

## شبیه سازی و بررسی اثرات جذب سطحی $H_2S$ توسط غربال مولکولی 4A برای جداسازی از گاز طبیعی

عقیل خدابخش، بهاره بیدار، محمدرضا سردشتی بیرجندی، فرهاد شهرکی\*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

### چکیده

یکی از روش‌های پرکاربرد، حذف گاز اسیدی بر پایه جذب سطحی با استفاده از غربال‌های مولکولی جامد می‌باشد. مزایای جذب  $H_2S$  با غربال مولکولی را می‌توان در بازگشت‌پذیری فرآیند، ثبات شیمیایی و حرارتی، عدم تولید محصول ثانویه، قدرت گزینش‌پذیری بالای  $H_2S$  در این جاذب‌ها دانست. لذا در این پژوهش به منظور بررسی اثر عوامل مختلف بر جذب سطحی  $H_2S$  بر روی جاذب غربال مولکولی 4A از نرم‌افزار Aspen-Adsorber استفاده شده است. بستر موردنظر به صورت عمودی و یک بعدی در نظر گرفته شده است. نتایج مربوط به نمودارهای شکست و مدت زمان اشباع نشان داد که بیشترین میزان جذب در زمان‌های اولیه اتفاق می‌افتد و هر چه زمان جذب افزایش می‌یابد، نرخ جذب  $H_2S$  کاهش پیدا می‌کند. نتایج بررسی اثر پارامترهای عملیاتی نشان داد که افزایش فشار برج از ۹۰ bar تا فشار ۱۰۴ bar، محتوی  $H_2S$  خروجی را به میزان ۲۱ ppm کاهش می‌دهد. همچنین کاهش دمای خوراک، نتایج چشم‌گیری بر میزان جذب  $H_2S$  و کاهش میزان  $H_2S$  خروجی نشان داد، به طوری که به ازای هر یک درجه کاهش دما در گاز ورودی، مقدار  $1/6^\circ C$  از دمای نقطه شبنم خروجی کاسته شد. به دلیل بالا بودن میزان جاذب و ظرفیت گرمایی آن در مقایسه با میزان  $H_2S$  موجود در فاز گاز، افزایش دمای ناچیزی در طول برج رخ می‌دهد به نحوی که اختلاف دمای ورودی و خروجی از  $1^\circ C$  تجاوز نمی‌کند. همچنین با توجه به نمودار شکست مشخص گردید که پس از گذشت ۷۹۲۰ ثانیه، کل بستر برج از مولکول‌های  $H_2S$  اشباع می‌گردد.

### مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۶ خرداد ۱۴۰۲

دریافت پس از اصلاح: ۷ آبان ۱۴۰۲

پذیرش نهایی: ۲۱ آذر ۱۴۰۲

کلمات کلیدی:

سولفید هیدروژن

جذب سطحی

غربال مولکولی

شبیه سازی

گاز طبیعی

\* عهده دار مکاتبات

fshahraki@eng.usb.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

## ۱- مقدمه

سرمایه‌گذاری پایین و صرف انرژی کم به حداقل میزان ممکن برساند [۴،۵].

سیستم‌های بستر جاذب از یک بستر ثابت حاوی مواد جاذب برای جذب گازهای اسیدی استفاده می‌کنند که مکانیزم جذب به دو صورت جذب سطحی فیزیکی (برهمکنش‌های واندروالسی) یا جذب سطحی شیمیایی (واکنش‌های شیمیایی) انجام می‌شود. جریان گاز از این بستر عبور کرده و گازهای اسیدی جذب شده در بستر باقی می‌مانند. هنگامی که بستر از گازهای اسیدی اشباع گردید، بستر را احیا یا جایگزین می‌کنند [۶].

جذب سطحی فیزیکی یک پدیده برگشت پذیر است که در نتیجه نیروهای جاذبه بین مولکول‌های جامد و ماده جذب شده رخ می‌دهد. نیروهای جاذبه‌ای که ماده جذب شده را بر سطح جاذب نگه می‌دارند ضعیف‌تر از پیوندهای شیمیایی هستند لذا می‌توان ماده جذب شده را با افزایش دما یا کاهش فشار آزاد نمود. مهم‌ترین برتری جذب سطحی بر جذب با استفاده از حلال مایع، سادگی و عملیات مؤثر در استفاده از انرژی و فرآیند احیای جاذب می‌باشد که می‌تواند به وسیله چرخه تناوبی دما- فشار انجام شود [۷،۸]. سیستم‌های بستر جاذب را می‌توان با شناخت معایب و مزایای جاذب‌های مورد استفاده، بهبود داد. انواع مختلفی از جاذب‌ها وجود دارند که مهم‌ترین آن‌ها غربال مولکولی<sup>۱</sup>، آمونیای فعال<sup>۲</sup>، سیلیکاژل<sup>۳</sup> و کربن فعال<sup>۴</sup> هستند [۹،۱۰].

غربال مولکولی از کنار هم قرار گرفتن زئولیت<sup>۵</sup> و مواد افزودنی دیگر که آن‌ها را به صورت گرانول در می‌آورد، تشکیل می‌شود. این نوع جاذب‌ها از مهم‌ترین مواد جاذب در جداسازی رطوبت از هوای فشرده، کاتالیست، جداکننده و تبادل‌کننده یونی در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، جداسازی گازها از یکدیگر به شمار می‌روند. غربال‌های مولکولی را با نام الک‌های مولکولی نیز می‌شناسند. از ویژگی‌های مهم غربال‌های مولکولی، داشتن ساختاری با حفره‌های منظم و تخلخل‌های ریز یکنواخت است که در کارایی آن‌ها نقش بسزایی دارد. در حالت عادی، غربال مولکولی قابلیت جذب تا حدود ۲۲ درصد وزن خود و قابلیت انطباق با اندازه و شکل مولکولی را دارد. همچنین با ایجاد نیروهای یونی قوی به جهت وجود کاتیون‌هایی نظیر کلسیم، سدیم و پتاسیم، قابلیت جذب میزان بسیار زیادی آب، مایعات و ناخالصی از گازها را دارد. به دلیل ویژگی‌های مذکور،

گاز طبیعی استحصال شده از میادین گازی و یا گاز همراه که حاصل از استخراج نفت و گاز می‌باشد، غالباً حاوی ترکیبات اسیدی نظیر دی‌اکسیدکربن (CO<sub>2</sub>) و سولفید هیدروژن (H<sub>2</sub>S) می‌باشد. با توجه به مسائل و مشکلاتی که حضور این ترکیبات برای تأسیسات انتقال و فرآورش گاز، ایمنی فرآیندها و همچنین کیفیت محصول نهایی ایجاد می‌کند، از فرآیندهای موسوم به شیرین‌سازی گاز به منظور جداسازی و حذف تمامی یا بخشی از این ترکیبات اسیدی استفاده می‌شود. مهم‌ترین چالش فرآیندهای شیرین‌سازی گاز طبیعی، دفع گازهای اسیدی و ترکیبات حاوی گوگرد تا پایین‌ترین سطح ممکن می‌باشد. این عمل باید با قوانین انتشار عمومی سازگاری داشته و همچنین از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشند [۱،۲].

