

مدلسازی و مشابه سازی عددی فرآیند PSA جهت جداسازی نیتروژن از هوا

محمد مهدی اکبرنژاد

واحد پژوهشهای تکنولوژی - پژوهشگاه صنعت نفت

سعید پاک سرشت

واحد مهندسی فرایند - پژوهشگاه صنعت نفت

(تاریخ دریافت ۷۵/۲/۷، تاریخ تصویب ۷۷/۲/۱۲)

چکیده

فرآیند جذب با تناوب فشار^(۱) که به آن PSA اطلاق می‌شود، روشی است که با استفاده از آن جداسازی مخلوط‌های گازی براساس پدیده جذب سطحی انجام می‌گیرد. در این فرآیند، با تغییر فشار در مراحل مختلف، عمل جذب و دفع جزء موردنظر در بستریهای جاذب انجام می‌شود. در این مقاله یک مدل سینتیکی ارائه می‌گردد که در مواردی که عامل جداسازی اختلاف در سرعت‌های نفوذ اجزای مختلف به روی جاذب باشد، قابل کاربرد است. نقطه تمایز این مدل با مدل‌های قبلی در این است که در مراحلی که فشار متغیر می‌باشد، فرض می‌شود که عمل جذب و دفع نیز انجام می‌شود و برای این منظور از یک رابطه غیرخطی برای تغییرات فشار با زمان استفاده گردیده است. همچنین تغییرات سرعت جریان عبوری از بستر نیز که بواسطه جذب و دفع در یک مخلوط توده‌ای^(۲) حائز اهمیت است، در نظر گرفته شده است.

کلید واژه‌ها: جذب با تناوب فشار، خالص سازی نیتروژن، جداسازی هوا، مدل نفوذ حفره‌ای

مقدمه

فرآیند جداسازی اکسیژن و نیتروژن استفاده کرد، اما در مدلسازی فرآیند جداسازی نیتروژن از هوا توسط فرآیند PSA باید نفوذ را نیز در نظر گرفت.

مدلهای ریاضی که بمنظور بیان فرآیند PSA بکار گرفته شده بطور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند: اول مدل‌هایی که براساس تئوری تعادل بین فاز گاز و جزء جذب شده به روی جامد پایه گذاری شده است که مهمترین آنها عبارتند از: Chan et al (1981) - Flores, Fernandez-Kenney (1983) - Knaebel, Hill (1985) - Shendalman, Mitchell (1973) و دوم مدل‌هایی که مقاومت انتقال جرم را بحساب می‌آورند و عامل جداسازی، اختلاف در سرعت‌های نفوذ اجزای مختلف است. شاخصترین این مدلها عبارتند از: Hassan et al (1986) [۶] - Doong, Yang (1986) - Shin, Knaebel (1987) [۷] - Raghavan et al (1985) [۳]. مدل‌های ریاضی اولیه براساس تئوری تعادل ارائه شده

فرآیند PSA که توسط Skarstrom برای اولین بار در سال ۱۹۵۹ مطرح گردید [۱] امروزه کاربرد وسیعی در جداسازی مخلوط‌های گازی پیدا نموده است. به عنوان یک نمونه از کاربردهای صنعتی به جداسازی هوا و تهیه نیتروژن با خلوص بیش از ۹۹/۹٪ با استفاده از جاذب کربن غربال مولکولی^(۳) میتوان اشاره کرد [۲]. جداسازی مزبور براساس اختلاف در سرعت‌های نفوذ می‌باشد [۳]. از دیگر موارد صنعتی که بطور گسترده مورد استفاده قرار گرفته، جداسازی اکسیژن از هوا و همچنین نیتروژن از مخلوط‌های گازی نیتروکربنی، توسط فرآیند PSA است که مورد اخیر با راندمان بسیار بالایی قابل انجام می‌باشد [۴]. جاذب مورد استفاده در این دو مورد معمولاً زئولیت 5A است و اختلاف در آیزوترمهای جذب اجزاء به روی جاذب، عامل جداسازی در این موارد می‌باشد [۵] و [۴]. به این ترتیب میتوان از یک تئوری تعادلی برای مدلسازی

موجود، مربوط به فرآیند PSA در جدول ۱ آورده شده است.

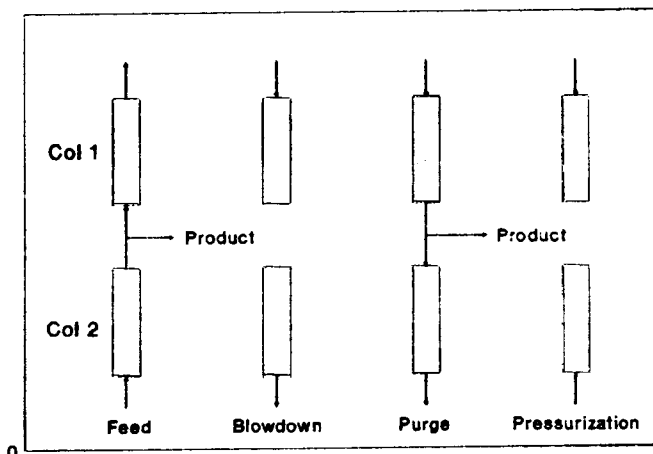
شرح فرآیند PSA

فرآیند PSA موردنظر از دو بستر جاذب تشکیل شده است که یک سیکل چهار مرحله‌ای را طی می‌کنند. در مرحله اول، خوراک در فشار بالا وارد بستر شماره ۲ شده (مطابق شکل ۱)، و عمل جذب در آن، از جزئی که قویتر جذب می‌شود، انجام می‌گیرد (جذب انتخابی)، و جزیی که با قدرت کمتری جذب می‌شود به عنوان محصول خالص از بستر خارج می‌شود. در این مرحله، جزئی از محصول خروجی به فشار کم فشار شکنی شده و برای پاکسازی^(۱) بستر شماره ۱ مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مرحله دوم بستر شماره ۱ توسط خوراک فشارزنی^(۲) می‌گردد، در حالیکه بستر شماره ۲ در جهت عکس جریان خوراک تخلیه^(۳) می‌شود. همین عملیات در مراحل سوم و چهارم، با جابجا شدن بسترها انجام می‌شود، بستر ۲ پاکسازی و فشارزنی می‌گردد و بستر شماره ۱ خوراک زنی و تخلیه می‌شود شکل ۱ مراحل مختلف سیکل فرآیند PSA موردنظر را نشان می‌دهد.

