

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

مدل سازی فرایند جذب سطحی مرکابتان های سبک از گاز طبیعی با استفاده از مدل شبکه-حفره

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

مسیح شهابی

استاد راهنما

دکتر محمد رضا احسانی



دانشگاه صنعتی اصفهان

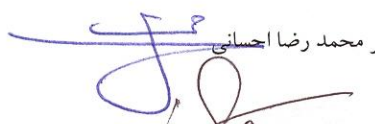
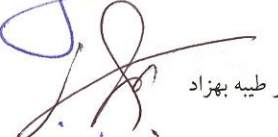
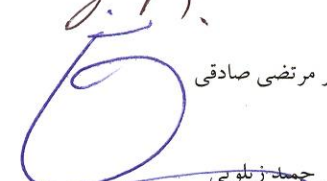

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی آقای مسیح شهابی

تحت عنوان

مدل سازی فرایند جذب سطحی مر کاپتان های سبک از گاز طبیعی
با استفاده از مدل شبکه-حفره

در تاریخ ۹۰/۵/۴ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

	دکتر محمد رضا اجسائی	۱- استاد راهنمای پایان نامه
	دکتر طیبه بهزاد	۲- استاد داور
	دکتر مرتضی صادقی	۳- استاد داور
	دکتر حمید زیلویی	سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تقدیر و تشکر

حال که در سایه الطاف پروردگار یکتا این تحقیق به پایان رسیده است، بر خود واجب می‌دانم از زحمات کلیه کسانی که مرا در این تحقیق، تشویق و یاری نموده‌اند، کمال تشکر و قدردانی را بعمل آورم. از استاد محترم جناب آقای دکتر احسانی که با راهنمایی‌های خود مرا در بهتر به انجام رساندن این پروژه یاری نموده‌اند سپاس‌گزاری می‌کنم. از همکاری صمیمانه دوست خوبم آقای دکتر عدلو و آقای مهندس کاظمیان و همچنین خانم مهندس پرتو که در انجام این پایان‌نامه به اینجانب کمک نموده‌اند، تشکر و قدر دانی می‌نمایم. در پایان از پدر و مادرم که در تمامی مراحل زندگی یار و پشتیبان من بوده‌اند، سپاس‌گزاری نموده و سر بلندیشان را در تمامی مراحل زندگی آرزومندم.

مسیح شهابی

تابستان ۹۰

این پایان نامه با حمایت شرکت ملی گاز ایران انجام شده است.

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب.....
یازده	فهرست شکل‌ها.....
سیزده	فهرست جداول.....
۱	چکیده.....
۲	فصل اول: مقدمه.....
۳	۱-۱ مرکاپتان‌ها
۴	۲-۱ سابقه استفاده از روش‌های جذب سطحی در خالص‌سازی گاز طبیعی.....
۷	فصل دوم: روش‌های خالص‌سازی گاز طبیعی.....
۷	۱-۲ جذب در فاز مایع.....
۸	۲-۲ جذب بر روی یک جاذب جامد.....
۸	۳-۲ روش‌های غشائی (تراوش گاز).....
۱۰	۴-۲ تبدیل شیمیایی.....
۱۰	۵-۲ روش‌های جداسازی مرکاپتان‌ها از گاز طبیعی.....
۱۰	۱-۵-۲ مرکاپتان زدایی گاز طبیعی با روش مراکس.....
۱۳	۲-۵-۲ مرکاپتان زدایی گاز طبیعی با روش غربال مولکولی.....
۱۴	۳-۵-۲ طبقه‌بندی الگوهای جذب گاز.....
۱۴	۴-۵-۲ مقایسه روش مراکس و غربال مولکولی.....
۱۴	۶-۲ فرآیندهای جذب سطحی.....
۱۵	۱-۶-۲ فرآیندهای ناپیوسته.....
۱۶	۲-۶-۲ فرآیندهای بستر ساکن.....
۱۹	فصل سوم: جذب سطحی و فرآیندهای جذب سطحی.....
۱۹	۱-۳ پدیده جذب سطحی.....
۲۰	۱-۱-۳ جذب فیزیکی و جذب شیمیایی.....
۲۲	۲-۱-۳ جذب سطحی متحرک و ثابت.....
۲۲	۳-۱-۳ جذب تک لایه و چند لایه.....
۲۳	۲-۳ جاذب‌ها.....
۲۳	۱-۲-۳ غربال‌های مولکولی زئولیتی.....
۲۳	۲-۲-۳ تقسیم‌بندی زئولیت‌های مصنوعی.....
۲۷	۳-۳ طبیعت جاذب‌ها.....