در حال حاضر فرآیندهای شیرین‌سازی متنوعی در صنعت وجود دارند که انتخاب فرآیند مناسب براساس عواملی نظیر کیفیت و کمیت گاز اسیدی در خوراک گازی و نیز میزان جریان گاز طبیعی انجام می‌گیرد. برای این منظور می‌بایست ترکیب اسیدی غالب در گاز طبیعی (CO<sub>2</sub> یا H<sub>2</sub>S) مشخص گردد. به عبارت دیگر اولویت با جداسازی CO<sub>2</sub> است یا H<sub>2</sub>S یا هر دو [۳]. یکی از روش‌های پرکاربرد شیرین‌سازی گاز، حذف گازهای اسیدی با استفاده از جاذب‌ها می‌باشد که به دو دسته جذب سطحی با استفاده از بسترهای جاذب و جذب با حلال مایع (مانند محلول‌های آمین) تقسیم می‌گردد. جذب سطحی اصطلاحی است که برای تمایل مولکول‌های فاز سیال در پیوستن به سطح جامد به کار می‌رود.

یکی از مشخصه‌های جذب سطحی، خاصیت انعطاف پذیری آن است. به این معنا سطح جاذب نسبت به جذب اجزای جذب شونده، تمایل متفاوتی از خود نشان می‌دهد. این ویژگی جذب سطحی را به روشی کارآمد برای فرآیندهای جداسازی مواد و به ویژه خالص‌سازی محصول (حذف مواد با غلظت‌های پایین و نامطلوب از یک سیال) تبدیل کرده است. عمل جذب شامل تجمع مولکول‌های جذب‌شونده بر روی سطوح داخلی جاذب می‌باشد. با توجه به اینکه مقدار تجمع در سطح کوچکی انجام می‌شود، لذا معمولاً از جاذب‌های متخلخل با نسبت سطح به حجم بالا استفاده می‌شود. فناوری جذب سطحی این پتانسیل را دارد که ناخالصی‌هایی نظیر گوگرد را با هزینه

<sup>4</sup> Activated carbon

<sup>5</sup> Zeolite

<sup>1</sup> Molecular sieve

<sup>2</sup> Active alumina

<sup>3</sup> Silica gel

اهری و همکاران [۱۵] مدل سازی یک واحد صنعتی مرکاپتان زدایی با غربال مولکولی 13X را با استفاده از روابط ریاضی مربوط به موازنه های جرم، انرژی و مومنوم، انجام دادند. در این مدل سازی از تقریب نیروی محرکه خطی برای محاسبه نرخ جذب استفاده شده است. علاوه بر این، رابطه درجه دوم ایزوترم لانگمویر توسعه یافته برای بیان شرایط تعادل غلظت آب و مرکاپتان در فازهای گازی و جامد استفاده شده است. پس از اعتبارسنجی نتایج مدل سازی با داده های تجربی، تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند قطر جاذب، سرعت جریان گاز احیا، فشار و دمای خوراک بر میزان آب و مرکاپتان موجود در محصول واحد مورد بررسی قرار گرفته است.

کوزولی<sup>۶</sup> و همکاران [۱۶] جداسازی  $H_2S$  از بیوگاز با استفاده از زئولیت های مختلف را مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه، از شبیه سازی مکانیزم کوانتوم برای بدست آوردن ساختارها و بارهای جزئی برخی از جذب شونده ها استفاده شده است. نتایج اعتبارسنجی شبیه سازی با داده های بدست آمده از صنعت، تطابق خوبی را نشان داد. نتایج بدست آمده نشان داد که جذب  $H_2S$  در جاذب های آب گریز، کمتر از بقیه جاذب ها است. در جاذب های آب دوست، با افزایش فشار جزئی  $H_2S$ ، میزان جذب آن نیز بیشتر می شود و جذب متان مقداری کاهش می یابد. در این شرایط میزان جذب  $CO_2$  تقریباً ثابت باقی می ماند.

مونتلئونه<sup>۷</sup> و همکارانش [۱۷] نیز پژوهشی در رابطه با حذف  $H_2S$  از بیوگاز با استفاده از غربال های مولکولی در فشار اتمسفری انجام دادند. در این پژوهش اثر دما بر فرآیند جذب مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصله بیانگر جذب کمتر  $H_2S$  با افزایش دما به جهت افزایش انرژی جنبشی مولکول های  $H_2S$  است. با افزایش دما و افزایش جنبش مولکول های  $H_2S$  امکان جذب شدن آن ها بر سطح جاذب ها کاهش چشمگیری می یابد. کوپاک<sup>۸</sup> [۱۸]، به بررسی خواص جذب سطحی دی اکسید گوگرد ( $SO_2$ ) بر غربال مولکولی 13X و کربن فعال پرداخت. در این پژوهش از روش کروماتوگرافی پالسی غیرهم فشار استفاده شده است. ثابت های تعادلی جذب سطحی با اندازه گیری لحظه ای پیک های کروماتوگرافی محاسبه شدند. جذب سطحی دی اکسید گوگرد با استفاده از کربن فعال و غربال مولکولی 13X به ترتیب در بازه های دمایی ۳۵۳ الی ۴۵۳ کلوین و ۵۲۳ الی ۶۷۳ کلوین انجام شده است. نتایج نشان داد که با افزایش

غربال های مولکولی کاربرد فراوانی برای حذف ناخالصی ها از گاز طبیعی دارند. این دسته از جاذب ها در چهار نوع مختلف 3A، 4A، 5A و 13X وجود دارند که تفاوت آن ها در اندازه حفرات و ترکیب شیمیایی آن هاست [۱۱، ۱۲]

مزایای جذب  $H_2S$  با غربال مولکولی را می توان در بازگشت پذیری فرآیند جذب-دفع سطحی، ثبات شیمیایی و حرارتی طولانی جاذب ها دانست. ضمناً در این روش محصول ثانویه ای تولید نمی شود و با انتخاب جاذب مناسب، فرآیند جذب می تواند با گزینش پذیری بالا نسبت به  $H_2S$  انجام گیرد. در میان ترکیبات موجود در گاز طبیعی نظیر متان، نیتروژن، دی اکسید کربن و آب، تنها آب و دی اکسید کربن اثرات قابل توجهی بر جذب  $H_2S$  دارند. جداسازی  $H_2S$  از غربال های مولکولی، به وسیله درجه تقابل ویژه جاذب کنترل می شود به گونه ای که جاذب می بایست حاوی کاتیون یگانه یا دوگانه و حفرات مناسب باشد. بنابراین زئولیت نوع A که غنی از آلومینیوم و کاتیون هاست نسبت به دیگر انواع زئولیت ها یعنی نوع X و Y ارجحیت دارد [۱۳].

پژوهش های بسیاری در رابطه با فرآیندهای جذب سطحی با بکارگیری زئولیت ها و بررسی جذب مواد مختلف بر جاذب های گوناگون به روش آزمایشگاهی و هم به روش شبیه سازی نرم افزاری و یا به صورت استفاده همزمان از هر دو روش انجام شده است.

برای حذف مرکاپتان ها از گاز طبیعی، قزوینی و فاطمی [۱۴] شبیه سازی جذب سطحی تناوبی دما- فشار را با استفاده از سیستم جذب سطحی صنعتی شش بستر- دولایه انجام دادند. خوراک ورودی شامل مخلوطی از متان، بخار آب، دی اکسید کربن، هیدروکربن های سنگین ( $C_{3+}$ ) و ناخالصی های مرکاپتانی می باشد. این فرآیند در حالت چرخه ای انجام شده تا مرکاپتان موجود در خوراک را کاهش دهد و در محدوده استانداردهای زیست محیطی قرار دهد. بستر استفاده شده، به صورت دو لایه است که لایه اول از جنس آلومینای فعال برای جذب بخار آب و لایه دوم از جنس زئولیت 13X برای جذب مرکاپتان می باشد. فرآیند چرخه ای شامل جذب در فشار بالا، کاهش فشار، دو مرحله حرارت دهی با گاز طبیعی داغ و خالص شده، سردسازی برج و افزایش فشار با خوراک است. به منظور ارزیابی صحت داده های به دست آمده از شبیه سازی، مقادیر محاسبه شده با داده های واقعی مقایسه شدند که نتایج و نمودارهای بدست آمده توافق خوبی نشان دادند.

