



مدل سازی ریاضی و شبیه سازی بسترهای جذب سطحی نهمزدایی گاز پالایشگاه پارس جنوبی

حسن اقدسی نیا^{۱*}، بهروز میرزایی^۲، فرشید یوسفی سادات^۳

^۱استادیار، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز
^۲استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل
^۳دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز

چکیده

در این مقاله بسترهای پرشده‌ی جذب سطحی مدل سازی شده و مدل حاصل برای مورد جذب بخار آب در جاذب متخلخل غربال مولکولی 3A در بسترهای نهمزدایی پالایشگاه پارس جنوبی حل شده است. در مدل سازی ارائه شده از تقریب نیروی محرکه‌ی خطی (LDF) برای بیان نرخ جذب استفاده شده است. برای حل دستگاه معادلات دیفرانسیل پاره‌ای و عادی حاصل، از روش خط استفاده شده است که روشی دقیق‌تر از روشهای تفاضل محدود می‌باشد. روابط مختلف ضریب کلی انتقال جرم مربوط به نیروی محرکه‌ی خطی به کار گرفته شده و با مقایسه نتایج و بررسی مقاومت‌های انتقال جرمی، بهترین رابطه‌ی ضریب کلی انتقال جرم برای مدلسازی این بسترها معرفی شده است. هم چنین نتیجه گرفته شده است که در فرایند جذب سطحی آب روی جاذبهای غربال مولکولی، مقاومت کنترل کننده‌ی فرایند نفوذ آب در حفرات ماکرو داخل ذرات جاذب می‌باشد.

کلمات کلیدی

نهمزدایی، جذب سطحی، نیروی محرکه خطی، غربال مولکولی 3A، زمان شکست، حفرات ماکرو

نکات برجسته پژوهش

- مدلسازی بسترهای جذب سطحی
- حل دستگاه معادلات دیفرانسیلی حاصل با روش خط
- مقایسه نتایج با مقادیر عملیاتی و توجه به بهترین رابطه‌ی ضریب کلی انتقال جرم

۱- مقدمه

واحد نهمزدایی گاز طبیعی از دو قسمت متوالی تشکیل می‌شود: فرایند جذب با مواد خشک کننده‌ی مایع و فرایند جذب سطحی با مواد خشک کننده‌ی جامد. یکی از جاذبه‌های جامد متداول در این فرایند، غربال مولکولی می‌باشد. این جاذب قطبی بوده و دارای ساختمان کریستالی می‌باشد. کریستالها دارای منافذی هستند که با استفاده از یک ماده ثانویه می‌توان اندازه منافذ (حفرات میکرو) را کنترل کرد [۱]. از جوش خوردن پودرهای کریستالی (ذرات میکرو) به یکدیگر، ذرات جاذب (ذرات ماکرو) تشکیل می‌گردند. فضای خالی ما بین پودرهای کریستالی، حفرات ماکرو نامیده می‌شوند. طی فرایند جذب سطحی سه ناحیه متفاوت در بستر ایجاد می‌گردد، که به ترتیب عبارتند از: ۱- ناحیه تعادلی ۲- ناحیه انتقال جرمی^۱ (MTZ) ۳- ناحیه فعال. زمانیکه لبه جلویی موج غلظت در MTZ به انتهای بستر برسد، بستر به زمان شکست می‌رسد [۲].

تلاشهای بسیاری جهت مطالعه و شبیه سازی بسترهای جذب سطحی نهمزدایی گاز صورت گرفته است تا بررسی شرایط و پارامترهای مختلف روی عملکرد سیستم بررسی گردد. [3] Carter and Husain جذب هم زمان دی‌اکسیدکربن و بخار آب را روی غربال مولکولی 4A بررسی کرد. [4] Kim et al تعادل و سینتیک بخار آب را روی جاذب های زئولیت 13X و آلومینا مطالعه کرد، [5] Gholami جذب هم زمان بخار آب، دی‌اکسیدکربن و هیدروکربنهای سبک را روی زئولیت 5A شبیه سازی کرد. موارد مشابه بسیاری را می‌توان نام برد ولی در مورد شبیه سازی جذب بخار آب روی جاذبهای 3A هیچ کاری صورت نگرفته است. در مقاله ارائه شده شبیه‌سازی بسترهای نهمزدایی گاز با جاذب های غربال مولکولی 3A انجام گرفته است. معادلات مختلف مربوط به نرخ جذب بخار آب به کار گرفته شده و بهترین مدل شناسایی شده است.