۲۷ ۳-۱-۱ جاذب‌های میکروپور.....
۲۸ ۳-۲-۳ جاذب‌های کاربردی.....
۲۹ ۳-۴ انتخاب‌گری در جاذب‌ها.....
۳۱	فصل چهارم: نفوذ ذرات در داخل جامد متخلخل.....
۳۱ ۴-۱ فرآیند انتقال یک گاز قابل جذب درون جاذب.....
۳۲ ۴-۱-۱ جریان ویسکوز در فاز گاز.....
۳۳ ۴-۱-۲ جریان نودسن در فاز گاز.....
۳۴ ۴-۱-۳ گاز غیرقابل جذب.....
۳۶ ۴-۱-۴ جریان سطحی در فاز جذب‌شده.....
۳۹ ۴-۲ نفوذ در میکروپورها.....
۳۹ ۴-۳ مدل‌های تعادلی جذب سطحی.....
۴۰ ۴-۳-۱ اشکال مختلف ایزوترم‌های جذب فیزیکی.....
۴۵	فصل پنجم: مدل شبکه-حفره.....
۴۵ ۵-۱ مقدمه.....
۴۶ ۵-۲ تئوری.....
۴۷ ۵-۲-۱ ساختار شبکه-حفره.....
۴۹ ۵-۲-۲ ساختار حفره‌ها و معادلات حاکم بر شبکه.....
۵۰ ۵-۲-۳ حل معادلات شبکه.....
۵۰ ۵-۳ محاسبه ضریب نفوذ مؤثر.....
۵۰ ۵-۴ تشریح برنامه کامپیوتری.....
۵۰ ۵-۴-۱ قابلیت‌های برنامه.....
۵۲ ۵-۴-۲ ورودی و خروجی‌های برنامه.....
۵۲ ۵-۵ نتایج حاصل از حل شبکه.....
۵۷ ۵-۶ بررسی اثر غلظت مرکاپتان بر ضریب نفوذ مؤثر.....
۵۸ ۵-۷ توزیع غلظت در داخل جاذب.....
۶۰	فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات.....
۶۱ ۶-۱ پیشنهادات.....
۶۱ ۶-۱-۱ بررسی جذب چند جزئی.....
۶۱ ۶-۱-۲ شبیه‌سازی نم زدایی گاز طبیعی.....
۶۱ ۶-۱-۳ انجام کار آزمایشگاهی بر روی این سیستم.....

۶۲۴-۱-۶ کاستن از فرضیات شبیه‌سازی و افزودن دقت آن
۶۳منابع و مراجع
۶۶پیوست «الف» روش تعامد طبیعی برای حل معادلات دیفرانسیل
۷۹پیوست «ب» کدهای کامپیوتری

فهرست شکل ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۸	شکل ۱-۲ نمای شماتیک فرایند جذب توسط حلال.....
۹	شکل ۲-۲ تراوش گاز.....
۹	شکل ۳-۲ واحدهای تراوش گاز.....
۱۳	شکل ۴-۲ شمای کلی فرایند مراکس.....
۱۳	شکل ۵-۲ فرایند مرکاپتان زدایی گاز با روش غربال مولکولی.....
۱۵	شکل ۶-۲ تجهیزات اولیه برای تماس یک مایع با یک جاذب تک بیج.....
۱۶	شکل ۷-۲ تجهیزات اولیه برای تماس یک مایع با یک جاذب دو بیج.....
۱۶	شکل ۸-۲ تماس مختلف الجهت سه مرحله‌ای.....
۱۷	شکل ۹-۲ روند حرکت منطقه انتقال جرم در طول یک بستر جذب ساکن.....
۲۲	شکل ۱-۳ جذب سطحی ثابت و متحرک به صورت شماتیک.....
۲۳	شکل ۲-۳ جذب سطحی به صورت تک لایه و چند لایه.....
۲۵	شکل ۳-۳ ساختمان‌های شبکه‌ای زئولیت‌ها.....
۲۶	شکل ۴-۳ (الف) ساختمان شبکه‌ای زئولیت نوع A، (ب) ساختمان شبکه‌ای زئولیت نوع X و Y، (ج) ساختمان شبکه‌ای زئولیت نوع Erionite، (د) ساختمان شبکه‌ای زئولیت نوع Chabaxzite.....
۲۶	شکل ۵-۳ نمای شماتیک ارائه شده برای ساختمان زئولیت نوع Mordenite.....
۲۷	شکل ۶-۳ ساختمان کانال شکل زئولیت‌های (الف) ZSM-5، (ب) ZSM-11.....
۳۲	شکل ۱-۴ جریان چسبنده در حفره‌های جاذب.....
۳۳	شکل ۲-۴ نفوذ نودسن.....
۳۵	شکل ۳-۴ نفوذ پذیری کلی هلیوم، نیتروژن و آرگون در کربن فعال در دمای ۳۰°C.....
۳۶	شکل ۴-۴ نفوذ پذیری کلی هلیوم، نیتروژن و آرگون در کربن فعال در دمای ۳۰°C با تغییر پارامترهای محورها.....
۳۷	شکل ۵-۴ نفوذ سطحی.....
۳۸	شکل ۶-۴ شمای کلی از نفوذپذیری بر حسب فشار (a) نفوذپذیری جریان ویسکوز، (b) نفوذپذیری نودسن که در آن $f = f(P)$ ، (c) نفوذپذیری نودسن با f ثابت (d) نفوذپذیری برای نفوذ سطحی.....
۳۸	شکل ۷-۴ یک حفره با قطر کم از جاذب (a) قبل از جذب و (b) بعد از جذب.....
۴۱	شکل ۸-۴ انواع ایزوترم جذب.....
۴۷	شکل ۱-۵ یک شبکه سه بعدی.....
۴۸	شکل ۲-۵ نمونه‌ای از توزیع اندازه حفره‌ها در جسم متخلخل.....
۵۱	شکل ۳-۵ الگوریتم پیش‌بینی کردن ضریب نفوذ موثر.....

