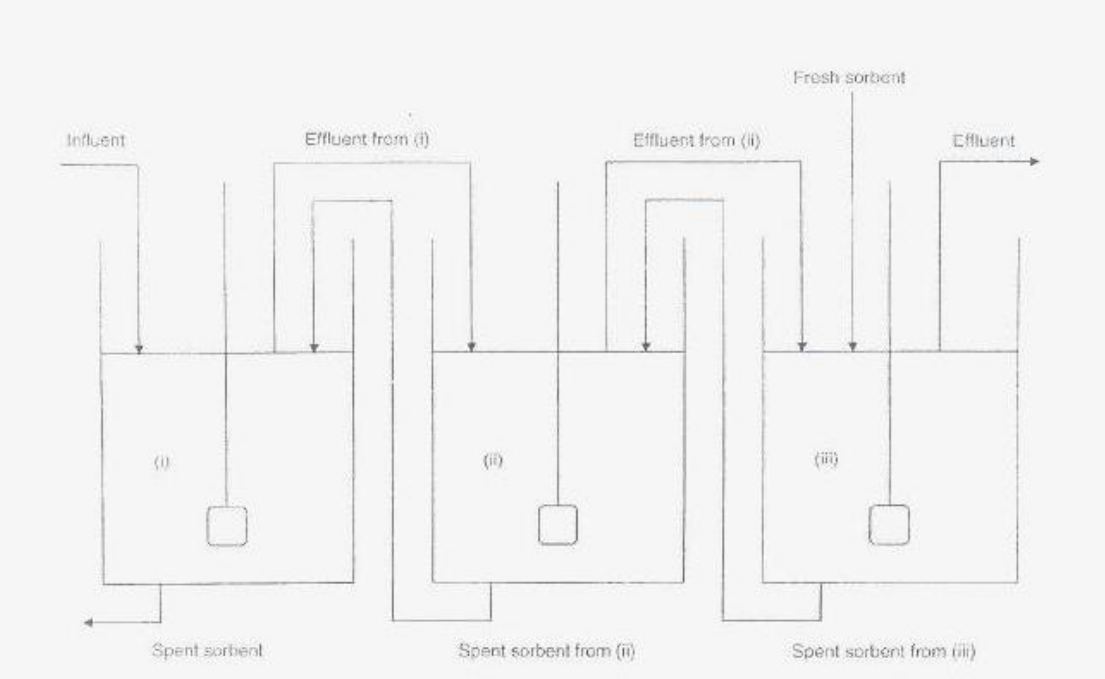


شکل (۲-۵) تجهیزات اولیه برای تماس یک مایع با یک جذب تک بچ [۲۶]



شکل (۲-۶) : تجهیزات اولیه برای تماس یک مایع با یک جذب دو بچ [۲۹]

یک روش با بازده بالا برای خالص سازی یا جداسازی چند مرحله ای ، استفاده از ساختار مختلف الجهت سیال و جاذب است ، که به عنوان مثال برای سیستم سه مرحله ای در شکل (۱-۷) نشان داده شده است . همانند ساختار متقاطع ، در این روش نیز با افزایش تعداد مراحل کیفیت جاذب مورد کاهش می یابد. واضح است که یک برآورد اقتصادی برای تعیین تعداد بهینه مراحل مورد نیازاست ، اما این نکته باید مورد توجه قرارگیرد که در حداقل مقدار جاذب در فرآیند مختلف الجهت ، باعث می شود تعداد مراحل مورد نیازبه بی نهایت افزایش یابد. این پدیده حداقل نسبت حلال به خوراک در استخراج و حداقل نسبت جریان برگشتی در تقطیراست. [۲۹]



شکل (۱-۷): تماس مختلف الجهت سه مرحله ای [۲۹] .

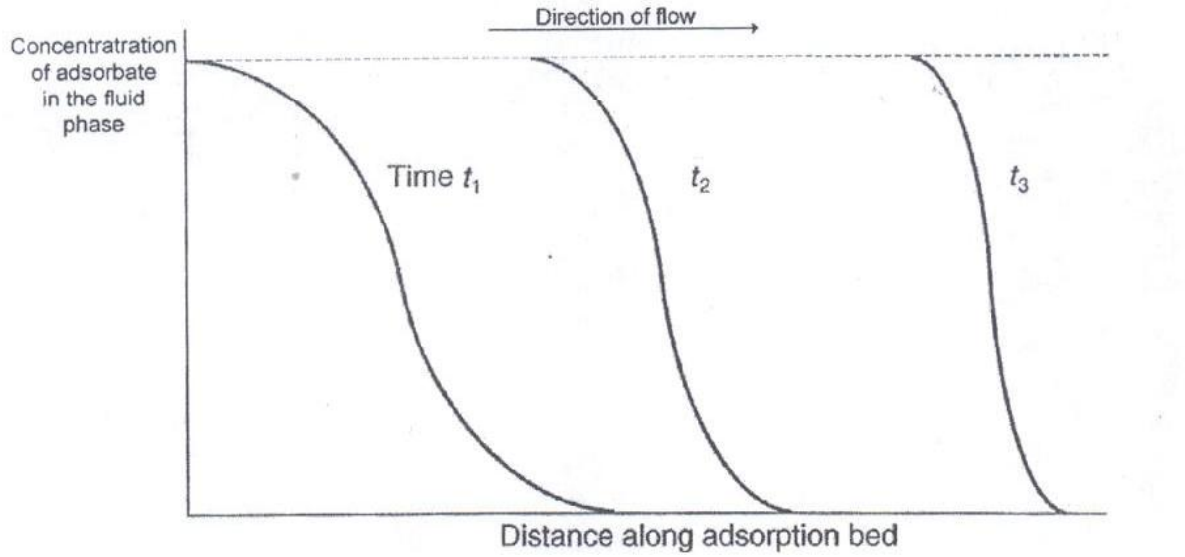
فرایندهای بستر ساکن[19]

جداسازی دریک بستر ساکن ازجاذب، که در واقع دربرگیرنده تمام مواردعملی است،یک فرایند کنترل غیر پایدار سرعت است . این به این معنا است که شرایط در هرنقطه معین داخل بسترساکن با زمان تغییر می کند. جذب سطحی فقط درناحیه مشخصی از بستراتفاق می افتد، که منطقه جرم[20] نامیده می شود و با گذشت زمان در طول بسترحرکت می کند.

حرکت منطقه انتقال جرم در داخل یک بسترساکن برای یک جذب شونده منفرد رقیق به صورت شماتیک در شکل (۲-۸) نشان داده شده است. در عمل ، دنبال کردن حرکت MTZ در داخل ستون پرشده از جاذب مشکل است ، زیرا اندازه گیری پارامترها ، به جز دما ، مشکل است . البته اندازه گیری غلظت ماده جذب شونده در

[19] - Fixed bed processes
[20] - Mass Transfer Zone(MTZ)

خروجی برج جذب آسانتراست وبا اندازه گیری آن در فرایندهای صنعتی مـی تـوان منحنـی شکـست جـزء مـورد نظررا بدست آورد.



شکل(۲-۸): روند حرکت منطقه انتقال جرم درطول یک بستر جذب ساکن[۲۹] .

روش های احیاء جاذب و واجذبی : در بسیاری از کاربردهـا ، احیـا و اسـتفاده مجـدد از جـاذب از نظـر اقتـصادی ضروری است . واضح است که طبیعت و غلظت ماده جذب شونده بر انتخاب روش احیا تاثیر گذار اسـت. روشـهای عملی واجذب و احیا شامل یک یا ترکیبی از این موارد است :

۱.افزایش دما

۲.کاهش فشار جزئی

۳.کاهش غلظت

۴.خارج کردن با گاز خنثی

۵. جایگزینی با یک جزء قوی تر از نظر قدرت جذب سطحی

۶. تغییر در شرایط شیمیایی همچون pH.

به عنوان یک متغیر برای تغییر پتانسیل شیمیایی ، تغییر در دما اثر بیشتری نسبت بـه تغییـر فـشار دارد. بـا ایـن حال ، انتخاب نهایی روش احیا بستگی به شرایط تکنیکی و محدودیتهای اقتصادی دارد. روشـهای معمـول ،تغییـر در دما[۲۱] و تغییر درفشار[۲۲] هستند.

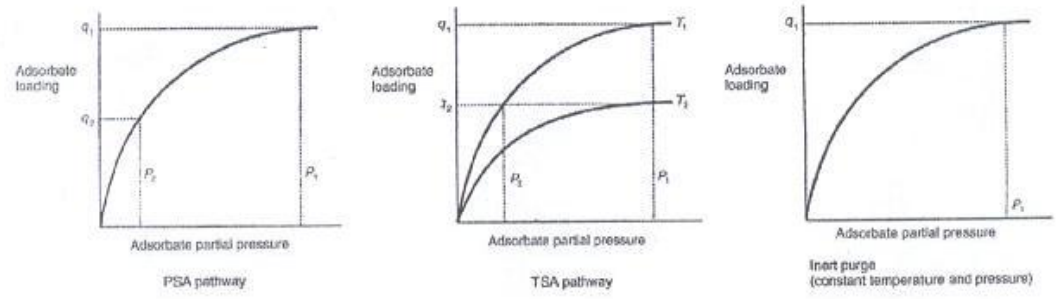
بسیاری از فرایندهای تجاری برای خالص کردن و جدا کردن گازها از دو یا چند بستر آکنده جـاذب اسـتفاده مـی کنند. ساده ترین ساختار، در برج آکنده است که یکی به عنوان جذب کننده عمل می کند درحالی کـه دیگـری (توسط جریان گازاشباع شده است) به عنوان یک احیا کننده عمل می کند. پس از آن دوبـسترمعکوس مـی شـود وجذب کننده احیا کننده می شود درحالی که بستری که به تازگی احیـا شـده اسـت ، جـذب کننـده مـی شـود. سپس سیکل در بازه زمانی ، که از قبل مشخص شده اسـت ، تکـرار مـی شـود. بنـابراین در حـالی کـه هریـک از بسترهای به صورت ناپیوسته عمل می کنند ، جریان پیوسته خوراک و محصول به صـورت پایـا درسیـستم وجـود خواهد داشت . مدت زمان سیکل ، دردرجه اول بستگی به روش احیا بستر به وسـیله تغییـر فـشار یـا تغییـر دمـا دارد.

انتخاب بین مدل های عملیاتی تغییر دما یا فشار به شدت بـه پارامترهـای اقتـصادی و سـایر فاکتورهـای تکنیکـی بستگی دارد. به دلیل اینکه فرایند جذب سطحی گرماده است و اجزاء جـذب شـده بـه طورنـسبی گرمـای جـذب بالایی دارند، یک افزایش اندک در دما باعث کاهش قابل توجه مقدار جذب ترکیبات جذب شده می شود . این بـه این معنی است که ماده واجذب شده در غلظت بالایی می تواند بازیابی شـود. اتـلاف حرارتـی از بـسترهای جـذب باعث کاهش راندمان می شود و ظرفیت حرارتی بالای بسترهای جذب باعث زمـان نـسبتاً طـولانی گـرم کـردن و

[21] - Temperature swing Adsorption (TSA)
[22] - Pressure swing Adsorption (PSA)

خنک کردن می شود و مدت زمان سیکل را افزایش می دهد. معمول ترین راه تغییر دمای بستر، احیا به وسیله وارد کردن یک جریان پیش گرم شده گاز است .

در دسترس بودن جریان کم ارزش یا حرارت تلف شده یکی از فاکتورهایی است که باعث انتخاب فرایند TSA می شود. در مقابل فرایند PSA در مواردی باید انتخاب شود که جزء با جذب نسبتاً ضعیف از یک مخلوط قابل جذب با خلوص بالا در محصول مورد نیاز باشد. در واقع ، در فرایند PSA بازده بالاتری وجود دارد و زمان سیکل از زمان مورد نیاز در فرایند TSA کمتر است. با این وجود ، اجزاء واجذبی شده مخلوط اولیه ورودی به واحد PSA بازده بالاتری وجود دارد و زمان سیکل از زمان مورد نیاز در فرایند TSA کمتر است . با این وجود ، اجزاء واجذبی شده مخلوط اولیه ورودی به واحد PSA ، در خلوص پایین بازیابی می شوند. شکل(۲-۹) تفاوت بین فرایندهای حرارتی وفشاری را نشان می دهد. این نکته باید یاد آوری شود که در فرایند PSA انرژی مکانیکی مصرف می شود ، درحالی که در فرایند TSA انرژی حرارتی مصرف می شود که انرژی مکانیکی ارزانتر است .



شکل (۲-۹): تاثیرپارامترهای تعادلی برروی تعادل جذب سطحی[۲۹] .

روش دیگراحیا جاذب با نام تخلیه گاز بی اثر شناخته می شود. در این روش یک گـاز بـی اثرمـواد جـذب شده در روی بستر رابدون تغییر دما و فشار از آن خارج می کند. تخلیه گاز بی اثردر کارهای عملـی غیـر معمـول است زیرا فقط برای اجزائی که قدرت جذب بسیار ضعیفی دارند کاربرد دارد. ترکیب تخلیه گاز بی اثر و تغییر دمـا باعث واجذبی بسیاری از ترکیبات با جذب قوی می شود.

اگر افزایش در دمای بستر نسبتاً کوچک باشد، یک گاز بی اثر به کار گرفتـه مـی شـود، کـه باعـث ازبـین رفتن مزیت خلوص فزاینده های تغییر دما می شود . مسیرهای عملیاتی تغییر دما و تغییر فـشار در شـکل (۲-۹) نشان داده شده است . تخلیه گازهای بی اثر نیز دراین شکل نشان داده شده است ، اما در حین این فراینـد دمـا و فشار کل سیستم ثابت می ماند.

احیا جاذب پس از جاذب سطحی می تواند به وسیله جایگزینی اجزاء جذب شده با یـک مـایع یـا گـاز کـه جذب قوی تری نسبت به اجزاء خوراک دارد انجام شود. سیال جایگزین شونده مرتباً به وسیله تقطیـر از extract جدا می شود . جدا سازی پارافین های خطی با وزن مولکـولی متوسـط از نـوع زنجیرهـای شـاخه دارواریزومرهـای حلقوی یک مثال از سیکل فرایند جایگزینی است ، که آمونیاک به عنوان جذب شونده قوی برای احیا در فراینـد Ensorb متعلق به شرکت Exxon استفاده می شود.

همه فرایندهایی که در بالا مورد بحث قرار گرفت ، فرایندهای بستر ساکن سـیکلی ناپیوسـته هـستند کـه جریان پیوسته از raffinate (جزء جذب شده با قدرت جذب کمتر) و extract (جـزء جـذب شـده بـا قـدرت بیشتر) را ایجاد می کنند . در جدول (۱-۱) مزایا و معایب این روشها نسبت به یکدیگر آمده است.

۲-۳-۳ فرایندهای بسترمتحرک[۲۳]

دو حالت برای حرکت جاذب وجود دارد . مورد اول ، ذرات جاذب نسبت به دیوارهای ظرف حاوی آن حرکت مـی کنند و مورد دوم ، موقعیت ذرات نسبت به دیواره ها ثابت می ماند.

---

[23] - Moving bed processes

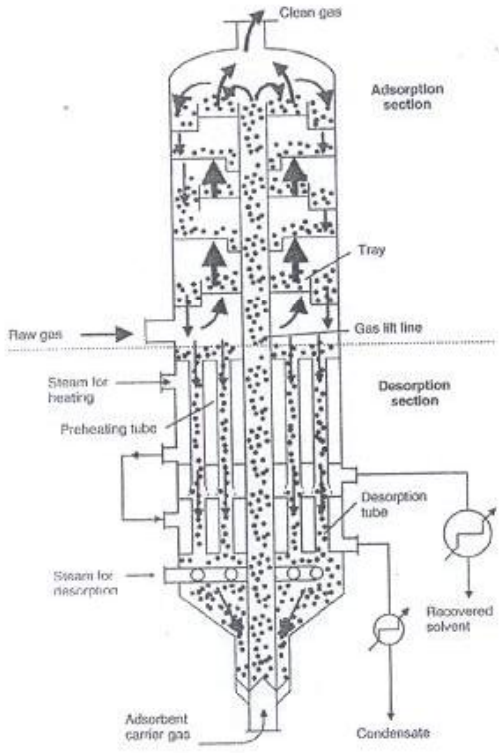
بستر سیالی : استفاده های گوناگونی برای بسترهای سیالی شده درمنابع ذکرشده است . کاربردها شامل مواردی همچون حذف ترکیبات آلی از هوا و جریان های vent و خشک کردن هوا به وسیله سیلیکاژل است. بسترهای سیالی مورد توجه بسیار هستند ، زیرا در حالت سیالی کامل ، افت فشار به ازای طول بستر مستقل از دبی جریال است و فرایندهای انتقال جرم و حرارت در خارج از ذرات به خوبی انجام می گیرد.

اصلی ترین مشکل در این فرایندها، همانند بسیاری از فرایندهایی که در آنها حرکت ذرات جامد وجود دارد ، مقاوت مکانیکی ذرات جاذب است .شکل (۲-۱۰) ، به صورت شماتیک یک ستون با بستر سیالی را نشان می دهد.

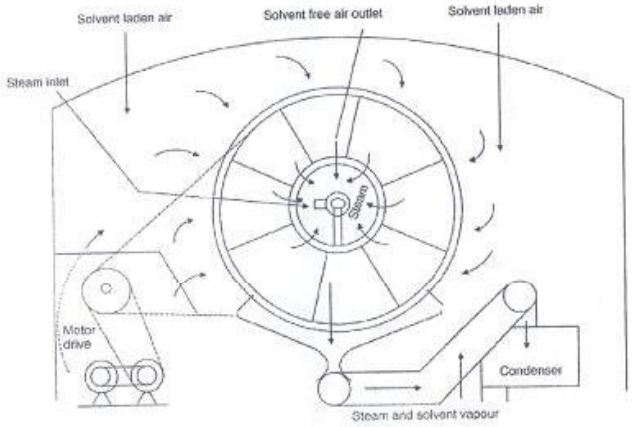
بسترهای چرخشی : در این فرایند ، مزیتهای دو فرایند بستر ساکن ، کم بودن اصطکاک و حرکت بستر ، و بستر سیالی ، بالا بودن بازده جاذب ، ترکیب شده است. در این فرایند جاذب نسبت به دیواره های ظرف حاوی آن ساکن است، لیکن برای عملکرد پیوسته و یکنواخت فرایند ، موقعیت بسترهای ساکن نسبت به جریان های خوراک و محصول تغییر می کند تا بخشهای احیا یا واجذبی انجام شود. (۲-۱۱) جذب کننده بستر چرخشی دارای یک ظرف چرخشی حاوی جاذب با چندین بخش را نشان می دهد. [۲۹]

۲-۳-۴فرایندهای کروماتو گرافیک

این فرایندها به سیستم های کروماتو گرافی شباهت دارند به طوری که یک فاز حامل ، همراه خود خوراک را در ستونی ازجاذب به حرکت در آورد و اجزاء موجود در خوراک بر حسب سرعت نفوذ در بستر از یکدیگرجدا می شود به طور جداگانه از برج خارج می شوند . این فرایند نیز یک روش پیوسته است ولی اغلب در مقیاسهای کم (مانند صنایع دارویی) کاربرد دارد. [۲۹]



شکل (۲-۱۰) شکل شماتیک جذب کننده بستر سیالی



شکل (۲-۱۱) : شکل شماتیک یک جذب کننده بستر چرخشی

جدول (۲-۲): مقایسه فرایندهای مختلف جذب سطحی

فرایند	مزایا	معایب
فرایند حرارتی (T.S.A)	۱-این روش هم برای سیستم های مایع و هم سیستمهای گازمورد استفاده قرار می گیرد. ۲-برای دفع موادی که میل جذب قوی به جاذب دارند مناسب است . ۳-مواد واجذب شده خلوص بالایی دارند	۱-اثرات حرارتی باعث کاهش عمر جاذب می شوند. ۲-افت حرارتی باعث کاهش راندمان و افزایش هزینه می شود. ۳-به علت مدت زمان زیاد برای گرم وسرد شدن بستربرای فرایندهای سریع مناسب نیست.
فرایند فشاری (P.S.A)	۱-برای موادی که جذب چندان قوی ندارند. ۲-درجه خلوص بالای محصول ۳-برای سیکلهای سریع قابل استفاده است.	۱- فشار نسبتاً پایین برای عمل دفع مورد نیاز است وهزینه تامین انرژی مکانیکی افزایش می یابد.
تخلیه توسط گازهای بی اثر	۱-برای دفع مواد باقدرت جذب ضعیف مناسب است. ۲-روش سریع بوده و فوراً پس از بازیابی بستر قابل استفاده است . ۳-احتیاج به تغییر فشار و دمای سیستم و مصرف انرژی ندارد.	۱-مصرف حجم زیادی از گاز بی اثر را در پی دارد. ۲-ماده بازیابی شده دارای خلوص کمی می باشد.
فرایند جابه جایی displacement	۱-برای بازیابی موادی که جذب قوی به جاذب دارند روش مناسبی است. ۲-از اثرات نامطلوب حرارتی روی جاذب با کاهش عمر مفید در حین عمل بازیابی جلوگیری می شود.	۱-باید محصول خارج شده از برج مجدداً بازیابی شود(توسط تقطیر یا ...) تا ازمشاهده دفع کننده جداگردد.

