

# بررسی تجربی و تئوری شیرین سازی گاز طبیعی به وسیله غربال ملکولی

مرتضی تاجریان  
فارغ التحصیل کارشناسی ارشد

حمید مدرس  
استادیار

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

محمد مهدی اکبرنژاد  
پژوهشگاه صنعت نفت

## چکیده

شیرین سازی گاز طبیعی به روش جذب سطحی توسط واحدهای غربال مولکولی از جمله فرآیندهایی است که در چند دهه اخیر در صنعت پالایش گاز مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله کاربرد غربال ملکولی برای شیرین سازی گاز طبیعی مورد بررسی قرار می گیرد و سپس با بکارگیری مجموعه آزمایشگاهی و با استفاده از یک ستون آکنده داده های تعادلی  $H_2S$  روی غربال ملکولی به دست می آید و با تعیین منحنی های اشباع برای غلظت های مختلف  $H_2S$  در گاز متان معادله همدمما مشخص می گردد. با در نظر گرفتن مدل سیستم دو جزئی برای غربال ملکولی شبیه سازی برای ستون جذب انجام می شود. معادلات اساسی در این مدل سازی با روش هم مکان متعامد (۱) حل می شوند. بالاخره مقایسه ای که بین داده های تعادلی و مقادیر حاصل در محاسبات انجام می شود تطابق به نسبت خوبی را نشان می دهد.

## *Experimental & Theoretical Studies of Natural Gas Sweetening by Molecular Sieves*

H. Modarress  
Assistant Professor

M. Tajerian  
M.Sc Graduate

Chemical Engin. Dept. Amirkabir Univ. of Tech.

Chemical Engin. Dept. Amirkabir Univ. of Tech.

Mohammad Mehdi Akbarnejad  
Research Institute of Petroleum Industry

## Abstract

*Natural gas sweetening by absorption on molecular sieve units is a process which attracted many attentions during the last decade.*

*In this work the application of molecular sieve for gas sweetening has been considered and using a laboratory set consisting of a packed column the equilibrium data for adsorption of  $H_2S$  on molecular sieve has been obtained.*

*From the saturation curves for different concentration of  $H_2S$  in methane the suitable isotherm equation has been specified.*

*Considering a two component system model for molecular sieve the data simulation for absorption column has been performed. The constituent equations involved in the simulating model are solved by the method of orthogonal collocation.*

*On comparing equilibrium data with those calculated, a reasonable agreement is observed.*

## Keywords

Natural Gas sweetening, Molecular sieves, Orthogonal Collocation

## مقدمه

داد که مولکول گاز حین عبور از درون هر دالان در حفره های غربال ملکولی روی مراکز فعال در ساختمان بلوری جذب سطحی می شود. آلومینوسیلیکات های سنتزی در حذف انتخابی  $H_2S$  در جریان گاز طبیعی مناسب می باشند [۴]. علت جذب ترکیبات قطبی نظیر  $H_2S$  و مرکاپیتان ها را می توان مربوط به وجود بارهای موضعی در درون ساختمان بلوری حفره های غربال ملکولی دانست که دارای قدرت جذب زیادی می باشند و می توانند ملکول های قطبی را روی این مراکز فعال باردار، جذب نمایند.

در انتخاب غربال های ملکولی باید به اندازه ملکول های جذب شونده و مناسب بودن اندازه حفره های غربال مولکولی نیز توجه شود. زیرا مولکول های جذب شونده باید توسط فرآیند نفوذ مولکولی از درون حفره های غربال مولکولی عبور نمایند و روی مراکز فعال جذب سطحی شوند. از این جهت غربال ملکولی 5A جهت جذب  $H_2S$  و 13X جهت حذف مرکاپیتان ها مناسب و مطمئن تشخیص داده شده اند [۴].

## تعیین داده های تعادلی

با آن که جذب سطحی گاز روی جامد از روش های شناخته شده جداسازی بوده و از نظر صنعتی دارای کاربردهای زیادی می باشد، ولی در مقایسه با سایر

باتوجه به ذخایر عظیم گاز در کشور ما ضرورت دارد به فرآیند شیرین سازی در صنعت پالایش گاز توجه ویژه ای مبذول گردد. فرآیند شیرین سازی گاز با استفاده از غربال مولکولی روشی مقرون به صرفه است و امروزه در پالایشگاه های جهان مورد استفاده قرار می گیرد. این روش از این نظر حائز اهمیت است که بدون جذب گازهای دیگر موجود در گاز طبیعی با عمل جذب انتخابی گاز شیرین می شود و می تواند در محدوده وسیعی از شرایط عملیاتی مورد استفاده قرار گیرد [۱]. در فرآیند جذب، گاز ترش حاوی ترکیبات گوگرد از بالا وارد ستون جذب می شود و گاز شیرین از پایین ستون خارج می گردد. عمل جذب پیوسته انجام می شود به طوری که همواره یک بستر در حال جذب و بستر دوم به وسیله بخشی از گاز شیرین که معادل یک تا ده درصد کل ظرفیت واحد شیرین سازی است در حال بازیابی می باشد [۲].

در بعضی پالایشگاه ها از دو فرآیند جذب با غربال ملکولی و جذب با حلال به طور توأم استفاده می شود. در نتیجه محصول نهایی که از اختلاط دو فرآیند حاصل می شود، دارای مشخصات مطلوب از لحاظ میزان  $CO_2$  رطوبت و  $H_2S$  می باشد [۲].

مکانیزم جذب به وسیله غربال مولکولی را در ساده ترین شکل خود، می توان به این صورت توضیح

روش های جداسازی نظیر تقطیر، جذب با حلال یا استخراج، داده های تجربی کمتری درباره آن وجود دارد. مخصوصاً از نظر تئوری در آن پیشرفت قابل ملاحظه ای صورت نگرفته است که علت آن را باید در پیچیدگی فرآیند جذب دانست.

کوشش هایی در جهت گردآوری کارهای انجام شده برای جذب گاز روی جامد انجام گرفته است که از آن جمله می توان به کتاب معتبر راس والیور<sup>(۲)</sup> [۵] و کتاب های جدیدتری در این زمینه اشاره نمود [۶/۷/۸] که در آنها برخی از داده های تجربی برای جاذب های مختلف به صورت مدونی گردآوری شده اند.