۲- مدل سازی ریاضی

۲-۱- استخراج معادلات

فرضیات در نظر گرفته شده در معادلات ارائه شده عبارتند از: صرف نظر کردن از تغییرات شعاعی و زاویه‌ای غلظت در بستر، پخش شدگی یکسان ذرات جاذب داخل بستر، الگوی جریان قالبی با پراکندگی محوری و دما و فشار ثابت در طول بستر. با در نظر گرفتن المان حجمی در داخل بستر و نوشتن موازنه جرم جزئی برای بخار آب داریم:

$$-D_{ax,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} (uc_i) + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \left(\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right) \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

برای بیان نرخ جذب، موازنه ی جرم در فاز جامد با استفاده از تقریب نیروی محرکه‌ی خطی نوشته می‌شود:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = K_{LDF,i} (q_i^* - q_i) \quad (2)$$

با نوشتن موازنه‌ی جرم برای غلظت کل می‌توان سرعت جریان را طولهای مختلف بستر محاسبه کرد. به صورت زیر:

$$\frac{\partial}{\partial z} (uc) + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \right) \rho_p \sum_{i=0}^{nc} \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

با در نظر گرفتن فرض دما و فشار ثابت در طول بستر می‌توان غلظت کل را در کل بستر ثابت گرفت. و همچنین با توجه به اندازه حفرات میکرو در شبکه کریستالی غربال مولکولی 3A و مقایسه با قطر سینتیکی اجزای حاضر در ترکیب گاز طبیعی، می‌توان گفت که فقط مولکول بخار آب (با قطر سینتیکی ۲/۶۵ A) قابلیت نفوذ و جذب را خواهد داشت [۶].

¹ Mass Transfer Zone



۲-۱- روابط و پارامترهای مورد نیاز

ضریب کلی انتقال جرم: این ضریب که اولین بار توسط Glueckauf and Coate [7] ارائه گردید در برگیرنده‌ی کلیه مقاومت‌های تاثیرگذار در فرایند جذب سطحی می‌باشد. سپس Farroq and Ruthven [8] معادله‌ای پیشنهاد کردند که مقاومت‌های فیلمی، حفره‌ای و کریستالی را شامل می‌شد. معادله‌ی دیگر توسط Glueckauf [9] که ضریب شکلی متفاوتی نسبت به مدل قبلی خود به کار برده است. معادلات مذکور در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

جدول ۱: روابط ضریب کلی انتقال جرم

معادله ریاضی	ارائه دهنده	ردیف
$K_{LDF,i} = \frac{15D_{eff,i}}{R_p^2}$	Glueckauf and Coate	۱
$\frac{1}{K_{LDF,i}} = \frac{R_p q_{0,i}}{3k_{f,i} c_{0,i}} + \frac{R_p^2 q_{0,i}}{15\varepsilon_p D_{eff,i} c_{0,i}} + \frac{R_c^2}{15D_{c,i}}$	Farroq and Ruthven	۲
$K_{LDF,i} = \frac{5D_{eff,i}}{R_p^2}$	Glueckauf	۳

رابطه تعادلی: رابطه تعادلی بین غلظت فاز جامد و گاز توسط مدل ایزوترم تعادلی لانگمویر در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲: رابطه تعادلی غلظت فاز گاز و جامد

ثوابت (تابعیت دمایی) [10]	معادله ریاضی	نام معادله
$q_{mi} = 10.7055 \frac{mol}{kg}$ $b_i = 190.9315 \frac{1}{kpa}$	$\frac{q_i^*}{q_{mi}} = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^{nc} b_i p_i}$	ایزوترم لانگمویر

ضرایب انتقال جرم: روابط استفاده شده در محاسبه‌ی خواص انتقال جرمی در جدول ۳ خلاصه بندی شده‌اند.