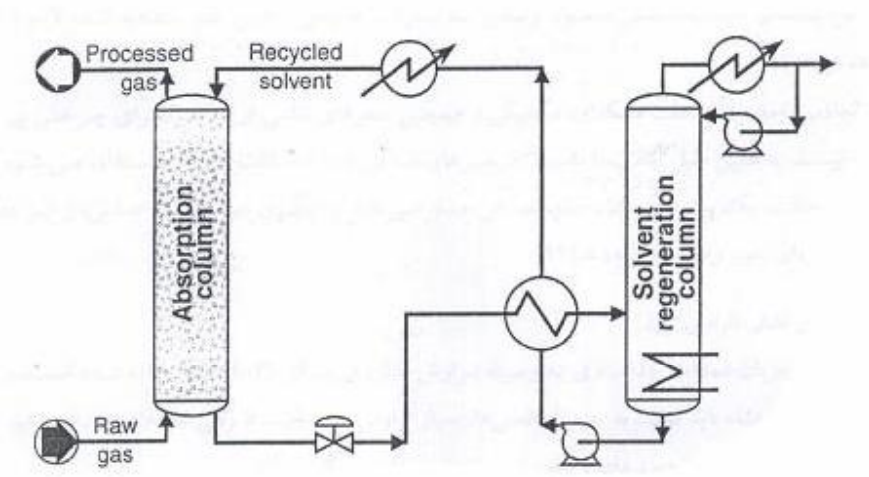
۲-۴ روش های خالص سازی گاز طبیعی

فرایند تصفیه گاز به سه دسته عمده تقسیم می شوند :

- فرایندها برمبنای جذب در فاز مایع
- فرایند برمبنای جذب برروی یک جاذب جامد
- روشهای غشایی
- تبدیل شیمیایی به سایر ترکیبات

۲-۴-۱ جذب در فاز مایع

جذب به وسیله یک حلال معمولی ترین روش مورد استفاده برای خالص سازی گـاز اسـت . شـکل (۲-۱۲) یک شمای کلی از این فرایند را نشان می دهد .



شکل (۲-۱۲) : شکل شماتیک فرایند جذب توسط حلال [۱۹]

گاز ورودی در داخل یک برج از نوع سینی دار یا آکنده که جریان در آن به صورت مختلف الجهت است ، با یک حلال انتخابگر در تماس قرار می گیرد . اگر حلال ورودی از بالای برج خالص باشد، سرعت چرخش حلال و تعداد سینی ها (یا ارتفاع آکنده) را می توان برای بدست آورده خلوص مناسب گاز خروجی مشخص کرد. حلالی که برج را ترک می کند برای احیا به یک برج تقطیر فرستاده می شود که عموماً در فشار کم کار می کند. بعد از احیا ، حلال بازگردانده[۲۴] می شود. برای بازگرداندن دمای حلال ، به دمای عملیاتی برج جذب ، گاز قبل از ارسال به برج ، در یک مبدل حرارتی با حلال خروجی از برج جذب در تماس قرار می گیرد و سرد می شود. قبل از ورود به برج جذب معمولاً داخل یک مرحله خنک کردن اضافی دمای مناسب می شود. در این روش ، جذب موارد حلال می تواند به صورت فیزیکی یا در اثر واکنش شیمیایی با آن باشد. [۱۹]

۲-۴-۲ جذب سطحی

فرایندهای جدا سازی به وسیله جذب سطحی ، از یک فاز جامد با سطح تماس بالا استفاده می کنند،که نسبت به اجزایی که باید جدا شوند، انتخابگری دارد. جاذب ها معمولاً به وسیله یک ساختار میکروپروس[۲۵] که دارای سطح ویژه بسیار بالایی هستند ، مشخص می شود. این جاذب ها شامل Activated alumina ، Silica gel ، Activated charcoal و Molecular sieve هستند . در غربالهای مولکولی (زئولیتها)، شبکه اتمی فاز جامد دارای حفره های هم اندازه ای است که ملکولهای ترکیبات را به دام می اندازد. این حفره ها با اتصال به یکدیگر ساختار میکروپروس جاذب را تشکیل می دهند.

فرایندهای جذب سطحی معمولاً زمانی که نیاز به خلوص بالایی گاز تصفیه شده لازم باشد، استفاده می شوند.

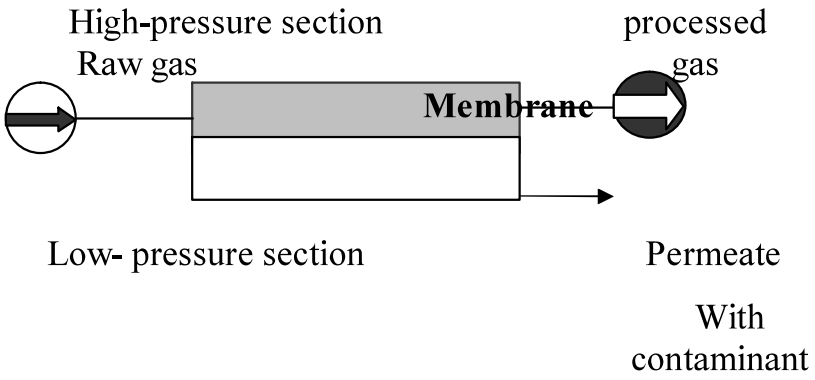
---

[24] - Recycle
[25] - microporous

جاذب ها معمولاً به علت مشکلات مکانیکی و همچنین خطرهای ناشی از سایش ، برای چرخش پیوست مناسب نیستند، به همین دلیل جاذب ها معمولاً در بسترهای ساکن با نوسانات دوره ای استفاده می شود. در ساده ترین حالت ، یک بستر در حالت جذب سطحی عمل می کند و دیگری در حالت واجذبی ، و این دو به صورت دوره ای تغییر وضعیت می دهند. . [۱۹]

۲-۴-۳ روشهای غشایی (تراوش گاز)

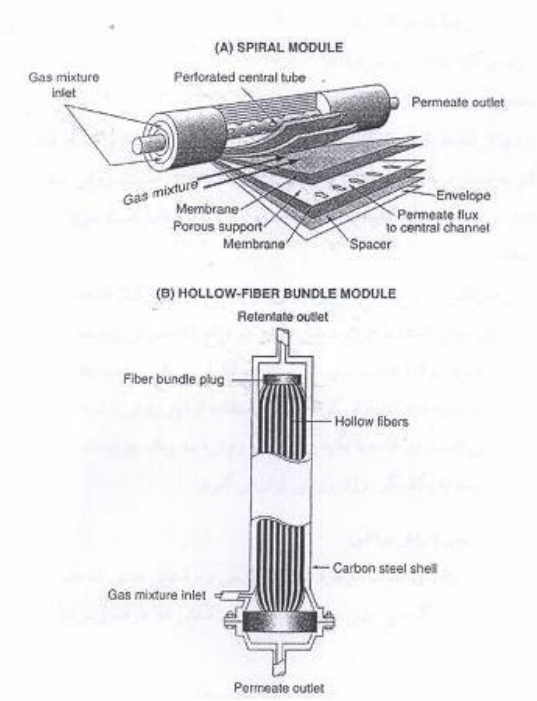
نمودار جریان عملیات جدا سازی به وسیله تراوش گاز در شکل (۲-۱۳) نشان داده شده است . برای جدا سازی موثر ، غشاء باید نسبت به جزء ناخالصی ها ، بسیار تراوش پذیر باشد، تا وقتی اختلاف فشار در اطراف غشاء اعمال می شود آنها را عبور داده و بطور نسبی از عبور متان جلوگیری کند.



شکل (۲-۱۳) : تراوش گاز [۱۹]

غشا های مورد استفاده درتراوش گاز ، معمولاً از پلیمرهای متفاوتی که انتخابگری نفوذی مناسبی دارند ساخته می شوند . معمولاً مشتقات استات سلولز ، پلی اتر سولفونها ، پلی ایمیدها و پلی آمیدها ، پلیمرهای مورد استفاده هستند. فرایندهای جداسازی غشائی ، به سطح غشاء بالایی احتیاج دارند که معمولاً در ابعاد هزاران مترمربع بیان می شود . بنابراین واحدهای غشائی فشرده با سطح غشاء بالا لازم است. واحدهای حلزونی[26] و Hollow- fiber دو نمونه از این واحدهای فشرده هستند که طور وسیعی در صنایع مورد استفاده قرار می گیرند.

مجموعه ای از مهمترین کاربردهای صنعتی تراوش گاز ، به وسیله Spillman (۱۹۸۹) ارائه شده است که دو نمونه از آنها در شکل (۲-۱۴) نشان داده شده است . [۱۹]



[26] - Spiral module

شکل (۲-۱۴): واحدهای تراوش گاز[۱۹]

۲-۴-۴ تبدیل شیمیایی

به جز موارد استثنایی ، تبدیل شیمیایی ناخالص های فاز گاز به منظور خالص سازی به وسیله کاتالینست های جامد و به صورت هتروژن انجام می شود. راکتورهای کاتالیستی بستر ساکن برای این نوع فرایند بسیار معمول هستند و ساختار این واحدها بسیار شبیه بسترهای جذب سطحی است. دردسته ای دیگر از این فرایندها ، کاتالیست مایع به منظور تبدیل شیمیایی ناخالصی های گاز استفاده می شود،که با توجه به استفاده ازاین روش درمرکاپتان زدایی گاز،درادامه به آن پرداخته خواهد شد.[۲]

۲-۵ روش های جداسازی مرکاپتانها از گاز طبیعی

مرکاپتانهای موجود در منابع گازی ، به طور کلی با یکی از روشهای زیر حذف می شوند :

- اکسیداسیون مرکاپتانها به سولفامین ها
- استخراج فیزیکی
- تخریب به سایر ترکیبات سولفوردار
- اکسیداسیون مرکاپتانها به دی سولفیدها
- جذب سطحی در بستر ساکن

کلیه این روشها از لحاظ عملی امکانپذیرند ، با این وجود روش چهارم که از قدیمی ترین روش های مرکاپتان زدایی گاز به شمار می آید، متداول ترین روش مرکاپتان زدایی است . روش جذب سطحی فیزیکی از روشهای نسبتاً جدید مرکاپتان زدایی گاز است ، که با جاذب های ویژه قادر است میزان مرکاپتان را تا غلظت های بسیار کم کاهش دهد.

در ایران روش مراکس۲۷ پر استفاده ترین روش مرکاپتان زدایی گاز طبیعی است بطوریکه در اکثر پالایشگاههای گاز از این روش استفاده می شود. این روش در واقع شاخص ترین سیستم عملی موجود بر مبنای اکسیداسیون مرکاپتانها به دی سولفیدها است.

روش غربال مولکولی برپایه جذب سطحی است و درسیستم های جدید تصفیه گاز در ایران مورد استفاده قرارگرفته است ، استفاده از این روش با توجه به مزیت های آن برروش مراکس ، در حال گسترش است . در ادامه با تکیه بر این دو روش ، به بیان جزئیات آنها پرداخته و پس از آن مزیت ها و معایب آنها نسبت به یکدیگر مورد بررسی قرار می گیرد.

۲-۵-۱ مرکاپتان زدایی گاز طبیعی با روش مراکس

تئوری فرایند: مرکاپتانهای سبک موجود در گاز طبیعی و برشهای نفتی تا حد بنزین موتور کاملاً در محلول سود سوز آور جذب می گردند. این مرکاپتانها طبق واکنش دو طرفه زیر با سود سوز آور ترکیب می شوند :

$$۲RSH + ۲NaOH \leftrightarrows ۲NaSR + ۲H۲O \qquad (۲-۲)$$

پایین بودن دمای محیط واکنش و همچنین بالابودن غلظت سود سوزآور مصرفی واکنش دو طرفه فوق را به سمت راست متمایل می نماید. مرکاپتید های سدیم حاصله را می توان با اکسیژن هوا به دی سولفاید تبدیل کرده و سود سوز آور مصرف شده را دوباره احیاء نمود :

$$۲NaSR + ½\ O۲ \rightarrow H۲O \quad ۲NaOH + RSSR \qquad (۳-۲)$$

---

[27] - Merox

فرمولهای فوق را می توان یک جا به صورت زیر نیز نوشت :

$$2RSH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow RSSR + H_2O \qquad (۴-۲)$$

در فعل و انفعالات فوق مرکاپتانها به دی سولفاید تبدیل شده و هیدروژن آزاد شده با اکسیژن هوا تولید آب می نماید . آب حاصل غلظت سود سوزآور احیاء شده را بتدریج پایین می آورد.

برای اینکه اکسیداسیون فوق در مدت زمان کوتاه انجام شود از کاتالیزور مراکس که از ترکیبات گروه آهن تهیه شده و مخفف عبارت Mercaptan Oxidation می باشد، استفاده می شود.

واکنش اکسید اسیون توسط کاتالیست یکطرفه می گردد. سرعت این واکنش را با عواملی همچون : افزایش دما، افزایش مقدار هوا (اکسیژن) ، افزایش سطح تماس و اختلاط کامل و افزایش غلظت کاتالیست مراکس در محلول ، می توان افزایش داد.

دی سولفاید حاصل به دلیل روغنی بودن و در نتیجه تشکیل دو فاز مجزا (سودسوزآور و دی سولفاید) از یکدیگر به راحتی از محلول سود سوزآور بدست آمده جدا می گردد. به این ترتیب سود سوزآور احیاء شده می توان مجدداً جهت جذب مرکاپتانها مورد استفاده قرارگیرد. [۲۱]

شرح کلی فرایند: عمل جذب مرکاپتانها در برج تماس مراکس[۲۸] که در معمولاً واحد شیرین سازی گاز قراردارد انجام می شود. برج تماس مراکس از سه قسمت مجزا از یکدیگر تشکیل شده است . گاز طبیعی شیرین (که قسمت اعظم گازهای اسیدی آن مانند CO_2 و H_2S قبلاً گرفته شده) از پایین برج وارد شده و با محلول سود سوزآور در تماس مستقیم قرار می گیرد. گازهای اسیدی باقی مانده در گاز شیرین بر طبق فعل و انفعالات زیر با سود سوزآور ترکیب می شوند:

[28] - Merox Contactor

$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O \qquad (۵-۲)$$

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow CO_3Na_2 + H_2O$$

سولفور سدیم و کربنات سدیم حاصله بتدریج از بخش تحتانی برج همراه با سود سوزآور رقیق شده تخلیه می شود و سود سوزآور تازه جایگزین آن میگردد.

در صورتیکه برج تماس مراکس فاقد این بخش می بود فعل و انفعالات فوق در بخش میانی انجام می شد و سولفور سدیم حاصله در مجاورت اکسیژن به تیوسولفیت تبدیل می شد، که این امر از سرعت اکسید اسیون مرکاپتانها به شدت می کاهد.

گاز طبیعی شیرین (که اکنون فاقد CO_2 و H_2S می باشد) پس از عبور از بخش تحتانی وارد بخش میانی برج گشته و در این قسمت با محلولی که ا زاختلاط کاتالیزور مراکس و سود سوزآور حاصل شده در تماس مستقیم قرار می گیرد.

مرکاپتانها طبق معادله شماره (۲-۲) جذب سود سوزآور شده و از گاز جدا می شوند . گاز طبیعی تصفیه شده که فاقد مرکاپتان می باشد پس از شستشو با آب در بخش فوقانی برج از واحد خارج می گردد.

از آنجا که مرکاپتانهای موجود در گاز طبیعی اکثراً مرکاپتانها ی سبک می باشند و همچنین به دلیل بالا بودن غلظت سود سوزآور در بخش میانی برج تقریباً تمامی مرکاپتانهای موجود درگاز طبیعی جذب شده و از جریان گاز جدا می شوند.

محلول سود سوز آور بخش میانی برج پس از جذب مرکاپتانها ازانتهای این بخش خارج گشته و به قسمت احیا فرستاده می شود.

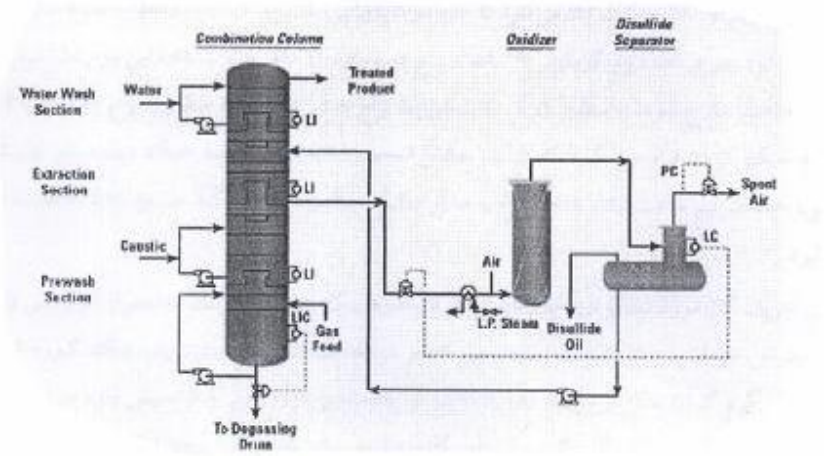
به محلول سود سوزآور فوق که حاوی کاتالیست مراکس و مرکاپتید سدیم می باشد پس از خروج از مخزن و گرم شدن در گرمکن مقدار لازم هوا تزریق می گردد. عمل اکسیداسیون مرکاپتید سدیم در برج اکسید

کننده[۲۹] انجام می شود. در این برج در حضور کاتالیست مراکس مرکاپتیدسدیم موجود در محلول سود سوز آوراکسید شده و به دی سولفاید تبدیل گشته و سود سوزآور نیز به صورت محلول در آب طبق فرمول (۲-۳) آزاد می شود .

مخلوط دی سولفاید و سود که از بالای برج اکسید کننده خارج می شود وارد جدا کننده دی سولفاید می گردد. در این مخزن دی سولفاید و محلول سود سوزآور به علت عدم اختلاط و اختلاف وزن مخصوص از یکدیگر جدا می شوند. سود سوز آور پس ازخروج از مخزن جداکننده به وسیله پمپ چرخش سود سوز آور به قسمت میانی و تحتانی برج تماس مراکس تلمبه می شود.

دی سولفایدهای حاصل از اکسیداسیون مرکاپتیدهای سدیم از بالای مخزن جدا کننده دی سولفاید خارج شده و به کوره سوزاندن سیالات زائد ارسال می شوند. [۲۱]

شمای کلی فرایند مراکس در شکل (۲-۱۵) نشان داده شده است.



[29] - Oxidizer

شکل (۲-۱۵) : شمای کلی فرایند مراکس [۲۱]

۲-۵-۲ مرکاپتان زدایی گاز طبیعی با روش غربال مولکولی

در فراورش[۳۰] گاز طبیعی مرکاپتانها معمولاً قوی ترین ناخالصی ها از نظر جذب سطحی هستند (به غیراز آب) و در این سری CO_2 و H_2S پس از آنها قرار می گیرند . با این حال ، همه مرکاپتانها به وسیله غربال های نوع 4A و 5A قابل جذب نسیتند، زیرا محدودیت اندازه حفره ها مانع جذب همه اعضای خانواده مرکاپتانها می شود.

به عنوان یک راه حل ، نوع 13X جاذب مناسبی برای حذف کامل گوگرد از جریانهای گازی است . در حال حاضر واحدهای حذف گوگرد تجاری در رنج وسیعی از ظرفیت در جهان مورد استفاده قرارمی گیرند[۲]. به عنوان نمونه ، فرایند واحد مرکاپتان زدایی پالایشگاه گاز پارس جنوبی درادامه تشریح می شود.

سیسستم مرکاپتان زدایی از گاز طبیعی با استفاده از غربال مولکولی که در حال حاضر در پالایشگاه پارس جنوبی مورد استفاده قرار می گیرد، شامل شش برج یا بسترغربال مولکولی از نوع زئولیت 13X است. گاز خشک وبدون H_2S از واحد نم زدایی گاز وارد این سیستم می شود. گاز ورودی

در هرزمان به سه شاخه تقسیم می شود که هر قسمت از بالا وارد یکی از بسترها می شود.

گاز در طول این سه بستر که در حالت Adsorption هستند حرکت می کند و درحین این حرکت مرکاپتان موجود درگاز جذب غربال های مولکولی شده و گاز بدون مرکاپتان از بسترها خارج می شود.