در کنار کارهای تجربی توجه عده ای از محققین به جنبه های نظری موضوع جذب معطوف گردید که همدماهای جذب و مدل های تعادلی موجود برای بررسی رفتار تعادلی مخلوط های چند جزئی در فرآیند جذب را می توان نتیجه کار این محققین دانست [۹].

داده های تجربی معمولاً به روش سنجش وزنی، سنجش حجمی و گاز کروماتوگرافی به دست می آیند [۱۰]. علاوه بر تقسیم بندی فوق یک روش دینامیک نیز وجود دارد که به صورت یک سیستم باز و مداوم می باشد. در حقیقت این یک روش حجم سنجی است ولی برخلاف نوع متداول آن به صورت ایستا عمل نمی کند [۱۱].

## مدل های جذب

ساده ترین و کاربردی ترین همدمای جذب هم برای جذب فیزیکی و هم برای جذب شیمیایی مدل لانگمیر<sup>(۲)</sup> می باشد که یک معادله تجربی است ولی بعداً با روش های ترمودینامیک آماری درستی آن اثبات گردید. شکل کلی این معادله همدا به صورت زیر است [۹]:

$$\theta = \frac{\sum b_i p_i}{1 + \sum b_i p_i} \quad (۱)$$

که  $\theta$  کسری از سطح جاذب می باشد که به وسیله گاز پوشیده شده و  $P_i$  فشار گاز و  $b_i$  یک مقدار ثابت می باشد.

از مدل های دیگر می توان، مدل فریندلیچ<sup>(۲)</sup> و ترکیب آن با مدل لانگمیر را نام برد که معادله ای است تجربی [۱۲]. همچنین با فرض جذب شده غیر متحرک و در نظر گرفتن اثر متقابل ملکولی برای استقرار فیلم جذب شده روی سطح فالر و گوگنهایم<sup>(۵)</sup> معادله هم دمایی را ارائه

داده اند [۱۳]. هم معادله فریندلیچ و هم معادله فالر و گوگنهایم کاربرد وسیعی نداشته و مورد استقبال محققین نبوده اند.

همچنین معادله BET<sup>(۶)</sup> که از تعمیم معادله لانگمیر برای جذب به صورت چند لایه به دست می آید [۱۴]، با آن که یک موفقیت در معادلات همدمای جذب محسوب می شود، ولی در فشارهای پایین جذب را به مقدار بسیار کم و فشار بالا به مقدار زیاد پیش بینی می کند [۹]. معادله گیبس برای جذب سطحی:

$$\Gamma_2^I = \frac{-1}{RT} \frac{\partial \pi}{\partial \ln C_2} \quad (۲)$$

نیز می تواند به صورت یک هم دمای جذب برای گاز جامد نوشته شود. در صورتی که رابطه ای بین  $\pi$  فشار فیلم جذب شده،  $C_2$  غلظت ماده جذب شده یا فشار آن، و غلظت اضافی سطح  $\Gamma_2^I$  برقرار شود و سپس معادله انتگرال گیری گردد.

رابطه بین سه متغیر  $\pi$ ،  $C_2$  (یا  $P$  فشار) و  $\Gamma_2^I$  را معادله حالت می گویند که تاکنون معادلات حالت متعددی ارائه شده اند. ولی همانطور که معادله حالت مناسب برای خواص گازها و مایعات در تعادلات فازی هنوز بحثی در جریان است، در اینجا نیز معادله حالت مشد، عمده ای را در کاربرد معادله گیبس ایجاد کرده است [۹]. برای مدلسازی جذب سطحی دوپنین<sup>(۷)</sup> با استفاده از معادله گیبس، تئوری محلول های حفره دار را ارائه نمود که بعداً سونایون و دانر<sup>(۸)</sup> آن را به سیستم های چند سازنده ای تعمیم دادند [۱۵/۱۶]. اساس این روش در برابری پتانسیل شیمیایی گاز در حالت جذب شده روی سطح و در فاز گاز می باشد و در کاربرد این روش لازم است برای در نظر گرفتن ضرایب اکتیویته در پتانسیل شیمیایی از معادله ویلسون [۱۷] و با فلوری هاگینز<sup>(۹)</sup> [۱۷] استفاده شود.

برای بررسی داده های تجربی ما از مدل های لانگمیر<sup>(۱۰)</sup>، تمکین<sup>(۱۱)</sup> و ولمر<sup>(۱۲)</sup> که کاربردی بیشتر از سایر مدل ها و معروفیت بیشتری دارند، استفاده خواهیم نمود. علاوه بر این از مدل توسعه یافته IAS<sup>(۱۳)</sup> نیز استفاده خواهیم نمود.

نحوه استفاده از این مدل ها در بخش مربوط به نتایج ارائه می شود.

## دستگاه اندازه گیری جذب

شکل ۱ شمای پایلوت ساخته شده برای شیرین کردن گاز به وسیله فرآیند جذب سطحی با استفاده از غربال مولکولی را نشان می دهد.

پایلوت از دو سیستم اصلی تشکیل شده است: سیستم اختلاط گازی و سیستم جذب.

در سیستم اختلاط گازی، گاز متان و  $H_2S$  با درصد خلوص ۹۹/۹۹ پس از خروج از کپسول گاز (در شکل با (۱) و (۲) مشخص شده) از رگولاتور<sup>(۱۳)</sup> عبور می نمایند و فشار هر دو گاز به طور دلخواه تنظیم می شود. سپس جریان هر گاز از فلومترهای دقیق (۳) عبور می کند که قبلاً کالیبره گردیده و با تنظیم شدت جریان هر گاز می توان ترکیب درصد مخلوط گاز را تعیین کرد. سپس گازها وارد محفظه اختلاط می شوند و اختلاط کامل بین دو گاز صورت می گیرد.