<sup>8</sup> Kopaç T.

<sup>6</sup> Cosoli P.

<sup>7</sup> Monteleone G.

کمیتی<sup>۱۳</sup> و همکاران [۲۱]، به بررسی تولید متان با خلوص بالا و گاز نفتی مایع شده<sup>۱۴</sup> (LPG) یا همان مخلوط پروپان و بوتان بدون H<sub>2</sub>S با استفاده از بستر غربال مولکولی پرداختند. یک مدل ریاضی از بستر در حالت تعادل ترمودینامیکی ارائه دادند و از روش تفاضل محدود<sup>۱۵</sup> برای حل معادلات استفاده نمودند. همچنین به بررسی آزمایشگاهی و راه اندازی یک واحد پایلوت<sup>۱۶</sup> پرداختند. نتایج پژوهش نظری و عملی آن‌ها نشان داد که استفاده از غربال مولکولی جهت حذف کامل H<sub>2</sub>S قابلیت اجرایی دارد.

هک<sup>۱۷</sup> و همکاران [۲۲] به بررسی جذب تناوبی فشار<sup>۱۸</sup> در مخلوط‌های هم مولار CO<sub>2</sub> و متان حاوی مقادیر کم H<sub>2</sub>S با استفاده از غربال‌های مولکولی 4A، 5A و 13X به صورت آزمایشگاهی پرداختند. در مرحله جذب، متان با خلوص بالا (با غلظت تقریباً صفر از H<sub>2</sub>S) با استفاده از غربال‌های مولکولی نوع 13X و 5A با نرخ بازیابی بالای محصول تولید شد و همچنین در مرحله دفع، CO<sub>2</sub> با خلوص بالا با همان غربال‌های مولکولی به دست آمد. مقادیر انتخاب‌پذیری جذب به دست آمده از بررسی‌های آزمایشگاهی مطابق با پیش‌بینی‌های تئوری و داده‌های آزمایشگاهی موجود در مراجع بود.

با هدف حذف H<sub>2</sub>S از بیوگاز، جورجیادیس<sup>۱۹</sup> و همکاران [۲۳] به بررسی تجربی و نظری عملکرد گوگردزایی یک غربال مولکولی صنعتی<sup>۲۰</sup> (IMS) با ساختار زئولیتی و مورفولوژی کریستالیت‌های مکعبی با سطح ویژه ۵۹۰ m<sup>2</sup>/gr پرداختند. تأثیر دما، غلظت ورودی H<sub>2</sub>S، ماتریس گاز<sup>۲۱</sup> و چرخه‌های احیا بر عملکرد گوگردزایی جاذب IMS به طور کامل مورد بررسی قرار گرفت. تعادل جذب، سینتیک جذب و ترمودینامیک نیز مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج تجربی نشان داد که بین جذب H<sub>2</sub>S و افزایش دما رابطه عکس وجود دارد. همچنین حضور CO<sub>2</sub> بر عملکرد گوگردزایی تأثیر منفی دارد. مطالعات نظری نشان داد که ایزوترم لانگمویر رفتار جذب را بهتر توصیف می‌کند. نفوذ حفرات مرحله کنترل‌کننده فرآیند (مدل بینگهام) بوده و در نهایت، مطالعات ترمودینامیکی تأیید کرد که جذب فیزیکی غالب است.

دما، ثابت تعادلی جذب سطحی، برای هر دو ماده کربن فعال و غربال مولکولی 13X به شدت کاهش یافته است.

لوتز<sup>۹</sup> و همکاران [۱۹] نشان دادند که جذب سطحی H<sub>2</sub>S توسط غربال‌های مولکولی زئولیتی یکی از تکنیک‌های مناسب برای گوگردزایی از گاز طبیعی و همچنین گازهای ترش و بیوگاز می‌باشد. در این پژوهش از مخلوط گازی دوتایی CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در حضور جاذب زئولیتی نوع LTA<sup>۱۰</sup> استفاده شده است. آن‌ها عملکرد دوگانه زئولیت‌ها را نشان دادند که می‌توانند هم به عنوان جاذب انتخابی و هم به عنوان کاتالیزور برای تبدیل H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> به کربونیل سولفید (COS) و H<sub>2</sub>O عمل می‌کنند. مدل‌سازی ریاضی فرآیند با استفاده از داده‌های مشخصه یک گاز طبیعی و یک واحد جذب صنعتی شواهدی مبنی بر عدم امکان غنی‌سازی کافی H<sub>2</sub>S با جذب توسط زئولیتی نوع LTA نشان داد. از آنجایی که تبدیل H<sub>2</sub>S به COS، به زمان تماس و نوع و درجه تبادل کاتیونی وابسته است، لذا پیشنهاد شد که یک گونه خاص زئولیت ایجاد گردد تا میزان تشکیل COS حداقل و یا به صفر برسد.

نستاج<sup>۱۱</sup> و آمبروزک<sup>۱۲</sup> [۲۰]، آنالیز تئوری جذب سطحی یک مخلوط گازی حاوی بخار آب و ترکیبات فرا ارگانیک (مانند بنزن) را در یک سیکل جذب سطحی تناوبی دما مورد مطالعه قرار دادند. فرآیند شامل دو برج با بستر سه لایه است که دو لایه اول شامل سیلیکاژل و زئولیت (13X) و لایه سوم کربن فعال است. لایه اول و دوم جاذب آب و لایه سوم جاذب بنزن می‌باشد. رفتار این بستر توسط یک مدل ریاضی توسعه یافته در شرایط غیرتعادلی، غیرهمدما و غیرآدیاباتیک شبیه‌سازی شده است. اعتبارسنجی شبیه‌سازی، سازگاری خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های تئوری نشان داد. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که بسترهای چندگانه شامل سیلیکاژل و زئولیت نمودار شکست طولانی‌تری برای بخار آب (نسبت به بسترهای تک لایه) دارند و رفتار جذب سطحی بسترهای چند لایه در مقایسه با بسترهای تک لایه به طور چشمگیری افزایش داشته است. همچنین میزان بنزن جذب شده در بستر زئولیت و سیلیکاژل بسیار کمتر از میزان جذب شده بنزن در بستر کربن فعال می‌باشد.

<sup>16</sup> Pilot Plant

<sup>17</sup> Heck H.

<sup>18</sup> Pressure swing adsorption

<sup>19</sup> Georgiadis A.G.

<sup>20</sup> Industrial molecular sieve (IMS)

<sup>21</sup> Gas matrix

<sup>9</sup> Lutz W.

<sup>10</sup> Linde Type A (Zeolite A)

<sup>11</sup> Nastaj J.

<sup>12</sup> Ambrozek B.

<sup>13</sup> Kmetty K.

<sup>14</sup> Liquefied petroleum gas (LPG)

<sup>15</sup> Finite differences

## شبیه سازی و بررسی اثرات جذب سطحی $H_2S$ توسط غربال مولکولی 4A برای جداسازی از گاز طبیعی

تعیین کننده‌ای در فرآیندهای واقعی جذب سطحی در صنعت ایفا می‌کنند چرا که گاهی با میزان تغییرات جزئی، می‌توان فرآیند را به سمت و سویی سوق داد که کارایی کل سیستم بهبود بخشیده شود.