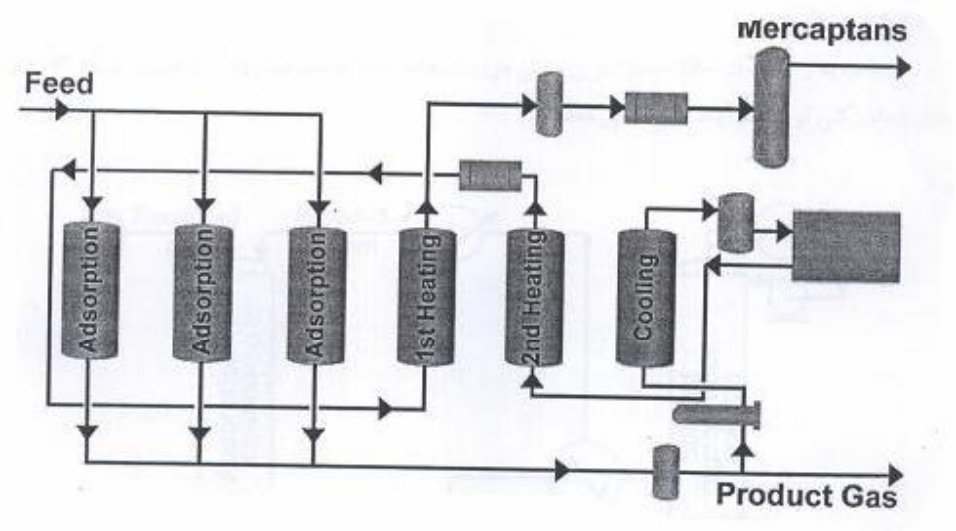
سه جریان خروجی به هم پیوسته و پس از تنظیم دما و فشار به عنوان خروجی واحد از سیستم خارج می شوند. مدت زمان مرحله جذب سطحی برای هر بستر ۱۸ ساعت است . پس از آنکه هر بستر مرحله جذب

[30] - Processing

سطحی را به پایان می رساند، به منظور استفاده مجدد اً برای جـذب سـطحی ، در طـی پـنج مرحلـه عمـل احیـا برروی بستر انجام می شود. د ر مرحله اول فشار بستر در مدت نـیم سـاعت از طریـق تخلیـه گـاز از خروجـی آن کاهش داده می شود. در مرحله بعد، به مدت ۶ ساعت بستر در مرحلـه اول گرمـایش ، در درجـه حـرارت حـدود $180^{\circ}C$ حرارت داد می شود تا کلیه مرکاپتانها یی که برروی جاذب جذب شده اند از آن جدا شده و خارج شـود. در مرحلـــــــــــــــه دو گرمـــــــــــــــایش ۶ ســـــــــــــــاعت بـــــــــــــــرج در دما ی$290^{\circ}C$ حرارت داده می شود تا آب جذب شده توسط جاذب خارج شود. به منظور بازگرداندن شرایط بـرج به شرایط جذب سطحی ، برج به مدت ۴ ساعت در مرحله خنک کردن قرار می گیرد که با گاز خالص (محـصول) به دمای محیط خنک می شود. در نهایت در مرحله پایانی ، به مدت نیم ساعت فشار داخل بـرج بـه فـشارحالت جذب سطحی که حدود $60bar$ است بازگرداند ه می شود.

جریان گاز مورد نیاز برای احیاء با استفاده از حدود یک درصد جریان محـصول خروجـی واحـد تـامین مـی شود . این جریان پس از وارد شدن به برجی که در مرحله خنک کردن است وارد یـک کـوره شـده و دمـای لازم برای گرم کردن بستر در مرحله دوم گرمایش را بدست می آورد. این گازسپس وارد برج در مرحلـه دوم گرمـایش می شود و پس از گرم کردن آن در یک مبدل به دمای مورد نیاز مرحله اول گرمایش خنک مـی شـود و بـا عبـور ازبرج درمرحله اول گرمایش درنهایت به عنوان جریان خروجی واحد که دارای آب و مرکاپتان بالایی اسـت خـارج می شود.

براساس طراحی اولیه ، میزان مرکاپتان خروجی این سیستم حـداکثر $mg/Nm3$ ۱۵ مـی باشـد. شـکل(۲-۱۶) فرایند کلی واحد مرکاپتان زدایی گاز توسط غربال های مولکولی را نشان می دهد. [۲۲]



شکل (۲-۱۶): فرایند مرکاپتان زدایی گاز با روش غربال مولکولی [۲۲]

۲-۵-۳ مقایسه روش مراکس و غربال مولکولی

روش غربال مولکولی در مقایسه با روش مراکس به عنوان یکی از روشهای تبدیل شیمیایی دارای مزایـای زیراست :

۱- انتخاب گری بسیار بالا و توانایی کاهش غلظت مرکاپتان ها تا مقادیر بسیار کم .

۲- عدم حساسیت به تغییرات معمول دردما ، شدت جریان وفشار جریان خوراک

۳- سادگی عملیات و طراحی واحد

۴- رهایی از مسائلی چون خوردگی ، کف کنندگی و ....

۵- امکان خالص سازی جریان خوراک با مقادیر مختلف مرکاپتان

۶- امکان استفاده از مرکاپتان های جدا شده (مانند تولید مواد بودار کننده)

۷- امکان استفاده برای حذف سایر ناخالصی های گاز وجود دارد.

با وجود این مزایا، روش غربال مولکولی دارای معایبی نیز هست که عبارتند از :

۱- هزینه سرمایه گذاری اولیه بالا.

۲- مقدار زیاد انرژی حرارتی مورد نیازو پائین بودن راندمان انرژی

۳- وجود احتمال غیر فعال شدن و شکستن ذرات جاذب .

قسمت عمده گاز طبیعی را هیدروکربن های پارافینی سبک از متان تا دکان (عمدتاً متان) تشکیل می دهد. ولی ترکیبات دیگری هم در گاز طبیعی یافت می شوند، همانند هیدروکربن های آروماتیک ، حلقوی ، الفینی و ...

علاوه بر این ها ممکن است ترکیبات دیگری هم در گاز طبیعی یافت شوند نظیر آب ، ترکیبات گوگرد (از قبیل H_2S ، COS، CS_2 ، مرکاپتانها و ...) دی اکسید کربن ، نیتروژن ، جیوه و ... که به عنوان آلاینده های گاز طبیعی شناخته می شوند . مهمترین این آلاینده ها آب ، ترکیبات گوگرد و CO_2 می باشند. جداسازی آب از گاز طبیعی را نم زدایی[۳۱] و جداسازی ترکیبات گوگرد و CO_2 (گازهای ترش یا اسیدی[۳۲]) را شیرین سازی[۳۳] می نامند. [۲۲]

۲-۶ شمای کلی واحد فرایند گاز

یک واحد فرایند گاز می تواند شامل مراحل مختلفی باشد که عبارتند از :

۲-۶-۱ پالایش گاز

[31] - Dehydration
[32] - Sour or acid gases
[33]- Sweetening

همانطور که ذکر شد برخی از ترکیبات موجود در جریان گاز طبیعی به عنوان آلاینده شناخته می شوند . حذف این آلاینده ها به دلایل ایمنی ، کنترل خوردگی ، مشخصه های محصول گاز و مایع ، جلوگیری از انجماد (یخ زدگی) ، کاهش هزینه ها وجلوگیری از مسموم شدن کاتالیست ها در عملیات پایین دستی و برآوردن نیازهای زیست محیطی ضروری می باشد. عملیات جداسازی آلاینده ها از گاز طبیعی را پالایش[۳۴] می نامند.

فرایند های اصلی قسمت پالایش ، نم زدایی و شیرین سازی می باشند ، ولی بعضی از اوقات دیگر آلاینده ها هم باید از گاز طبیعی جدا شوند.

برای جدا سازی بخار آب از گاز طبیعی روش های مختلفی وجود دارد، روشهایی همچون : جذب سطحی (آلومینا، سیلیکاژل و غربال های مولکولی) ، جذب با مایع (توسط محلول آبی گلیکول ها عمدتاً تری اتیلن گلیکول TEG) ، میعان (انبساط توسط شیر فشارشکن ، انبساط در توربین ، سیکل های سرمایشی) ، استفاده از کلرید کلسیم و جداسازی غشایی .

ترکیبات گوگرددار اصلی موجود در گاز طبیعی H_2S می باشد. و جداسازی آن معمولاًبا جذب توسط محلول اتانول آمین ها انجام می شود. مرکاپتانها دومین گروه از ترکیبات گوگرددار هستند که روشهای مختلف جداسازی آنها از گاز طبیعی در ادامه مورد بحث قرار می گیرند.

نیتروژن به وسیله تقطیر کریوژینیک[۳۵] از متان جدا می شود.

اگر از مبدل های آلومینیومی در فرایند گاز استفاده شود جداسازی جیوه ضروری است. جیوه معمولاً با عبور دادن گاز از روی بستری اززغال آمیخته به گوگرد جدا می شود ، به این ترتیب که جیوه با گوگرد ترکیب شده وتشکیل سولفید جیوه HgS می دهد.مقدارجیوه خروجی باید کمتراز۳۶ppb باشد.[۲۲]

---

[34]- Conditioning
[35] - Cryogenic

۲-۶-۲ جداسازی مایعات گاز طبیعی

مایعات گاز طبیعی شامل ترکیباتی از گاز طبیعی هستند که می توانند به مایغ تبدیل شده به فروش برسند.

محصولات NGL عبارتند از : تان ، پروتان ، بوتان ها ، بنزین طبیعی .

روش های مختلف جداسازی NGL عبارتند از :

- جذب با مایع (روغن سبک)
- جذب سطحی
- میعان : سیکل های برودتی ، انبساط در توربین و انبساط در شیر فشار شکن.

پس از جداسازی NGL ، به منظور برآوردن نیازهای مشخصه های فروش باید پایدارسازی انجام شود. این مشخصه ها می توانند بسته به بازار و روش انتقال تفاوت زیادی داشته باشند.

پایدار سازی NGL معمولاً به وسیله تقطیر انجام می گیرد. برج تقطیر می تواند با جریان برگشتی یا بدون جریان برگشتی عمل نماید. در بعضی موارد مخصوصاً زمانی که محصول NGL ، C5 با فشار بخار کمتر از ۱atm باشد می توان از تبخیر ناگهانی برای پایدار سازی استفاده کرد.[۲۰]

۲-۷ گوگرد و ترکیبات آن

گوگرد و ترکیبات آن به دلایل زیر نامطلوبند :

تخریب و آلودگی محیط زیست : گوگرد و ترکیبات آن که درسوخت وجود دارند، در هنگام سوختن در هوا به دی اکسید گوگرد (SO_2) تبدیل می شوند که اگر همراه گازهای احتراق وارد اتمسفر شود باعث ریزش بارن اسیدی ، یک محلول اسیدی حاصل از انحلال SO_2 در باران ، می شود. باران اسیدی به دلیل آسیب های وسیع زیست محیطی اهمیت دارد، چون باعث فرسایش ساختمان ها

و سازه ها می شود، به محصولات کشاورزی و جنگل ها آسیب می رساند و زنـدگی در دریاچـه هـا را بـه مخـاطره می اندازد .

سلامتی و ایمنی : خطر دیگر آلودگی جوی SO_2 (که اغلب مه دود پترو شیمیایی نامیده مـی شـود) وقتی روی می دهد که شرایط جوی و محیطی خاص امکان تجمع SO_2 در مکان هـایی کـه انـسان زنـدگی مـی کند را فراهم آورد که این مسئله باعث مشکلات جدی تنفسی می گردد. H_2S و دیگر ترکیبـات فـرا گـوگرد اگـر تنفس شوند حتی در غلظت های پایین در حد ppm ۵۰ هم فوق العاده سمی هستند .

صـنایع هیـدرو کـربن و دیگـر صـنایع : ترکیبـات گـوگرد اسـیدی بـوده و بـه راحتـی بـا فلـزات واکـنش می دهند. این موضوع باعث ایجاد دو مسئله مهم تکنیکی می شود. اول اینکه آن ها باعـث خـوردگی تجهیـزات و خطوط لوله می شوند و دوم اینکه با کاتالیست ها که اغلب فلزی یـا اکـسید هـای فلـزی هـستند واکـنش داده و باعث مسمومیت (از بین رفتن فعالیت کاتالیستی آنها) می شوند. کاتالیست ها موادی هستند کـه بـدون مـصرف در واکنش های شیمیایی سرعت آن هـا را افـزایش مـی دهنـد و بـه طـور گـسترده ای در فراینـدهای پـالایش و پتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرند. در دو دهـه اخیـر اسـتفاده از تبـدیل کننـده هـای کاتالیـستی در مـسیر جریان گاز خروجی از وسایل نقلیه بنزینی به منظور کاهش انتشار اکسیدهای مضر نیتروژن گسترش یافته اسـت . بازده این وسایل در نتیجه مسمومیت کاتالیست توسط ترکیبات گوگرد موجود در بنزین کاهش می یابد.

۲-۷-۱ مرکاپتانها

کلمه مرکاپتان یک نام توصیفی برای ترکیبات آلی با گروه عاملی SH- است و ازکلمه لاتـین Captans Mercurium مشتق شده است . نوشته امروزی کلمه تیول را نیز برای ایـن گـروه عـاملی بـه کـار مـی برنـد. در سیستم های معمولی که به وسیله صنایع پتروشیمی مورد استفاده قرار مـی گیـرد ، مرکاپتانهـا مـشابه نـام الکـل نظیرخود نام گذاری می شوند.به عنوان مثال CH_3SH، متیل مرکاپتان نامیده مـی شـود (مـشابه CH_3OH که متیل الکل نامیده می شود) در حالی که نام علمی آن متال تیول است.

مرکاپتانها به خاطر بوی به شدت نـامطبوع و تنفـر انگیزشـان شـناخته مـی شـوند. شـدت بـوی ایـن مـواد متناسب با فشار بخار آنها است و در اعضا با نقطه جوش پایین یا فشار بخار بالا افزایش می یابد . حذف مرکاپتانهـا ، به ویژه مرکاپتانها با نقطه جوش پایین که عامل اصلی ایجاد بو هستند ، برای مقبولیت محصول ضـروری اسـت ، مگر در حالتی که محصول در یک سیستم بسته مورد استفاده قـرار گیـرد، هماننـد اسـتفاده از LPG بـرای گـرم کردن خانه ها .

مرکاپتانها به صورت طبیعی در نفت خام وجود دارند، اما یک مقدار قابل توجه از مرکاپتانها ناشی از تخریـب سایر ترکیبات گوگرددار در هنگام عملیات های تقطیر و شکستن[۳۷] است . مرکاپتانهـا همچنـین مـی تواننـد در نتیجه ترکیب سولفید هیدروژن با الفین ها و دی الفین ها ایجاد شوند.

مرکاپتانها را ، که در همه اجزاء از متان و سنگین تر جود دارند، نمـی تـوان بـه وسـیله تقطیـر جـدا کـرد، و بنابراین نیاز به روشهای دیگر (همچون تصفیه شیمیایی) برای حذف آنها وجود دارد. غلظـت مرکاپتانهـا معمـولاً ازچند ppm تا چند هزار ppm متغیر است . آریل مرکاپتانها[۳۸] ، که معمولاً تیوفنول ها نامیده مـی شـود ، ویـژه جداسازی های شکستن کاتالیستی هستند. آنها به ندرت در اجزاء اولیه یا گاز طبیعی یافت می شوند.

ترشیو آلکیل مرکاپتانها[۳۹] با غلظت بالایی در اجزایی که بر روی آنها عملیات شکـست حرارتـی انجـام گرفتـه است یافت می شوند اما در گاز طبیعی وجو ندارد.

مرکاپتانها با نقطه جوش بالاتر ، همانند آنهایی که در برشهای انتهایی تقطیر بنزین یا نفت سـفید یافـت مـی شوند، فشار بخار پایینی دارند و باعث ایجاد بوی نامطلوب درمحصول نمی شوند. با این حال ، مشخصات محـصول که مقدار کل مرکاپتانها را محدود می کند ، تفاوتی بین انواع بودار و بی بو قائل نمی شود و همـه آنهـا بایـد جـدا شوند.

---

[37] - Cracking
[38] - Aryl Mercaptan
[39] - Tertiary alkyl Mercaptam

مرکاپتانها در تست خوردگی باریکه مس مثبت نتیجه منفی می دهند، اما در حقیقت باعث خوردگی مس می شوند بدون آنکه تغییر در رنگ آن ایجاد کنند. این نتیجه در یک نوار مس سیاه بعد از چند هفته در دمای ۱۰۰°F حاصل می شود[۲۱].

مرکاپتانهای دارای وزن مولکولی پایین مثل متیل و اتیل مرکاپتان در سود سوزآور محلول هستند و می توانند با شستشو با آن حذف شوند ولی مرکاپتانهای دارای وزن مولکولی بالاتر در محلول سود سوز آور کاملاً محلول نیستند و میزان حلالیت آنها با افزایش وزن مولکولی کاهش می یابد.

فصل سوم

مدل سازی فرایند جذب سطحی با غربال مولکولی

۳-۱- مدل سازی جذب سطحی در بستر ساکن

۳-۱-۱- افت فشار (موازنه مومنتم)

برای میزان افت فشار در بسترهای ساکن مدل های مختلفی ارائه شده است، که هر یک بسته به شرایط آن قابل استفاده است. در زیر معروفترین این مدل ها آمده است:

الف) معادله دارسی[۴۰]: در این مدل افت فشار داخل بستر به صورت خطی متناسب با سرعت سیال در داخل بستر در نظر گرفته می شود. رابطه دارسی به این صورت است .[۱]:

$$\frac{dp_T}{dz} = \frac{۱۵۰\mu(۱-\varepsilon_b)^۲}{\varepsilon_b^۳ d_p^۲} u \quad (۳-۱)$$

که در این رابطه ε_b تخلخل بستر، d_p قطر ذرات ، u سرعت سیال در بیرون بستر[۴۱] و μ ویسکوزیته سیال است. این رابطه برای سرعت های پایین (جریان آرام) قابل استفاده است.

ب) معادله ارگان[۴۲]: این معادله، یک رابطه نیمه تجربی برای محاسبه افت فشار در ستون های آکنده است:

$$-\frac{dp}{dz} = ۱۵۰\frac{(۱-\varepsilon_b)^۲}{\varepsilon_b^۳}\frac{\mu u}{d_p^۲} + ۱/۷۵\frac{(۱-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b^۳}\frac{pu^۲}{d_p} \quad (۳-۲)$$

پارامترهای این معادله همانند معادله دارسی است علاوه بر اینکه ρ چگالی سیال است. این معادله برای جریان آرام، ناآرام و ناحیه گذرا قابل استفاده است [۳۱]

---

[40]- Darcy Equation
[41]- Interstitial Velocity
[42]- Ergan Equation

۳-۱-۲- موازنه جرم

جریان سیال در داخل بستر آکنده معمولاً به وسیله مدل جریان قالبی با توزیع محوری[۴۳] بیان می شود:

$$-\frac{\partial}{\partial z}(\varepsilon_b D_{ax,i}\frac{\partial c_i}{\partial z})+\varepsilon_b\frac{\partial}{\partial z}(uc_i)+\varepsilon_b\frac{\partial c_i}{\partial t}+(1-\varepsilon_b)\rho_s\frac{\partial q_i}{\partial t}=0 \quad (۳-۳)$$

که در این رابطه $D_{ax,i}$، ضریب پراکندگی محوری جزء i، c_i غلظت جزء i در فاز سیال، ρ_s دانسیته ظاهری جاذب و q_i غلظت جزء i در فاز جذب شده است. این معادله در واقع معادله موازنه بر روی یکی از اعضای موجود در سیستم است و بنابراین به ازای هر جزء حاضر در سیستم یک معادله به فرم بالا وجود خواهد داشت.

معادله موازنه کلی جرم در این حالت به صورت زیر خواهد بود:

$$\varepsilon_b\frac{\partial(uc_t)}{\partial z}+\varepsilon_b\frac{\partial c_t}{\partial t}+\sum_{i=1}^{nc}(1-\varepsilon_b)\rho_s\frac{\partial q_i}{\partial t}=0 \quad (۴-۳)$$

این معادله از مجموع معادلات جزئی موازنه جرم حاصل می شود و از مجموعه آنها مستقل نیست. در این معادلات دو متغیر q_i و c_i به عنوان غلظت ها در دو فاز جذب شده و سیال وجود دارد که رابطه بین این متغیرها با استفاده از روابط انتقال جرم که در ادامه مورد بحث قرار می گیرد تعیین می شود. پارامتر موازنه جزئی جرم ضریب پراکندگی محوری است که با استفاده از روابط تجربی که برای آن وجود دارد باید محاسبه شود [۱ و ۲۶].