بودند و از مقاومت انتقال جرم صرفنظر شده بود. صحت این مدلها بطور تجربی برای برخی از آزمایشها تأیید شده است. لیکن در بعضی موارد، نتایج تجربی به وضوح با پیشگوئیهای تئوری تعادل، اختلاف دارد، بنابراین پیشنهاد گردیده است که حداقل برای چنین مواردی، تاثیرات سینتیکی نیز در مدلها ملحوظ گردد.

به این ترتیب یک مدل دینامیک که مقاومتهای انتقال جرم را در نظر گرفته بود اول بار توسط Mitchell و Shendalman در سال ۱۹۷۳ به تحریر درآمد. Raghavan و همکارانش در سال ۱۹۸۵ یک مدل سینتیکی ارائه کردند [۸] که در آن وابستگی به فشار و ضرایب انتقال جرم و پراکندگی محوری در یک سیستم ایزوترمال، منظور شده بود. اما یکی از شاخص ترین مدلهای ارائه شده در این بین که نفوذ کریستالی را بحساب آورده و از تقریب نیروی محرکه خطی (LDF) برای بیان سرعت انتقال جرم استفاده کرده است، مدل (Ruthven و Raghavan (۱۹۸۵) [۳] می‌باشد. در جداسازی توده‌ای که میزان جذب نسبتاً زیاد است، نمیتوان فرض نمود که سرعت عبور جریان گاز، داخل بستر ثابت است و این موضوع در این مدل رعایت شده است. با این حال در این مدل، جذب و دفع در طی مراحلی که فشار متغیر است، در نظر گرفته نشده، و این فرضی است که در جداسازی توده‌ای، صحت چندانی ندارد، بخصوص هنگامیکه زمان این مراحل نسبتاً طولانی باشد.

مدل [۷] Shin, Knaebel (۱۹۸۷) که بمنظور جداسازی و تولید نیتروژن از هوا با استفاده از جاذب زئولیت 4A ارائه شد، یک مدل سینتیکی است، که نفوذ داخل ذره‌ای و پراکندگی محوری را برای یک فرآیند PSA ایزوترمال با چهار مرحله در نظر گرفته است. به جای استفاده از تقریب برای سرعت انتقال جرم (مانند LDF) در این مدل، معادلات انتقال جرم برای هر ذره، به موازات معادلات انتقال جرم در طول بستر نوشته شده‌اند. به این ترتیب در این مدل، نیاز به ضرایب نفوذ کریستالی است، که تعیین آن بسیار مشکل و غیرقابل اطمینان است، و در این حال بنظر می‌رسد که استفاده از تقریب نیروی محرکه خطی، و بکار بردن ضرایب کلی انتقال جرم، از دقت بیشتری برخوردار باشد. فهرست جامعی از اهم مدلهای



شکل ۱: مراحل مختلف سیکل فرآیند PSA.

مدل ریاضی فرآیند

یک سیکل ساده PSA با دو بستر و چهار مرحله مانند شکل ۱ مفروض است. بمنظور توسعه مدل برای این

- سیستم، فرضیات زیر استفاده شده است:
- ۱ - دمای بسترهای جاذب، ثابت است.
 - ۲ - فشار در مراحل تخلیه و فشارزنی با شیب غیرخطی تغییر میکند و در این حال جذب و دفع نیز صورت می‌گیرد.
 - ۳ - فشار در مراحل خوراک زنی و پاکسازی، ثابت است و از افت فشار در طول بستر صرف‌نظر شده است.
- ۴ - شکل جریان بصورت پلاگ پراکنده فرض می‌گردد.
- ۵ - روابط تعادل برای دو جزء بوسیله ایزوترم مخلوط دوجزئی لانگمیر تقریب زده شده است.
- ۶ - سرعت انتقال جرم توسط روابط نیروی محرکه خطی (LDF) بیان گردیده است.

جدول ۱: اهم مدل‌های موجود مربوط به فرآیند PSA.

سال	محقق	موضوع	ردیف
1959	Skarstrom	ارائه اولین سیکل فرآیند PSA بمنظور "خشک کردن هوا"	۱
1960	Skarstrom	توسعه سیکل فرآیند PSA	۲
1971	Turnock-Kadlec	انتقال جرم بسیار سریع و صرف‌نظر از مقاومت جرمی و ارائه مدل تعادلی	۳
1972	Skarstrom	توسعه سیکل فرآیند PSA	۴
1972	Shendalman-Mitchell	مدل تثوریک براساس تعادل (جذب Trace در گاز حامل بی اثر)	۵
1973	Mitchell-Shendalman	مدل دینامیکی که انتقال جرم را درنظر می‌گیرد (فرضیات بسیار ساده)	۶
1981	Chen et al	توسعه مدل تثوریک تعادل (جذب Trace)	۷
1982	Knaebel, Hill	مدل تثوریک تعادل (دوجزه قابل جذب بدون محدودیت غلظت)	۸
1983	Fernandez-Kenney	تائید مدل تعادلی برای جداسازی O ₂ از هوا به روی Zeolite 5A	۹
1983	Chihara-Suzuki	مدل دینامیکی که انتقال جرم را به حساب می‌آورد (اولین موازنه حرارتی)	۱۰
1983	Carter-Wyszynski	مدل دینامیکی که انتقال جرم را به حساب می‌آورد	۱۱
1983	Nakao-Suzuki	قابلیت استفاده از مدل LDF برای فرآیندهای PSA	۱۲
1985	Hassan et al	انحراف از مدل تعادلی برای جذب اتیلن روی زئولیت 5A و 4A	۱۳
1985	Raghavan et al	مدل دینامیکی که انتقال جرم را به حساب می‌آورد (تاثیر سینتیکی دوجزه و پراکنده‌گی محوری)	۱۴
1985	Hassan et al	توسعه مدل انتقال جرم Raghavan برای رفتار غیرخطی اجزاء، غلظت در حد Trace	۱۵
1985	Raghavan-Ruthven	مشابه سازی عددی، عامل کنترل سینتیکی، جداسازی توده‌ای گاز، تعادل خطی برای دوجزه، نفوذ داخل ذره‌ای و تقریب LDF	۱۶
1986	Hassan et al	توسعه مدل Raghavan-Ruthven برای ایزوترمهای تعادل غیرخطی برای دوجزه	۱۷
1986	Raghavan et al	تائید وابستگی پارامتر مدل LDF به زمان سیکل در خشک کردن هوا توسط آلومینا	۱۸
1986	Doong-Yang	ارائه یک مدل ترکیبی از تعادل موضعی، نفوذ حفره‌ای و نفوذ سطحی همراه با موازنه انرژی	۱۹
1987	Shin-Knaebel	بررسی سیکل PSA با مرحله Purge و درنظر گرفتن جذب در مراحلی که فشار متغیر است، عامل کنترل کننده نفوذ	۲۰
1988	Seemann-et. al	استفاده از CMS برای جداسازی اکسیژن و نیتروژن از هوا	۲۱
1990	Liow-Kenney	در نظر گرفتن سیکل PSA با مرحله Backfill	۲۲