سیستم جذب، شامل شیرهای کنترل فشار (۵) و فشارسنج (P) و ستون جذب (۶) و وسیله نمونه گیری می باشد. فشار مخلوط گاز خارج شده از محفظه اختلاط با عبور از یک شیر کنترل فشار به فشار دلخواه می رسد. این شیر به گونه ای عمل می کند که همیشه فشار خروجی که به وسیله یک فشارسنج کنترل می شود، در سیستم ثابت بماند.

جریان گاز از مسیر یک شیر سوزنی وارد ستون جذب می شود. این ستون که از غربال مولکولی آکنده شده می تواند تا فشار ۳bar را تحمل کند. اطراف این ستون را یک ژاکت احاطه کرده که توسط یک سیال حرارتی در گردش تنظیم دمایی شود. در دو نقطه از ستون به وسیله دو عدد ترموکوپل (۷) که به نشانگر دما متصل گردیده، دمای ستون خوانده می شود.

مخلوط گازی پس از عبور از ستون  $H_2S$  خود را از دست می دهد. در خروجی از ستون یک شیر کنترل فشار قرار دارد که فشار سیستم را در پشت شیر ثابت نگه می دارد و بدین ترتیب ستون جذب همواره در یک فشار ثابت عمل می کند.

گاز پالایش شده به یک بطری گاز شور که از محلول کاستیک پر شده وارد می شود تا در صورت وجود  $H_2S$  در جریان خروجی موجب آلودگی محیط نشود. گاز پالایش شده به جهت آن که در این پایلوت مصرف نمی شود و قابل نگهداری نیست، سوزانده می شود.

جزئیات مربوط به ساختمان پایلوت، ابعاد، جنس مواد و نوع تجهیزات همراه با نحوه نمونه گیری و آنالیز

که به وسیله گاز کروماتوگرافی و تیترومتری انجام می شود، در مرجع [۱۷/۱۸] به طور کامل ذکر گردیده است.

## نتایج

### الف) همدمای لانگمیر، تمکین و ولمر

نتایج به دست آمده از اندازه گیری با معادلات (۳) و (۴) و (۵) که به ترتیب معادلات لانگمیر، تمکین و ولمر (به فصل ۷ و ۸ مرجع ۶ جهت توضیحات بیشتر مراجعه شود) می باشند تطبیق داده شدند:

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (۳) \text{ لانگمیر}$$

$$C = K e^{\theta} \quad (۴) \text{ معادله تمکین}$$

$$C = \frac{K\theta}{1 - \theta} e^{\theta(1-\theta)} \quad (۵) \text{ معادله ولمر}$$

و پارامتر K برای آنها محاسبه گردید. در معادلات بالا C غلظت (ترکیب درصد) و  $\theta$  کسری از جاذب می باشد که به وسیله گاز پوشیده شده است. در شکل (۲) نحوه تطبیق این معادلات با نتایج تجربی و مقدار K، پارامتر هر معادله که براساس روش محاسبه حداقل مربعات برای معادلات غیر خطی به دست آمده، نشان داده شده است. مشاهده می شود که در بین این سه معادله، معادله ولمر با داده های تجربی تطبیق بیشتری دارد. لازم به ذکر است که مدل تمکین برای غلظت های بالا مناسب ولی در غلظت های پایین مناسب نیست. همدمای لانگمیر در تمام ترکیب درصد در حد قابل قبولی است که دوباره این نکته را نشان می دهد که همدمای لانگمیر به دلیل سادگی و نحوه تطبیق نسبتاً مناسب آن، اکثراً در شبیه سازی دینامیک بستر مورد استفاده قرار می گیرد و ما نیز از این مدل در شبیه سازی بستر استفاده خواهیم کرد.

### ب- همدمای IAS<sup>(۱۵)</sup>

علاوه بر سه همدهای فوق الذکر، از مدل محلول جذب شده ایده آل IAS که توسط اوبراین ومیر<sup>(۱۶)</sup> [۲۰] ارائه گردید، نیز در تطبیق نتایج تجربی، استفاده شد. رابطه اساسی در مدل IAS به صورت زیر می باشد:

ساده سازی نمود. علاوه بر معادله فوق یک دسته معادلات به شکل

$$K_i P y_i = \eta_i x_i \quad (11)$$

و نیز معادله شرایط جزء مولی،

$$\sum_i K_i P y_i / \eta_i = 1 \quad (12)$$

وجود دارند که برای حل این سیستم معادلات غیرخطی با متغیرهای  $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N$  از روش حل نیوتن رافسون استفاده نمودیم. برای تعداد  $N$  متغیر می توان نوشت:

$$\hat{\eta}^{k+1} = \hat{\eta}^k + \hat{\delta}^k \quad (13)$$

که در آن بردار  $\hat{\eta}^k$  بردار تصحیح مرحله  $k$  می باشد که توسط حل یک سیستم معادلات خطی از نوع،

$$\phi^k \hat{\delta}^k = -\hat{g}(\hat{\eta}^k) \quad (14)$$

حاصل می شود.

در معادله بالا  $\phi^k$  ماتریس ژاکوبین است که به شکل زیر تعریف می شود.

$$\phi^k = [\phi_{ij}]_{N \times N} = \left[ \frac{\partial g_i(\hat{\eta}^k)}{\partial \eta_j^k} \right]_{i \neq j} \quad (15)$$

در معادله فوق  $f_i(\eta_i) - f_{i+1}(\eta_i + 1)$  می باشد.

برای حل معادلات فوق از یک برنامه کامپیوتری استفاده شد. برای حدس اولیه  $\eta_i$  در معادله (۱۱) که به صورت زیر نوشته می شود:

$$\eta_i^0 = \frac{K_i P_i y_i}{x_i^0} \quad (16)$$

$x_i^0$  از تقریب می پروپزانتیز<sup>(۱۸)</sup> [۲۲] به دست آمد.

$$x_i^0 = \frac{H_i y_i}{\sum H_i y_i} \quad (17)$$

$$P y_i = P_i^0(\pi) x_i \quad (6)$$

که در آن  $P$  فشار کل مخلوط گان،  $y_i$  کسر مولی جزء  $i$  در فاز بخار و  $x_i$  کسر مولی جزء  $i$  در فاز مایع می باشد. در  $P^0$  در معادله (۶) فشار بخار اشباع  $i$  در فشار فیلم  $(\pi)$  برای مایع جذب شده روی سطح می باشد. تلفیق معادله (۶) با همدمای گیبس در شکلی که رأس و الیور<sup>(۱۷)</sup> [۱۵] ارائه نموده اند،

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_{p=0}^p \frac{\pi_i^0}{P} dp \quad (7)$$

منجر به معادله همدمای IAS می شود. در معادله (۷)،  $\pi$  فشار فیلم جذب شده و  $\pi_i^0$  فشار فیلم جزء  $i$  در حالت استاندارد می باشد.