### ۲- روش شبیه‌سازی فرآیند

در این پژوهش از غربال مولکولی 4A استفاده شده است که از ساختار آلومینوسیلیکات سه بعدی تشکیل شده است، این ماده دارای حفرات منظم و شبکه متخلخل می‌باشد. این نوع غربال مولکولی در اشکال کروی و استوانه‌ای در سایزهای مختلف تولید می‌شود. خواص غربال مولکولی 4A مورد استفاده مانند دانسیته، ظرفیت گرمایی و نتایج آنالیز خواص فیزیکی  $BET^{26}$  (مساحت سطح ویژه، اندازه حفرات و حجم کل حفرات) در جدول ۱ آورده شده است.

برج جذب طراحی شده به صورت عمودی می‌باشد که دارای طول ۷۲۶۰ mm است و ۶۰۰۰ mm از طول برج را جذب در بر گرفته است. به منظور بررسی تغییرات پارامترها در طول برج، بستر به صورت یک بعدی در نظر گرفته شده است. لذا تغییرات پارامترها فقط در یک بعد (در جهت طول) اندازه‌گیری شده است و از تغییرات در جهت شعاعی و زاویه‌ای صرف نظر شده است. ترکیب گاز ورودی به صورت ۵ ppm گاز  $H_2S$  و مابقی متان در نظر گرفته شده است. شرایط عملیاتی برج در جدول ۲ بیان شده است.

جدول ۱- خواص غربال مولکولی 4A

پارامتر (واحد)	مقدار
دمای احیا ( $^{\circ}C$ )	۲۹۰-۲۳۰
دانسیته ( $g/cm^3$ )	۰/۶۹
ظرفیت گرمایی ( $kJ/kg^{\circ}C$ )	۰/۱
میانگین قطر حفرات (nm)	۲۳/۷۱۴
مساحت سطح ویژه ( $m^2/g$ )	۱۱/۲۸۶
حجم کل حفرات ( $cm^3/g$ )	$۶/۶۹۱۰ \times ۱۰^{-۲}$

جدول ۲- شرایط عملیاتی مورد استفاده

پارامتر (واحد)	مقدار
شدت جریان برج ( $kmol/s$ )	۲/۲۷
فشار (bar)	۹۰
دما ( $^{\circ}C$ )	۴۲

لورپرادیت<sup>۲۲</sup> و همکاران [۲۴] به جداسازی مخلوط گازی دوتایی با استفاده از جذب تناوبی خلاء فشار<sup>۲۳</sup> (PVSA) و غربال مولکولی 4A پرداختند. مخلوط گازی حاوی نیتروژن و آب بود. این پژوهش به صورت آزمایشگاهی و مدل‌سازی عددی انجام گردید. در مقیاس آزمایشگاهی، رفتار حذف آب و قابلیت جذب جذب مورد بررسی قرار گرفت. مدل‌سازی عددی برای مطالعه اثر پارامترهای عملکرد جذب که تحت تأثیر سرعت، فشار و دما خوراک گازی قرار دارد، استفاده شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد که غربال مولکولی 4A در سیستم PVSA در مدت ۶ ساعت به بازده جذب ۹۴/۷۹ درصد می‌رسد. مدل‌سازی جذب هم نشان داد که سرعت گاز و دمای عملیاتی تأثیر عمده‌ای بر عملکرد جذب دارند.

رحمانی و همکاران [۲۵] از زئولیت فوق پایدار<sup>۲۴</sup> Y (USY) به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد برای جذب  $H_2S$  استفاده نمودند. برای شبیه‌سازی دقیق ایزوترم‌های جذب، داده‌های جذب تجربی برای  $H_2S$  در فشار بالا تا ۱۲ bar و برای سایر اجزای گاز طبیعی نظیر  $CO_2$ ، متان و نیتروژن تا ۲۱ bar اندازه‌گیری شد. همچنین آزمایش‌ها در سه دمای ۲۸۳، ۲۹۳ و ۳۰۳ کلون انجام شدند. مدل تو<sup>۲۵</sup> برای داده‌های آزمایشگاهی سازگاری خوبی نشان داد. نتایج نشان داد که وقتی جذب USY در معرض  $H_2S$  قرار می‌گیرد کاملاً قابل بازیابی است. همچنین میزان گرمای جذب ایزوستریک  $H_2S$  روی جذب پایین است که نشان‌دهنده جذب فیزیکی آن است. با توجه به آزمایش‌های انجام شده ترتیب ظرفیت جذب ترکیبات بر روی جذب به صورت  $H_2S > CO_2 \gg CH_4 > N_2$  می‌باشد.

روند مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که رایج ترین نوع از جاذب‌ها در حذف  $H_2S$ ، جاذب‌های مبتنی بر زئولیت بوده است که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۶]. اما به جهت رفتار غیر ایده‌آل جذب  $H_2S$  بر روی جاذب‌ها، شبیه‌سازی رفتار آن بسیار پیچیده است [۲۷] و نیازمند بررسی از جنبه‌های متعدد است. لذا در این پژوهش جداسازی  $H_2S$  از گاز طبیعی با روش جذب سطحی بر جاذب غربال مولکولی 4A به کمک نرم افزار Aspen-Adsorim شبیه‌سازی شده است و نتایج حاصله مورد بررسی قرار گرفته است. با انجام شبیه‌سازی، نمودارهای شکست و مدت زمان اشباع بدست آمده است. همچنین اثر پارامترهای عملیاتی نظیر دما و فشار بر میزان جذب  $H_2S$  مورد بررسی قرار گرفته است. این اثرات نقشی

<sup>25</sup> Toth's model

<sup>26</sup> Brunauer Emmett Teller

<sup>22</sup> Lorpradit N.

<sup>23</sup> Pressure vacuum swing adsorption

<sup>24</sup> Ultra-stable Y (USY)

$$(c_i u A \varepsilon_b) |z - (c_i u A \varepsilon_b) |z + \Delta z + \left( -D_{ax,i} \frac{\partial c_i}{\partial z} A \varepsilon_b \right) |z - \left( -D_{ax,i} \frac{\partial c_i}{\partial z} A \varepsilon_b \right) |z + \Delta z = \varepsilon_b A \Delta z \frac{\partial c_i}{\partial z} + (1 - \varepsilon_b) A \rho_p \Delta z \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2)$$

$C_i$  غلظت در فاز گازی بر حسب  $\frac{kmol}{m^3}$  و  $q_i$  مقدار جذب شده برای جزء  $i$  بر حسب  $\frac{kmol}{kg \text{ adsorbent}}$ ،  $t$  زمان بر حسب  $s$ ،  $\varepsilon_b$  تخلخل بستر،  $u$  سرعت ظاهری گاز بر حسب  $\frac{m}{s}$ ،  $\rho_s$  دانسیته جرمی جاذب بر حسب  $\frac{kg}{m^3}$  و  $D_{ax,i}$  ضریب پراکندگی محوری برای جزء  $i$  بر حسب  $\frac{m^2}{s}$ ،  $z$  مختصات محوری و  $A$  سطح مقطع بر حسب  $m^2$  می‌باشد. انتقال جرم کلی شامل سه بخش انتقال جرم فیلمی، انتقال جرم ناشی از نفوذ مولکولی و انتقال جرم ناشی از نفوذ در حفرات کوچک (نفوذ ناسن) است.

برای محاسبه میزان نفوذ هر جز در مخلوط گاز از رابطه زیر استفاده شده است [۲۸].

$$D_{m,i} = \frac{1 - y_i}{\sum_j \frac{y_j}{D_{i,j}}} \quad (3)$$

که در آن  $y_i$  کسر مولی جزء  $i$  و  $D_{i,j}$  ضریب نفوذ دوتایی بر حسب  $m^2/s$  است. براساس این رابطه ضریب نفوذ  $H_2S$  در مخلوط در دو وضعیت جذب و احیاء به ترتیب  $10^{-7} m^2/s$  و  $3/62$  و  $9/55 \times 10^{-7} m^2/s$  بدست آمد.