جدول ۳: معادلات ضرایب انتقال جرمی

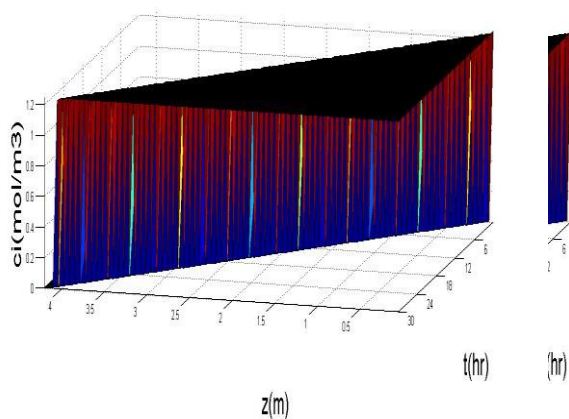
پارامتر	رابطه‌ی استفاده شده	پارامتر	رابطه‌ی استفاده شده
ضریب نفوذ محوری	$D_{ax,i} = \gamma_1 D_{i,m} + \gamma_2 d_p \mu$ [11]	ضریب نفوذ موثر حفره‌ای	$D_{eff,i} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{D_{i,m}} + \left(\frac{1}{D_{ki}} \right)^{-1} \right)$ [11]
ضریب انتقال جرم فیلمی	$Sh = \frac{2k_{f,i} R_p}{D_{m,i}} = 2 + 1.1 Sc^{1/3} Re^{0.6}$ [11]	ضریب نفوذ کریستالی (بخار آب در غریبال مولکولی 3A)	$D_{c,i} = 3 * 10^{-10}$ [12]

۳- روش خط برای حل معادلات دیفرانسیلی

در این تحقیق از روش خط برای حل دستگاه معادلات دیفرانسیل پاره‌ای (PDE) و عادی (ODE) استفاده شده است. این روش نسبت به دیگر روشها جدیدتر می‌باشد. اساس این روش تبدیل PDE به ODE می‌باشد، بدین ترتیب که مشتقات مکانی بر اساس یکی از تقریبهای تفاضل محدود گسسته شده ولی مشتقات زمانی باز نمی‌شوند [13]. در این تحقیق مشتقات مرتبه اول مکانی بر اساس روش smart (نوعی روش گسسته سازی مخصوص جملات حاوی جریان سیال) و مشتقات مرتبه دوم بر اساس روش تفاضل محدود مرکزی گسسته سازی شده‌اند. دستگاه ODE حاصل با استفاده از روش رانگ کاتای مرتبه چهارم حل شده است [14]. طبیعی است که این روش نسبت به روش تفاضل محدود که کلیه مشتقات بر اساس تقریب های تفاضل محدود بسط داده می‌شود دقیق تر خواهد بود.

۴- نتایج

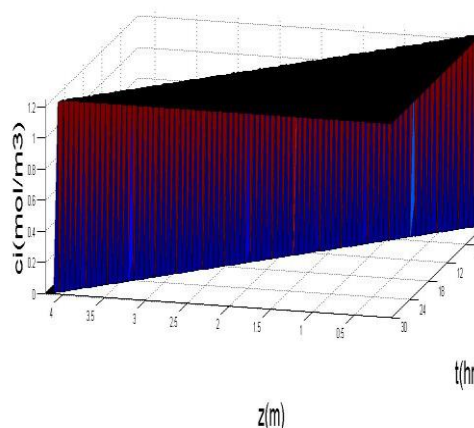
نتایج مربوط به شبیه سازی سیستم جهت محاسبه زمان شکست بستر با در نظر گرفتن سه رابطه‌ی مختلف ضریب کلی انتقال جرم از جدول ۱، در شکل های ۱، ۲ و ۳ ارائه شده است. با توجه به زمان شکست تقریباً یکسان (30hr) می‌توان گفت که مقاومت کنترل کننده‌ی فرایند، نفوذ مولکولهای بخار آب در حفرات ماکرو می‌باشد. علت این امر ضریب نفوذ کریستالی بخار آب و عدد بی بعد رینولدز بالا می‌باشد. این نتیجه را می‌توان از مقایسه‌ی مقاومت نفوذ در حفرات ماکرو (0.4421 hr^{-1}) و مجموع مقاومت‌های فیلمی، حفره ای و کریستالی (0.4431 hr^{-1}) از رابطه‌ی Farroq and Ruthven به دست آورد.