مرحله دوم - تخلیه بستر شماره ۲ و فشارزنی بستر شماره ۱ معادله مربوط به فاز گاز در این مرحله نیز مانند قبل خواهد بود (مرحله اول - جذب در بستر شماره ۲ و پاکسازی بستر شماره ۱، معادلات ۱ و ۲) با این تفاوت که در این مرحله فشار ثابت نبوده و بنابراین مجموع غلظت اجزاء نیز ثابت نمی باشد:

$$C_{A2} + C_{B2} = C_t \quad (13)$$

با جمع روابط مربوط به این مرحله (روابط ۱ و ۲) و همچنین با فرض اینکه افت فشار در طول بستر صفر است میتوان نوشت:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} + C_t \frac{\partial V_2}{\partial Z} + \left(\frac{1-E}{E}\right) \frac{\partial q_{A2}}{\partial t} + \left(\frac{1-E}{E}\right) \frac{\partial q_{B2}}{\partial t} \quad (14)$$

شرایط مرزی مربوط به رابطه اخیر که به تغییرات سرعت در طول بستر مربوط می شود عبارت است از:

$$V_2|_{Z=L} = 0 \quad \text{و} \quad \frac{\partial V_2}{\partial Z}|_{Z=0} = 0 \quad (15 \text{ و } 16)$$

شرایط مرزی مورد استفاده در رابطه با تغییرات غلظت جزء A در این مرحله (مانند رابطه ۱) عبارت خواهد بود از:

$$\frac{\partial C_{A2}}{\partial Z}|_{Z=0} = 0 \quad \text{و} \quad \frac{\partial C_{A2}}{\partial Z}|_{Z=L} = 0 \quad (17 \text{ و } 18)$$

روابط مربوط به سرعت انتقال جرم و روابط ایزوترم تعادلی در تمام مراحل یکسان هستند.

مرحله سوم - پاکسازی بستر شماره ۲ و جذب در بستر شماره ۱ روابط مربوط به مرحله پاکسازی همانند مرحله اول می باشد با این تفاوت که فشار کل در حداقل است و عمل دفع انجام می گیرد. رابطه مربوط به فاز گاز برای دو جزء همان روابط (۱) و (۲) می باشد، و داریم:

$$C_{A2} + C_{B2} = C_t = C_{LP} \text{ (Constant)} \quad (19)$$

رابطه تغییرات سرعت در طول بستر همان رابطه (۴)

با استفاده از فرضیات بالا، رفتار دینامیکی سیستم توسط روابط زیر بیان می شود:

مرحله اول - جذب در بستر شماره ۲ و پاکسازی بستر ۱

$$\frac{\partial C_{A2}}{\partial t} - D_{L2} \frac{\partial^2 C_{A2}}{\partial Z^2} + V_2 \frac{\partial C_{A2}}{\partial Z} + C_{A2} \frac{\partial V_2}{\partial Z} + \left(\frac{1-E}{E}\right) \frac{\partial q_{A2}}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{B2}}{\partial t} - D_{L2} \frac{\partial^2 C_{B2}}{\partial Z^2} + V_2 \frac{\partial C_{B2}}{\partial Z} + C_{B2} \frac{\partial V_2}{\partial Z} + \left(\frac{1-E}{E}\right) \frac{\partial q_{B2}}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

$$C_{A2} + C_{B2} = C_t = C_{HP} \text{ (Constant)} \quad (3)$$

با جمع روابط (۱) و (۲) و توجه به رابطه (۳) خواهیم داشت:

$$C_t \frac{\partial V_2}{\partial Z} + \left(\frac{1-E}{E}\right) \frac{\partial q_{A2}}{\partial t} + \left(\frac{1-E}{E}\right) \frac{\partial q_{B2}}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

این رابطه به تغییرات سرعت در طول بستر مربوط می شود و شرایط مرزی آن عبارتند از:

$$V_2|_{Z=0} = V_{OH} \quad \text{و} \quad \frac{\partial V_2}{\partial Z}|_{Z=L} = 0 \quad (5 \text{ و } 6)$$

لازم به ذکر است که جهت حل به روش Orthogonal Collocation به شرط مرزی در دو مرز انتهایی نیاز است. برای فاز جامد در بستر ۲ روابط سرعت انتقال جرم عبارتند از:

$$\frac{\partial q_{A2}}{\partial t} = k_A(q^*_{A2} - q_{A2}) \quad \text{و} \quad \frac{\partial q_{B2}}{\partial t} = k_B(q^*_{B2} - q_{B2}) \quad (7 \text{ و } 8)$$

تعادل سیستم طبق روابط ایزوترم لانگمیر دوجزئی و بصورت زیر فرض شده اند:

$$q^*_{A2} = \frac{b_A q_{AS} C_{A2}}{1 + b_A C_{A2} + b_B C_{B2}} \quad \text{و} \quad q^*_{B2} = \frac{b_B q_{BS} C_{B2}}{1 + b_A C_{A2} + b_B C_{B2}}$$

$$(9 \text{ و } 10)$$

شرایط مرزی مربوط به رابطه (۱) با توجه به شرایط مرزی ظروف بسته که اغلب برای بسترهای آکنده بکار می رود نوشته می شود، این رابطه به شرط مرزی Danckwert شناخته می شود:

$$D_{L2} \frac{\partial C_{A2}}{\partial Z}|_{Z=0} = -V_2|_{Z=0} (C_{A2}|_{Z=0^-} - C_{A2}|_{Z=0^+}) \quad \text{و}$$

$$\frac{\partial C_{A2}}{\partial Z}|_{Z=L} = 0 \quad (11 \text{ و } 12)$$

خواهد بود، شرایط مرزی مربوط به آن عبارتند از :

$$D_{L2} \frac{\partial C_{A2}}{\partial Z} |_{Z=0} = -V_2 |_{Z=0} (C_{A2} |_{Z=0^-} - C_{A2} |_{Z=0^+}) \quad \text{و}$$

$$V_2 |_{Z=L} = V_{OL} \quad \text{و} \quad \frac{\partial V_2}{\partial Z} |_{Z=0} = 0 \quad (20 \text{ و } 21)$$

$$\frac{\partial C_{A2}}{\partial Z} |_{Z=L} = 0 \quad (27 \text{ و } 28)$$

همچنین شرایط مرزی مربوط به معادله دیفرانسیل غلظت فاز گاز در مرحله پاکسازی عبارتست از :