- شکل ۴-۵ نفوذ پذیری هلیوم بر حسب فشار در کربن فعال..... ۵۴
- شکل ۵-۵ نتایج بدست آمده برای شبیه‌سازی نفوذ هلیوم در کربن فعال..... ۵۵
- شکل ۶-۵ نتایج شبیه‌سازی جذب متیل مرکاپتان بر روی کربن فعال بر حسب فشار کاهش یافته..... ۵۶
- شکل ۷-۵ توزیع اندازه حفره‌های جاذب کربن فعال بر حسب تابع چگالی احتمال..... ۵۸
- شکل ۸-۵ توزیع اندازه حفره‌های جاذب کربن فعال بر حسب تابع چگالی احتمال..... ۵۹

فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲۱	جدول ۱-۳ خصوصیات جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی.....
۳۲	جدول ۱-۴ رژیم‌های مختلف جریان در محیط متخلخل.....
۵۳	جدول ۱-۵ پارامترهای مربوط به همدمای لانگمیر.....
۵۳	جدول ۲-۵ مشخصات جاذب کربن فعال.....
۵۳	جدول ۳-۵ اطلاعات مورد نیاز شبیه‌سازی مربوط به گاز هلیوم.....
۵۴	جدول ۴-۵ نتایج شبیه‌سازی نفوذ گاز هلیوم به داخل کربن فعال.....
۵۵	جدول ۵-۵ مقایسه نتایج بدست آمده برای نفوذ هلیوم با مقادیر تجربی.....
۵۶	جدول ۶-۵ اطلاعات مورد نیاز شبیه‌سازی مربوط به متیل مرکاپتان.....
۵۶	جدول ۷-۵ نتایج شبیه‌سازی نفوذ متیل مرکاپتان به داخل کربن فعال.....
۵۷	جدول ۸-۵ مقایسه نتایج بدست آمده برای نفوذ مرکاپتان به داخل کربن فعال با نتایج تجربی.....

چکیده:

استفاده از مدل شبکه- حفره در شبیه‌سازی فرایندهای شامل جامد و سیال از جمله فرایندهای کاتالیستی، فیلتراسیون و جذب سطحی رو به گسترش است. مدل‌های گسسته و پیوسته برای بدست آوردن اطلاعاتی از مکانیسم انتقال جرم در محیط‌های متخلخل به کار برده می‌شوند. در مدل‌های پیوسته محیط متخلخل به عنوان یک ماده پیوسته به حجم V در نظر گرفته می‌شود، که از حجم حفره‌ها بسیار بزرگتر بوده اما در مقایسه با حجم کل جسم کوچک می‌باشد. خصوصیات مؤثر چنین محیط پیوسته‌ای با متوسط گیری از در کل محیط جسم بدست می‌آید. مهمترین محدودیت این روش، در نظر نگرفتن ارتباط بین حفره‌ها و همچنین تغییر حجم حفره در طی فرایند می‌باشد. یک تابع چگالی احتمال (PDF) برای بدست آوردن توزیع اندازه حفره‌ها با شعاع متوسط I_a مورد استفاده قرار گرفت. در این نوع شبیه‌سازی‌ها برخلاف روش‌های پیوسته، اطلاعات دقیقی از ضریب نفوذ موثر و ضریب پیچش به دست می‌آید. در مدل شبکه حفره، ساختار جامد متخلخل به صورت یک شبکه منظم سه بعدی است، که از گره‌هایی تشکیل شده و این گره‌ها توسط حفره‌هایی به یکدیگر متصل شده‌اند. در این رساله جذب مرکاپتان‌های سبک روی کربن فعال در یک شبکه سه بعدی، از ضریب نفوذ و ضریب پیچش در شرایط نفوذ نودسن، نفوذ جریان ویسکوز و نفوذ سطحی به دست می‌آید. در فرایند جذب سطحی، با جذب مولکول‌های جذب شونده در داخل حفره‌های جاذب، حفره‌های ریز جاذب مسدود می‌گردد و در نتیجه بر نفوذپذیری ذرات در داخل جاذب تاثیر می‌گذارد. بنابراین در این مدل‌سازی تاثیر مولکول‌های جذب شده (متیل مرکاپتان) بر سطح مقطع حفره‌ها بررسی شده است. از یک گاز بی‌اثر (هلیوم) برای بدست آوردن مشخصات جاذب استفاده گردید. همچنین نفوذپذیری برای گاز هلیوم که شامل نفوذپذیری نودسن و جریان ویسکوز می‌باشد، بر حسب فشار بدست آمد و ملاحظه گردید که نفوذپذیری گاز هلیوم نسبت به فشار بصورت خطی بدست می‌آید. همچنین ملاحظه گردید که نتایج پیش‌بینی شده نسبت به مدل یک بعدی، تطابق بهتری با داده‌های تجربی نشان داد. نتایج نشان دهنده آن است که چنانچه کسر جذب شده کوچک باشد، می‌توان از تغییرات ضریب نفوذ موثر (تا زمان اشباع) با زمان و مکان صرف نظر کرد. همچنین نتایج شبیه‌سازی گازهای غیرقابل جذب نسبت به گازهای قابل جذب تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی نشان دادند که به دلیل تاثیر فرایند جذب بر کاهش حجم حفره‌ها می‌باشد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی، مدل شبکه-حفره، مرکاپتان، گاز طبیعی

فصل اول

مقدمه

جداسازی مخلوط گازها و تصفیه آنها از مقادیر کم ناخالصی، مسئله مهمی در بحث فرایندهای مهندسی شیمی است. کاربرد صنعتی و تجاری بسیاری از گازها که در طبیعت به صورت مخلوط با گازهای دیگر وجود دارند، جز در حالت خالص یا درجه خلوص بسیار بالا میسر نیست.