## ۲-۲- موازنه انرژی

از آنجایی که فرآیند جذب یک فرآیند گرمازا است، سیستم غیر هم دما می‌باشد و می‌بایست موازنه انرژی نیز در نظر گرفته شود. با توجه به اینکه دیواره بستر عایق بندی شده و سیستم آدیاباتیک فرض شده است، می‌توان از انتقال حرارت در جهت شعاعی صرف نظر نمود و لذا انتقال حرارتی بین دیوار و بستر صورت نمی‌گیرد. همچنین از انتقال حرارت به صورت رسانش در جهت محوری برای فاز گاز و جامد نیز صرف نظر شده است. ضریب انتقال حرارت و همچنین رسانش گاز به صورت ثابت در نظر گرفته شده است. با توجه به اینکه جاذب‌های صنعتی معمولاً ضریب انتقال حرارت بالایی دارند می‌توان آن‌ها را از نظر دمایی یکنواخت در نظر گرفت.

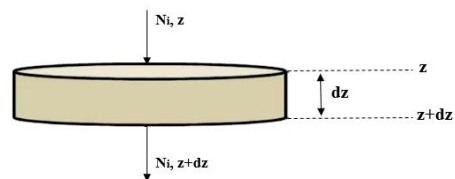
موازنه انرژی در فاز گاز شامل بخش‌های انتقال حرارت جابجایی در اثر حرکت گاز در بستر، تجمع حرارت و انتقال حرارت از گاز به جامد است که طبق رابطه زیر در نظر گرفته شده است.

$$-u \rho c_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} - \varepsilon \rho c_{pg} \frac{\partial T}{\partial t} - a_p (1 - \varepsilon) h_i (T - T_s) = 0 \quad (4)$$

فرض شده است که در سطح تماس گاز و جامد شرایط تعادلی برقرار می‌باشد. بنابراین ارتباط بین غلظت هر نوع مولکول در فاز گاز و جامد و در سطح تماس براساس ایزوترم مربوط به آن مولکول تعیین می‌شود. از مدل نیرو محرکه خطی<sup>۲۷</sup> (LDF) برای محاسبه سرعت انتقال جرم و تعیین سرعت جذب سطحی استفاده شده است. ایزوترم مورد استفاده برای جذب در این مدل، معادله لانگمویر می‌باشد که در نرم‌افزار Aspen-adsim به شکل زیر بیان شده است [۲۸]:

$$w_i = \frac{IP_{1i} (IP_{2i} \exp(\frac{IP_{3i}}{T})) P_i}{1 + (IP_{2k} \exp(\frac{IP_{3i}}{T})) P_i} \quad (1)$$

در معادله فوق  $P_i$  فشار تعادلی جزء  $i$  بر حسب بار  $T, (bar)$  دما بر حسب کلوین  $(K)$ ،  $IP_{1i}$  پارامتر ایزوترم جزء  $i$  بر حسب کیلومول بر کیلوگرم جاذب،  $IP_{2i}$  پارامتر ایزوترم جزء  $i$  بر حسب بار،  $IP_{3i}$  پارامتر ایزوترم جزء  $i$  بر حسب کلوین و  $W_i$  مقدار بارگیری تعادلی بر حسب کیلومول جزء  $i$  به ازای هر کیلوگرم جاذب می‌باشد. علاوه بر ایزوترم‌های جذب، اصول بقای مؤنتم، جرم و انرژی نیز در فرآیند جذب سطحی حاکم است. دانه‌های جاذب هم اندازه فرض شده است. در موازنه جرم، جریان به صورت قالبی<sup>۲۸</sup> همراه با تخمین پراکندگی در نظر گرفته شده است. ضریب پراکندگی در طول بستر متفاوت است و نرم افزار در طول شبیه سازی میزان آن را تخمین می‌زند. با انتخاب یک المان حجم دیفرانسیلی از بستر همانند شکل ۱ و نوشتن معادلات موازنه جرم، انرژی، مؤنتم، معادلات انتقال حاکم بر فرآیند جذب سطحی در یک بستر پر شده به دست می‌آیند. با توجه به اینکه غلظت‌های تعادلی و ضرایب نفوذ تابع دما هستند، معادلات بدست آمده باید به صورت همزمان حل شوند.



شکل ۱- المانی از بستر برای بیان معادلات موازنه جرم، انرژی و مؤنتم

## ۲-۱- موازنه جرم

با توجه به المان در نظر گرفته شده در شکل ۱، موازنه انتقال جرم در حالت کلی به شکل زیر است:

<sup>28</sup> Plug flow

<sup>27</sup> Linear driving force

#### ۴-۲- شرایط اولیه و شرایط مرزی

شرایط اولیه و مرزی در مرحله جذب به شکل زیر تعریف شدند:

۴-۲-۱- شرایط مرزی در لحظه اول:

$$C_{i0} = C_{ifeed}, q_i = q_{is}, p = 90 \text{ bar} \quad (11)$$

$$T = 315.15 \text{ K}$$

۴-۲-۲- شرایط مرزی در بالای بستر Z=Z<sub>0</sub>: (مکانی که گاز وارد بستر می شود).

$$\frac{\partial(C_i)}{\partial z} = \frac{u}{D_{ax,i}}(C_{0,i} - C_i), \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{uc_{pg}P}{K_{ax}RT}(T - T_0) \quad (12)$$

۴-۲-۳- شرایط مرزی در پایین بستر Z=L: (مکانی که گاز از بستر خارج می شود).

$$\frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial Z} = 0 \quad (13)$$

شرایط اولیه و مرزی در مرحله احیا به شکل زیر تعریف می شوند:

۴-۲-۴- شرایط مرزی در لحظه اول:

$$C_i = C_{ifeed}, q_i = q_{is}, P = 90 \text{ bar} \quad (14)$$

$$T = 573.15 \text{ K}$$

۴-۲-۵- شرایط مرزی در بالای بستر Z=Z<sub>0</sub>: (مکانی که گاز از بستر خارج می شود).

$$\frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial Z} = 0 \quad (15)$$

#### ۵-۲- روش حل عددی معادلات

به جهت اینکه روش حل عددی QDS<sup>۳۰</sup> نسبت به روش UDS<sup>۳۱</sup> دقت و پایداری بیشتری دارد و همچنین به دلیل کوتاه بودن زمان سیکل (۷۲۰۰ ثانیه در هر سیکل)، در این پژوهش از روش QDS برای حل معادلات دیفرانسیل جزئی استفاده شده است. جهت حل معادلات مشخص شده در نرم افزار می توان طول برج را به قسمت های کوچک تری تقسیم نمود. در اینجا، تعداد نقاط تفکیک برای بستر، ۲۰ نقطه در نظر گرفته شده است.

#### ۶-۲- تعیین ترکیبات و معادله حالت

برای معرفی ترکیبات و تعیین خواص، از نرم افزار Aspen properties استفاده شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین مقدار H<sub>2</sub>S در محصول خروجی از برج

گاز طبیعی با عبور از بستر برج جذب، ناخالصی خود را از دست می دهد. داده های خروجی از مدل در شکل ۲ نشان داده شده است.