[43]- Axial dispersion plug flow model

۳-۱-۳- موازنه انرژی

موازنه انرژی بر روی سیال در بستر ساکن پر شده از جاذب به صورت زیر خواهد بود [۲۶،۳۲]:

$$-\lambda_l \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + uC_{Pg}\ Ct\frac{\partial T}{\partial Z} + C_{pg}\ \ C_t\frac{\partial T}{\partial t} + (\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b})C_{PS}\rho_s\frac{\partial T_s}{\partial t} \quad (۵-۳)$$

$$= (\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b})\rho_s\sum_{i=1}^{nc}\ (-\Delta H_i)\frac{\partial q_i}{\partial t} - \frac{4h_w}{\varepsilon_b d_t}(T-T_w)$$

که در این رابطه λ_L ضریب پراکندگی حرارتی محوری $(\frac{j}{m.K.s}), C_{pg}$ ظرفیت حرارتی فاز گاز $(\frac{J}{mol.K}), T_s$ دمای جاذب $(K), -\Delta H_i$ گرمای جذب سطحی isosteric جزء i است $(\frac{J}{mol})$ تغییرات آن به وسیله معادله Clapeyron بیان می شود [۳۲].

$$\frac{-\Delta H_i}{RT^2} = \left[\frac{\partial InP_i}{\partial T}\right]_N \quad (۶-۳)$$

hw ضریب انتقال حرارت از گاز به دیواره ستون $(\frac{J}{m^2.k.S}), T_w$ دمای محیط (K) است . موازنه انرژی روی جاذب به این صورت خواهد بود [۲۶]:

$$C_{ps}\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{h_s}{d_p}(T-T_s) + \sum_{i=1}^{nc}\ (-\Delta H_i)\frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (۷-۳)$$

که در این رابطه h_s ضریب انتقال حرارت بین ذرات و سیال است.

موازنه انرژی برای دیواره برج [۳۲].

$$\rho_w C_{pw}\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{h_w}{\Delta}(T-T_w) - \frac{h_{air}}{\Delta}(T_w - T_{air}) \quad (۸-۳)$$

که در این رابطه Δ ضخامت دیواره ستون (m) ,T_{air} دمای محیط (K) ,h_{air} ضریب انتقال حرارت در دیواره خارجی برج $(\frac{J}{m^2.K.s})$,ρ_w چگالی فلز دیواره $(\frac{kg}{m^3})$,C_{pw} ظرفیت حرارتی دیواره $(\frac{J}{kg.k})$ است.

در روابط مربوط به موازنه انرژی برای سیال، λ_L که ضریب پراکندگی حرارتی محوری است، با استفاده از مشابهت انتقال حرارت و انتقال جرم به صورت زیر محاسبه می شود.

$$\lambda_L = C_{pg} D_{ax} \quad (۹-۳)$$

با توجه به اینکه D_{ax} برای اجزای مختلف متفاوت است و ظرفیت حرارتی مخلوط گاز با رابطه $C_{pg} = \sum yiC_{pgi}$ محاسبه می شود، در نتیجه داریم:

$$\lambda_L = \sum_{i=1}^{nc} y_i C_{pgi} D_{axi} \quad (۱۰-۳)$$

h_{air}, h_s, h_w با استفاده از روابط تجربی که برای انتقال حرارت روی اجسام با شکل های مختلف وجود دارد ،محاسبه می شوند [۲۶].

در بسیاری از موارد با توجه به ناچیز بودن مقاومت انتقال حرارت در فاز گاز می توان دمای سطح جامد را با دمای گاز یکسان فرض کرد و از معادله موازنه انرژی بر روی جاذب صرف نظر کرد . موازنه انرژی روی دیواره برج نیز با توجه به اندازه برج و ضخامت دیواره آن در بسیاری از موارد قابل صرف نظر کردن است و می توان دمای دیواره برج را ثابت فرض کرد. به این ترتیب سه معادله موازنه انرژی در یک معادله به فرم زیر خلاصه می شود [۱]:

$$-\lambda_L \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + uC_{pg}\, Ct \frac{\partial T}{\partial Z} + \left\{ C_{pg}\, Ct + (\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}) C_{PS} \rho_s \right\} \frac{\partial T}{\partial t} = \quad (۱۱-۳)$$

$$(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}) \rho_s \sum_{i=1}^{nc} (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} - \frac{4 h_W}{\varepsilon_b d_t} (T - T_W)$$

۳-۲- مدل های تعادلی جذب سطحی

این بخش به مدل های تعادل سیستم های جذب سطحی اختصاص داده شده است. روابط تعادل جذب در بخش مدل سازی فرآیند جذب سطحی به کار می رود و رابطه تعادلی بین غلظت در فاز جذب شده (جامد) و فاز سیال را مشخص می کند.

در یک فرآیند جذب سطحی بین فاز جامد و سیال انتقال جرم صورت می گیرد و ماده جذب شده از سیال به درون جاذب نفوذ می کند و جذب می شود. در این حالت مهمترین مسئله بدست آوردن اطلاعات حالت تعادل بین فاز سیال جامد می باشد . در حالت تعادل بین غلظت در فاز جذب و غلظت در فاز سیال (یا فشار) و دما رابطه ایی به صورت ذیل برقرار است:

$$q = f(C,T) \quad (۱۲-۳)$$

که C غلظت تعادلی سیال، T دمای مطلق و q غلظت تعادلی در فاز جذب شده است. می توان برای بیان رفتار تعادلی جذب معادله (۳-۱۲) را در سه حالت مختلف مورد بررسی قرار داد:

الف) جذب در فشار ثابت (یا غلظت ثابت)[۴۴]: در این حالت با تغییر دما غلظت در فاز جامد تغییر می کند در حالی که فشار سیال ثابت است. $q = f(T)$ (۱۳-۳)

ب) جذب در حرارت ثابت[۴۵]: در این حالت با تغییر دما، غلظت در فاز سیال تغییر می کند در حالی که غلظت در فاز جذب ثابت است. $C = f(T)$ (۱۴-۳)

ج) جذب در دمای ثابت[۴۶]: در این حالت با تغییر غلظت در فاز سیال (یا فشار)، غلظت در فاز جذب تغییر می کند در حالی که دما ثابت است. $q = f(C)$ (۱۵-۳)

---

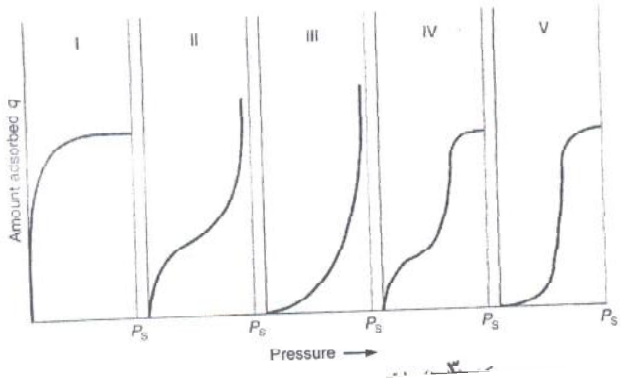
[44]- Isobar adsorption
[45]- Isoster adsorption
[46]- Isotherm adsorption

برای بیان رفتار تعادلی سیستم های جذب حالت سوم یعنی جذب ایزوتـرم متـداول تـر اسـت و کـاربرد بیـشتری دارد.

برای دستیابی به اطلاعات تعادلی از دو طریق، روشهای تجربی و روش هـای تئوریـک، مـی تـوان مـدل صـحیحی برای سیستم تعادلی اجزاء بدست آورد. اعمال روش های کاملاً تجربی کاری وقت گیر و طولانی است، بدین دلیـل سعی می شود که مدل مناسبی که بتواند دربرگیرنده مقـادیر تعـادلی دو فـاز (جامـد- سـیال) در محـدوده قابـل توجهی از دما و فشار و یا غلظت باشد در نظر گرفته شود و ثابت های موجود در مدل تئوریک به کمـک اطلاعـات تجربی در مدل جایگزین می شوند[۲۶].

۳-۲-۱- اشکال مختلف ایزوترم های جذب فیزیکی

Brunauer و همکارانش ایزوترم های جذب فیزیکی را به پنج شکل تقسیم بندی کرده اند کـه در شـکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱) طبقه بندی Brunauer برای ایزوترم [۲۹].

ایزوترم ها برای جاذب های میکروپور حقیقی، که در آن سایز حفره خیلی بزرگتر از قطر مولکولی مولکـول جـذب شده نمی باشد، معمولاً به صورت نوع I است که آن بدین علت است که چنین جاذب های یک حد معـین اشـباع دارند که بر مبنای میکروپورهای کاملا پر شده باشد. برخی از اوقات اگر اثرات جاذبه درون مولکولی بـزرگ باشـند

ایزوترم از نوع V مشاهده می گردد، به عنوان مثال در جذب بخار فسفر در Na ایزوترم نوع IV در حالتی که لایه های دو سطحی روی یک سطح صاف یا دیواره حفره ها با اندازه بیش از قطر مولکول های جذب شونده تشکیل شوند مشاهده می شود. ایزوترم های نوع II و III معمولاً تنها در جاذب هایی که در آن یک دامنه وسیع از اندازه حفره ها وجود دارد، مشاهده می شوند . در چنین سیستم هایی یک افزایش پیوسته با افزایش فشار از جذب تک لایه ای به جذب چند لایه ای و سپس به میعان موئینه[۴۷] وجود دارد . افزایش در ظرفیت در فشار بالا به دلیل میعان موئینه در حفره هایی است که با افزایش فشار قطرشان افزایش می یابد [۲۶].

۳-۲-۲- مدل هانری

در جذب فیزیکی هیچ گونه تغییری در حالت مولکول (ایجاد یا شکستن پیوند) وجود ندارد. مشخص شده است که برای جذب سطحی روی یک سطح یکنواخت در غلظت به حد کافی پایین که همه مولکول ها از نزدیکترین همسایگان خود تأثیر نمی پذیرند[۴۸]، رابطه تعادلی بین غلظت های فاز سیال و فاز جذب شده ،خطی خواهد بود. این رابطه خطی عموماً به قانون هانری که در آن رفتار محلول های گاز در مایع را محدود می کند ارجاع داده می شود ثابت تناسب، که در واقع ثابت تعادلی جذب سطحی است به ثابت هنری ارجاع می شود . ثابت هنری ممکن است به صورت عاملی از فشار یا غلظت بیان شود.

$$q = KC \quad \text{یا} \quad q = K'P \qquad (۱۶-۳)$$

که q و C تعداد مولکول یا مول در واحد حجم در فازهای جذب شده و سیال هستند از قانون گاز ایده آل رابطه K=K'RT حاصل می شود. متعاقباً برحسب غلظت سطحی (n_s) خواهیم داشت :

$$n_s \frac{K}{a} C = \frac{K'}{a} p \qquad (۱۷-۳)$$

---

[47]- Capillary Condensation
[48]- Isolated

وقتی a سطح ویژه در واحد حجم جاذب است. وابستگی دمایی ثابت هنری از معادلـه Vant Hoff بدسـت مـی آید:

$$\frac{dInK}{dT}=\frac{\Delta U_o}{RT^2} \quad \text{و} \quad \frac{dInK'}{dT}=\frac{\Delta H_o}{RT^2} \qquad (۱۸-۳)$$

وقتی $\Delta U_0, \Delta H_0$ به ترتیب اختلاف در آنتالپی و انرژی داخلی بین حالت های گازی و جذب شده را نـشان مـی دهند. با صرف نظر کردن از تفاوت در ظرفیت حرارتی فازها و انتگرال گیری از معادله (۳-۱۸) نتیجه می شود:

$$K = K\ e^{-\Delta H./RT} \quad \text{و} \quad K' = K'\ e^{e^{-\Delta H./RT}} \qquad (۱۹-۳)$$

براساس معادله (۳-۱۹)، نمودار ln K برحسب $\frac{1}{T}$ در رنج وسیعی از دما خطی خواهد بود [۲۶].

۳-۲-۳- مدل تعادلی لانگمیر[۴۹]

ساده ترین مدل تئوریک برای جذب تک لایه ای، مدل لانگمیر می باشد. مدل لانگمیر در اصل برای بیـان جـذب شیمیایی در یک مجموعه متمرکز مشخص محل های[۵۰] جذب ایجـاد شـده اسـت. یـک سـینتیک سـاده در ذیـل استنتاج شده است.

فرضیات اصلی که در مدل لانگمیر وجود دارد به صورت ذیل می باشد :

۱- مولکول ها در یک تعداد ثابت محل های متمرکز تعریف شده جذب می شوند.

۲- هر محل می تواند تنها یک مولکول جذب شده را نگهداری کند.

۳- تمام محل ها از لحاظ انرژی معادل می باشند.

---

[49]- Langmuir model
[50]- Sites

۴- هیچ برخوردی بین مولکول های جذب شده در محل های هم جوار وجود ندارد.

با در نظر گرفتن تبادل مولکول ها بین فازهای جذب شده و گازی به صورت ذیل می باشد:

شدت جذب = $K_a P(1-\theta)$

شدت دفع = $k_d \theta$

که q_s تعداد کل محل ها در واحد وزن یا حجم جاذب می باشد و $\theta = \frac{q}{q_s}$ پوشش جزئی[۵۱] می باشد. در حال تعادل شدت های جذب و دفع معادل می باشند:

$$\frac{\theta}{۱-\theta} = \frac{k_a}{k_d} P = bp \quad (۲۰-۳)$$

که در آن $b = \frac{k_a}{k_d}$ ثابت تعادل جذب می باشد. معادله (۳-۲۰) ممکن است به طور معمول به صورت ذیل باز نویسی گردد:

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{bp}{۱+bp} \quad (۲۱-۳)$$

رابطه فوق صحت و دقت رفتار مماسی برای جذب تک لایه ای را نشان می دهد از آنجایی که در حالت اشباع $\theta \to ۱, q \to q_s, p \to \infty$ بنابراین در غلظت کم جذب شونده رابطه به قانون هانری نزدیک می گردد:

$$\lim_{p \to ۰} (\frac{q}{p}) = bq_s = k' \quad (۲۲-۳)$$

q_s را برای بیان نمودن یک تعداد ثابت از محل های سطحی نیز می توان استفاده کرد که آن باید مستقل از دما و ثابت باشد در حالی که وابستگی دمایی ثابت تعادل باید از معادله وانتهوف به شکل ذیل پیروی کند:

$$b = b_o \exp(\frac{-\Delta H_o}{RT}) \quad (۲۳-۳)$$

---

[51] - Coverage

از آنجایی که عملیات جذب گرمازا است $(\Delta H < 0)$ پارامتر b باید با افزایش درجه حرارت کاهش یابد.

فرض محل های یکسان بدون هیچ اثر متقابل بین مولکول های جذب شده اشاره بر مستقل بودن گرمای جذب از پوشش دارد. این امر به وسیله مشتق گیری از معادله (۳-۲۰) که گرمای isosteric جذب شونده $(-\Delta H_s)$ معادل با حد گرمای جذب شونده $(-\Delta H_0)$ می باشد دنبال می گردد:

$$(\frac{\partial Inp}{\partial T})_q = \frac{\Delta H_s}{RT^2} = \frac{dInb}{dT} = \frac{dInk'}{dT} = \frac{\Delta H_o}{RT^2} \quad (۳-۲۴)$$

به طور معمول روش های پیشنهاد شده برای تست مناسب بودن مدل لانگمیر، وارد کردن داده های تجربی نمودار $\frac{p}{q}$ برحسب p یا $\frac{1}{q}$ بر حسب $\frac{1}{p}$ می باشد. معادله (۳-۲۰) به صورت ذیل نوشته می گردد:

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{bq_s} + \frac{p}{q_s} \qquad \text{یا} \qquad \frac{1}{q} = \frac{1}{q_s} + \frac{1}{bq_s}.\frac{1}{p} \quad (۳-۲۵)$$

بدیهی است که پارامترهای b , q_s به آسانی ممکن است از شیب و عرض از مبدا چنین منحنی هایی بدست آیند. منحنی $p,\frac{p}{q}$ تا حدی نسبت به انحرافات کوچک از مدل غیر حساس می باشد چون فشار در هر دو متغیر دیده می شود.

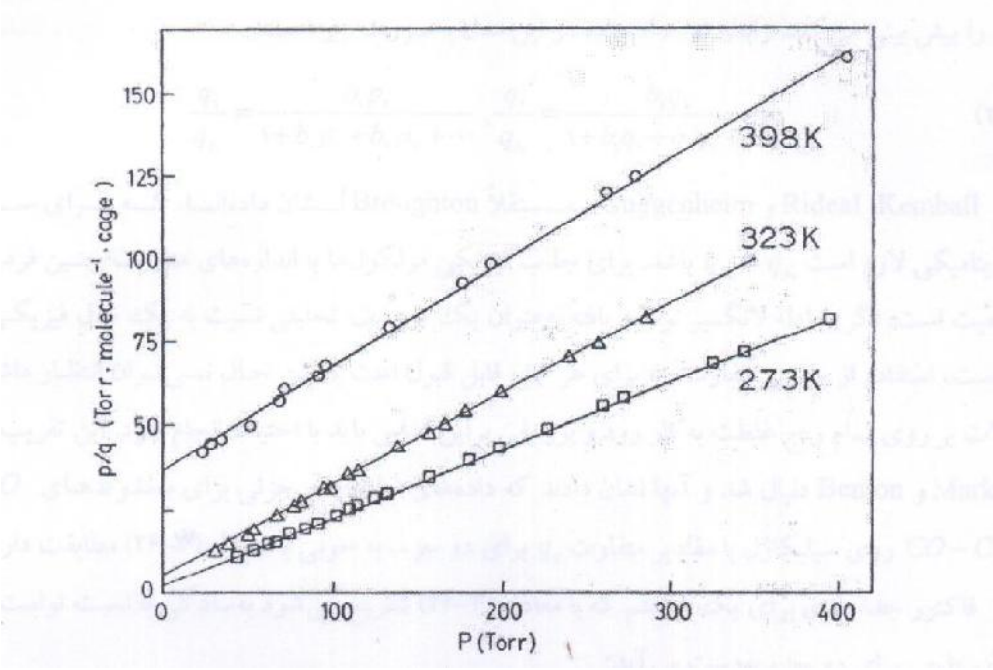
از آنجایی که مدل لانگمیر شکل صحیح مقداری برای ارائه ایزوترم نوع I می با شد، یک فیت[۵۲] کردن منطقی مناسب برای تعدادی از ایزو ترم های تجربی که اغلب ممکن است کاملاً تحت دامنه های وسیع غلظت بوسیله انتخاب ثابت های b و q_s بدست آورده می شوند باشد. هر چند جز در حالتی که داده های تجربی در دامنه غلظت اولیه از ناحیه قانون هنری تا نزدیک اشباع امتداد داشته باشند، ثابت ها در انطباق داده های تجربی با مدل حاصل می شوند. این موضوع در شکل (۳-۲) و جدول (۳-۱) که داده های تعادلی تجربی را برای پروپان در

[52] - fit

زئولیت 5A نشان می دهد آورده شده است. در تمام دماها، نمودارها انحراف کوچکی از حالت خطی را نشان مـی دهند که نشان دهنده صحت مدل لانگمیر است.

در دماهای بالاتر، اطلاعات و داده ها تقریباً ۵۰٪ ظرفیت اشباع امتداد می یابند و ثابت هنری از نمـودار و منحنـی لانگمیر اقتباس می گردد که به طور مستدل نزدیک به مقدار تعیین شده از آنا لیز دقیق داده های غلظـت پـایین می باشد. مقدار q_s هر چند که خیلی کمتر از حد صحیح اشباع می باشد به طور معکـوس، در کمتـرین دمـا داده های تجربی تنها ناحیه غلظت بالا را پوشش می دهند. مقدار q_s از منحنی خطی شده، ضرورتاً صحیح مـی باشـد در صورتی که در ثابت هنری عمدتاً در خطا وجود دارد.

مدل جذب در یک مجموعه از محل های متمرکز شده مشخص معمولاً برای جـذب شـیمیایی نـسبت بـه جـذب فیزیکی بیشتر مناسب می باشد چون در بیشتر محل ها لایه جـذب شـده بـه صـورت فیزیکـی خیلـی متحـرک و سیال می باشد و خیلی به گاز دو بعدی نزدیک می باشد.



شکل (۳-۲): نتایج به دست آمده برای پروپان[۳]

جدول (۳-۱): مقایسه پارامترهای محاسبه شده برای پروپان در زئولیت براساس مدل لانگمیر با مقدارهای به دست آمده از آنالیز دقیق

دما (K)	ثابت هنری K یا bq_s (molecule/cavity.torr)		حد اشباع q_s (molecule/cavity)	
	آنالیز دقیق	نمودار لانگمیر	آنالیز دقیق	نمودار لانگمیر
۲۷۳	۳/۹۶	۰/۴	~۵	۵/۰
۳۲۳	۰/۳۲۱	۰/۱۸۲	~۵	۳/۷
۳۹۸	۰/۰۳۳	۰/۰۲۸	~۵	۳/۱۸

۳-۲-۴- مدل لانگمیر توسعه یافته [۵۳]

اندازه گیری تجربی ایزوترم های جذب سطحی چند جزئی زمان بر است، زیرا تعداد زیادی متغیر وجود دارد و بنابراین مسأله پیش بینی تعادل دو و چند جزئی از داده های جذب تک جزئی مورد توجه زیادی قرار گرفته است. مدل لانگمیر توسعه یافته با استفاده از داده های جذب برای یک جزء ایزوترم های سیستم چند جزئی را پیش بینی می کند. رابطه مورد استفاده در این مدل به صورت زیر است:

$$\frac{q_1}{q_{s_1}} = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2 + \ldots} \quad \text{و} \quad \frac{q_2}{q_{s_2}} = \frac{b_2 q_2}{1 + b_1 q_1 + b_2 q_2 + \ldots} \qquad (۲۶-۳)$$

Kemball، Rideal و Guggenheim و مستقلاً Broughton نشان داده اند که برای سازگاری ترمودینامیکی لازم است $q_{s_1} = q_{s_2}$ باشد. برای جذب فیزیکی مولکول ها با اندازه های متفاوت چنین فرضی دور از واقعیت است. اگر معادله لانگمیر توسعه یافته به عنوان یک توصیف تحلیلی نسبت به یک مدل فیزیکی موفق شده است ، استفاده از مقادیر متفاوت q_s برای هر جزء قابل قبول است با این حال نمی توان انتظار داشت که معادلات بر روی تمام رنج به کار رود و برونیابی بر این اساس باید با احتیاط انجام شود. این تقریب به وسیله

[53] - Extended Langmuir Model

Markham و Benton دنبال شد و آنها نشان دادند که داده های تعادلی دو جزئی برای مخلوط های O_2- CO و $CO-CO_2$ روی سیلیکاژل با مقادیر متفاوت q_s برای دو جزء، به خوبی با معادله (۳-۲۶) مطابقت دارد.