گازی که از منابع چاه‌های گاز استخراج می‌شود دارای مقادیر متفاوتی از ناخالصی‌ها است که عمدتاً شامل هیدروژن سولفید (H_2S)، دی‌اکسید کربن (CO_2) و مرکاپتان‌ها و آب می‌باشد. وجود این ناخالصی‌ها در گاز باعث اشکالات فراوانی می‌گردد، به عنوان مثال H_2S حتی نسبت به لوله‌هایی از جنس فولاد ضد زنگ هم خورنده است. از طرفی این ناخالصی‌ها به عنوان مسموم کننده کاتالیست‌ها محسوب می‌شوند.

طبق استاندارد ASTM¹، در گازهای تصفیه شده حداکثر گوگرد مجاز $\frac{mg}{Nm^3}$ ۲۲/۹ و حداکثر مرکاپتان مجاز

$\frac{mg}{Nm^3}$ ۱۱/۵ است. در اکثر منابع گازی مقادیر این ناخالصی‌ها بیشتر بوده و پالایش و تصفیه گاز طبیعی ضرورت دارد.

قسمت عمده گاز طبیعی را هیدروکربن‌های سبک که عمدتاً شامل متان و اتان می‌باشد، تشکیل می‌دهد. به جز این ترکیبات، ناخالصی‌های دیگری نیز در گاز طبیعی وجود دارند که به عنوان آلاینده‌های گاز طبیعی شناخته

می‌شوند. مهمترین این آلاینده‌ها آب، ترکیبات گوگرد و CO_2 می‌باشند. جداسازی بخار آب از گاز طبیعی را نم‌زدایی^۱ و جداسازی ترکیبات گوگرد دار و CO_2 (گازهای ترش یا اسیدی)^۲ را شیرین‌سازی می‌گویند [۱].

ترکیبات گوگردی باعث خوردگی تجهیزات و خطوط لوله می‌شوند و همچنین در صنایع باعث مسمومیت کاتالیست‌ها (از بین رفتن فعالیت آن‌ها) می‌شوند.

به عنوان مثال گوگرد و ترکیبات آن در هنگام سوختن در هوا به دی‌اکسید گوگرد (SO_2) تبدیل می‌شوند و به همراه گازهای حاصل از احتراق وارد اتمسفر می‌شوند. این فرایند باعث آلوده شدن اتمسفر شده و در هنگام ریزش باران، سبب ایجاد باران اسیدی می‌شود. از جمله آسیب‌های باران‌های اسیدی می‌توان به آلودگی آب رودخانه‌ها و دریاچه‌ها (کاهش PH آب)، آسیب رساندن به زمین‌ها و محصولات کشاورزی، آسیب رساندن به جنگل‌ها و همچنین فرسایش ساختمان‌ها و بناها اشاره کرد.

خطر دیگر آلودگی جوی SO_2 (که اغلب مه دود پتروشیمیایی نامیده می‌شود) وقتی روی می‌دهد که شرایط جوی و محیطی خاص امکان تجمع SO_2 در مکان‌هایی که انسان زندگی می‌کند را فراهم آورده و این مسئله باعث مشکلات جدی تنفسی می‌گردد. تنفس H_2S و سایر ترکیبات فرار گوگردی حتی در غلظت‌های پایین، فوق‌العاده سمی بوده و سبب ایجاد ناراحتی و حتی مسمومیت می‌شوند.

ترکیبات گوگرد دارای خاصیت اسیدی می‌باشند و به راحتی با فلزات واکنش می‌دهند. این امر سبب ایجاد دو مشکل مهم می‌شود. اولاً این ترکیبات باعث خوردگی تجهیزات و خطوط لوله می‌شوند، ثانیاً گوگرد موجود در گازی که به عنوان خوراک در فرایندی، مثل تولید آمونیاک، مورد استفاده قرار می‌گیرد، با کاتالیزورهای داخل راکتور واکنش داده و اصطلاحاً سبب مسمومیت و کاهش فعالیت کاتالیست‌ها می‌شوند. کاتالیست‌ها موادی هستند که بدون مصرف در واکنش‌های شیمیایی سرعت آن‌ها را افزایش می‌دهند و به طور گسترده‌ای در فرآیندهای پالایش و پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در دو دهه اخیر استفاده از تبدیل‌کننده‌های کاتالیستی در مسیر جریان گاز خروجی از وسایل نقلیه بنزینی به منظور کاهش انتشار اکسیدهای مضر نیتروژن گسترش یافته است. بازده این تبدیل‌کننده‌ها، در نتیجه مسمومیت کاتالیست توسط ترکیبات گوگرد موجود در بنزین کاهش می‌یابد.