شکل ۱: محاسبه‌ی زمان شکست با رابطه‌ی Glueckauf



پس می‌توان گفت که برای شبیه‌سازی این بسترها، داشتن مقاومت حفره‌ای کافی می‌باشد و نیازی به محاسبه‌ی مقاومت‌های فیلمی و کریستالی نیست. بنابراین با توجه به اختلاف جزئی شکل ۱ و ۳، می‌توان گفت که بهتر است در مدل از رابطه‌ی Glueckauf استفاده شود. همچنین قابل ذکر است که در واحد عملیاتی مورد مطالعه، زمان سرویس بسترها به دلیل ملاحظات کنترلی، ۲۳ ساعت می‌باشد که به نظر می‌رسد که در زمانهای بیشتری هم قابلیت نم‌زدایی و سرویس را داشته باشد. در ادامه‌ی کار می‌توان مدلها و معادلات دقیق‌تر برای شبیه‌سازی بهتر این سیستمها ارائه کرد.



شکل ۳: محاسبه‌ی زمان شکست با رابطه‌ی Glueckauf and Coate

سپاسگزاری

از مدیریت محترم واحد تحقیق و توسعه و واحد نم‌زدایی فازهای نهم و دهم پالایشگاه پارس جنوبی که با ارائه‌ی داده‌های عملیاتی مولفان را یاری کردند صمیمانه تقدیر و تشکر می‌شود.

فهرست علائم

b	ثابت دمایی ایزوترم تعادلی (1/kpa)	p	فشار (kpa)
D_{ax}	ضریب نفوذ محوری (m^2/s)	q_i	غلظت فاز جامد (mol/kg)
D_c	ضریب نفوذ کریستالی (m^2/s)	q^*	غلظت تعادلی فاز جامد (mol/kg)
D_{eff}	ضریب نفوذ مؤثر حفره‌ای (m^2/s)	q_0^*	غلظت تعادلی فاز جامد ورودی بستر (mol/kg)
D_{kn}	ضریب نفوذ نادسن (m^2/s)	q_m	ماکزیمم غلظت تعادلی در دمای بستر (mol/kg)
D	ضریب نفوذ مولکولی (m^2/s)	R_c	شعاع میکرو ذرات (m)
c	غلظت فاز سیال (mol/m^3)	R_p	شعاع ماکرو ذرات (ذرات جاذب) (m)
c_0	غلظت سیال ورودی بستر (mol/m^3)	t	زمان (s)
k_f	ضریب انتقال فیلمی (m/s)	u	سرعت ظاهری جریان (m/s)
K_{LDF}	ضریب کلی انتقال جرم (1/s)	z	محور طولی بستر (m)
ρ_p	چگالی بستری ذرات (kg/m^3)	ϵ_p	تخلخل بستر
ϵ_b	تخلخل بستر		

مراجع

- [1] An introduction to zeolite molecular sieves, Uop, 25 East Algonquin Road Des Plaines.
- [2] Hassan Farag, Natural gas dehydration by desiccant materials, Alexandria Engineering Journal, 439, 2011.
- [3] Carter. Husain, The simultaneous adsorption of carbon dioxide and water vapor by fixed beds of molecular sieves, Chemical Engineering Science, 29, 267-273, 1974.
- [4] Kim, J.H, Adsorption equilibria of water vapor on alumina, zeolite13X, and a zeolite X/activated carbon composite, Journal of Chemical and Engineering, Data 48, 137-141, 2003.

- [5] M. Gholami, Mathematical modeling of gas dehydration using adsorption process, *Chemical Engineering Science*, 65 ,5942–5949, 2010 .
- [6] Shivaji Sircar, *Gas Separation by Zeolites*, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, U.S.A, 2003.
- [7] Glueckauf, E, Coates, J. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. *J. Chem. Soc*, 1315, 1947.
- [8] Farooq, S, Ruthven, D.M, Heat Effects in Adsorption Column Dynamics, Comparison of One-and Two Dimensional Models. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 1076, 1990.
- [9] Glueckauf, E, Theory of Chromatography: Part 10sFormulae for diffusion into spheres and their application to chromatography, *Trans, Faraday Soc*, 51, 1540, 1955.
- [10] Jamie Hiltz, Design of an Ethanol Dehydration System, Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan 2007-2008.
- [11] Mohammad Saleh Shafeeyan, A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption Mohammad, *Chemical Engineering Research and Design*, 1351; No. of Pages 28, 2013.
- [12] Paoli, H, Comparative QENS and PFGNMR diffusion studies of water in zeolite NaCaA. *Microporous and Mesoporous Materials* 55, 147–158, 2002.
- [13] Schiesser, *Numerical Method of Lines: Integration of Partial Differential Equations*, Academic Press, 1991.
- [14] Vande Wouwer, *Adaptive Method of lines*, Boca Raton London New York Washington, D.C, 2001.