فاکتور جداسازی برای یک سیستم که با معادله (۳-۲۶) تشریح می شود به سادگی با نسبت ثوابت تعادلی جذب سطحی برای دو جزء به دست می آید:

$$\alpha_{12} = \frac{X_1 / X_2}{Y_1 / Y_2} = \frac{b_1}{b_2} \qquad (۳-۲۷)$$

و بنابراین مستقل از غلظت است. این نتیجه را می توان برای هر تعداد اجزاء جذب شونده توسعه داد:

$$\alpha_{ij} = \frac{b_i}{b_j} = \alpha_{ik}\alpha_{kj} \qquad , \qquad \alpha_{ji} = \frac{1}{a_{ij}} \qquad (۳-۲۸)$$

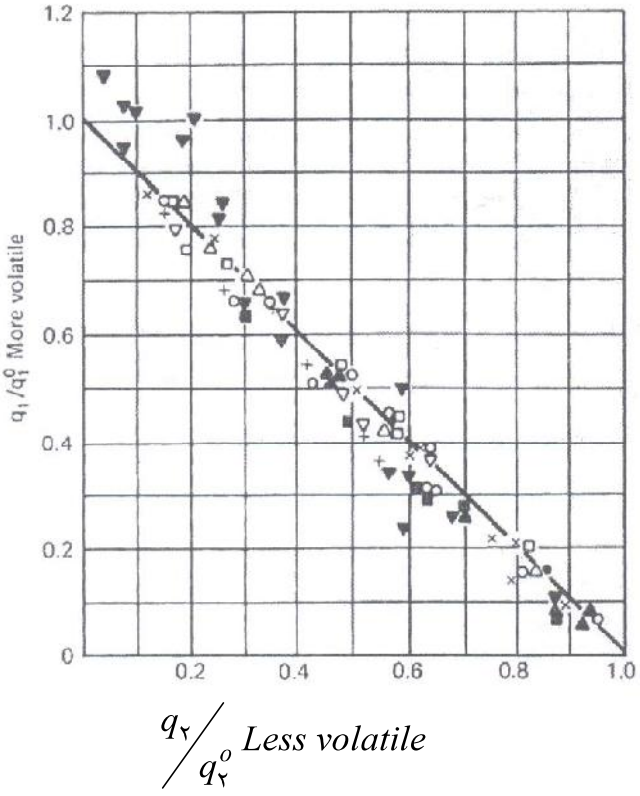
فرض ثابت بودن فاکتور جداسازی به تحلیل ساده و قابل فهم دینامیک برج جذب منتهی می شود و بنابراین به طور وسیعی به عنوان یک تقریب استفاده می شود و برای تعداد به نسبت کمی از سیستم ها دقیق است.

از معادله (۳-۲۶) این نتیجه حاصل می شود که اگر q_1^0 و q_2^0 غلظت های فاز جذب شده برای اجزای خالص در فشارهای p_1^0 و p_2^0 باشند و q_1 و q_2 پارامترهای متناظر در یک مخلوط در فشارهای جزئی p_1 و p_2 باشند، و اگر $p_1^0 = p_2^0 = p_1 + p_2 = p$ آنگاه:

$$\frac{q_1}{q_1^o} + \frac{q_2}{q_2^o} = 1.0 \qquad (۳-۲۹)$$

این نتیجه (رابطه لوئیس[۵۴]) به صورت تجربی به دست آمده است و کاربرد وسیع تری از معادلات لانگمیری که از آن به دست آمده است، دارد. داده های نشان داده شده، که از کار لوئیس و همکارانش حاصل شده است، تطابق تقریبی داده های تجربی جذب چندین مخلوط دو جزئی هیدروکربن روی سیلیکاژل را نشان می دهد (شکل ۳-۳).

[54] - Lewis correlation



شکل (۳-۳): بررسی صحت رابطه لوئیس[۴]

۳-۲-۵- معادلات لانگمیر- فرندلیچ[۵۵]

به دلیل محدودیت های مدل لانگمیر در پیش بینی تعادل مخلوط، افراد مختلفی معادلات را با استفاده از عبارت توانی با شکل فرندلیچ اصلاح کردند:

اجزاء خالص:

$$\frac{q_1}{q_{s_1}} = \frac{b_1 p_1^{n_1}}{1 + b_1 p^{n_1}} \quad \text{و} \quad \frac{q_2}{q_{s_2}} = \frac{b_2 p_2^{n_2}}{1 + b_2 p_2^{n_2}} \qquad (۳۰-۳)$$

مخلوط دو تایی

[55] - Freundlich

$$\frac{q_1}{q_{s_1}} = \frac{b_1 p_1^{n_1}}{1 + b_1 p_1^{n_1} + b_2 p_2^{n_2}} \quad \text{و} \quad \frac{q_2}{q_{s_2}} = \frac{b_2 p_2^{n_2}}{1 + b_1 p_1^{n_1} + b_2 p_2^{n_2}} \qquad (۳۱-۳)$$

هر چند مفهوم ترمودینامیکی کاملی برای این مدل وجود ندارد، عبارت تطابق خوبی با روابط تجربی تعادل دو جزئی برای یک تعداد از گازهای ساده[۵۶] روی جاذب های غربال مولکولی نشان داده اند و به طور وسیعی برای اهداف طراحی مورد استفاده قرار می گیرند. با این حال، به دلیل عدم وجود پایه تئوری مناسب برای این معادلات در استفاده از آنها باید احتیاط کرد.

۳-۲-۶- مدل تعادلی ایزوترم BET

از آنجایی که تقریباً تمام جاذب های کاربردی مهم جامدات متخلخل می باشند یک پارامتر کلیدی که برای مشخصه یک جاذب مورد نیاز باشد سطح مقطع ویژه است . سطح مقطع ویژه جامدات میکروپور خیلی بزرگ است و تا حد چند صد متر مربع به گرم دیده شده است اندازه گیری دقیق سطح ویژه جامد میکروپور به عنوان یک مشکل مهم در مطالعات اخیر جذب و کاتالیست ها محسوب می شود.

بدیهی است اگر ظرفیت فیزیکی جذب به یک تک لایه آکنده محدود شود، تعیین حد اشباع از یک ایزوترم تجربی برای یک مولکول با اندازه مشخص، یک روش ساده و رو به جلو جهت تخمین سطح ویژه مهیا خواهد کرد. مشکل اصلی در جذب شیمیایی در محل هایی هستند که معمولا وسعت زیادی دارند زیرا که حد اشباع هیچ آشکاری برای سطح مقطع ویژه دربرندارد و در صورتی که جذب فیزیکی معمولا شامل جذب چند لایه ای می باشد شکل ثانوی لایه های مولکولی که برای تکمیل تک لایه ای مورد نیاز می باشد در فشارهای خیلی کم بلافاصله آشکار نمی شود. این مسئله اولین بار توسط Brurauer –Emette- Teller (BET) که یک مدل ایزوترم ساده برای جذب چند لایه ای محسوب می گردد به دست آمد و استفاده از این مدل جهت به دست آوردن ظرفیت تک لایه ای و طبیعتا سطح مقطع ویژه کاربرد زیادی دارد. اصلاح های زیادی اخیرا روی مدل

[56] - simple gases

BET و روش های تجربی ایجاد شده است ولی روش BET در سطح وسیعی جهت اندازه گیری سطح مقطع ویژه کاربرد دارد.

بررسی یک مدل تئوریک دقیق جذب چند لایه ای مشکلات عظیمی را ایجاد می کند، از آنجایی که نه تنها محاسبه کردن اثرات متقابل بین مولکولهای جذب شونده و سطح جاذب لازم است، بلکه برخوردهای بین جذب شونده با جذب شونده که اغلب از نظر بزرگی قابل مقایسه می باشد ضروری به نظر می رسد مدل BET براساس تعدادی از ایده آل سازی مهم استوار می باشد که می تواند به عنوان اولین تقریب در بیشتر مواقع و نه در همه مواقع به کار رود. هر مولکول در اولین لایه جذب شونده یک محل را برای لایه های دومی و بعدی آماده می کند. مولکول ها در لایه های دومی و بعدی که در تماس بیشتری با مولکولهای جذب شونده دیگر نسبت به سطح می باشد، مثل مایع اشباع شده رفتار می کنند، در صورتی که ثابت تعادل برای اولین لایه مولکول ها در تماس با سطح جاذب متفاوت می باشد معادله ای که برای ایزوترم BET نوشته می شود به صورت ذیل می باشد:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b(p/p_s)}{(1-\frac{p}{p_s})(1-\frac{p}{p_s}+\frac{bp}{p_s})} \quad (۳۲-۳)$$

که در آن p_s فشار بخار مایع اشباع شده در درجه حرارت مورد نظر را نشان می دهد این عبارت که شکل کلی ایزوترم نوع II از طبقه بندی Brunauer است نمایش خوبی از ایزوترم های جذب فیزیکی تجربی مهیا شده ای که دامنه فشاری کاهش یافته به $0/05 < \frac{p}{p_s} < 0/35$ محدوده می شود، است. دانستن فشار بخار اشباع و جذب تعادلی در چند فشار در دامنه تعیین شده، q_s، غلظت جذب شونده بر اساس تک لایه آکنده که ممکن است به آسانی از نمودار $\frac{p}{q(p_s-p)}$ بر حسب $\frac{p}{p_s}$ بدست می آید مربوط می شود به منظور تفسیر پوشش

تک لایه ایی در یک سطح ویژه، آگاهی در مورد اندازه مولکول جذب شده مورد نیاز است معمولا قطر مولکول های کروی معادل قطر و اندروالس فرض می شود.

بدیهی است به منظور اندازه گیری در دامنه فشار نسبی مورد نیاز در فشار های مطلق قابل اندازه گیری به طور مناسب، درجه حرارت مورد سنجش بایستی به طور دقیق انتخاب شود اندازه گیری انجام شده معمولا از نیتروژن به عنوان جذب شونده در درجه حرارت N_2 مایع استفاده می شود ولی از دیگر مولکولهای کوچک هم ممکن است استفاده کرد. برخی از مشخصه های دقیق مدل BET به عنوان یک روش جهت تعیین مساحت سطح که از مقایسه اطلاعات به دست آمده با جذب شونده های مختلف در همان مواد متخلخل به دست آمده است ممکن است مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۳- محاسبه ضریب پراکندگی محوری

پراکندگی در سیستمهای گازی به وسیله Langer و همکارانش مورد برسی قرارگرفت (۲۶). صرف نظر کردن از اثرات ناشی از ناهمگونی شکل آکنده (به این صورت که، اگر نسبت قطر بستر به ذره به حد کافی بزرگ نباشد، اهمیت پراکندگی اضافی به دلیل اثرات دیواره قابل توجه است)، دو مکانیسم اصلی برای تشریح پراکندگی محوری وجود دارد: نفوذ مولکولی و اختلاط نا آرام[۵۷] که از جدا شدن و به هم پیوستن جریان حول ذرات جامد به وجود می آید به عنوان تقریب اولیه با در نظر گرفتن این اثرات ضریب پراکندگی ممکن است به این صورت بیان شود:

$$D_{ax} = \gamma_1 D_m + \gamma_2 d_p u \quad (۳۳-۳)$$

وقتی γ_1, γ_2 ثوابتی هستند که به طور معمول مقادیر آنها به ترتیب حدود ۰/۷ و ۰/۵ است بیان معادله (۳-۳۳) بر حسب عدد پکلت به صورت زیر است:

[57] - Turbulent mixing

$$\frac{1}{pe'} = \frac{D_{ax}}{ud_p} = \gamma_1 \frac{D_m}{ud_p} + \gamma_2 = \frac{\gamma_1 \varepsilon}{\mathrm{Re}.Sc} + \gamma_2 \quad (۳۴-۳)$$

در صورتی که بستر به صورت سوراخهای استوانه ای با جهت های تصادفی فرض شود $\gamma_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ خواهد بود که این مقدار با مقادیر آزمایشگاهی پراکندگی که برای گازهای در رنیولذر پایین اندازه گیری شده است، مطابقت دارد تحقیقات بیشتر نشان داده شده است که tortuosity بستر $(\frac{1}{\gamma_1})$ متناسب با تخلخل است. wicke این رابطه را پیشنهاد کرده است:

$$\gamma_1 = 0.45 + 0.55\varepsilon \quad (۳۵-۳)$$

که برای بسترهای معمول با تخلخل در رنج ۰/۳۵ تا ۰/۴ مقدار γ_1 برابر ۰/۶۴ تا ۰/۶۷ حاصل خواهد شد.

ترم دوم سمت راست معادله (۳-۳۳) به اختلاط نا آرام برمی گردد و یک مدل ساده از بستر به صورت یک سری مسیرهای اختلاط است، که به وسیله قطر متوسط ذرات جدا شده اند منجر به مقدار $\gamma_2 \approx 0/5$ یا $pe'_\infty = \frac{1}{\gamma_1} = 2/0$ می شود، وقتی Pe'_∞ مقدار محدودکننده عدم پکلت در رینولدزهای بالا است. داده های پراکندگی تعدادی از محققین با این حد در ناحیه کاملا ناآرام مطابقت دارد، اما در رینولدزهای متوسط، پراکندگی مقدار بزرگتری نسبت به پیش بینی معادلات (۳-۳۳) یا (۳-۳۴) دارد. Richardson , Edwards این رابطه را پیشنهاد کرده اند:

$$\frac{1}{pe'} = \frac{\gamma_1 \varepsilon}{\mathrm{Re}.sc} + \frac{1}{pe'_\infty (1 + \frac{\beta \gamma_1 \varepsilon}{\mathrm{Re}.Sc})} \quad \text{یا} \quad \frac{D_{ax}}{ud_p} = \gamma_1 \frac{D_m}{ud_p} + \frac{1}{pe'_\infty (1 + \beta \gamma_1 \frac{D_m}{ud_p})} \quad (۳۶-۳)$$

وقتی $pe'_\infty = 2/0, \beta = 13/0, \gamma_1 = 0/73$ است. رابطه Haynes , Hsu مشابه این رابطه است ولی ضرایب آن متفاوت است بدست آوردن و مفهوم فیزیکی این معادله به وسیله Wicke , Bischoff مورد بحث قرار

گرفته است. ترم $\frac{\beta\gamma_1 D_m}{ud_p}$ برای اثـر پراکنـدگی شـعاعی روی گرادیـان غلظـت ایجـاد شـده توسـط پراکنـدگی محوری در نظر گرفته شده است. داده های تعدادی از محققین که بر اساس معادله (۳-۳۶) بدست آمده اسـت در جدول (۳-۲) خلاصه شده است (۲۶).

جدول (۳-۲): مقادیر تجربی ضرایب معادله (۳-۳۶) برای محاسبه ضریب پراکندگی محوری[۶]

محقق	L/d	D_p(cm)	γ_1	β	Pe'_∞
Mchenry-Wilhelm	۱۸	۰/۳۲۳	–	–	۱/۸۸
Edwards-Richardson	۱۰	۰/۶۰۷-۰/۰۳۷۷	/۷۳	۱۳	۲/۰
Evans-Kenney	۱۶۴	۰/۱۹۶	۰/۶۷	۱۰	۲/۰
Urban- Gomezplata	۱۶	۱/۶ ،۰/۶	۰/۷۳	۱۹	۲/۰
	۱۶	۰/۱۵	۰/۷۳	۱۰	۱/۰
	۵۹	۱/۶	۰/۷۵	۲۹	۲/۰
Scott-Lee-Papa	۶۳	۰/۸۷ ،۰/۷	۰/۶۴	۳۹	۲/۰
	۵۳	۰/۸۷	۰/۵۷	۴۲	۲/۰
Suauki-Smith	۲۰۴	۰/۰۸-۰/۰۱	–	–	-۰/۱۳
					۰/۷۷
Van Deemter et al.	۴۰۸	۰/۰۰۵۶	–	–	۰/۱۲۵
		۰/۰۲۲۵	–	–	۰/۳۳۳
Kawazoe et al.	۹۷	۰/۰۶۷	–	–	۰/۵۱
	۴۵	۰/۱۴۱	–	–	۱/۲۰
Hsu-Haynes	۲۹	۰/۰۷۲	۰/۷۶	۱/۸	۰/۳
	۳۹	۰/۰۳۴	۰/۹۰	۰/۷	۰/۲۸

۳-۴- محاسبات سیکلی

مدل های ریاضی مورد استفاده برای شبیه سازی دینامیکی رفتار یک سیستم جذب سطحی بـر اسـاس معـادلات ذکر شده در قسمت های قبلی است مهم ترین مساله در شبیه سازی این فرآیند ها ، این مساله است کـه در طـی

مرحله احیاء ، معمولا جاذب به طور کامل احیا نمی شوند و بنابر این غلظت اولیه فاز جذب شده صفر نخواهد بـود در سیستم های عملی معمولا در هردو مرحله جذب و واجذابی یک ناحیه در ورودی بستر وجـود دارد کـه مـواد واجذبی نشده در آن حضور دارند. این پیچیدگی باعث ایجاد مشکل در شبیه سازی ریاضی می شـود زیـرا توزیـع اولیه غلظت جذب شده از قبل مشخص نیست. شروع محاسبات معمولا با هر توزیع دلخـواه اولیـه غلظـت صـورت می گیرد و محاسبات مراحل جذب و واجذبی به ترتیب انجام می شود تا حالت یکنواخت سیکلی[58] حاصـل شـود. در این حالت غلظت ها در تمامی نقاط و تمامی زمان ها در سیکل و در تمـام قـسمتهای سـیکل ثابـت بـاقی مـی ماند. تعداد سیکل های لازم برای رسیدن به حالت یکنواخت سیکلی بستگی به پارامترهای مختلف سیـستم دارد و ممکن است تا بیش از ۳۰ سیکل هم نیاز باشد، این چنین محاسباتی تنها با شـبیه سـازی عـددی امکـان پـذیر است و راه حل های تحلیلی را نمی توان برای محاسبه دقیق مشخصات سیستم های عملی به کاربرد (۲۶).

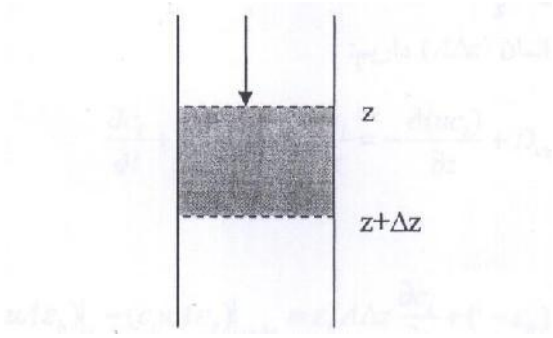
[58] - cyclic steady state

فصل چهارم

شبیه سازی فرآیند جذب سطحی باغربال مولکولی

۴-۱- استخراج معادلات

در این قسمت نحوه استخراج معادلات موازنه جرم برای مدل سازی دینامیکی یک بستر جذب سطحی و سپس روش حل معادلات به دست آمده برای شبیه سازی این فرآیند توضیح داده می شود. شکل زیر یک المان از مقطع بستر ساکن را نشان می دهد.



شکل (۴-۱): المان در نظر گرفته شده در موازنه

۴-۱-۱- موازنه جرم برای هر جزء

فرضیاتی که در موازنه جرم مورد استفاده قرار می گیرند به شرح زیر است:

- رفتار ترمودینامیکی گاز از معادله SRK پیروی می کند.
- از تغییرات غلظت، دما و فشار در جهت شعاعی و زاویه ای صرف نظر می شود (مدل یک بعدی).
- انتقال جرم بین فاز گاز و فاز جامد از مدل نیرو محرکه خطی (LDF) پیروی می کند.
- الگوی جریان، جریان قالبی با «پراکندگی محوری» فرض می شود.
- تغییرات سرعت در طول بستر ناچیز فرض می شود.