۱-۱ مرکاپتان‌ها

کلمه «مرکاپتان» یک نام توصیفی برای ترکیبات آلی با گروه عاملی $-SH$ است و از کلمه لاتین Mercurium مشتق شده است. امروزه کلمه «تیول» را نیز برای این گروه عاملی به کار می‌برند. در صنایع پتروشیمی مرکاپتان‌ها مشابه نام الکل نظیر خود نام گذاری می‌شوند. به عنوان مثال CH_3SH ، متیل مرکاپتان نامیده می‌شود (مشابه CH_3OH که متیل الکل نامیده می‌شود) در حالی که نام علمی آن متان تیول است.

1 Dehydration
2 Sour or acid gases

مرکاپتان‌ها به خاطر بوی به شدت نامطبوع و تفرانگیزشان شناخته می‌شوند. شدت بوی این مواد متناسب با فشار بخار آنها است و در مولکول‌های با نقطه جوش پایین یا فشار بخار بالا افزایش می‌یابد. حذف مرکاپتان‌ها، به ویژه مرکاپتان‌ها با نقطه جوش پایین که عامل اصلی ایجاد بو هستند، برای مقبولیت محصول ضروری است، مگر در حالتی که محصول در یک سیستم بسته مورد استفاده قرار گیرد، از جمله می‌توان به استفاده از LPG^۱ برای گرم کردن خانه‌ها اشاره نمود.

مرکاپتان‌ها به صورت طبیعی در نفت خام وجود دارند، اما مقدار قابل توجهی از مرکاپتان‌ها از تخریب سایر ترکیبات گوگردار در هنگام عملیات های تقطیر و شکستن^۲ تولید می‌شوند. مرکاپتان‌ها همچنین می‌توانند در نتیجه ترکیب سولفید هیدروژن با الفین‌ها و دی‌الفین‌ها ایجاد شوند.

مرکاپتان‌ها از جمله ترکیبات سبک مانند متیل مرکاپتان تا ترکیبات سنگین ترشان را نمی‌توان به وسیله تقطیر جداسازی کرد، و بنابراین نیاز به روش‌های دیگر (همچون تصفیه شیمیایی) برای حذف آنها وجود دارد. غلظت مرکاپتان‌ها معمولاً از چند ppm تا چند هزار ppm متغیر است. آریل مرکاپتانها^۳، که معمولاً تیوفنول‌ها نامیده می‌شود، ویژه جداسازهای شکستن کاتالیستی هستند. آنها به ندرت در اجزاء اولیه یا گاز طبیعی یافت می‌شوند. مرکاپتان‌ها با نقطه جوش بالاتر، همانند آنهايي که در برشهای انتهای تقطیر بنزین یا نفت سفید یافت می‌شوند، فشار بخار پایینی دارند و باعث ایجاد بوی نامطلوب در محصول نمی‌شوند. با این حال، مشخصات محصول که مقدار کل مرکاپتانها را محدود می‌کند، تفاوتی بین انواع بودار و بی بو قائل نمی‌شود و همه آنها باید جدا شوند. گوگرد به صورت گوگرد عنصری و یا بیشتر به صورت هیدروژن سولفید H₂S، سولفید کربنیل (COS)، دی‌سولفید کربن CS₂، مرکاپتان (RSH) و یا سایر ترکیبات گوگردی باشد. این ناخالصی‌های گوگردی نه تنها باعث ایجاد خوردگی تجهیزات می‌شوند همچنین در هنگام احتراق، اکسید شده و سبب آلودگی محیط زیست می‌شوند. برای حذف مرکاپتان‌های موجود در گاز طبیعی روش‌های مختلفی وجود دارد، اما روش‌هایی که به طور معمول برای این منظور بکار می‌روند شامل روش‌های تبدیل شیمیایی (اکسیداسیون مرکاپتانها) و جذب سطحی است. روش شیمیایی، که در ایران براساس تکنولوژی مراکس^۴ مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش قدیمی‌تر برای حذف مرکاپتان‌ها از گاز طبیعی است و معایب و مشکلات خاص خود را دارد. روش جذب سطحی، روش نسبتاً جدیدی است که بدون استفاده از حلال و واکنش شیمیایی و بر پایه فرآیند جذب سطحی بوسیله یک جاذب، مرکاپتان‌ها را جدا می‌کند.