پس از ساده سازی و انتگرال گیری از معادله (۷) معادله نهایی IAS به شکل زیر به دست می آید:

$$n_i^0 = m_i \left[ \frac{\eta_i}{1 + \eta_i} + \frac{\sigma_i^2 \eta_i (1 - \eta_i)}{2(1 + \eta_i)^3} \right] \quad (8)$$

$$\eta_i = K_i P_i$$

در معادله فوق  $\eta_i$  فشار کاهشده،  $\sigma_i^2$  معیار انحراف توزیع انرژی جذب،  $n_i^0$  مقدار ماده جذب شده و  $m_i$  مقدار ظرفیت اشباع جاذب برای آن نشان می دهد. در حقیقت  $O_i = \frac{n_i^0}{m_i}$  مانند سایر معادلات همدمای جذب کسری از سطح جاذب را که به وسیله گان پوشیده را نشان می دهد. همچنین فشار فیلم توسعه یافته  $\pi_i^*$  برای ماده جذب شده  $i$  از معادله (۸) به صورت زیر در مدل IAS بیان می شود:

$$\eta_i^* = \frac{\pi_i A}{RT} = m_i \left[ \ln(1 + \eta_i) + \frac{\sigma_i^2 \eta_i}{2(1 + \eta_i)^2} \right] \quad (9)$$

که در آن  $\pi_i$  فشار فیلم،  $A$  سطح جاذب و سایر کمیت ها قبلاً تعریف شده اند.

### ج) روش محاسبات در به کار بردن معادلات IAS

معادلات را می توان با تعداد  $(N-1)$  معادله مستقل (برای  $N$  ماده جذب شده) به صورت زیر

$$f_i(\eta_i) = \pi_i^*(\eta_i) \quad (10)$$

که  $H_i$  ثابت قانون هنری<sup>(۱۹)</sup> می باشد. همچنین شرط همگرایی،

$$\sum |\delta_i^k| \eta_i^{k+1} < 10^{-10} \quad (۱۸)$$

قرار داده شد. فلوجارت محاسبات و مراحل برنامه کامپیوتری در مرجع [۱۸] ارائه شده است.

در شکل (۳) منحنی  $x$  و  $y$  برای جذب دوتائی متان سولفید هیدروژن روی غربال ملکولی نشان داده شده است. ملاحظه می شود که منحنی شدیداً حالت صعودی دارد و چنانچه جزء مولی  $H_2S$  در مخلوط گاز از ۱۵ درصد بیشتر شود جزء مولی آن در روی غربال ملکولی به بالاتر از ۹/۰ می رسد. یعنی جذب با سرعت صورت می گیرد.

اصولاً در منحنی های  $xy$  هر قدر فاصله منحنی با خط  $45^\circ$  بیشتر باشد، نشان می دهد که جداسازی بهتر انجام شده است که نتایج این پدیده را تأیید می کند.

### مدلسازی فرآیند و شبیه سازی جذب

بررسی نفوذ در جاذب های ژئولیتی و یا به عبارتی غربال های ملکولی بسیار پیچیده است و جهت سادگی بحث از یک مدل که بر حسب توزیع اندازه حفره ها ارائه شده و ساختمان غربال مولکولی را به صورت یک ساختمان دوجزئی [۶] در نظر می گیرد، استفاده می شود.

دانه های ژئولیتی که قطری در حدود چند میلی متر دارند، از تعدادی کریستال با قطری در حدود چند میکرون تشکیل شده اند. در هر کریستال حفره های کوچکتری وجود دارند که در اندازه ابعاد ملکولی می باشد و در مقدمه به ابعاد و خواص این حفره ها اشاره شد.

فضای بین دانه های جاذب را حفره های درشت و فضای درون دانه های کریستال ها را حفره های ریز می گویند. بنابراین در مدل ساختمان دوجزئی مقاومت کلی مربوط به انتقال جرم در دانه ژئولیتی را ناشی از ترکیبی از مقاومت در حفره های درشت و ریز می دانند و لذا باید دو معادله دیفرانسیلی برای در نظر گرفتن پدیده انتقال جرم نوشته شود.

معادله اول، همان معادله مربوط به مدل پراکندگی است، که برای المانی از بستر نوشته می شود [۲۳].

$$C_i \frac{\partial v}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + v \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (۱۹)$$

در معادله بالا  $C_i$  غلظت سیال  $i$ ،  $v$  سرعت سیال از بین دانه ها،  $D_L$  ضریب پراکندگی برای در نظر گرفتن تأثیر پراکندگی و  $\epsilon$  برای در نظر گرفتن فضاهای خالی بین دانه ها یا به عبارت دیگر تخلخل خارجی بستر و  $\frac{\partial q_i}{\partial t}$  تجمع را در المان بستر نشان می دهد، که با در نظر گرفتن یک رابطه خطی برای آن به صورت زیر بیان می شود.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \kappa (C_i - C_i^*) \quad (۲۰)$$

که  $\kappa$  یک مقدار ثابت و  $C_i$  غلظت و  $C_i^*$  غلظت تعادلی می باشند.

معادله دیفرانسیل دوم مربوط به موازنه جرم بر روی کریستال در غربال ملکول است که به صورت زیر نوشته می شود [۲۳]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon'} \frac{\partial q_i}{\partial t} - \frac{1-\epsilon'}{\epsilon'} \rho_s \frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} \quad (۲۱)$$

که در آن  $C_i$  غلظت و  $\Gamma_i$  غلظت تعادلی در حفره ریز می باشد.  $\epsilon'$  در معادله (۲۱) مربوط به تخلخل در حفره های ریز می باشد.