که در این رابطه، T دمای توده گاز، T<sub>s</sub> دمای جاذب، ε تخلخل کل، ρ چگالی فاز گاز، C<sub>pg</sub> ظرفیت گرمایی گاز، a<sub>p</sub> سطح مخصوص و h<sub>i</sub> ضریب انتقال حرارت میان جامد و گاز برای آمین جزء هستند که با روابط ۵ الی ۸ قابل محاسبه است [۲۹]:

$$h = jC_{pg}v_g\rho_gPr^{-2/3} \quad (5)$$

$$j = 0.983Re^{-0.41} \quad (6)$$

$$Re = \frac{2r_p M \rho_g v_g}{\mu} \quad (7)$$

$$Pr = \frac{\mu C_{pg}}{k_g M} \quad (8)$$

که در این رابطه، Pr عدد پرانتل و ρ<sub>g</sub> چگالی فاز گاز، k<sub>g</sub> ضریب رسانش حرارتی گاز، C<sub>pg</sub> ظرفیت گرمایی گاز، μ ویسکوزیته گاز، M جرم مولکولی گاز، v<sub>g</sub> سرعت فاز گاز و Re عدد رینولدز می باشد.

موازنه انرژی در فاز جامد طبق معادله ۹ در نظر گرفته شده است که در آن موازنه انرژی برای فاز جامد به صورت توده ای در نظر گرفته شده و نشان می دهد که تجمع حرارت یا تغییرات دمای فاز جامد به مرور زمان ناشی از انرژی تولید شده در اثر فرآیند گرمای جذب، هدایت حرارتی جامد در طول بستر و انتقال حرارت بین فاز گاز و جامد است.

$$-k \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} - \rho_s \sum_{i=1}^{nc} (-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} - a_p h_i (T - T_s) = 0 \quad (9)$$

در این معادله C<sub>ps</sub> ظرفیت گرمایی جاذب، ΔH<sub>i</sub> گرمای جذب آمین جزء، T دمای توده، T<sub>s</sub> دمای جاذب، q<sub>i</sub> شدت جریان جزء i و k<sub>s</sub> ضریب رسانش حرارتی جاذب است [۲۸].

#### ۳-۲- موازنه مومنتوم

برای موازنه مومنتوم و بیان گرادیان افت فشار بستر از معادله ارگان<sup>۲۹</sup> که دقت مناسبی برای جریان آرام و آشفته دارد، استفاده شده است که به شکل زیر می باشد.

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\left(\frac{37.5(1-\varepsilon)^2 \mu u}{(r_p \varphi)^2 \varepsilon^3} + 0.875 \rho \frac{(1-\varepsilon)u^2}{r_p \varphi \varepsilon^3}\right) \quad (10)$$

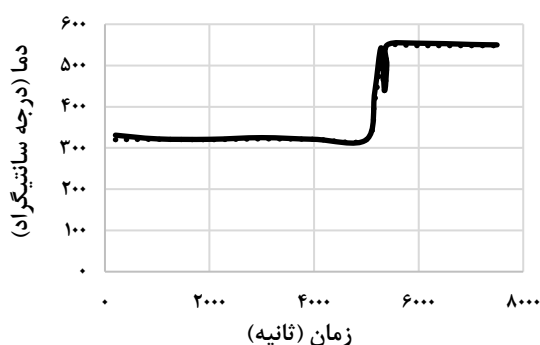
در این رابطه، p فشار، φ ضریب شکل جاذب، μ ویسکوزیته گاز، r<sub>p</sub> شعاع ذره، u سرعت ظاهری گاز و ε تخلخل بستر می باشد [۲۹، ۳۰].

<sup>31</sup> Upwind Differencing Scheme

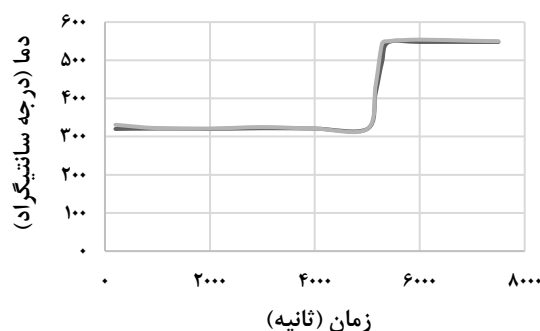
<sup>29</sup> Ergun equation

<sup>30</sup> Quadratic Upwind Differencing Scheme

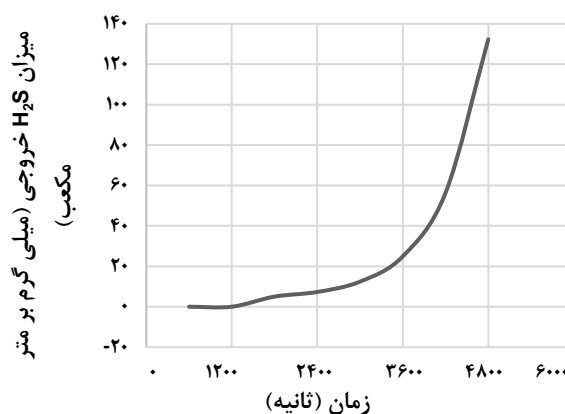
ظرفیت گرمایی آن و همچنین پایین بودن محتوای  $H_2S$  در فاز گاز، ناچیز می‌باشد، لذا افزایش محسوسی به چشم نمی‌خورد. با توجه به گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی، به منظور افزایش راندمان جذب بهتر است که فرآیند جذب در دمایی پایین‌تر صورت پذیرد. هر چه دما پایین‌تر باشد، افزایش دما در اثر جذب بیشتر محسوس‌تر خواهد بود. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با حرکت سیال در طول برج، به مرور بر دمای آن افزوده می‌شود. با وارد شدن سیال به برج و شروع عملیات جذب سطحی، فرآیند شروع به حرارت‌دهی می‌کند و به دنبال آن دمای سیال نیز افزایش می‌یابد. شیب نمودار تقریباً به صورت صعودی می‌باشد. این مطلب بدین معنی است که اگر بخش پر شده برج، ادامه می‌یافت، به دلیل جذب بیشتر  $H_2S$ ، بر میزان دمای خروجی سیال افزوده می‌شد. در زمان ۵۳۴۷ ثانیه، دمایی معادل با  $440^{\circ}C$  بدست آمده است که به نظر می‌رسد جزء خطاهای این فرآیند می‌باشد. لذا می‌توان این دما را حذف کرد و نمودار را به شکل اصلاح شده موجود در شکل ۴ نمایش داد. پس از حذف این نقطه، در زمان ۵۳۹۱ ثانیه و دمای  $500^{\circ}C$  نیز نقطه‌ای غیر منطقی به دست آمد که می‌بایست این نقطه را نیز حذف کرد.