۱-۲ سابقه استفاده از روش‌های جذب سطحی در خالص‌سازی گاز طبیعی

هرچند که از دیر باز روش‌های گوناگونی برای جداسازی و تصفیه این گازها به کار می‌رفته است، اما با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد جذب سطحی، استفاده از فرایندهای مرتبط با این دسته روز به روز بیشتر مورد توجه قرار

1 Liquefied Petroleum Gas

2 Cracking

3 Aryl Mercaptan

4 Mercox

گرفته است. جذب سطحی که شامل تعادل سیال جامد است، به علت میدان نیروی جاذبه و دافعه نسبتاً قوی ایجاد شده در نزدیکی سطح جامد نسبت به یک نوع مولکول خاص، و همچنین خاصیت غربالی برخی از جاذب‌های جامد، نسبت به انواع دیگر روش‌های جداسازی گازها مثل جذب توسط حلال ترجیح داده می‌شود. فرایندهای جذب سطحی برعکس جذب توسط حلال عموماً در فشارهای پایین کار می‌کنند (تا ۵۰ bar) و افت فشار کمی نیز ایجاد می‌شود. در فرایندهای جذب سطحی بر خلاف جذب توسط حلال، جاذب در همان بستری که جذب انجام می‌شود، بوسیله بخش کوچکی از خوراک، محصول یا یک گاز ارزان (مانند هوا) احیا می‌گردد و نیازی به فرایند جانبی مثل تقطیر یا استخراج مایع-مایع نیست.

در حین فرآیند جذب در بستر، علاوه بر مرکابتانها اجزائی همچون آب و CO₂ نیز جذب بستر می‌شوند. ترتیب جذب این مواد بستگی به قدرت جذب آنها در روی جاذب دارد. [۲]

امروزه جذب سطحی در مقیاس‌های صنعتی، همچون جداسازی هوا و خالص‌سازی گاز طبیعی و دیگر فرآیندهای پتروشیمی کاربرد فراوان دارد. کاربرد صنعتی و تجاری بسیاری از گازها که در طبیعت به صورت مخلوط با گازهای دیگر وجود دارند، جز در حالت خالص و با درجه‌ی خلوص بسیار بالا میسر نیست.

این فرآیند از لحاظ عملیاتی بسیار ساده بوده و توسط بسترهایی که تحت تاثیر فشار متناوب (PSA¹) و یا دمای متناوب (TSA²) هستند انجام می‌گیرد. از محاسن این روش می‌توان به هزینه‌های پایین تعمیر و نگهداری آن اشاره کرد. فرآیند جذب سطحی با تناوب فشار معمولاً در فشار بالا و دمای پایین انجام می‌شود و فرآیند دفع عکس آن بوده و در فشار پایین و دمای بالا صورت می‌پذیرد. این فرآیند در اثر نیروهای جاذبه و دافعه نسبتاً قوی که در نزدیکی سطح جامد حضور دارند و یا اینکه در اثر خاصیت غربالی مولکول‌ها صورت می‌پذیرد. مهمترین کارهای انجام شده در مورد فرایند جذب سطحی به شرح زیر است:

- Ruthven: ۱۹۸۶ و همکارانش شبیه‌سازی عددی فرایند PSA را با استفاده از مدل نفوذ درون حفره انجام دادند. [۳]

- Sun: ۱۹۹۶ و همکارانش شبیه‌سازی فرایند PSA با نفوذ محدود را با روش عددی تفاضل محدود بررسی کردند. [۴]

- Mendes: ۲۰۰۱ و همکارانش شبیه‌سازی فرایند PSA را با مدل‌های پیچیده انتقال جرم به ذره بررسی کردند. [۵]

- Esmaeili ۲۰۰۵ مدل‌سازی و شبیه‌سازی واحد مرکابتان زدایی گاز را به روش غربال مولکولی انجام داده است. [۶]

- Adloo ۲۰۰۷ مدل‌سازی فرایند شیرین کردن گاز طبیعی به کمک فرایند جذب سطحی اصلاح شده انجام داده است. [۷]

در کار اخیر عدلو فرایند شیرین‌سازی گاز طبیعی را به کمک فرایند جذب سطحی اصلاح شده مدل‌سازی کرد. در این مدل‌سازی از یک شبکه یک بعدی استفاده شد و برای نفوذ در جاذب مکانیسم‌های نفوذ نودسن و جریان

ویسکوز و همچنین نفوذ سطحی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بدست آمده از کاری عدلو [۷]، تطابق نسبتاً خوبی با نتایج آزمایشگاهی نشان داد. یکی از عوامل مهم ایجاد خطا در آن مدل‌سازی، در نظر گرفتن شبکه یک بعدی برای مدل‌سازی بوده است.

در این رساله، هدف ارائه مدلی است که با فرضیات واقعی‌تر فرایند نفوذ مواد قابل جذب در داخل محیط متخلخل (جاذب) و همچنین فرایند جذب مرکاپتان‌ها بر روی جاذب‌های متخلخل شبیه‌سازی کند.

بنابراین با بررسی مدل‌های مختلفی که برای چنین سیستم‌هایی ارائه شده است و با در نظر گرفتن شرایط سیستم مورد بررسی، فرضیات مناسب مدل‌سازی انتخاب شده و شبیه‌سازی براساس آن انجام گرفته است. در نهایت نتایج به دست آمده با داده‌های تجربی مقاله‌های مختلف مقایسه شده و مقدار بهینه پارامترها استخراج شده است.

از آنجایی که واحد مرکاپتان‌زاد یکی از واحدهای فرایند گاز است، در فصل دوم و در ابتدا به‌طور خلاصه شمایی کلی از فرایندهایی که در پالایشگاه گاز انجام می‌شود ارائه شده است. پس از آن به روش‌های خالص‌سازی گاز پرداخته شده و روش‌هایی که برای حذف مرکاپتان‌ها از جریان گاز استفاده می‌شود ارائه شده است.