با این فرضیات معادله موازنه جرم برای جزء i به صورت زیر نوشته می شود:

$$\underbrace{(c_i u A \varepsilon_b)|_z - (c_i u A \varepsilon_b)|_{z+\Delta z}}_{bulk\ flow} + \underbrace{\left(-D_{ax,i}\frac{\partial c_i}{\partial z} A\varepsilon_b\right)\Big|_z - \left(-D_{ax,i}\frac{\partial c_i}{\partial z} A\varepsilon_b\right)\Big|_{Z+\Delta z}}_{axial\ dispersion} \quad (۱-۴)$$

$$= \underbrace{\varepsilon_b A\Delta z \frac{\partial c_i}{\partial t}}_{acc.in\ fluid\ phase} + \underbrace{(۱-\varepsilon_b) A\rho_p \Delta z \frac{\partial q_i}{\partial t}}_{acc.in\ soild\ phase}$$

پارامترهای به کار رفته در این عبارت:

ε_b: تخلخل بستر

ρ_p: دانسیته ذرات $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$

Ci: غلظت جزء i در فاز سیال $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$

q_i: غلظت جزء i در فاز جامد $\left(\frac{mol}{kg}\right)$

A: سطح مقطع برج $\left(m^2\right)$

u: سرعت سیال $\left(\frac{m}{s}\right)$

$D_{ax,i}$: ضریب پراکندگی $\left(\frac{m^2}{s}\right)$

با تقسیم طرفین بر حجم المان $(A\Delta z)$ داریم:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{(۱-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}\rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = -\frac{\partial (u c_i)}{\partial z} + D_{ax,i}\frac{\partial^۲ c_i}{\partial z^۲} \quad (۲-۴)$$

۴-۱-۲- موازنه کلی جرم

$$\left(c_t u A \varepsilon_b\right)\big|_z - \left(c_t u A \varepsilon_b\right)\big|_{z+\Delta z} = \varepsilon_b A \Delta z \frac{\partial c_t}{\partial t} + \left(1-\varepsilon_b\right) A \rho_p \Delta z \sum_{i=1}^{nc} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (۳-۴)$$

که در این عبارت C_t غلظت کل در فاز سیال $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$ و nc تعداد اجزای موجود در سیستم است. با تقسیم طرفین بر حجم المان $\left(A\Delta z\right)$ و مرتب کردن عبارت داریم:

$$-\frac{\partial\left(c_t u\right)}{\partial z} = \frac{\partial c_t}{\partial t} + \frac{\left(1-\varepsilon_b\right)}{\varepsilon b} \rho_p \sum_{i=1}^{nc} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (۴-۴)$$

۴-۱-۳- افت فشار

با توجه به نسبت قطر به طول بالای بستر مورد بررسی در این مدل سازی از تغییرات فشار در داخل بستر صرف نظر شده است و فشار کل ثابت در نظر گرفته می شود.

۴-۲- روابط و پارامتر های مورد نیاز معادلات موازنه جرم

در حل معادلات انتقال جرم دو حالت برای تعداد اجزاء موجود در سیستم در نظر گرفته شده است در محاسبات مربوط به ضرایب مورد نیاز معادلات (از قبیل غلظت اولیه، ضریب نفوذ مولکولی) تعداد اجزاء موجود در سیستم ۱۶ ترکیب در نظر گرفته شده است، که تقریبا تمام ترکیبات حاضر در گاز طبیعی است. اما در روابط جذب سطحی و معادلات موازنه سیستم به صورت ۳ جزئی در نظر گرفته شده است. از آنجا که در این سیستم تنها دو جزء آب و مرکاپتان ها به طور قابل توجه جذب می شوند و می توان از جذب سایر اجزاء در مقابل آنها صرف نظر کرد، بر همین اساس تعداد اجزاء موجود در سیستم به سه جزء خواهد رسید که دو جزء شامل آب و مرکاپتان و جزء سوم یک جزء خنثی است که در بر گیرنده سایر اجزاء غیر قابل جذب است.

۴-۲-۱- معادله حالت (SRK) و ثوابت ترمودینامیکی

معادلات حالات Peng Robinson (PR) و Soave Reddlich-Kwong (SRK) به طور معمول برای محاسبه حجم مولی (یا غلظت) گاز طبیعی مورد استفاده قرار می گیرند. در این کار از معادله SRK برای این منظور استفاده شده است که شکل کلی معادله و ضرایب آن در جدول (۴-۱) آمده است.

جدول (۴-۱): معادله حالت SRK [۳۴]

شکل معادله بر حسب Z	$Z^3 - Z^2 + \left(A - B - B^2\right)Z - AB = 0$
ضرایب معادله بر ماده خالص	$A = \frac{aP}{R^2T^2}$ $B = \frac{bP}{RT}$ $a = a_c\alpha$ $a_c = 0/42747\left(\frac{R^2T_C^2}{P_C}\right)$ $\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + \left(0/48 + 1/574\omega - 0/176\omega^2\right)\left(1 - T_r^{\frac{1}{2}}\right)$ $b = 0/08664\left(\frac{RT_C}{P_C}\right)$
ضرایب برای مخلوط	$a = \sum\sum y_i y_j a_{ij}$ $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$ $b = \sum y_i b_i$

برای استفاده از این معادله حالت به ثوابت بحرانی ترکیبات حاضر در سیستم نیاز است در جدول (۴-۲) این ثوابت نشان داده شده است.

۴-۲-۲- رابطه تعادلی بین غلظت دو فاز

در قسمت (۳-۲) از فصل قبل مهمترین مدل های تعادلی برای پدیده جذب سطحی ارائه شد با توجه به نوع جاذب مورد استفاده که از نوع زئولیتی است وجذب در زئولیتها معمولا به صورت تک لایه است، مدل لانگمیر توسعه یافته مدل مناسبی برای استفاده در شبیه سازی این فرآیند است. ثوابت این مدل بر اساس داده های

مرجع ۳۷ و بانک اطلاعات نرم افزار Aspen ADSIM استخراج شده است. جدول (۴-۳) پارامترهای مدل لانگمیر را برای جذب آب و مرکاپتان روی زئولیت ۱۳× نشان میدهد پارامترهای این جدول بر اساس معادلات زیر ارائه شده اند.

$$\frac{q_i^{sat}}{q_{s_i}} = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^{nc} b_i p_i} \quad (۴-۵)$$

$$p_i = \frac{P}{C_t} C_i \quad (۴-۶)$$

$$b_i = b_{oi} \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \quad (۴-۷)$$

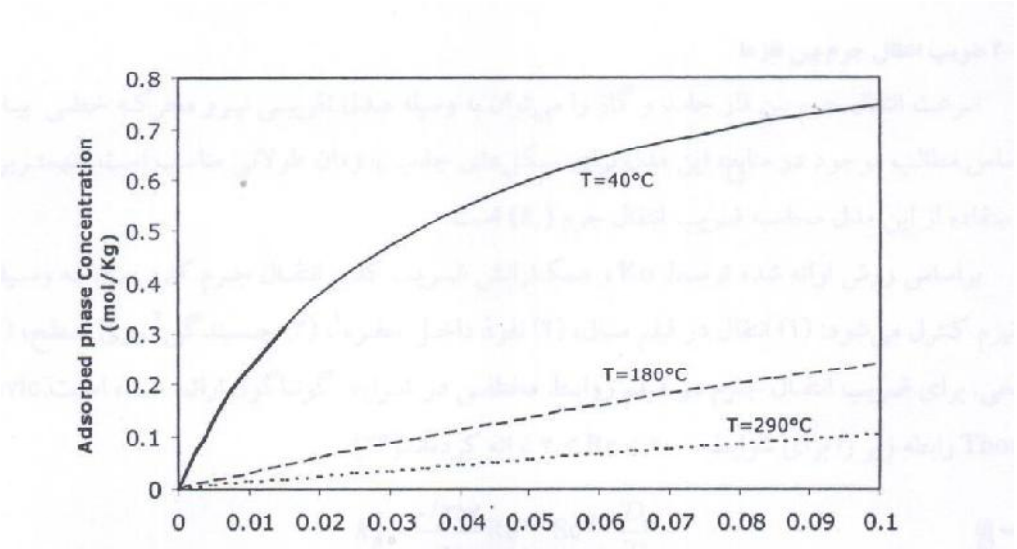
جدول (۴-۲): ثوابت ترمودینامیکی اجزاء موجود در سیستم[۳۴]

ω	Z_C	T_C(K)	P_C(bar)	MW	ترکیب
0.011	0.288	190.4	46.0	16.043	Methane(C_1)
0.099	0.285	305.4	48.8	30.070	Ethane(C_2)
0.153	0.281	369.8	42.5	44.094	Propane(C_3)
0.183	0.283	408.2	36.6	58.124	i-Butane(iC_4)
0.199	0.274	425.2	38.0	58.124	n-Butane(nC_4)
0.222	0.268	460.4	33.3	72.151	i-Pentane(iC_5)
0.251	0.263	469.7	33.7	72.151	n-Pentane(nC_5)
0.212	0.271	562.2	48.9	78.114	Benzene
0.299	0.264	507.5	30.1	86.178	n-Hexane(nC_6)
0.263	0.263	591.8	41.0	92.141	Toluene
0.349	0.263	540.3	27.4	100.205	n-Heptane(nC_7)
0.398	0.259	568.8	24.9	114.232	n-Octane(nC_8)
0.039	0.290	126.2	33.9	28.013	Nitrogen(N_2)
0.239	0.274	304.1	73.8	44.010	CO_2
0.191	0.274	499.0	54.9	62.134	Ethyl-Mercaptan
0.344	0.235	647.3	221.2	18.015	H2O

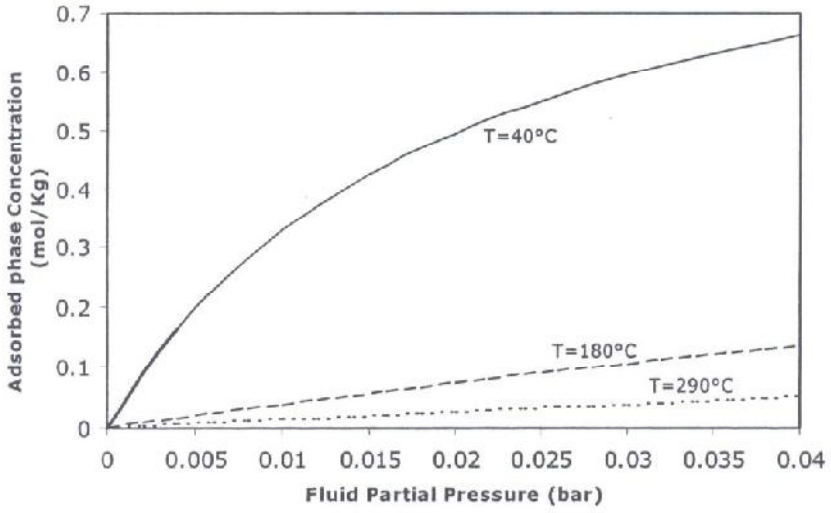
نمودارهای این ایزوترم ها در رنج عملیات مورد بررسی در شکل های (۴-۲ و ۴-۳) نشان داده شده است این نمودارها در سه دمای مرحله جذب سطحی ($40^{\circ}C$) مرحله اول گرمایش ($180^{\circ}C$) و مرحله دوم گرمایش (290° درجه سانتیگراد) رسم شده اند. در هر دو حالت احیا در رنج فشار جزئی دو جزء نمودارها یا تقریب خوبی خطی هستند. در حالت جذب سطحی نیز در رنج عملیاتی (قسمت ضخیم) نمودارها تقریبا خطی است.

جدول (۴-۳): مقادیر ثوابت ایزوترم های وابسته به دمای معادله لانگمیر

	$-\Delta H_i\left(\frac{J}{mol}\right)$	$b_{oi}\left(\frac{1}{bar}\right)$	$q_{s,i}\left(\frac{mol}{kg}\right)$
مرکاپتان (۱)	۱۹۰۶۰/۱۸	۰/۰۰۱۶۷۲	۱۱/۸۷
آب (۲)	۲۱۲۹۷/۶۴	۰/۰۰۱۱۱۲	۱۲/۳۴



شکل (۴-۲): ایزوترم های جذب سطحی مرکاپتان در دماهای مختلف [۹]



شکل (۴-۳): ایزوترم های جذب سطحی آب در دماهای مختلف[۲۷]

۴-۲-۳- ضریب پراکندگی محوری

در قسمت (۳-۳) نحوه محاسبه ضریب پراکندگی محوری با استفاده از روش Langer ارائه شد. تنها پارامتر مورد نیاز در این روش ضریب نفوذ مولکولی (D_{mi}) است و بقیه پارامترهای معادله (۳-۳۹) یا جزء پارامترهای عملیاتی هستند یا روش محاسبه آنها در خود روش آمده است در ادامه همین فصل روش محاسبه (D_{mi}) ارائه خواهد شد.

۴-۲-۴- ضریب انتقال جرم بین فازها

سرعت انتقال جرم بین فاز جامد و گاز را می توان به وسیله مدل تقریبی نیرو محرکه خطی بیان کرد. براساس مطالب موجود در منابع، این مدل برای سیکل های جذب با زمان طولانی مناسب است. مهمترین مساله در استفاده از این مدل محاسبه ضریب انتقال جرم (k_i) است.

براساس روش ارائه شده توسط Ko و همکارانش ضریب کلی انتقال جرم کلی، k_i، به وسیله چهار مکانیزم کنترل می شود: (۱) انتقال در فیلم سیال، (۲) نفوذ داخل حفره[۵۹]، (۳) چسبندگی[۶۰] روی سطح، (۴) نفوذ سطحی. برای

[59] - Pore diffusion

ضریب انتقال جرم در فیلم روابط مختلفی در شرایط گوناگون ارائه شده است. Petrovic و Thodos رابطه زیر را برای شرایط ۳<Re<۲۰۰۰ ارائه کرده اند [۲۶]:

$$k_{fi} = \frac{۰/۳۵۷}{\varepsilon_b} \mathrm{Re}^{۰/۶۴} Sc^{۰/۳۳} \frac{D_{mi}}{D_p} \quad (۸-۴)$$

نفوذ داخل حفره به وسیله نفوذ مولکولی معمولی و نفوذ نودسن[۶۱] در جامدات متخلخل تشریح می شود. در یک حفره بزرگ، نفوذ مولکولی غالب است. در مقابل در جاذب های میکروپور نفوذ نودسن عامل اصلی تعیین کننده فلاکس داخل حفره است. نفوذ نودسن به وسیله رابطه زیر محاسبه می شود:

$$D_{Ki} = ۹/۷ \times ۱۰^{-۱۳} \frac{r_e}{\tau_p} \sqrt{\frac{T}{MW_i}} \quad (۹-۴)$$

که در این رابطه r_e متوسط شعاع حفره ها و τ_p فاکتور tortuosity حفره است. با فرض اینکه مرحله چسبندگی سطحی بسیار سریع اتفاق می افتد می توان از این مرحله صرف نظر کرد. ضریب نفوذ سطحی، D_{si}، به وسیله رابطه آرنیوس شکل زیر بیان می شود:

$$D_{Si} = D_{Soi} \exp\left(-\frac{E_{Si}}{RT}\right) \quad (۱۰-۴)$$

ضریب نفوذ داخل حفره و ضریب نفوذ سطحی را با کمک ایزوترم تعادلی می توان ترکیب کرده و ضریب نفوذ مؤثر[۶۲]، D_{ei}، را محاسبه کرد:

$$D_{ei} = D_{si} + D_{Ki} \frac{\varepsilon_p \rho_g}{\rho_s} \frac{\partial y_i^{sat}}{\partial q_i} \quad (۱۱-۴)$$

که در این رابطه ε_p تخلخل ذرات، ρ_g چگالی فاز گاز، ρ_s چگالی ذرات است. $\frac{\partial y_i^{sat}}{\partial q_i}$ براساس مدل تعادلی محاسبه می شود، که برای ایزوترم لانگمیر توسعه یافته به صورت زیر خواهد بود:

---

[60] - adhesion
[61] - khudsen diffusion
[62] - Effective diffusion coefficient

$$\frac{\partial y_i^{sat}}{\partial q_i} = \frac{q_i\left(1 + \sum_{j=1,\ j\neq i} b_j p_j^{sat}\right)}{(q_{si} - q_i)^2 b_i P} + \frac{1 + \sum_{j=1, j\neq i} b_j p_j^{sat}}{(q_{si} - q_i) b_i P} \quad (۱۲-۴)$$

که در این رابطه P_i^{sat} فشار جزئی فاز گاز در تعادل با فاز جامد q_i است. بنابراین، ضریب کلی انتقال جرم به صورت زیر خواهد بود: [۳۲]

$$\frac{1}{k_i} = \frac{\rho_s D_P}{12 k_{fi} \rho_g} \frac{q_i^{sat}}{y_i} + \frac{D_P^2}{120 D_{ei}} \quad (۱۳_۴)$$

۴-۲-۵- ضریب نفوذ مولکولی

برای سیستم های دو جزئی هیدروکربن- هیدروکربن ضریب نفوذ مولکولی با روش Gilliland و به صورت زیر محاسبه می شود [۳۴]:

- در فشار کمتر از ۳/۵bar:

$$D_{1,2} = \frac{1\times10^{-2}(T)^{1/75}\sqrt{\frac{1}{MW_1} + \frac{1}{MW_2}}}{P\left[(V_1)^{\frac{1}{3}} + (V_2)^{\frac{1}{3}}\right]^2} \quad (۱۴-۴)$$

که در این رابطه، T برحسب R، P برحسب psia، v برحسب $cm^3/gmol$ و $D_{1,2}$ برحسب ft^2/hr است. V_1 و V_2 حجم مولی در نقطه جوش است که از رابطه Tyn and Calus حاصل می شود:

$$V_i = 0/285 V_{c,i}^{1/048} \quad (۱۵-۴)$$

که $V_{C,I}$ حجم مولی در حالت بحرانی است.

- در بالاتر از ۳/۵bar:

در فشار بالا برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی از روش Takahashi استفاده می شود:

$$D_{1,2} = 1/013\times10^{-5} \frac{D'_{1,2}}{P}\left(D'_{1,2}P\right)_R \left(1 - AT_r^{-B}\right)\left(1 - CT_r^{-E}\right) \quad (۱۶-۴)$$

که در این رابطه $D'_{1,2}$ ضریب نفوذ مولکولی در فشار پایین و در دمای مـوردنظر اسـت. $(D_{1,2}P)_R$ فـشار نفـوذی کاهش یافته در T_r بی نهایت است. این ثابت به همراه ثوابت A، B، C و E در جدول (۴-۴) آمده است.

ضریب نفوذ یک جزء در یک مخلوط گاز با فرض اینکه جزء خنثی نفوذ نمی کند از رابطـه (۴-۱۷) محاسـبه مـی شود:

$$D_{im} = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{nc} \frac{y_j}{D_{i,j}}} \quad (۱۷-۴)$$

۴-۲-۶- ویکسوزیته مخلوط گاز

ویسکوزیته ترکیبات هیدروکربنی با رابطه زیر محاسبه می شود [۳۴]:

$$\mu = ٤/٦٠ \times ١٠^{-٤} \frac{N(MW)^{\frac{١}{٢}} P_C^{\frac{٢}{٣}}}{T_C^{\frac{١}{٦}}} \quad (۱۸-۴)$$

که در این رابطه اگر T_c برحسب K و P_C برحسب Pa باشـد، μ برحـسب cP حاصـل خواهـد شـد. N در ایـن رابطه برحسب T_r به صورت زیر محاسبه می شود:

$$N = ٠/٠٠٠٣٤٠ T_r^{٠/٩٤} \qquad ,T_r < ١/٥ \qquad (۱۹-۴)$$

$$N = ٠/٠٠٠١٧٧٨ \left(٤/٥٨ T_r - ١/٦٧\right)^{٠/٦٢٥} ,T_r > ١/٥$$

برای مخلوط گازها مقدار ویسکوزیته از رابطه زیر محاسبه می شود [۳۰]:

$$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^{nc} y_j \varphi_{ij}} \quad (۲۰-۴)$$

که در این رابطه:

$$\varphi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}}(1+\frac{MW_i}{MW_j})^{\frac{1}{2}}\left[1+(\frac{MW_i}{MW_j})^{1/2}(\frac{MW_j}{MW_i})^{1/4}\right]^2 \quad (۴-۲۱)$$

است.