شکل ۳- تغییرات دمایی در دو نقطه از بستر جاذب



شکل ۴- تغییرات دمایی اصلاح شده در دو نقطه از بستر جاذب

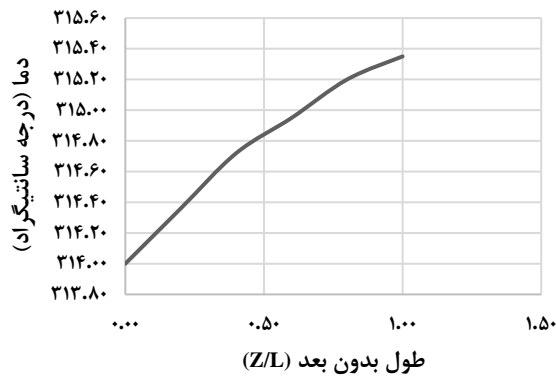


شکل ۲- مقدار  $H_2S$  در گاز خروجی از بستر در زمان جذب همانگونه که در شکل مشخص است در ابتدای فرآیند، جریان خروجی از برج، حاوی مقادیر کمی از  $H_2S$  است که بیان‌گر جذب کامل این ماده توسط جاذب می‌باشد. با گذشت زمان و اشباع جاذب، میزان خروجی  $H_2S$  نیز افزایش می‌یابد. در ابتدای شبیه‌سازی و در زمان ۶۰۰ ثانیه، نشانه‌های اولیه حضور  $H_2S$  در خروجی برج مشاهده می‌شود. در این زمان است که سنسورهای خروجی، شروع به ثبت داده می‌کنند. در ابتدا نوسان کوچکی در میزان جذب مشاهده می‌شود و به مرور بر میزان خروجی از برج افزوده می‌شود. در ابتدای زمان جذب، شیب نمودار جذب بر حسب زمان، آرام می‌باشد اما پس از ۳۶۰۰ ثانیه، شدت  $H_2S$  خروجی افزایش یافته و در عرض ۱۲۰۰ ثانیه، به چندین برابر میزان آن در زمان ۳۶۰۰ ثانیه می‌رسد. به عبارت دیگر در ابتدای جذب با توجه به خالی بودن حفرات جاذب، فرآیند جذب به شدت و کمیت بالایی انجام می‌شود به گونه‌ای که ابتدا میزان  $H_2S$  خروجی از برج صفر و در ادامه به میزان کمی  $H_2S$  در خروجی مشاهده می‌شود. اما با پر شدن خلل و فرج جاذب، میزان ماده جذب شده بسیار کم شده و در نتیجه میزان  $H_2S$  در خروجی افزایش می‌یابد. لذا با گذشت زمان، مقدار  $H_2S$  در نقاط مختلف بستر افزایش می‌یابد. اما شدت افزایش در تمام نقاط یکسان نبوده و هر قدر به انتهای بستر (محل خروج محصول) نزدیک می‌شویم بر مقدار  $H_2S$  موجود در بستر افزوده می‌شود.

### ۲-۳- تغییرات دمایی بستر جاذب

تغییرات دما بر حسب زمان در دو نقطه از بستر جاذب در طول برج در شکل ۳ نشان داده شده است. دمای جاذب در ابتدای ورود گاز ۳۱۵ کلوین می‌باشد. با شروع عمل جذب به دلیل گرمازا بودن فرآیند جذب، دمای جاذب افزایش می‌یابد. بر طبق شکل ۳، این افزایش دما به دلیل بالا بودن جرم جاذب و





شکل ۶- تغییرات دما در طول بستر برج

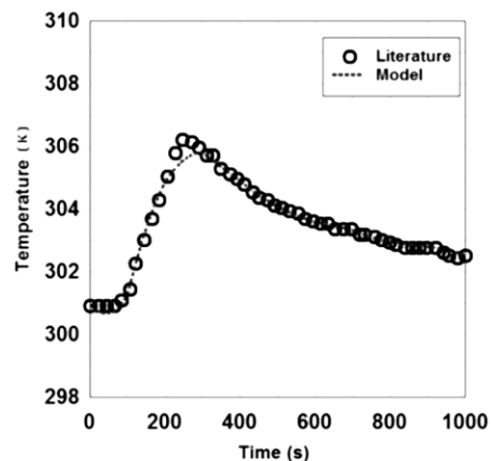
این موضوع می‌تواند به دلیل بالا بودن میزان جاذب و ظرفیت گرمایی آن در مقایسه با میزان  $H_2S$  موجود در فاز گاز باشد که افزایش دمای ناچیزی در طول برج ایجاد کرده است به نحوی که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، اختلاف دمای بین ورودی و خروجی از  $1^\circ C$  تجاوز نمی‌کند. بنابراین میزان گرمایی فرآیند جذب آنچنان بالا نبوده است که بتواند در دمای بستر تغییر محسوسی ایجاد نماید.

### ۳-۳- تعیین نرخ جذب $H_2S$ در بستر

در ادامه نحوه تغییرات غلظت  $H_2S$  در برج مورد بررسی قرار گرفته است. جهت ارزیابی بهتر نمودارها از غلظت بدون بعد، یعنی نسبت غلظت  $H_2S$  در شرایط مختلف به غلظت اولیه استفاده شده است. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده، در زمان‌های اولیه، میزان  $H_2S$  ناچیز می‌باشد. با گذشت زمان و جذب  $H_2S$  در جاذب‌هایی که پیش از نقطه نمونه‌گیری قرار دارند، به تدریج بر میزان غلظت آن افزوده می‌شود. دلیل این امر جذب شدن  $H_2S$  توسط جاذب و اشباع بخش‌های پیشین می‌باشد. پس از مدتی (در حدود زمان ۱۰۸۰ ثانیه) میزان غلظت برابر با واحد می‌شود. این بدین معنی است که نمودار شکست از این نقطه عبور کرده است و جاذب‌های پیش از این نقطه به طور کامل اشباع شدند و نمودار شکست به سمت جلو در حرکت است.

به منظور اعتبار سنجی نتایج بدست آمده در این بخش، به نتایج پژوهشی که توسط کاکاوندی و همکاران [۳۱] جهت جذب سطحی نیتروژن بر بستر غربال مولکولی 13X پرداخته شده، استناد گردیده است. داده‌های تجربی مربوط به این پژوهش برای نمایش تغییرات دما در فاز گاز در زمان جذب بر حسب زمان برای جذب نیتروژن در شکل ۵ نشان داده شده است.

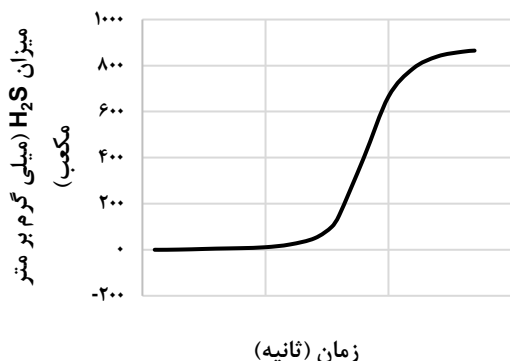
روند کلی این نمودار نشان می‌دهد که در ابتدای فرآیند جذب سطحی، نمودار شکلی صعودی به خود گرفته و پس از رسیدن به پیک نمودار، به سمت ثابت شدن پیش می‌رود. روند نشان داده شده در نمودار شکل ۵ روندی نزولی می‌باشد که دلیل آن کاهش جریان گاز است. زیرا آزمایش انجام شده توسط کاکاوندی و همکاران [۳۱] نشأت گرفته از یک مطالعه موردی می‌باشد و لذا در این آزمایش مجبور به کاهش جریان گاز پس از تکمیل فرآیند جذب و رسیدن به حالت شکست (رخنه) و اشباع شدن برج بودند. اما در کل فرآیند نمایش داده شده در شکل ۵ و شکل ۴ تقریباً روند یکسانی را نشان می‌دهد. هر چند نوع غربال مولکولی و همچنین ماده جذب شونده در این دو کار بسیار متفاوت می‌باشد، اما ماهیت عملیات جذب سطحی در هر دو یکسان بوده و می‌توان این دو را با یکدیگر مقایسه نمود.



شکل ۵- تغییرات دما بر حسب زمان حاصل از داده‌های تجربی کاکاوندی و همکاران [۳۱] برای جذب نیتروژن بر بستر غربال مولکولی 13X

تغییرات دما در طول بستر برج در شکل ۶ نشان داده شده است. صعودی بودن دما در طی فرآیند کاملاً مشخص است. اما اگر محور عمودی نمودار و مقادیر مربوط به دما بررسی گردد، مشخص است که در طول بستر برج تغییر قابل توجهی در دما رخ نداده است.