در فصل سوم به بیان مفاهیم اصلی جذب سطحی و فرایندهای مختلف جذب سطحی پرداخته شده است و انواع جاذب‌های مورد استفاده در فرایند جذب سطحی آورده شده است.

فصل چهارم به بررسی نحوه نفوذ مولکول‌های جذب شونده در داخل جاذب اختصاص داده شده است و معادلات و روش‌های مختلفی که برای مدل‌سازی و محاسبه پارامترهای مدل وجود دارد بیان شده است.

در فصل پنجم مدل شبکه-حفره مورد بحث و بررسی قرار گرفته است و معادلات حاکم و همچنین روش مدل‌سازی و شبیه‌سازی فرایند جذب سطحی در یک شبکه سه بعدی توضیح داده شده است و همچنین روش حل مدل ارائه شده و نتایج حاصل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

در فصل ششم نیز بحث پیرامون نتایج حاصل از شبیه‌سازی می‌باشد و در نهایت نتیجه‌گیری کلی از مجموعه مباحث مطرح شده در این رساله و پیشنهادهایی جهت ادامه کار ارائه شده است.

فصل دوم

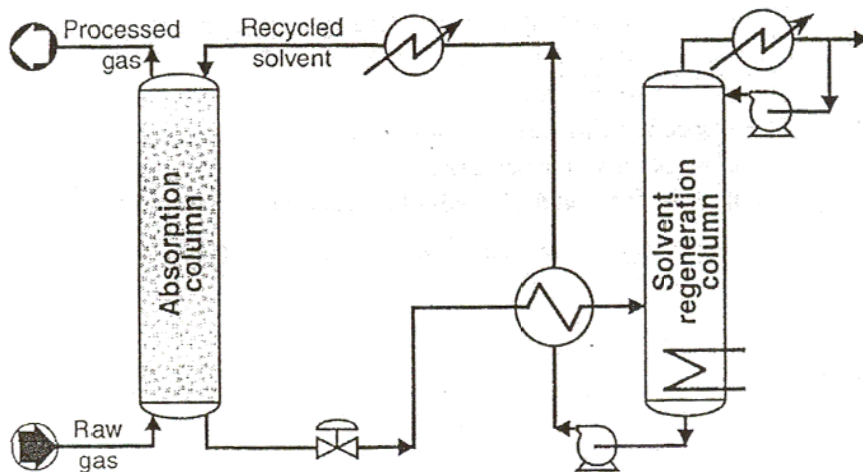
روش‌های خالص‌سازی گاز طبیعی

فرآیندهای تصفیه گاز به چهار دسته عمده تقسیم می‌شوند:

- فرآیند بر مبنای جذب در فاز مایع
- فرآیند بر مبنای جذب بر روی یک جاذب جامد
- روش‌های غشایی
- تبدیل شیمیایی به سایر ترکیبات

۱-۲ جذب در فاز مایع

جذب به وسیله یک حلال معمول‌ترین روش مورد استفاده برای خالص‌سازی گاز است. شکل ۱-۲، یک شمای کلی از این فرآیند را نشان می‌دهد. گاز ورودی در داخل یک برج از نوع سینی‌دار یا پکینگ که جریان در آن به صورت مختلف‌الجهت است، با یک حلال انتخاب‌گر در تماس قرار می‌گیرد. اگر حلال ورودی از بالای برج خالص باشد، سرعت چرخش حلال و تعداد سینی‌ها (یا ارتفاع آکنده) را می‌توان برای بدست آوردن خلوص مناسب گاز خروجی مشخص کرد. حلالی که برج را ترک می‌کند برای احیا به یک برج تقطیر فرستاده می‌شود که عموماً در فشار کم کار می‌کند. بعد از احیا، حلال بازگردانده می‌شود. 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 می‌گیرد و سرد می‌شود. حلال قبل از ورود به برج جذب تا دمای مناسب سرد می‌شود. در این روش، جذب مواد حلال می‌تواند به صورت فیزیکی یا در اثر واکنش شیمیایی با آن باشد. [۳]



شکل ۱-۲ نمای شماتیک فرایند جذب توسط حلال [۳]

۲-۲ جذب بر روی یک جاذب جامد

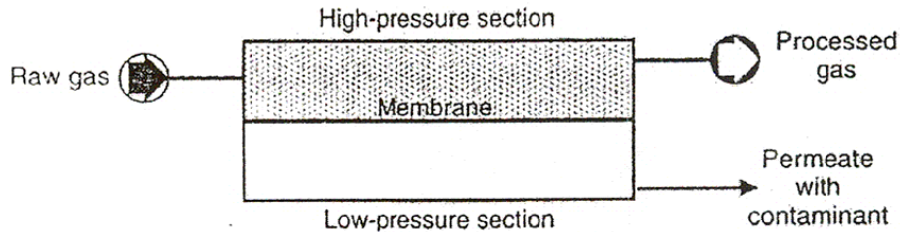
در فرآیندهای جداسازی به وسیله جذب سطحی، از یک فاز جامد با سطح تماس بالا استفاده می‌کنند، که نسبت به اجزایی که باید جدا شوند، انتخابگری دارد. جاذب‌ها معمولاً دارای یک ساختار میکروپور^۱ هستند که سطح ویژه بسیار بالایی دارند. این جاذب‌ها شامل Activated charcoal، Silica gel، Activated alumina و Molecular sieve هستند. در غربالهای مولکولی (ژئولیت‌ها)، شبکه مولکولی فاز جامد دارای حفره‌های هم‌اندازه‌ای است که مولکول‌های ترکیبات را به دام می‌اندازد. این حفره‌ها با اتصال به یکدیگر ساختار میکروپور جاذب را تشکیل می‌دهند.