شرایط اولیه مربوط به شروع عملیات سیکلی با دویستری که از ابتدا تمیز بوده‌اند (غلظت اجزای A و B صفر بوده است) بصورت زیر فرض می شود :

$$D_{L2} \frac{\partial C_{A2}}{\partial Z} |_{Z=L} = -V_2 |_{Z=L} (C_{A2} |_{Z=L^+} - C_{A2} |_{Z=L^-}) \quad (22)$$

$$C_{A2}(Z,t=0) = 0 \quad \text{و} \quad C_{B2}(Z,t=0) = 0 \quad (29)$$

$$q_{A2}(Z,t=0) = 0 \quad \text{و} \quad q_{B2}(Z,t=0) = 0$$

لازم به ذکر است که سرعت در این رابطه منفی است زیرا گاز تمیزکننده در جهت خلاف جریان خوراک حرکت می‌کند.

حل عددی مدل ریاضی فرآیند PSA

در طی مرحله پاکسازی، $Z = L^+$ و $Z = L^-$ به ترتیب نقاط بالاتر و پایین تر از $Z = L$ خواهد بود. $Z = L$ در مرحله پاکسازی، محل ورود گاز تمیزکننده به بستر است. بدلیل اینکه گاز تمیزکننده، محصول خروجی از بستر دیگر است، میتوان به جای غلظت ورودی گاز تمیزکننده، غلظت خروجی محصول از بستر دیگر را قرار داد:

معادلات حاصل از مدلسازی عبارتند از، معادله دیفرانسیل پاره‌ای غلظت در فاز گاز، معادله دیفرانسیل مربوط به تغییرات سرعت در طول بستر، و معادله دیفرانسیل مربوط به تغییرات غلظت در فاز جامد، شرایط مرزی مربوط به این معادلات باتوجه به هر مرحله مشخص می‌گردد. به این ترتیب، باتوجه به اینکه معادلات ذکر شده بصورت جفت شده و مربوط به یکدیگر می‌باشند، دستگامی از معادلات دیفرانسیل حاصل می‌شود. جهت حل این دستگام معادلات دیفرانسیل، از روش Orthogonal Collocation استفاده گردیده است [۹ و ۱۰]. برای این منظور لازم است ابتدا معادلات موردنظر به صورت بدون بعد درآمده و سپس بصورت منقطع^(۱) آنها را برای نقاط مشخصی نوشت. بدلیل عدم دسترسی به سابروتینهای موردنیاز جهت حل به روش Orthogonal Collocation ابتدا سابروتینهای برنامه کامپیوتری برای این منظور تهیه گردید و سپس برنامه کامپیوتری دیگری جهت حل مدل نوشته شد.

$$\text{مرحله جذب } (C_{A2} |_{Z=L, P=PI}) = \text{مرحله پاکسازی } (C_{A2} |_{Z=L^+}) \quad (23)$$

شرط مرزی دوم مربوط به معادله دیفرانسیل غلظت فاز گاز در مرحله پاکسازی، عبارت خواهد بود از :

$$\frac{\partial C_{A2}}{\partial Z} |_{Z=0} = 0 \quad (24)$$

مرحله چهارم - فشارزنی بستر شماره ۲ و تخلیه بستر شماره ۱ در مرحله فشارزنی نیز روابط مربوط به غلظت فاز گاز همان روابط (۱) و (۲) خواهد بود. رابطه مربوط به تغییرات سرعت جریان در مرحله فشارزنی نیز همان رابطه (۱۴) می‌باشد. شرایط مرزی مربوط به رابطه تغییرات سرعت جریان عبارتست از :

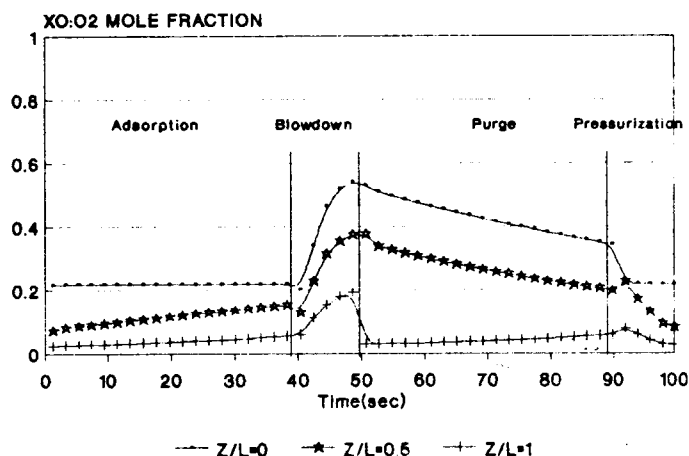
$$V_2 |_{Z=L} = 0 \quad \text{و} \quad \frac{\partial V_2}{\partial Z} |_{Z=0} = 0 \quad (25 \text{ و } 26)$$

همچنین شرایط مرزی مربوط به معادله دیفرانسیل تغییرات غلظت عبارتند از :

ارائه نتایج
با استفاده از مقادیر پارامترهای موردنیاز که در جدول ۲ آمده است [۱۱ و ۱۶]، و با استفاده از سه نقطه Collocation داخلی، برنامه کامپیوتری حل شده است. در این حال دیده می‌شود که در سیکلهای ابتدایی از فرآیند PSA، مقادیر به سمت مقدار حدی در شرایط یکنواخت

نتایج حقیقی در یک فرآیند PSA می‌باشد. مقادیر عددی حاصل از این مشابه سازی عبارتست از غلظت در فاز گاز و جامد، و سرعت جریان گاز عبوری در بستر، در نقاط Collocation و در زمانهای مختلف: شکل ۲ جزء مولی گاز اکسیژن را به ترتیب در نقطه ورودی ($Z/L = 0$)، یک نقطه Collocation داخلی ($Z/L = 0.5$) و انتهای خروجی بستر ($Z/L = 1$) در یک سیکل کامل با چهار مرحله، نشان می‌دهد.