جدول (۴-۴): پارامترهای معادله (۴-۱۶)

P_r	$(D_{1,2}P)_R$	A	B	C	E
۰/۱	۱/۰۱	۰/۳۸۰۴۲	۱/۵۲۲۶۷	۰/۰	
۰/۲	۰/۰۱	۰/۰۶۷۴۳۳	۲/۱۶۷۹۴	۰/۰	
۰/۳	۰/۰۱	۰/۰۹۸۳۷۱	۲/۴۲۹۱۰	۰/۰	
۰/۴	۰/۰۱	۰/۱۳۷۶۱۰	۲/۷۷۶۰۵	۰/۰	
۰/۵	۰/۰۱	۰/۱۷۵۰۸۱	۲/۹۸۲۵۶	۰/۰	
۰/۶	۱/۰۱	۰/۲۱۶۳۷۶	۳/۱۱۳۸۴	۰/۰	
۰/۸	۱/۰۱	۰/۳۱۴۰۵۱	۰/۵۰۲۶۴	۰/۰	
۱/۰	۱/۰۲	۰/۳۸۵۷۳۶	۳/۰۷۷۷۳	۰/۱۴۱۲۱۱	۱۳/۴۵۴۵۴
۱/۲	۱/۰۲	۰/۵۱۴۵۵۳	۳/۵۴۷۴۴	۰/۲۷۸۴۰۷	۱۴/۰۰۰۰۰
۱/۴	۱/۰۲	۰/۵۹۹۱۸۴	۳/۶۱۲۱۶	۰/۳۷۲۶۸۳	۱۰/۰۰۹۰۰
۱/۶	۱/۰۲	۰/۵۵۷۷۲۵	۳/۴۱۸۸۲	۰/۵۰۴۸۹۴	۸/۵۷۵۱۹
۱/۸	۱/۰۳	۰/۵۹۳۰۰۷	۳/۱۸۴۱۵	۰/۶۷۸۴۶۹	۱۰/۳۷۴۸۳
۲/۰	۱/۰۳	۰/۶۹۶۱۰۰	۳/۳۷۶۰	۰/۰۶۶۵۷۰۲	۱۱/۲۱۶۷۴
۲/۵	۱/۰۴	۰/۷۹۰۷۷۰	۳/۲۷۹۸۴	۰/۰	
۳/۰	۱/۰۵	۰/۵۰۲۱۰۰	۲/۳۹۰۳۱	۰/۶۰۲۹۰۷	۶/۱۹۰۴۳
۴/۰	۱/۰۶	۰/۸۳۷۴۵۲	۳/۲۳۵۱۳	۰/۰	
۵/۰	۱/۰۷	۰/۸۹۰۳۹۰	۳/۱۳۰۰۱	۰/۰	

۴-۳- شرایط مرزی و اولیه و محاسبات سیکلی

شرط مرزی ورودی مرحله جذب سطحی در واقع شرایط خوراک ورودی است. با توجه به اینکه معادلات دیفرانسیل نسبت به متغیر مکان از درجه دو هستند، نیاز به یک شرط مرزی دیگر هست. این شرط با فرض فلاکس صفر در خروجی تامین می شود.

برای شرایط اولیه نیاز به یک فرض اولیه داریم. این فرض به این صورت در نظر گرفته می شود که مقدار جذب (q_i) برابر صفر در نظر گرفته می شود و مقدار اولیه غلظت گاز داخل بستر نیز برابر با گاز عاری از مواد جذب شونده در نظر گرفته می شود (غلظت اجزاء جذب شونده برابر با صفر). دما نیز در حالت اولیه برابر با دمای محیط فرض می شود:

$$t = 0 : C_i = C_i\Big|_{adsorbentfree}, q_i = 0, T = T_\infty \quad (۲۲-۴)$$

در جدول (۴-۵) شرایط مرزی و اولیه آمده است . شرایط مرزی و اولیه موازنه کلی جرم نیز مشابه موازنه جزئی است .

۴-۴- شکل عددی معادلات

همانطور که در قسمتهای قبل مشاهده شد، حل معادلات مدل مستلزم حل همزمان nc معادله دیفرانسیل با مشتقات جزئی مربوط به موازنه جرم، nc معادله دیفرانسیل معمولی انتقال جرم بین فاز گاز و فاز سیال است. حل همزمان این معادلات از روش تحلیلی بسیار مشکل و حتی غیرممکن است. به همین دلیل برای حل این معادلات از روش عددی استفاده می شود. از میان روشهای مختلف عددی، روش تفاضلات متناهی صریح با توجه به طولانی بودن زمان مراحل سیکل و محدودیتی که در این روش برای طول بازه زمانی وجود دارد، روش مناسبی برای حل به نظر نمی رسد. اما در روش تفاضلات متناهی غیرصریح این محدودیت وجود ندارد و می توان از آن در حل معادلات استفاده کرد.

جدول (۴-۵): شرایط مرزی و اولیه در مراحل مختلف سیکل

مرحله جذب سطحی	شرایط مرزی	z=0	$C_i = C_{i,f}$
		z=L	$\frac{\partial C_i}{\partial z} = ۰$
	شرط اولیه	t=0	$C_i = ۰$
			$q_i = ۰$

بر مبنای این روش شکل عددی ترم های مختلف معادلات دیفرانسیل به صورت زیر است:

$$\frac{\partial X}{\partial t} \approx \frac{X_m^j - X_m^{j-۱}}{\Delta t} \qquad (۲۳-۴)$$

$$\frac{\partial X}{\partial z} \approx \frac{X_{m+۱}^j - X_{m-۱}^j}{۲\Delta z} \qquad (۲۴-۴)$$

$$\frac{\partial^۲ X}{\partial z^۲} \approx \frac{X_{m+۱}^j - ۲X_m^j + X_{m-۱}^j}{(\Delta z)^۲} \qquad (۲۵-۴)$$

۴-۴-۲- شکل عددی معادلات در نقاط داخل بستر

با اعمال این جایگزینی ها در معادله موازنه جرم داریم:

$$\frac{(C_i)_m^j - (C_i)_m^{j-1}}{\Delta t} + \rho_p \frac{(1-\varepsilon_b)(q_i)_m^j - (q_i)_m^{j-1}}{\Delta t} = -u\frac{(C_i)_{m+1}^j - (C_i)_{m-1}^j}{2\Delta z} + D_{ax,i}\frac{(C_i)_{m+1}^j - 2(C_i)_m^j + (C_i)_{m-1}^j}{(\Delta z)^2} \qquad (۲۶-۲)$$

با ضریب طرفین در Δt و قرار دادن $\lambda = \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2}$ و سپس مرتب کردن معادله داریم:

$$-(\lambda D_{ax,i}+\frac{\lambda\Delta z}{2}u)(C_i)^j_{m-1}+(1+2\lambda D_{ax,i})(C_i)^j_m-(\lambda D_{ax,j}-\frac{\lambda\Delta z}{2}u)(C_i)^j_{m+1}+$$
$$\rho_p\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}(q_i)^j_m=(C_i)^{j-1}_m+\rho_p\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}(q_i)^{j-1}_m \quad (۲۷-۴)$$

که در سمت راست ترم های معلوم (زمان قبلی) در نقطه و در سمت چپ ترم های مجهول (زمان فعلی) قرار دارند. معادله موازنه کلی جرم نیز در فرم عددی به این صورت است:

$$\frac{(C_t)^j_m-(C_t)^{j-1}_m}{\Delta t}+\sum_{r=1}^{nc}\rho_p\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}\frac{(q_r)^j_m-(q_r)^{j-1}_m}{\Delta t}=-u\frac{(C_t)^j_{m+1}-(C_t)^j_{m-1}}{2\Delta z} \quad (۲۸-۴)$$

که پس از ساده کردن داریم:

$$-\frac{\lambda\Delta z}{2}u(C_t)^j_{m-1}+(C_t)^j_m+\frac{\lambda\Delta z}{2}u(C_t)^j_{m+1}+\sum_{r=1}^{nc}\rho_p\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}(q_r)^j_m=(C_t)^{j-1}_m+\sum_{r=1}^{nc}\rho_p\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}(q_r)^{j-1}_m \quad (۲۹-۴)$$

شکل عددی معادله سرعت انتقال جرم بین فاز گاز و جامد نیز به این صورت است:

$$\frac{(q_i)^j_m-(q_i)^{j-1}_m}{\Delta t}=k_i\left\{(q_i^{sat})^j_m-(q_i)^j_m\right\} \quad (۳۰-۴)$$

از معادله ایزوترم لانگمیر هم داریم:

$$(q_i^{sat})^j_m=q_{s,i}\frac{(b_i)^j_m p\frac{(C_i)^j_m}{(C_t)^j_m}}{1+\sum_{r=1}(b_r)^j_m p\frac{(C_r)^j_m}{(C_t)^j_m}},(b_i)^j_m=b_{oi}\exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT^j_m}\right) \quad (۳۱-۴)$$

در نتیجه:

$$(1+k_i\Delta t)(q_i)_m^j - k_i q_{s,i}\frac{(b_i)_m^j p\dfrac{(C_i)_m^j}{(C_t)_m^j}}{1+\sum_r (b_r)_m^j p\dfrac{(C_r)_m^j}{(C_t)_m^j}} = (q_i)_m^{j-1} \quad (۳۲-۴)$$

بنابراین معادلات (۴-۲۷)، (۴-۲۹)، (۴-۳۲) معادلاتی هستند که باید به طور همزمان حل شوند ، البته بـه تعـداد اجزای قابل جذب از معادلات (۴-۲۷) و (۴-۳۲) وجود دارد. در این معادلات کلیه پارامترهایی کـه انـدیس m و j ندارند، در شرایط ورودی بستر محاسبه و در طول بستر ثابت فرض می شوند.

۴-۴-۳- شکل عددی شرایط مرزی

برای موازنه جرم با در نظر گرفتن شرایط مرزی در ورودی:

$$(1+2\lambda D_{ax,i})(C_i)_1^j - (\lambda D_{ax,i} - \frac{\lambda\Delta z}{2}u)(C_i)_2^j + \rho_p\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}(q_i)_1^j = \quad (۳۳-۴)$$
$$(C_i)_1^{j-1} + \rho_p\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}(q_i)_1^{j-1} + (\lambda D_{ax,i} + \frac{\lambda\Delta z}{2}u)(C_i)_f^j$$

در خروجی بستر:

$$-(\lambda D_{ax,i} + \frac{\lambda\Delta z}{2}u)(C_i)_{N_L-2}^j + (1+\lambda D_{ax,i} + \frac{\lambda\Delta z}{2}u)(C_i)_{N_L-1}^j + \rho_P\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}(q_i)_{N_L-1}^j \quad (۳۴-۴)$$
$$= (C_i)_{N_L-1}^{j-1} + \rho_P\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}(q_i)_{N_L-1}^{j-1}$$

$$(C_i)_{N_L}^j = (C_i)_{N_L-1}^j \quad (۳۵-۴)$$

البته کلیه این معادلات برای حالت جذب نوشته شده است (ورودی در z=0) و با توجه به اینکه احیا بـه صـورت مختلف الجهت است ، در سه مرحله احیا برای معادلات ورودی و خروجی با یکدیگر عوض می شود .

۴-۵- روند حل معادلات در حالت همدما

جدول (۴-۶) نیز دربرگیرنده شرایط خوراک ورودی به واحد است. جدول (۴-۷) مقادیر پارامترهای حل عددی را نشان می دهد. جدول (۴-۸) مشخصات فیزیکی ستون های جذب و دیگر مشخصات مورد نیاز برای حل معادلات را نشان می دهد.

در حالت همدما، دما در مراحل مختلف ثابت فرض می شود و پارامترهای مختلف در این دمای ثابت تعیین می شوند بنابر این تنها معادلات موازنه جرم و معادلات سرعت انتقال جرم باقی خواهد ماند. در این حالت در هر نقطه دو معادله موازنه جزئی جرم و دو معادله سرعت انتقال جرم (برای دو جزء جذب شونده) و یک موازنه کلی جرم وجود دارد اگر تعداد تقسیمات در طول را N_L در نظر بگیریم، با در نظر گرفتن شرایط مرزی (۱- N_L) ۵ معادله باید بطور همزمان حل شوند. در حالت همدما، شکل (۴-۲) کلیه روابط مربوط به دما و موازنه انرژی حذف می شود بنابر این زمان همگرایی کاهش می یابد.

جدول (۴-۶): مشخصات خوراک ورودی واحد

Methane(C_1)	Other Component	۰/۹۹۹۸۹۰	۰/۸۷۸۷۰۰
Ethane(C_2)			۰/۰۵۱۴۰۰
Propane(C_3)			۰/۰۱۶۵۰۰
i-Butane(iC_4)			۰/۰۰۲۷۵۲
i-Butane(nC_4)			۰/۰۵۱۴۰۰
i-Pentane(iC_5)			۰/۰۰۱۱۸۸
n-Pentane(nC_5)			۰/۰۰۰۶۷۹
Benzene			۰/۰۰۰۰۴۲
n-Hexane(nC_6)			۰/۰۰۰۴۴۱
Toluene			۰/۰۰۰۰۱۰
n-Heptane(nC_7)			۰/۰۰۰۰۷۸
n-Octane(nC_8)			۰/۰۰۰۰۰۸
Nitrogen(N_2)			۰/۰۳۵۱۰۰
CO_2			۰/۰۰۸۷۸۶
Methyl-Mercaptan	Mercaptan	۰/۰۰۰۰۹۲	۰/۰۰۰۰۱۸
Ethyl-Mercaptan			۰/۰۰۰۰۷۴
H_2O	H_2O	۰/۰۰۰۰۱۸	۰/۰۰۰۰۱۸
T_f		۳۱۳/۱۵ K	
P_f		۶۵/۴ bar	
F_f		۶۵۵۹ kmol/hr	

جدول (۴-۷): مقادیر پارامترهای حل عددی معادلات

بازه زمانی	۶۰sec
بازه مکانی	۰/۰۲۶m

جدول (۴-۸): پارامترهای سیستم مورد بررسی در این مطالعه

پارامتر		نشانه	واحد	مقدار
قطر ذرات		D_p	m	۰/۰۰۲
چگالی ذرات		ρ_p	kg/m^3	۶۵۰
تخلخل بستر		ε	-	۰/۳۶
طول بستر		L	m	۵/۲
قطر بستر		D_b	m	۳/۹۲
مدت زمان سیکل		t_{cycle}	h	۳۶
مرحله جذب سطحی	فشار	P_{Ads}	bar	۶۵/۴
	دما	T_{Ads}	K	۳۰۴/۰
	مدت زمان	t_{Ads}	h	۱۸

۴-۶ تشریح برنامه کامپیوتری

برای حل معادلات ارائه شده و محاسبه مقادیر متغییر های مختلف ، برنامه کامپیوتری در محیط نرم افزار MATLAB7.1 نوشته شده است .

۴-۶-۱ قابلیت های برنامه

برنامه تهیه شده دارای قابلیت های زیر می باشد :

۱- محاسبه و رسم پروفایل غلظت اجزاء مختلف در طول برج

۲- محاسبه و رسم تغییرات زمانی غلظت اجزاء مختلف در هر نقطه از برج

۴-۶-۲ ورودی های برنامه

ورودی های برنامه شامل چند قسمت است :

۱- داده های ترمودینامیکی شامل ثوابت بحرانی ، وزن ملکولی ، ترکیب درصد

۲- پارامترهای ثابت شامل مشخصات برج ، جاذب (ابعاد ، دانسیته ، تخلخل ، ....)

۳- شرایط خوراک ورودی به واحد (دما ، فشار ، شدت جریان ، ترکیب درصد)

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادات

نتیجه گیری :

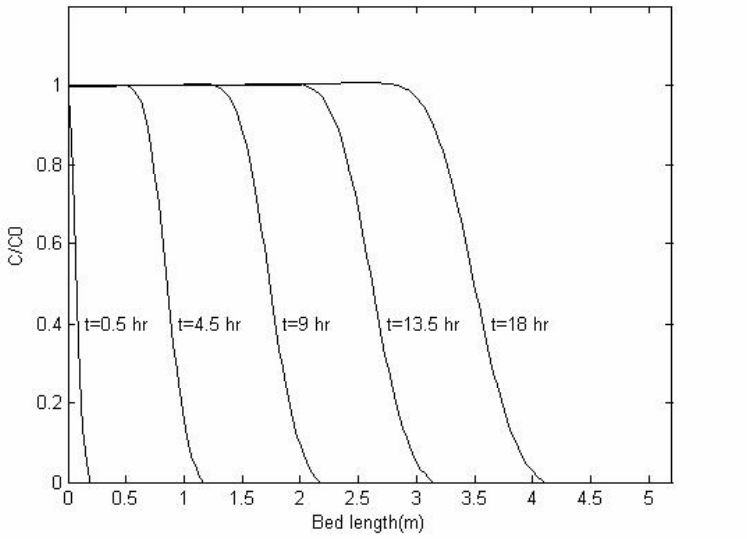
۵-۱ باتوجه به نمودارهای (۵-۱) و (۵-۲) پروفایل غلظت ها در طول برج در مرحله جذب سطحی در زمانهای مختلف رسم شده است و C_o غلظت ورودی بستر می باشد در حین فرآیند جذب در هر زمان یک منطقه فعال وجود دارد که انتقال جرم در این منطقه اتفاق می افتد .

در قسمت قبل از این منطقه بستر اشباع شده است و غلظت فاز سیال برابر غلظت خوراک است ($\frac{C}{C_o}=۱$) . در قسمت جلوتر از این منطقه جاذب خالص وجود دارد که چون هنوز مواد قابل جذب به این قسمت نرسیده است پس به صورت اولیه باقی مانده است و در این قسمت نسبت $\left(\frac{C}{C_o}\right)$ نزدیک به صفر است .

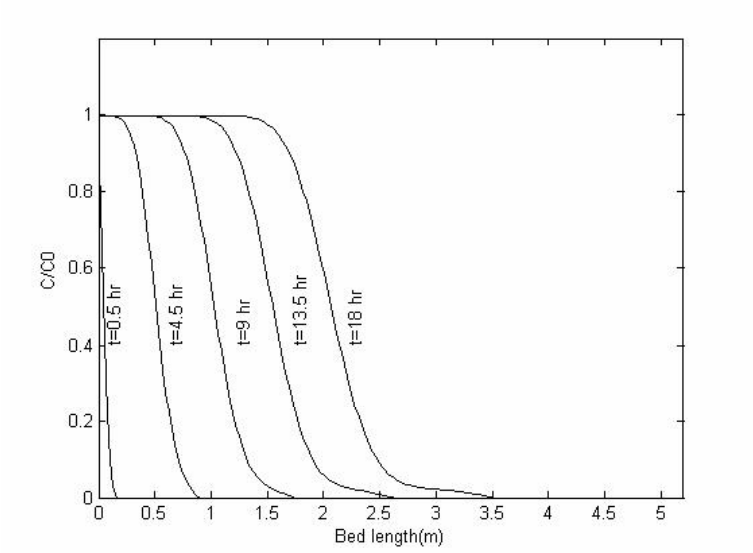
در بین این دو قست منطقه فعال قرار دارد که در آن به علت جذب سطحی تغییرات شدید غلظت وجود دارد همانطور که در شکل مشخص است منطقه فعال هم جهت با حرکت سیال در طول برج حرکت می کند و در پایان زمان جذب تقریبا به آخر بستر می رسد . (در مورد مرکاپتان) . در صورتی که طراحی بستر به درستی انجام گرفته باشد این منطقه هیچگاه به خروجی نمی رسد، چون در غیر اینصورت باعث ورود ناخالصیها به محصول شده و کیفیت محصول را کاهش می دهد همانطور که از شکل مشخص است طراحی این سیستم بر اساس مرکاپتان بوده و فقط حدود نیمی از بستر از آب اشباع می شود .

نمودار های (۵-۳) و (۵-۴) تغییرات زمانی غلظت را در دو نقطه از برج از دو جزء در مرحله جذب سطحی نشان می دهد در ۵۰ ٪ طول برج همانگونه که از نمودار مربوط به آب مشخص است موج جذب آب در مدت ۱۸ ساعت به این نقطه نرسیده و نمودار تغییرات غلظت مرکاپتان S شکل است نمودار آب نیز در تمام این نقاط S شکل می باشد .