فرآیندهای جذب سطحی معمولاً زمانی که به خلوص بالایی گاز تصفیه شده نیاز باشد، استفاده می‌شوند. جاذب‌ها معمولاً به علت مشکلات مکانیکی و همچنین خطرهای ناشی از سایش، برای چرخش پیوسته مناسب نیستند. به همین دلیل جاذب‌ها معمولاً در بسترهای ساکن و با نوسانات دوره‌ای استفاده می‌شوند. در ساده‌ترین حالت، یک بستر در حالت جذب سطحی عمل می‌کند و دیگری در حالت دفع، و این دو به صورت دوره‌ای تغییر وضعیت می‌دهند [۱].

۳-۲ روش‌های غشائی (تراوش گاز)

نمودار جریان عملیات جداسازی به وسیله تراوش گاز، در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. برای جداسازی مؤثر، غشاء باید نسبت به جزءهای ناخالص، بسیار تراوش پذیر باشد، تا وقتی اختلاف فشار در اطراف غشاء اعمال می‌شود آنها را عبور داده و بطور نسبی از عبور متان جلوگیری کند.

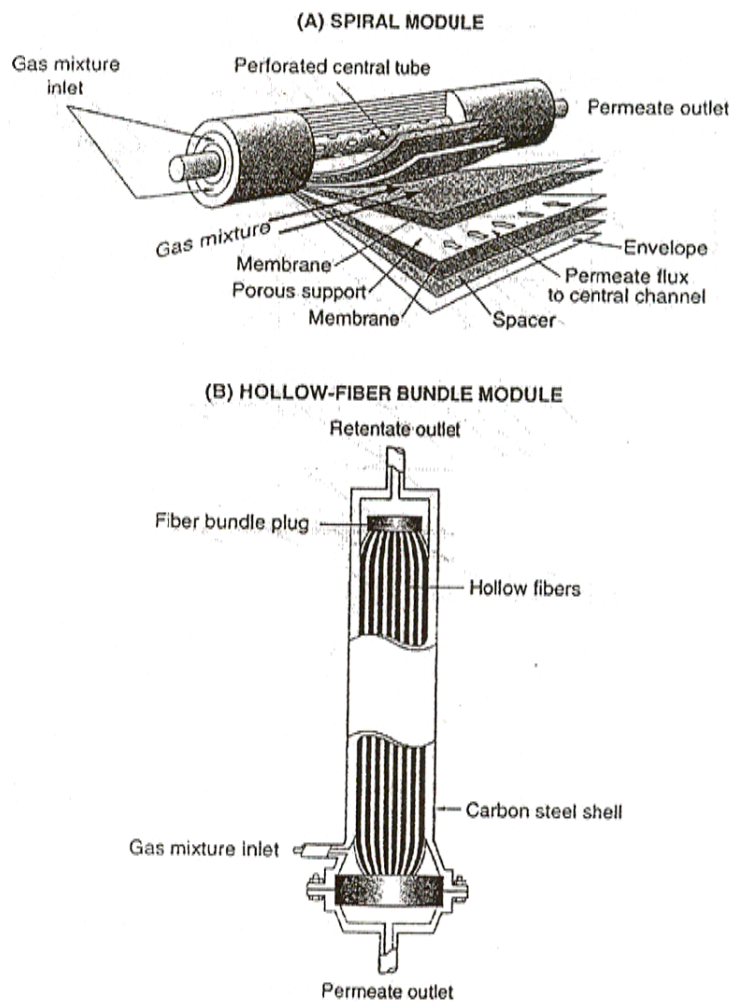
1 - microporous



شکل ۲-۲ تراوش گاز [۶]

غشاهای مورد استفاده در تراوش گاز، معمولاً از پلیمرهای متفاوتی که انتخابگری نفوذی مناسبی دارند ساخته می‌شوند. معمولاً مشتقات استات سلولز، پلی اترسولفونها، پلی ایمیدها و پلی آمیدها، پلیمرهای مورد استفاده هستند. فرآیندهای جداسازی غشائی، به سطح غشاء بالایی احتیاج دارند که معمولاً در ابعاد هزاران متر مربع بیان می‌شود. بنابراین واحدهای غشائی فشرده با سطح غشاء بالا لازم است. واحدهای حلزونی^۱ و Hollow-fiber دو نمونه از این واحدهای فشرده هستند که به طور وسیعی در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرند.

مجموعه‌ای از مهمترین واحدهای صنعتی تراوش گاز، به وسیله Spillman (1989) ارائه شده است که دو نمونه از آنها در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. [۱]



شکل ۲-۳ واحدهای تراوش گاز [۱]

^۱ -Spiral module