به منظور بیان دقیقتر تغییرات فشار در مراحل تخلیه و فشارزنی، با استفاده از مقادیر تجربی برای هر کدام، رابطه‌ای در نظر گرفته شده است. در مرحله فشارزنی رابطه‌ای به فرم $p=at^2+bt+c$ و در مرحله تخلیه $(p=\frac{1}{t+b} - a)$ فرض می‌گردد. سپس با برازش این روابط با



شکل ۲: جزء مولی اکسیژن در بستر براساس نتایج حل مدل.

پیش می‌رود. پس از گذشت پنج سیکل، نتایج تقریباً ثابت می‌ماند و بهمین دلیل نتایج حاصل در سیکل ششم نشانگر

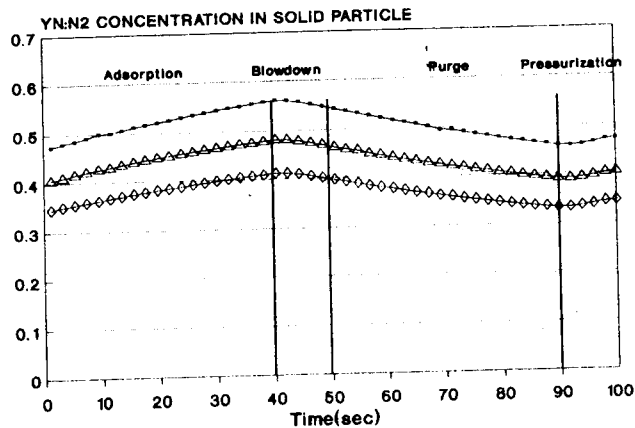
جدول ۲: پارامترهای مورد نیاز

$k_{O_2}=0.04471 \text{ s}^{-1}$	ضریب انتقال جرم کلی اکسیژن	۱
$k_{N_2}=0.00762 \text{ s}^{-1}$	ضریب انتقال جرم کلی نیتروژن	۲
$b_{O_2}=2.16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{N}$	ثابت ایزوترم لانگمیر برای اکسیژن	۳
$b_{N_2}=2.75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{N}$	ثابت ایزوترم لانگمیر برای نیتروژن	۴
$K_{O_2}=3.32 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{N}$	ضریب هنری برای اکسیژن	۵
$K_{N_2}=2.439 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{N}$	ضریب هنری برای نیتروژن	۶
$D_{LHP}=4.876 \text{ cm}^2/\text{s}$	ضریب پراکندگی محوری در فشار بالا	۷
$D_{LLP}=4.876 \text{ cm}^2/\text{s}$	ضریب پراکندگی محوری در فشار پایین	۸
$q_{OS}=0.00264 \text{ gmole}/\text{cm}^3$	غلظت اشباع اکسیژن در جامد	۹
$q_{NS}=0.00264 \text{ gmole}/\text{cm}^3$	غلظت اشباع نیتروژن در جامد	۱۰
$E=0.4$	جزء خالی بستر	۱۱
$L=100 \text{ m}$	طول بستر جاذب	۱۲
$P_H=8 \text{ atm}$	فشار در مرحله جذب	۱۳
$P_L=1 \text{ atm}$	فشار در مرحله دفع	۱۴
$T=303 \text{ K}$	دما در بستر	۱۵
$V_{HP}=16 \text{ cm}/\text{s}$	سرعت جریان در ورودی بستر در مرحله جذب	۱۶
$V_{LP}=-10 \text{ cm}/\text{s}$	سرعت جریان در ورودی بستر در مرحله دفع	۱۷

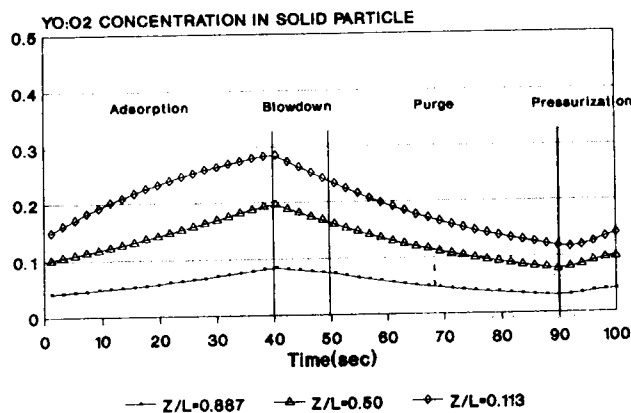
(علامت منفی نشانگر جهت عکس ورود جریان خوراک است).

$X_{O_2}=0.218$	جزء مولی اکسیژن در خوراک	۱۸
$t_1=t_3=40 \text{ s}$	زمان مرحله اول (جذب) و سوم (پاکسازی)	۱۹
$t_2=t_4=10 \text{ s}$	زمان مراحل دوم (تخلیه) و چهارم (فشارزنی)	۲۰

تغییرات سرعت در طول بستر را در انتهای مرحله جذب و پاکسازی نشان میدهد، مشخص است.



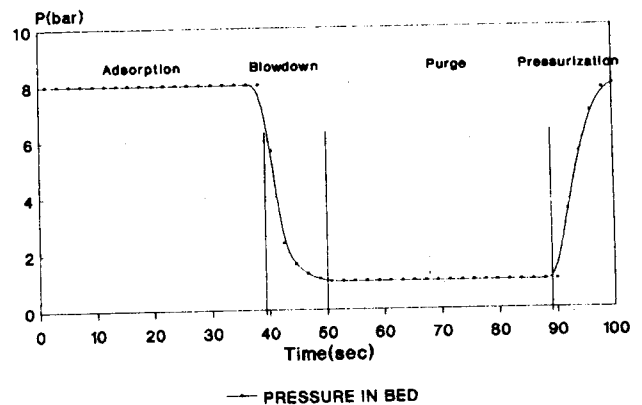
شکل ۴a: غلظت نیتروژن در ذره جامد براساس نتایج حل مدل.



شکل ۴b: غلظت اکسیژن در ذره جامد براساس نتایج حل مدل.