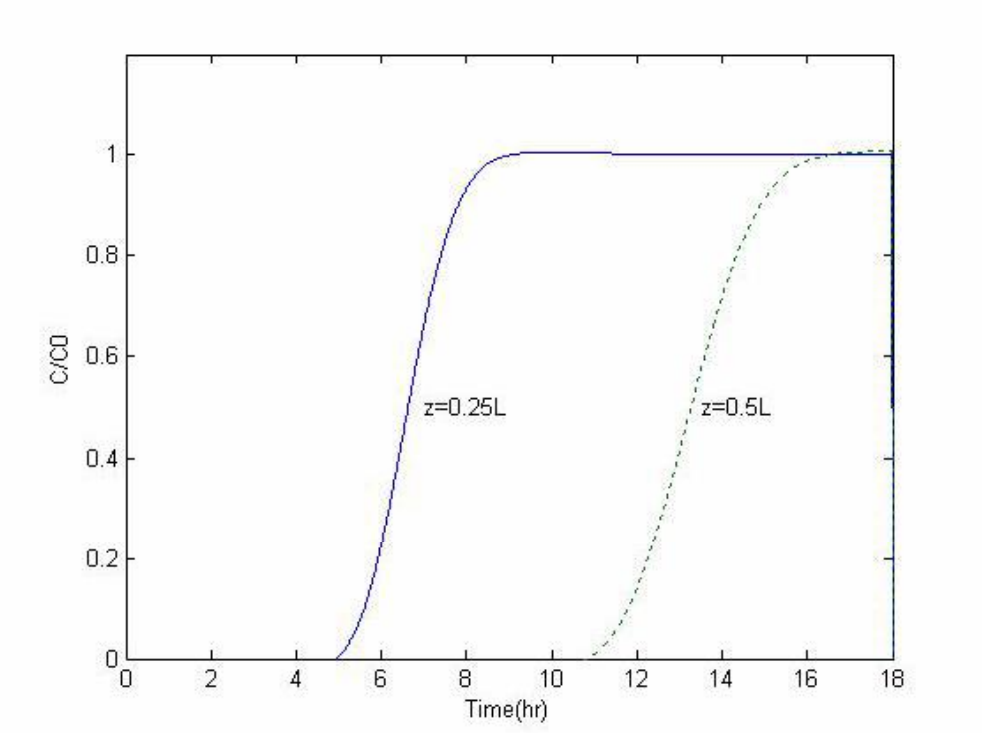
حال به علت محدودیت در دسترسی به داده های عملی در مقاطع مختلف برج به تاثیر تغییر شرایط خوراک ورودی واحد می پردازیم و با آنچه از نظر علمی و تجربی انتظار می رود مقایسه کرده و در نهایت صحت شبیه سازی را مورد بررسی قرار می دهیم .



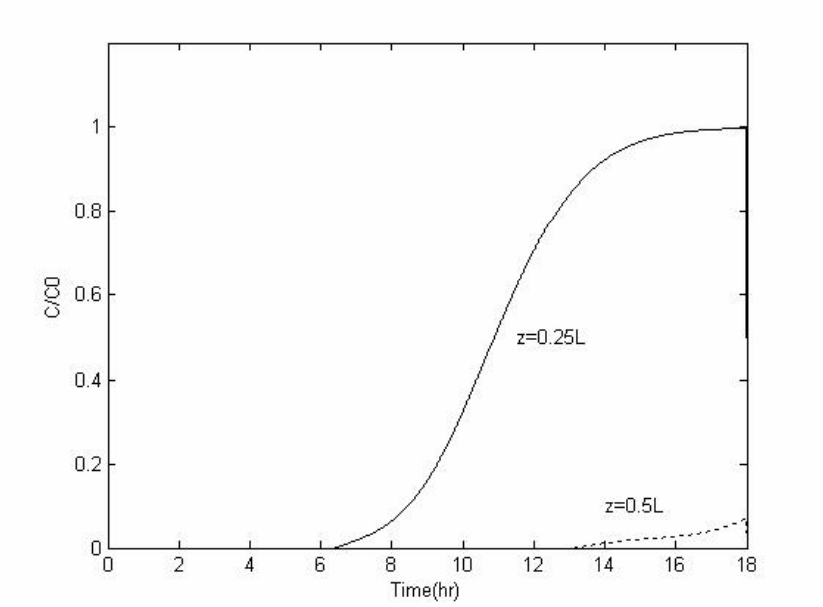
نمودار ۵-۱ نمودار تغییرات غلظت مرکاپتان در طول برج در زمانهای مختلف مرحله جذب سطحی



نمودار ۵-۲ نمودار تغییرات غلظت آب در طول برج در زمانهای مختلف جذب سطحی



(نمودار ۵-۳) نمودار تغییرات زمانی غلظت مرکاپتان در دو نقطه برج



(نمودار ۵-۴) نمودار تغییرات زمانی غلظت آب در دو نقطه برج

۵-۱-۱ تاثیر تغییرات شرایط خوراک ورودی واحد

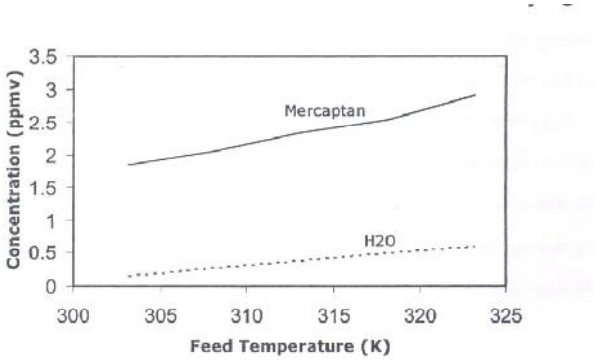
شرایط خوراک یکی از اصلی ترین پارامترهای تعیین کننده هر فرآیند شیمیایی است بنابر این بررسی تاثیر این شرایط در بهبود عملکرد فرآیند بسیار موثر است بطور کلی فرآیندهای جذب سطحی انعطاف پذیری خوبی در مقابل تغییر شرایط مختلف خوراک دارند .

در این قسمت تاثیر دما ، دبی ، غلظت آب ومرکاپتان ورودی با استفاده از این شبیه سازی مورد بررسی قرار گرفته است .

۵-۱-۲ تاثیر دمای خوراک:

از آنجا که بررسی در حالت هم دما انجام گرفته است ، دمای خوراک تعیین کننده دمای مرحله جذب سطحی است (نمودار ۵-۵) تاثیر دمای خوراک بر غلظت مرکاپتان و آب در خروجی نشان می دهد همانگونه که انتظار می رود با افزایش دما غلظت افزایش می یابد ، چون ظرفیت جاذب برای جذب سطحی با افزایش دما کاهش می یابد .

با توجه به تفاوت در قدرت جذب سطحی ، شیب نمودار برای دو ماده متفاوت است و برای آب که قدرت جذب سطحی بالاتری دارد تاثیر دما کمتر است . در سیستمهای جذب سطحی سیکلی معمولا بهترین دما برای خوراک ورودی و مرحله جذب سطحی دمایی نزدیک به دمای محیط است .

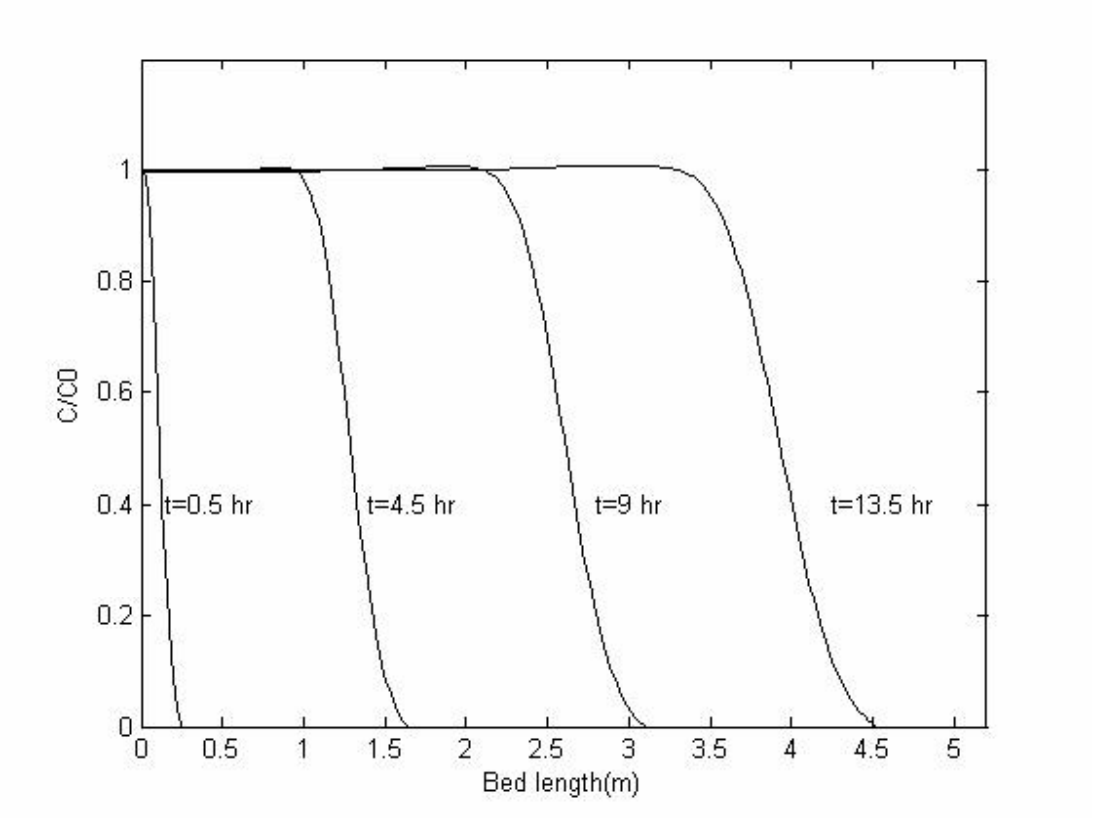


نمودار ۵-۵ تاثیر دمای خوراک بر غلظت محصول

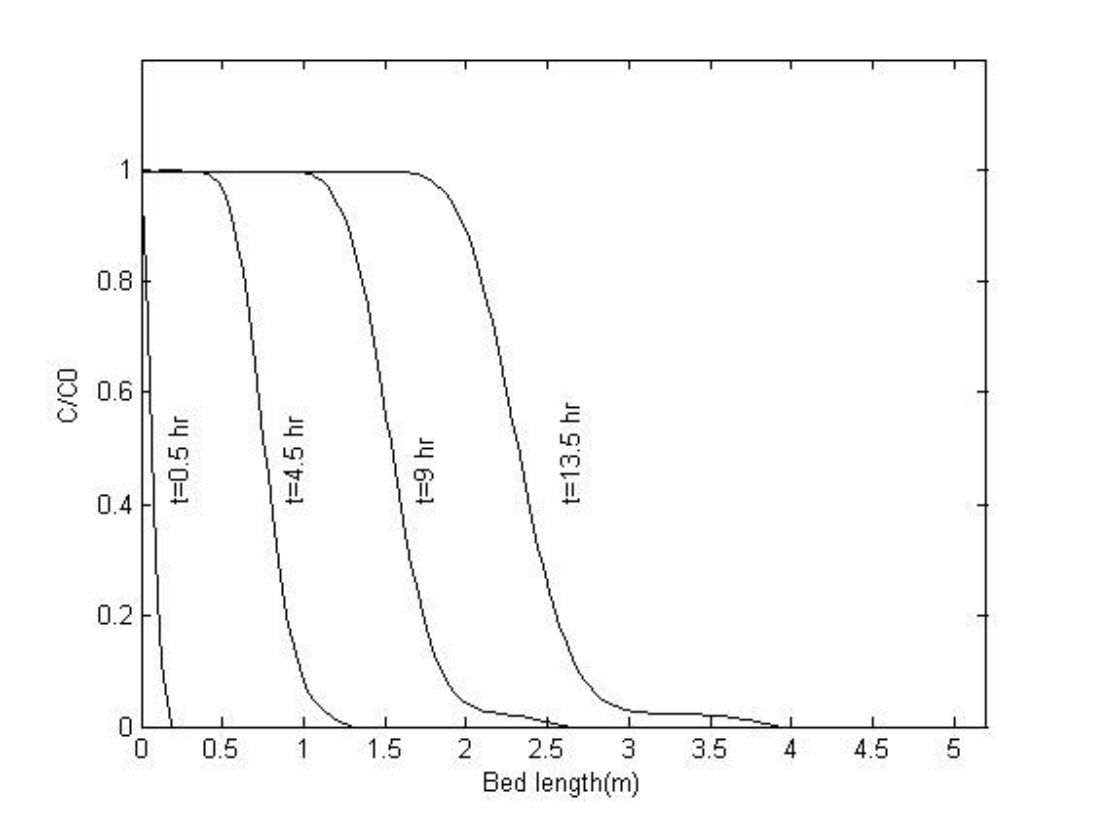
۵-۱-۳ تاثیر شدت جریان خوراک

شدت جریان در این فرآیند از طریق سرعت گاز در معادلات تاثیر گذار است افـزایش سـرعت گـاز باعـث افـزایش سرعت حرکت منطقه فعال شده می گردد و هر چه این منطقه به خروجی نزدیکتر شود غلظت مواد قابـل جـذب در محصول افزایش می یابد .

در صـورتی کـه منطقـه فعـال بـه خروجـی بـستر برسـد غلظـت ایـن مـواد در محـصول بـه یکبـاره افـزایش می یابد . در (نمودار ۵-۶) تغییرات جذب با افزایش دبی خوراک ورودی به برج بررسـی شـده اسـت بـا افـزایش ۱/۵ برابری دبی زمان اشباع شدن برج از ۱۸ ساعت به ۱۳/۵ ساعت کاهش می یابد و سرعت حرکت منطقه فعـال شده زیادتر می شود .



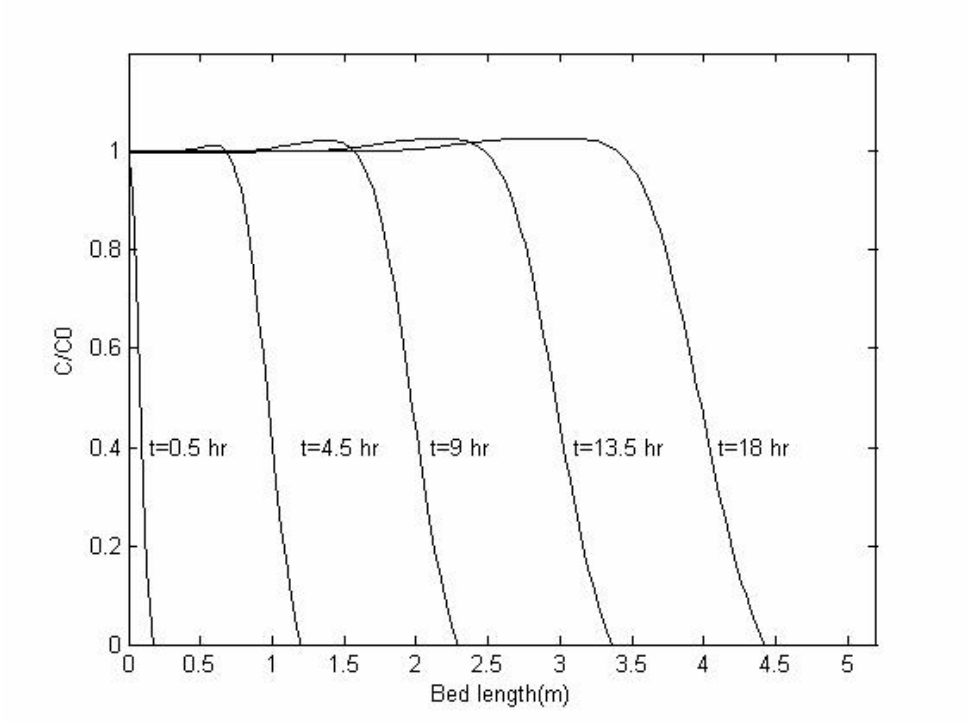
نمودار ۵-۶ تاثیر شدت جریان خوراک برزمان جذب سطحی



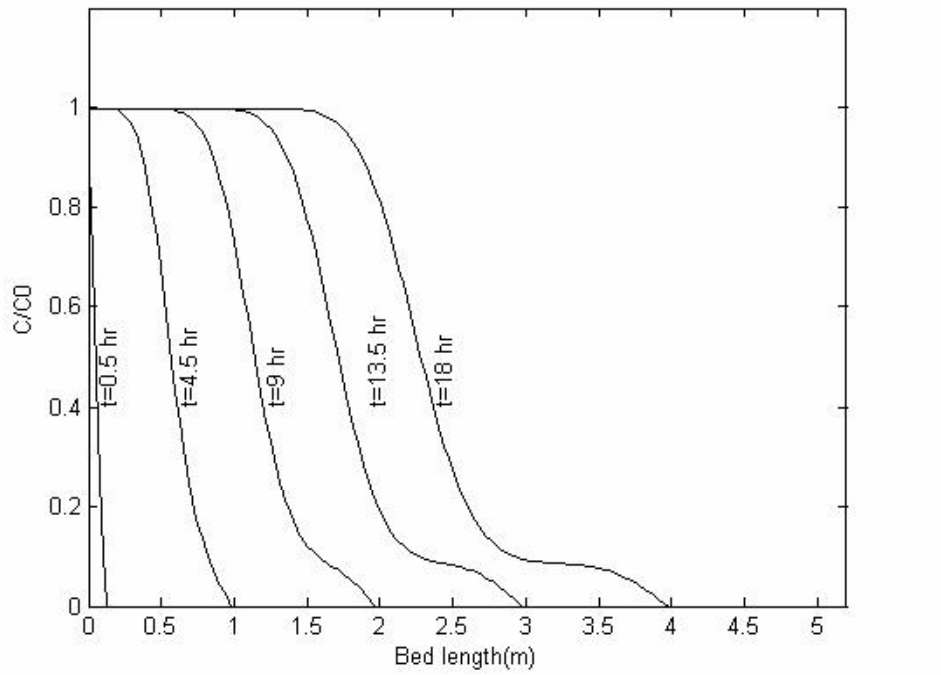
نمودار ۵-۶ تاثیر شدت جریان خوراک برزمان جذب سطحی

۵-۱-۴ تاثیر غلظت مرکاپتان و آب در خوراک

فرآیند های جذب سطحی نسبت به غلظت خوراک انعطاف پذیر بوده و می تواند افزایش ناخالصی در ورودی را به خوبی تعدیل کنند . (نمودار ۵-۷) این نکته را به خوبی نشان میدهد . به گونه ای که با افزایش ۴ برابری غلظت مرکاپتان و آب در ورودی در زمان اشباع شدن برج تغییر قابل ملاحظه ای مشاهده نمی گردد و برج به خوبی در مقابل تغییرات غلظت خوراک انعطاف پذیر است .



نمودار ۵-۷ تاثیر غلظت مرکاپتان در خوراک بر طول بستر



نمودار ۵-۷ تاثیر غلظت آب در خوراک بر طول بستر

مدل مورد استفاده که مدل جریان قالبی با پراکندگی محوری ، آیزوترم لانگمیر و انتقال جرم با نیرو محرکه خطی ، مدل مناسبی برای تشریح رفتار سیستم مورد بررسی است از آنجا که داده های عملی قابل دسترس برای این واحد محدود است امکان مقایسه دقیق بین نتایج حاصل از شبیه سازی و داده های واقعی وجود نداشته است لذا مقایسه تاثیر تغییر شرایط خوراک ورودی و آنچه که انتظار می رود تائید بر صحت شبیه سازی این مدل می باشد و همانگونه که قبلا اشاره شد فرآیندهای جذب سطحی در مقابل شرایط خوراک انعطاف پذیرند و تغییرات را تعدیل می کنند .

دمای خوراک تعیین کننده دمای جذب سطحی است و افزایش آن باعث افزایش غلظت مواد جذب شونده در محصول می شوند از آنجا که مرحله جذب سطحی نسبتا طولانی است و برای اجتناب از تغییرات دما ناشی از تبادل حرارتی با محیط دمای خوراک نزدیک دمای محیط در نظر گرفته می شود .

شدت جریان خوراک با تاثیر بر سرعت حرکت موج شکست در طول برج در مرحله جذب سطحی بر عملکرد سیستم تاثیر می گذارد اگر افزایش شدت جریان به گونه ای باشد که باعث رسیدن موج شکست به خروجی شود غلظت در خروجی به شدت افزایش می یابد بنابر این تا جایی که موج شکست خروجی بستر نرسد سیستم تغییرات شدت جریان خوراک را تعدیل کرده است و تاثیر بر خروجی ناچیز است . افزایش غلظت مواد جذب شونده در خوراک باعث افزایش غلظت در محصول می شود اما این افزایش به مراتب کمتر از ورودی است .

۵-۲ پیشنهادات

جهت ادامه فعالیت در این زمینه پیشنهادهای زیر ارائه می شود .

۵-۲-۱ کاستن از فرضیات شبیه سازی و افزودن دقت شبیه سازی

فرضیاتی که همچون عدم وجود تغییرات در جهت شعاع ، عدم جذب اجزاء به جزء آب و مرکاپتان عدم تغییرات غلظت فاز جامد در درون ذرات می تواند در بهبود دقت شبیه سازی موثر باشد .

۵-۲-۲ بررسی امکان حذف همزمان ناخالصی های گاز طبیعی توسط سیستم جذب سطحی

با توجه به اینکه در بستر مورد بررسی تنها یک لایه از جاذب نوع X ۱۳ وجود دارد این سیستم تنها برای حذف مرکاپتانها مناسب است اما با ایجاد یک بستر چند لایه از جاذب های مختلف می توان ناخالصی های مختلف گاز طبیعی (H_2S ، Co_2 ،RSH، H_2O و...) را به طور همزمان حذف کرد با شبیه سازی چنین سیستمی می توان امکان استفاده عملی آنرا مورد بررسی قرار داد .

۵-۲-۳ شبیه سازی در حالت غیر همدما

این شبیه سازی در حالت هم دما انجام گرفت که می توان با نوشتن موازنه انرژی سیستم را در حالت غیر همدما مورد بررسی قرار داد و نتایج آنرا با حالت همدما مقایسه کرد .