عملاً ترجیح داده می شود معادلات به شکل بی بعد به کار روند. اعداد بی بعد مورد استفاده، در بی بعد کردن معادلات در ضمیمه (۲) ارائه شده است. در اینجا شکل نهایی دو معادله دیفرانسیل فوق به ترتیب ارائه می گردد.

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_i} \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + \frac{\partial Y_i}{\partial x} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial x^2} - \frac{1-\epsilon}{\epsilon_i} J_m (Y_i - Y_{pi}) \quad (۲۲)$$

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon_i} \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} = \frac{J_m}{\epsilon_i} (Y_i - Y_{pi}) - v \frac{\partial \theta_i}{\partial \tau} \quad (۲۳)$$

همچنین برای  $\frac{\partial \theta_i}{\partial \tau}$  باید از معادله لانگمیر در شکل بدون بعد آن استفاده شود.

$$\theta_i = K_i \tilde{\rho} Y_i / (1 + \tilde{P} \sum_{j=1}^N K_j Y_j) \quad (۲۴)$$

شرایط مرزی برای معادلات دیفرانسیل فوق به صورت زیر است:

$$Y_i^f = Y_i \frac{1}{P_e} \frac{\partial Y_i}{\partial x}, \quad x = 0 \quad \text{در}$$

و در

$$\frac{\partial Y_i}{\partial x} = 0, \quad x = 1$$

و شرط اولیه: در  $t=0$  یا  $\tau=0$ ,  $Y_i=0$  می باشد.

لذا در نهایت مراحل حل به صورت زیر خلاصه می شود:

برای حل معادله (۲۲) ابتدا باید معادله (۲۳) حل شود که این کار به کمک شرایط مرزی و شرایط اولیه میسر می گردد. بالاخره از حل معادله (۲۲)،  $Y_i$  برای هر طول دلخواهی از ستون در هر زمان به دست می آید. از ترسیم مقادیر  $Y_i$  بر حسب زمان برای یک طول دلخواه در  $0 < x < 1$  منحنی های اشباع به دست می آید.

### روش حل

عموماً برای حل معادلات دیفرانسیل پاره ای از دو روش تفاضل محدود<sup>(۲۰)</sup> یا روش باقیمانده وزن شده<sup>(۲۱)</sup> استفاده می شود. البته روش های دیگر هم کاربرد دارند، ولی به طور عمده این دو روش بیشتر مورد توجه می باشند (۲۴/۲۵/۲۶).

روش متعامد هم مکان<sup>(۲۲)</sup> در حقیقت یک روش باقیمانده وزن شده است که در آن معادلات دیفرانسیل پاره ای را می توان به معادلات دیفرانسیل معمولی تبدیل کرد و در این صورت حل معادله دیفرانسیل به سادگی توسط روش های متداول میسر می گردد. در تبدیل معادله دیفرانسیل پاره ای به معادلات دیفرانسیل معمولی از توابع متعامد به عنوان توابع آزمونی استفاده می شود. در این روش باقیمانده ها در ریشه های چند جمله ای متعامد باید برابر صفر شود و جواب با چند جمله ای متعامد از نوع ژاکوبی<sup>(۲۳)</sup> یا لژاندر<sup>(۲۴)</sup> تقریب زده می شود.

برخلاف روش تفاضل محدود در اینجا مشتقات یا چند جمله ای هایی که از چند جمله ای های ژاکوبی یا لژاندر نتیجه شده اند به کار می روند و ضرایب این چند جمله ای ها براساس فرض اصلی مدل یعنی صفر شدن باقیمانده ها در محل ریشه های چند جمله ای به دست می آید.

### نتایج به دست آمده از مدل سازی

براساس معادلات به کار رفته در روش متعامد هم مکان یک برنامه کامپیوتری به نام دینامیک به زبان فورترن نوشته شد که در آن داده های تعادلی مورد نیاز با استفاده از معادله لانگمیر به برنامه داده شد.

پارامترهای معادله لانگمیر همراه با سایر پارامترهای در جداول (۱) و (۲) داده شده اند.

براساس این پارامترها اعداد بدون بعد مورد نیاز تعیین می شوند و سپس برای غلظت ۰/۶۵ درصد از  $H_2S$  در متان محاسبات انجام می شود.

شکل (۴) برای چهار نقطه روی ستون، منحنی اشباع که به صورت محاسباتی به دست آمده است، را نشان می دهد. منحنی چهارم مربوط به خروجی در ستون است.

همانطور که مشاهده می شود تطابق خوبی بین منحنی چهارم که وضعیت ستون را نشان می دهد با نقاط تجربی وجود دارد که بیانگر این است که مدل انتخابی در حد قابل قبولی قرار داد.

### ضمیمه

برای بی بعد کردن معادلات از اعداد بدون بعد ذیل استفاده می شود. (برای شناسایی علائم به لیست علائم و نشانه ها مراجعه شود).