ساخت دستگاه و انجام آزمایشها

جهت بررسی تجربی و کسب نتایج آزمایشی، دستگاهی در مقیاس پیش پایلوت^(۱) طراحی و ساخته شد. این دستگاه دارای دو ستون جاذب به طول یک متر و قطر داخلی ۲/۵Cm است. به منظور تغییر مسیر در مراحل مختلف، از تعدادی شیر برقی به همراه یک دستگاه کنترل قطع و وصل استفاده شد. این سیستم کنترل الکترونیکی قابلیت تنظیم زمان هریک از مراحل را دارد. این دستگاه کنترل در دو وضعیت خودکار و دستی قابل استفاده است. به روی یکی از دو ستون جاذب سه محل نمونه گیری در طولهای ۲۰٪، ۶۰٪ و ۱۰۰٪ از طول کل بستر تعبیه شده



شکل ۳: پروفایل فشار در بستر.

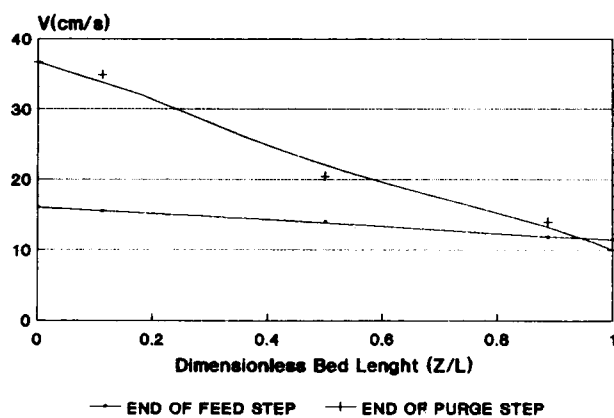
مقادیر تجربی ثوابت بدست آمده، و به این ترتیب میتوان از این روابط برای بیان فشار برحسب زمان استفاده کرد. باتوجه به اینکه در مدل مورد استفاده جذب و دفع در مراحل فشارزنی و تخلیه نیز در نظر گرفته شده، فشار در این مراحل نقش موثری خواهد داشت. در شکل ۳ فشار داخل بستر در یک سیکل کامل از فرآیند PSA نشان داده شده است.

در شکل‌های a,b-۴ غلظت نیتروژن و اکسیژن در سه نقطه Collocation داخلی در طول بستر در یک سیکل کامل از فرآیند PSA نشان داده شده است. محور عمودی در این نمودار Y_O و Y_N عبارتند از:

$$Y_O = \frac{q_O}{q_{OS}} = \frac{\text{غلظت جذب شده از اکسیژن در فاز جامد (gmole/cm}^3\text{)}}{\text{غلظت اشباع از اکسیژن در فاز جامد (gmole/cm}^3\text{)}}$$

$$Y_N = \frac{q_N}{q_{NS}} = \frac{\text{غلظت جذب شده از نیتروژن در فاز جامد (gmole/cm}^3\text{)}}{\text{غلظت اشباع از نیتروژن در فاز جامد (gmole/cm}^3\text{)}}$$

نکته مهم دیگری که از نتایج حل مدل میباید، سرعت جریان گاز در بستر است. همانگونه که قبلاً نیز ذکر گردید، باتوجه به اینکه موضوع مورد نظر، فرآیند PSA به منظور جداسازی توده‌ای است، ضروری است که تغییرات سرعت در مراحل جذب و دفع در نظر گرفته شود. در مرحله جذب، به واسطه جذب جزئی از جریان ورودی سرعت جریان در طول بستر کاهش می‌یابد. در مرحله پاکسازی بستر نیز که جزئی از محصول در خلاف جهت ورود خوراک وارد می‌شود، بواسطه خارج شدن جزئی از گازها، از داخل ذرات جامد، سرعت جریان در طول بستر افزایش می‌یابد. این موضوع به وضوح در شکل ۵ که



شکل ۵: سرعت جریان گاز در بستر براساس نتایج حل مدل.

این نکته قابل پیش بینی است زیرا با گذشت زمان در این مرحله، مقدار جذب شده توسط جاذب افزایش یافته و میزان جذب کاهش می‌یابد. مسلماً تغییرات غلظت در ابتدای بستر نسبت به انتهای آن بیشتر است. در شکل‌های ۴-a,b غلظت نیتروژن در فاز جامد در انتهای بستر بیش از ابتدای آن است، در حالیکه برای اکسیژن عکس این حالت وجود دارد. علت را به این صورت میتوان توضیح داد که چون سرعت نفوذ اکسیژن بیش از نیتروژن است، قسمت عمده اکسیژن در ابتدای ورود به بستر جذب می‌شود. و به همین دلیل میزان نیتروژن موجود، در فاز جامد در ابتدای بستر کمتر است تا انتهای آن. در نقاط انتهایی بستر میزان اکسیژن کمتر است و این دلیل نیز باعث می‌گردد که غلظت آن در فاز جامد نسبت به ابتدای بستر کمتر باشد و در عوض نیتروژن غلظت بالاتری داشته باشد.

در مرحله تخلیه، با کاهش فشار، عمل دفع آغاز می‌گردد و جزء مولی اکسیژن در فاز گاز افزایش می‌یابد. این افزایش در نقاط پایینی بستر بیشتر است، زیرا اکسیژن موجود در فاز جامد در این نقاط بیشتر است. در این حال طبق آنچه که انتظار میرفت غلظت اجزای موجود در فاز جامد نیز شروع به کاهش می‌کند.

در مرحله پاکسازی که جزئی از محصول از بالای بستر به منظور تمیز کردن بستر در خلاف جهت ورود خوراک وارد می‌شود، جزء مولی اکسیژن در فاز گاز شروع به کاهش می‌کند زیرا قسمت اعظم بستر توسط نیتروژن پر شده است. کاهش اکسیژن در فاز گاز در نقاط پایینی بستر

است. هریک از این نقاط نمونه گیری توسط یک شیر به یک دستگاه GC جهت آنالیز جریان گاز به صورت On-Line متصل است.

آزمایشهای موردنظر در دو بخش آزمایشهای مجزا و آزمایشهای سیکل کامل توسط دستگاه انجام گرفت. در آزمایشهای مجزا هریک از مراحل چهارگانه این فرآیند به تنهایی تحت تجزیه و تحلیل و بررسی قرار گرفت و در آزمایشهای سیکل کامل پس از تعیین برخی پارامترها در بخش آزمایشهای مجزا، نحوه عملکرد کلی فرآیند در یک سیکل کامل بررسی شد. روش دقیق انجام آزمایشها، شرح دقیق نحوه عملکرد دستگاه و نتایج آزمایشها به طور کامل در مراجع [۱۲ و ۱۳] آمده است.