$$P_e = \frac{L v_{sup}}{\epsilon D_L}$$

$$J_m = K a_p L \epsilon_t / v_{sup}$$

$$x = \frac{z}{L}$$

$$Y = C / \tilde{\rho}$$

$$\epsilon_t = \frac{1 - \epsilon}{\epsilon'} + \epsilon$$

$$\tau = \frac{v_{sup} t}{\epsilon_t L}$$

$$v = \frac{\rho_s (1 - \epsilon') \Gamma_\infty}{\tilde{\rho} \epsilon_t}$$

$$K' = \frac{3k_f}{R_p}$$

### لیست علائم و نشانه های لاتین

$a_p$  = نسبت سطح خارجی به حجم دانه ها

$A$  = مساحت سطح جاذب

$b_i$  = پارامتر معادله لانگمیر برای جزء  $i$

$C$  = غلظت در سیستم تک سازنده ای

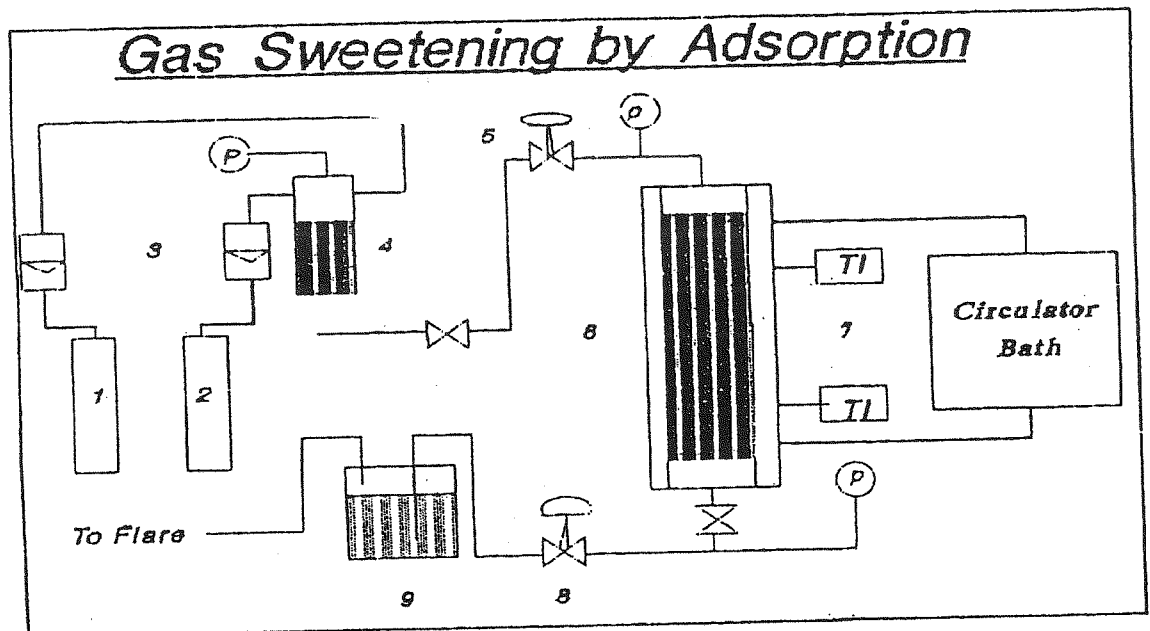
$C_i$  = غلظت جزء  $i$

$Y_i$  = جزء مولی (بدون بعد)  
 $Y_{pi}$  = جزء مولی تعادلی (بدون بعد)  
 $Y_i^f$  = جزء مولی ورودی ستون (بدون بعد)  
 $Z$  = فاصله در ستون

### لیست علائم و نشانه های یونانی

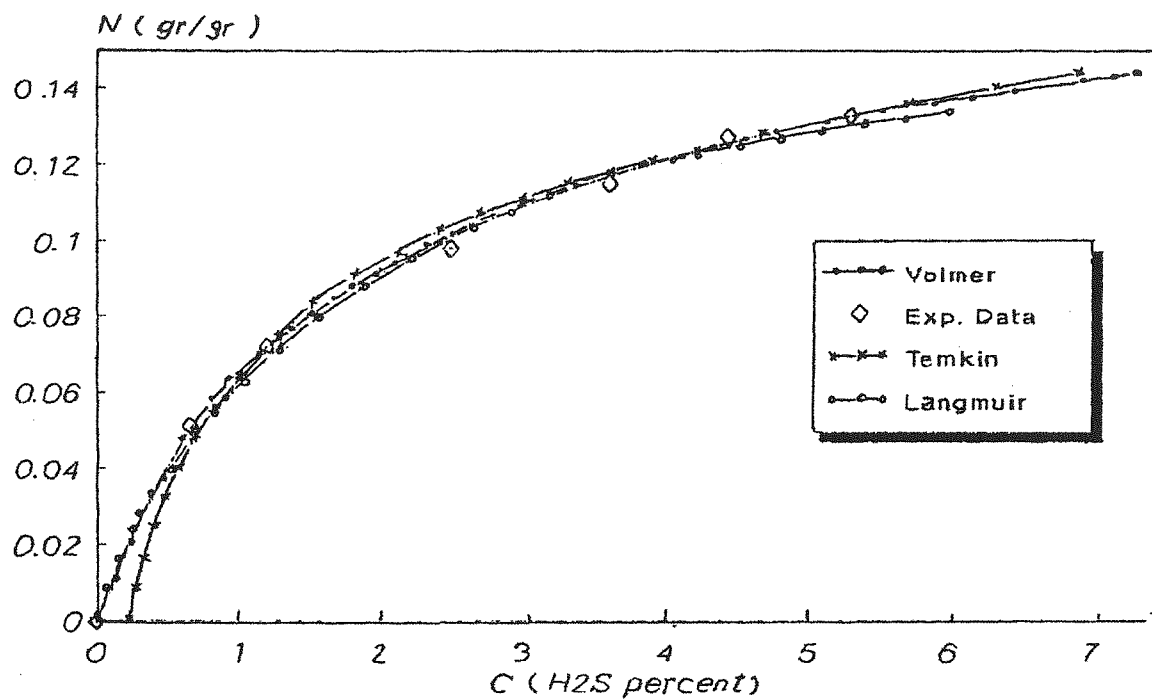
$\Gamma_i$  = غلظت تعادلی جزء  $i$  در حفره های ریز  
 $\Gamma_2^1$  = غلظت اضافی  $2$  روی سطح  $1$   
 $\Gamma_\infty$  = غلظت تعادلی در حفره ها  
 $\hat{\eta}^k$  = بردار تصحیح در بردار  $k$   
 $\epsilon$  = فضای خالی (تخلخل در حفره های درشت)  
 $\epsilon'$  = فضای خالی (تخلخل در حفره های ریز)  
 $\epsilon_i$  = عدد فضای خالی (تخلخل بدون بعد)  
 $\eta_i$  = فشار کاهش یافته جزء  $i$   
 $\hat{\eta}^k$  = بردار تصحیح مرحله  $k$   
 $\theta_i$  = کسری از سطح جاذب که به وسیله گاز  $i$  پوشیده شده  
 $K$  = مقدار ثابت در معادله (۲۰)  
 $v$  = عدد بدون بعد برای نسبت مول های جذب شده  
 $\rho_s$  = دانسیته جامد ( $g/cm^3$ )  
 $\tilde{\rho}$  = دانسیته مولار ( $mol/cm^3$ )  
 $\tau$  = عدد بدون بعد زمان