بحث و نتیجه گیری

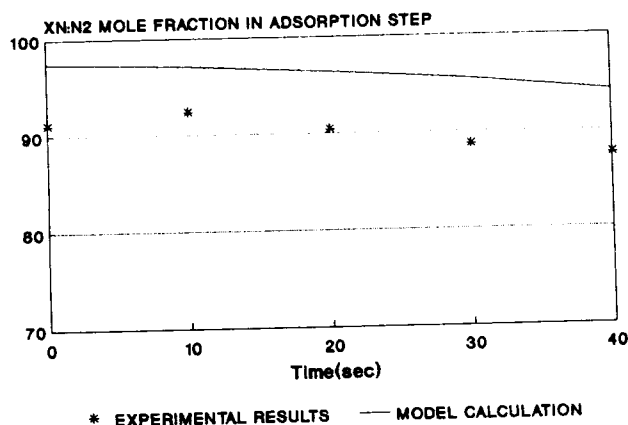
در این مقاله یک مدل به منظور بیان عملکرد فرآیند PSA که دارای چهار مرحله جذب در فشار بالا، تخلیه، پاکسازی و فشارزنی است، ارائه گردیده است. این مدل با احتساب پدیده نفوذ به عنوان عامل کنترل در فرآیند جذب و دفع، یک مدل سینتیکی است که جهت جداسازی توده‌ای مخلوطهای گازی ارائه شده است. فرضیات مدل به صورتی است که کمترین محدودیت را نسبت به شرایط عملی بوجود آورد. همچنین نکته تمایز این مدل با مدل‌های قبلی در این است که در مراحل تخلیه و فشارزنی، عمل جذب و دفع به حساب آمده و رابطه‌ای غیرخطی برای فشار در طی این مراحل فرض شده، که به واقعیت نزدیکتر می‌باشد. تغییرات سرعت در طول بستر نیز به واسطه جذب و دفع در نظر گرفته شده است. به این ترتیب مدل ارائه شده از هر لحاظ عمومیت دارد و میتوان آن را برای تمامی مواردی که نفوذ عامل کنترل کننده باشد، بکار برد. مدل‌های قبلی ملزم به استفاده در سیکلهایی بودند که مراحل تخلیه و فشارزنی آن نسبت به کل فرآیند، کوتاه باشد.

در شکل ۲ جزء مولی در فاز گاز در طول بستر در یک سیکل کامل از فرآیند PSA نشان داده شده است. در مرحله جذب که محصول نیز گرفته می‌شود، درصد نیتروژن بالاترین مقدار را دارد، اما هرچه به انتهای مرحله نزدیک می‌شویم، میزان ناخالصی اکسیژن بیشتر می‌شود.

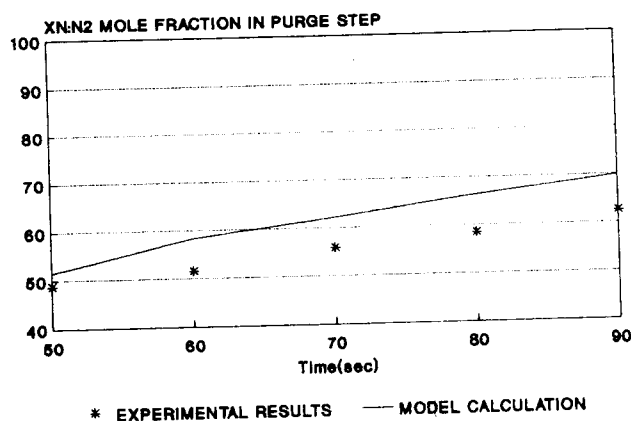
جدول ۳: تاثیر پارامترهای مختلف به روی درصد خلوص محصول

تاثیر پارامتر	t (m)	P _H (bar)	G -	t ₁ (Sec)	t ₂ (Sec)	D _L (Cm ² /S)	N -	سرعت خروجی سرعت ورودی	X _{N₂}
طول سیر	80	8	1.6	40	10	4.876	3	0.746	0.9147
	100	8	1.6	40	10	4.876	3	0.687	0.9481
	120	8	1.6	40	10	4.876	3	0.637	0.9697
P _H فشار مرحله حدا	100	5	1.6	40	10	4.876	3	0.68	0.884
	100	8	1.6	40	10	4.876	3	0.687	0.9481
	100	10	1.6	40	10	4.876	3	0.669	0.9608
نسبت سرعت ورودی مرحله جذب به دفع $G = \frac{V_{HP}}{V_{LP}}$	100	8	$\frac{20}{10} = 2$	40	10	4.876	3	0.722	0.9125
	100	8	$\frac{16}{10} = 1.6$	40	10	4.876	3	0.687	0.9481
	100	8	$\frac{10}{10} = 1$	40	10	4.876	3	0.540	0.9607
	100	8	$\frac{16}{20} = 0.8$	40	10	4.876	3	0.680	0.9572
زمان مراحل اول و سوم t ₁	100	8	1.6	35	10	4.876	3	0.668	0.9542
	100	8	1.6	40	10	4.876	3	0.872	0.9481
	100	8	1.6	45	10	4.876	3	0.704	0.9422
زمان مراحل دوم و چهارم t ₂	100	8	1.6	40	15	4.876	3	0.696	0.9475
	100	8	1.6	40	10	4.876	3	0.687	0.9481
	100	8	1.6	40	5	4.876	3	0.678	0.9483
سرعت آمیختگی محوری D _L	100	8	1.6	40	10	10	3	0.688	0.9467
	100	8	1.6	40	10	4.876	3	0.687	0.9481
	100	8	1.6	40	10	1	3	0.686	0.9491
عدد نقاط Collocation N	100	8	1.6	40	10	4.876	4	0.687	0.9497
	100	8	1.6	40	10	4.876	3	0.687	0.9481
	100	8	1.6	40	10	4.876	2	0.692	0.9405

۷٪ است. این اختلاف را میتوان به عدم اطمینان به پارامترهای مورد استفاده در مدل و خطا در انجام آزمایشها مربوط دانست. حداکثر درجه خلوص بدست آمده در آزمایشهای عملی ۹۲/۴٪ بود. اما مدل تئوریک آن را ۹۷/۵٪ پیش بینی کرده بود.



شکل ۵: جزء مولی نیتروژن در مرحله جذب ($Z/L=1$) مقایسه نتایج تجربی و محاسبات مدل.



شکل ۶: جزء مولی نیتروژن در مرحله پاکسازی ($Z/L=0.2$) مقایسه نتایج تجربی و محاسبات مدل.