$C_i$  = غلظت تعادلی جزء  $i$   
 $D_L$  = ضریب پراکندگی  
 $J_m$  = عدد انتقال جرم (بدون بعد)  
 $K$  = پارامتر جذب  
 $K_i$  = پارامتر جذب جزء  $i$   
 $k_f$  = ضریب انتقال جرم  
 $L$  = طول ستون جذب  
 $m_i$  = ظرفیت اشباع جاذب  
 $n_i^0$  = مقدار ماده جاذب شده  
 $P$  = فشار  
 $P_e$  = عدد پکله  
 $P_i$  = فشار گاز  $i$   
 $q_i$  = تجمع جزء  $i$   
 $R$  = ثابت گازها  
 $R_p$  = شعاع حفره ها  
 $t$  = زمان  
 $T$  = دمای کلوین  
 $v$  = سرعت واقعی سیال  
 $v_{sup}$  = سرعت ظاهری سیال  
 $x$  = عدد بدون بعد مسافت  
 $x_i$  = جزء مولی  $i$  در مایع  
 $y_i$  = جزء مولی  $i$  در گاز

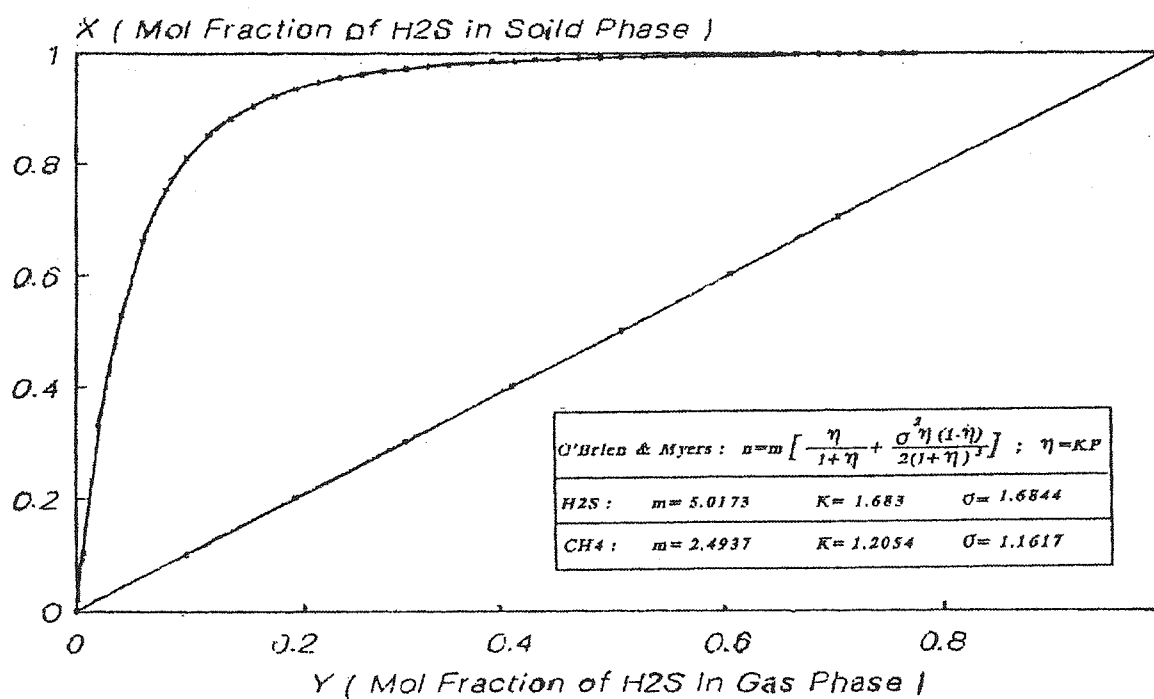


شکل (۱) شمای پایلوت ساخته شده برای شیرین کردن گاز به وسیله جذب روی غربال مولکولی  
 (۱) گاز  $H_2S$ ، (۲) گاز متان، (۳) فلومترها (۴) محفظه اختلاط (۵) شیر کاهش دهنده فشار (۶) ستون جذب (۷) نشانگر دما (۸) شیر تنظیم کننده فشار (P) فشارسنج ها

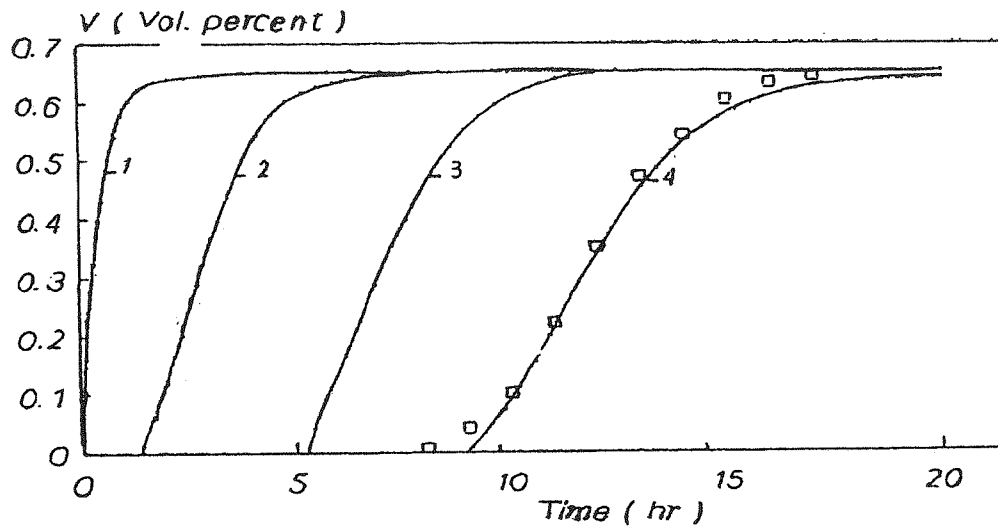




شکل (۲) نقاط تجربی (◇) برای میزان جذب سولفید هیدروژن بر حسب (N) گرم سولفید هیدروژن جذب شده بر یک گرم جاذب در مقابل درصد سولفید هیدروژن (C) در 200° و نحوه تطبیق نتایج با معادلات لانگمیر تمکین و ولمر



شکل (۳) نمودار X (کسر مولی سولفید هیدروژن در فاز جامد) در مقابل Y (کسر مولی سولفید هیدروژن در فاز گاز) برای جذب دوتایی متان سولفید هیدروژن روی غربال ملکولی با استفاده از مدل IAS. برای شبیه سازی براساس مدل IAS پارامترهای مدل (σ, k, m) از داده های تعادلی جذب برای دمای 20° C محاسبه گردیده اند.



شکل (۲) منحنی‌های اشباع به دست آمده از حل معادلات دیفرانسیل  $V$  درصد حجمی سولفید هیدروژن در مقابل  $t$  زمان جذب بر حسب ساعت، برای طول ستون  $L$ : (۱)  $L = 5/2 \text{ cm}$  (۲)  $L = 30/8 \text{ cm}$  (۳)  $L = 145/8 \text{ cm}$  (۴)  $L = 140 \text{ cm}$  و نقاط تجربی ( $\square$ ) در  $20^\circ \text{C}$

جدول (۲) پارامترهای غریبال مولکولی

|                   |                                     |                                      |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| $\epsilon = 0.22$ | $\epsilon' = 0.20$                  | $\epsilon = 0.52$                    |
|                   | $L = 140 \text{ (cm)}$              | $R_p = 0.15 \text{ (cm)}$            |
|                   | $a_p = 20 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | $P_s = 1/22 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ |

جدول (۱) پارامتری معادله لانگمیر از تطبیق داده‌های تجربی در  $20^\circ \text{C}$

|                                 |  |     |
|---------------------------------|--|-----|
| معادلات لانگمیر                 |  |     |
| $\theta = \frac{q}{q_s}$        | $\theta = \frac{KC}{1 + KC}$                   |     |
| $\frac{K}{5/03 \times 10^{-6}}$ | $\frac{q_s \text{ (gr)}}{4/65 \times 10^{-3}}$ | H2S |
| $2/91 \times 10^{-6}$           | $1/31 \times 10^{-3}$                          | CH4 |

### زیر نویس‌ها

- 1 - Orthogonal collocation
- 2 - Ross & Oliver
- 3 - Langmuir
- 4 - Fowler, Guggenheim
- 5 - Freundlich
- 6 - Brauner, Enett, Teller
- 7 - Dubinin
- 8 - Flory & Huggins
- 9 - Temkin
- 10 - Ideal Adsorbed solution
- 11 - Suwanayuen & Danner
- 12 - Langmuir

- 13 - Volmer
- 14 - Regulators
- 15 - Ideal Adsorbed Solution
- 16 - O'Brien & Meyers
- 17 - Ross & Oliver
- 18 - Meyers & Prausnitz
- 19 - Henry's Law
- 20 - Finite difference
- 21 - Orthogonal collocation
- 22 - Legendre
- 23 - Residual weighed
- 24 - Hacobian

- [1] Conviser, S. A., Oil & Gas J. Dec, 6 1965.
- [2] Mochanda, K. D. & Gilmore R. H., Oil & Gas J. June 11 1993.
- [3] Kohl, A. L., "Gas purification", Gulf Publishing Co. 1985.
- [4] Crunber, J. R., "Molecular sieves" German Publishing House Berlin 1988.
- [5] Ross, S., & Oliver J.P., "On physical adsorption" J. Wiley & Sons 1964.
- [6] Ruthven D. M., Principle of adsorption & adsorption processes", J. Wiley & Sons 1984.
- [7] Yang R. T., "Gas separation by adsorption processes" Butterworths 1987.
- [8] Valenzula D. P., Meyer A. L., "Adsorption equilibrium data hand book" Prentice Hall 1989.
- [9] Adamson W. A., "Physical chemistry of surfaces" 4th ed. J. Wiley & Sons 1982.
- [10] Kaul B. k., Ind. Eng. Chem. 26. 1987.
- [11] De Boer, J. H., "The dynamic character of adsorption", Clarendon Press Oxford 1953.
- [12] Williams, J. W., & Alberty R. A., "Treatise on physical chemistry" vol II ed. Taylor H.S., & Glasstone S., D. Van Norstrand Co. Princeton N. J. 1651.
- [13] Harkins. D., "The physical chemistry of surface films", Reinhold Publishing Crop. New York 1952.
- [14] Brunauer S., "The adsorption of gases and vapors" vol1. Princeton University Press New Jersey 1945.
- [15] Sowanayuen S. E., & Danner, R. P. AIChE J. 26 (1) 78 1980.
- [16] Hune S. H., & danner R.P., Ind. Eng. Chem. Fund. 24, 1985.
- [17] Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., & de Azevedo E. G., "Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria", Prentice Hall Inc, 1985.
- [18] مرتضی تاجریان، « فرآیند گوگرد زدایی در گاز طبیعی توسط غربال ملکولی » رساله کارشناسی ارشد. دانشگاه صنعتی امیرکبیر ۱۳۷۵.
- [19] محمد مهدی اکبرنژاد، مرتضی تاجریان و حمید مدرس فصلنامه تحقیق - شماره ۲۲ پاییز ۱۳۷۵.
- [20] O'Brien J. A., & Meyers A. L, Ind Eng. chem. 27 (11) 1988.
- [21] Finlayson b. A. "Nonlinear analysis in chemical engineering" Mc Graw Hill 1980.
- [22] Meyers A. L., & Prausnitz j. M. AIChE 11 (1) 1965.
- [23] Marbidelli M. Storti G. & Garr S., Ind. Eng. chem. Fund 27 1980.
- [24] Filason B. A., "The method of weighed residual & variational principle," Academic Press 1972.
- [25] Villadson J. V. & Michelson M.L., "Solution of differential equation model by polynomial approximation" Prentice - Hall 1987.