بیشتر خواهد بود. در این مرحله غلظت اجزای موجود در فاز جامد همچنان کاهش می یابد.

استفاده از گاز نیتروژن جهت پاکسازی بستر باعث میگردد که فشار جزئی اکسیژن در بستر کاهش چشمگیری یافته و ذرات جامد به خوبی از اکسیژن تخلیه گردند.

در مرحله فشارزنی، با افزایش فشار، عمل جذب آغاز میشود و به این ترتیب جزء مولی اکسیژن، در بالای بستر کمتر است و میزان آلودگی جاذب به اکسیژن در بالای بستر نسبت به پایین آن کمتر می باشد. غلظت اجزای موجود در فاز جامد نیز با شروع عمل جذب افزایش می یابد. تغییرات غلظت اکسیژن موجود، در فاز جامد، بواسطه سرعت نفوذ بالاتر آن، بیشتر است. همچنین مقدار اکسیژن در فاز جامد در پایین بستر بیشتر است، و عکس این موضوع برای نیتروژن صحت دارد.

به منظور بررسی تعدادی از پارامترهای عملیاتی، با استفاده از مدل تئوریک مورد بحث، تاثیر آن پارامترها بر درجه خلوص محصول بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳ خلاصه شده است.

با استفاده از نتایج مربوط به حل مدل و آزمایشهای عملی انجام شده برای جداسازی نیتروژن از هوا با استفاده از جاذب زئولیت 4A، میتوان میزان تطابق و در نتیجه صحت مدل بکار رفته را نشان داد. مهمترین معیار در تشخیص راندمان PSA، درجه خلوص است، به همین منظور در شکل ۶-a جزء مولی نیتروژن در خروجی بستر، در طی مرحله جذب، جهت مقایسه بین مدل تئوریک و نتایج تجربی نشان داده شده است. همچنین شکل ۶-b نیز نشانگر جزء مولی نیتروژن در محل خروجی در طی مرحله پاکسازی می باشد. آنچه که از این دو نمودار نتیجه می گردد این است که حل عددی مدل توافق خوبی با نتایج آزمایشی دارد، این موضوع از نحوه تغییرات نتایج محاسبات تئوریک مربوط به مدل به وضوح مشخص است. حداکثر خطا مابین نتایج تجربی و حل مدل، کمتر از

معرفی علائم بکار رفته

b_i : ثابت ایزوترم لانگمیر برای جزء i (cm^3/mol)

C_{HP} : غلظت در مرحله فشار بالا (mol/cm^3)

C_{ij}	: غلظت جزء i در فاز گاز در بستر j (mol/cm^3)
C_{LP}	: غلظت در مرحله فشار پایین (mol/cm^3)
C_t	: غلظت کل داخل بستر (mol/cm^3)
D_{Lj}	: ضریب پراکندگی محوری در بستر j (cm^2/s)
k_i	: ضریب انتقال جرم کلی برای جزء i (s^{-1})
L	: طول بستر (cm)
P_L	: فشار پایین در مرحله دفع (atm)
P_t	: فشار کل داخل بستر (atm)
q_{ij}	: غلظت جذب شده از جزء i در فاز جامد داخل بستر j (mol/cm^3)
q_{ij}^*	: غلظت جذب شده از جزء i در حال تعادل با غلظت فاز گاز داخل بستر j (mol/cm^3)
q_{is}	: غلظت اشباع از جزء i در جامد (mol/cm^3)
t	: زمان (s)
V_j	: سرعت جریان گاز داخل بستر j (cm/s)
V_{OH}	: سرعت جریان گاز در مدخل ورودی در مرحله فشار بالا (cm/s)
V_{OL}	: سرعت جریان گاز در مدخل ورودی در مرحله فشار پایین (cm/s)
Z	: فاصله از نقطه ورود خوراک به بستر (cm)
E	: جزء خالی بستر (-)

مراجع

- 1 - Skarstrom, C. W. (1960). "U.S.Patent 2.944.627."
- 2 - Yang, R. T. (1987). "Gas separation by adsorption process." Butterworth Publishers.
- 3 - Raghavan, N. E., and Ruthven, D. M. (1985). "Pressure swing adsorption, III. Numerical simulation of a kinetically controlled bulk gas separation." *AIChE. J.* 31, 2017.
- 4 - Ruthven, D. M. (1984). "Principles of adsorption & adsorption processes." John Wiley & Sons, Inc.
- 5 - Suzuki, M. (1989). "Adsorption engineering." John Wiley & Sons, Inc.
- 6 - Hassan, M. M., and Ruthven, D. M. (1986). "Air separation by pressure swing adsorption on a carbon molecular sieve." *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1333.
- 7 - Shin, H. S., and Knaebel, K. S. (1987). "Pressure swing adsorption: A theoretical study of diffusion-induced separation." *AIChE. J.*, 33, 654.
- 8 - Raghavan, N. S., Hassan, M. M., and Ruthven, D. M. (1985). "Numerical simulation of a PSA system. I. isothermal trace component system with linear equilibrium and finite mass transfer resistance." *AIChE. J.*, 31, 385.
- 9 - Finlayson, B. A. (1980). "Nonlinear analysis in chemical engineering." Mc.Graw-Hill New York.
- 10 - Villadsen, J. V., and Stewart, W. E. (1967). "Solution of boundary-value problem by orthogonal collocation." *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1483.
- 11 - Seemann, A., Richter, E., Juntgen, H. (1988). "Modelling of a pressure swing adsorption process for oxygen enrichment with carbon molecular sieve." *Chem. Eng. Tech.*, 11, 341.

۱۲ - پاک سرشت ، س. "مدلسازی و مشابه سازی عددی به همراه ساخت دستگاه فرایند PSA جهت جداسازی نیتروژن از هوا." پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی ، واحد جنوب تهران، زمستان (۱۳۷۱).

۱۳ - پاک سرشت ، س. و اکبرنژاد، م.م. "طراحی و ساخت پایلوت فرایند PSA جهت جداسازی نیتروژن از هوا." فصلنامه تحقیق ، شماره ۳۰، پاییز (۱۳۷۷).

واژه نامه

1 - Pressure Swing adsorption	جذب با تناوب فشار
2 - Bulk	توده ای
3 - Purge	پاکسازی
4 - Pressurization	فشارزنی
5 - Blowdown	خوراک تخلیه
6 - Discrete	منقطع
7 - Bench	پایلوت