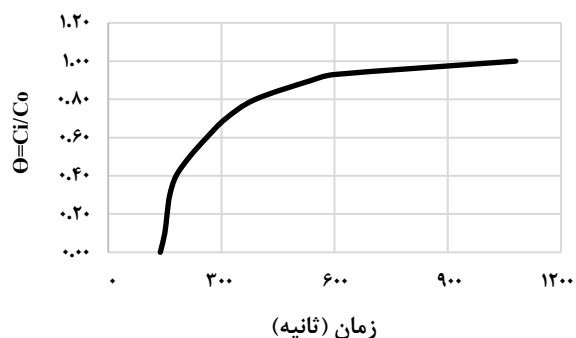
از برج در محدوده استاندارد غلظت قرار دارد، اما در صورتی که زمان جذب در برج ادامه یابد، میزان  $H_2S$  در محصول خروجی از برج در زمان ۷۹۲۰ ثانیه ثابت شده و بستر جاذب از  $H_2S$  اشباع می‌گردد.



شکل ۹- نمودار شکست جذب  $H_2S$  بر حسب زمان در برج

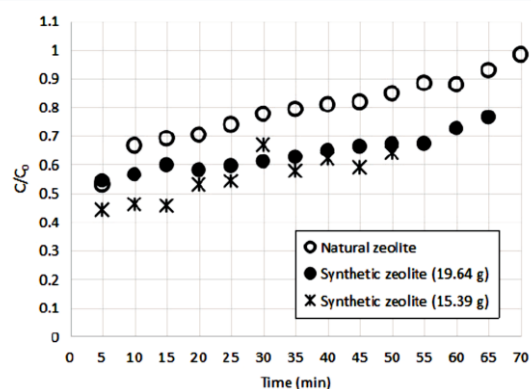
با گذشت زمان، میزان غلظت  $H_2S$  در طول بستر افزایش می‌یابد، به نحوی که نهایتاً غلظت در هر نقطه با غلظت  $H_2S$  در خوراک برابر می‌شود. در این حالت و به دلیل اشباع شدن بستر، میزان انتقال جزء یا اجزای قابل انتقال از فاز گاز به فاز جامد (جاذب) صفر می‌شود. در واقع این نمودار معیاری برای زمان تعویض بستر از حالت جذب به حالت دفع می‌باشد. همانطور که در شکل ۹ به وضوح قابل مشاهده است، بین ورودی و زمان نقطه شکست رابطه عکس وجود دارد. به عبارت دیگر، با کاهش شدت جریان ورودی، زمان شکست افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر به علت افزایش در مقدار جذب شونده، جاذبها زودتر اشباع می‌شوند. در نتیجه هر چقدر شدت جریان ورودی کمتر باشد، زمان شکست به تعویق افتاده و لذا برج دیرتر باید برای احیا آماده شود. لازم به ذکر است در این بررسی، سایر پارامترهای جریان گاز ورودی ثابت در نظر گرفته شده است.

به منظور اعتبار سنجی نتایج بدست آمده در این بخش، به نتایج پژوهشی که توسط شیرانی و همکاران [۳۳] بر روی جاذبهای زئولیتی 13X برای جذب آب و مرکاپتان انجام شده، استناد گردیده است. داده‌های مربوط به نمودارهای شکست این فرآیند جذب در شکل ۱۰ آورده شده است.



شکل ۷- نرخ جذب  $H_2S$  در بستر با گذشت زمان

به منظور اعتبار سنجی نتایج بدست آمده در این بخش، به نتایج پژوهشی که توسط مگاواتی<sup>۳۲</sup> و همکاران [۳۲] انجام شده، استناد شایسته است. داده‌های تجربی بدست آمده از این پژوهش در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است، روند کلی جذب در یک جاذب زئولیتی، بسیار شبیه داده‌های بدست آمده در شکل ۶ می‌باشد. تفاوت موجود در شکل ۸ در قسمت ابتدایی نمودار است و این تفاوت به این دلیل است که داده‌های مربوط به شکل ۸ از یک مقدار اولیه برداشت شده است و لذا در زمان‌های اولیه میزان جذب صفر نمی‌باشد.



شکل ۸- میزان  $C/C_0$  در روش تقطیر جذبی با مقدار اولیه غلظت اتانول ۹۳/۸۰ درصد حجمی حاصل از داده‌های تجربی مگاواتی و همکاران [۳۲]

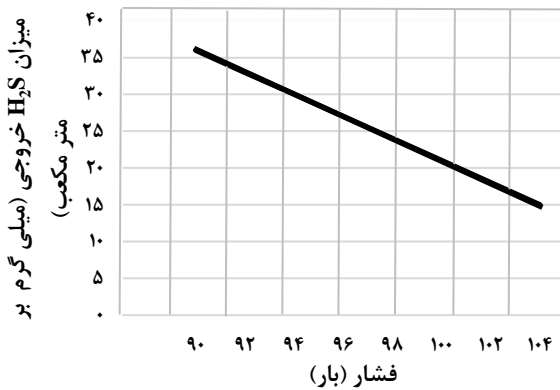
### ۳-۴- تعیین زمان شکست

یکی از مهم ترین پارامترهای این شبیه سازی، تعیین غلظت  $H_2S$  و نرخ تغییرات آن در محصول خروجی می‌باشد. این بررسی در نهایت به تعیین حداکثر قدرت جذب  $H_2S$  در بستر و نمودار شکست منجر می‌شود. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۹ نشان داده شده است. مطلب حائز اهمیت این است که از ابتدای زمان جذب تا زمان ۴۶۸۰ ثانیه، محصول خروجی

<sup>32</sup> Megawati M.

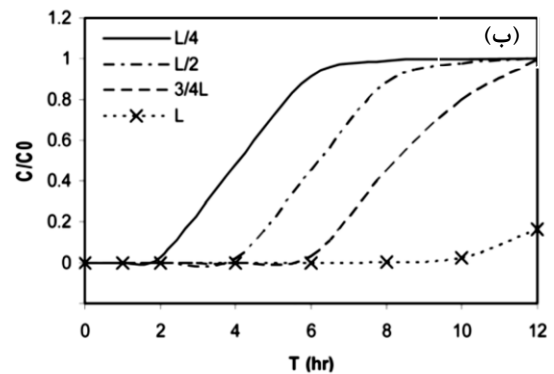
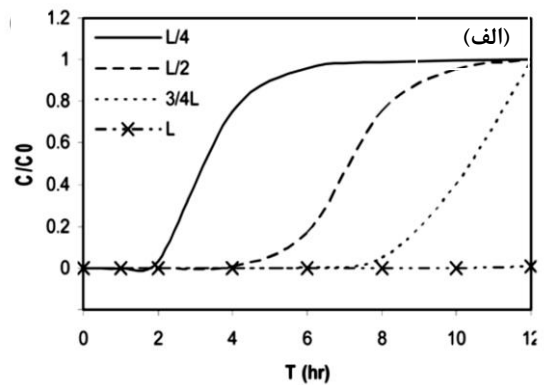
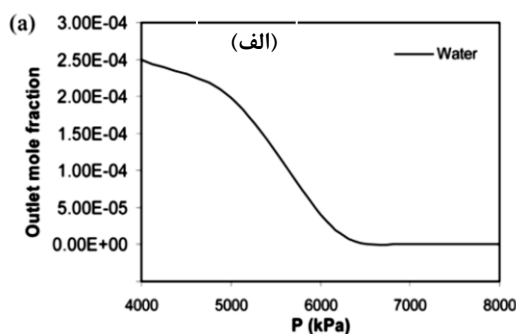
### شبیه سازی و بررسی اثرات جذب سطحی $H_2S$ توسط غربال مولکولی 4A برای جداسازی از گاز طبیعی

رابطه عکس دارد. با افزایش فشار و با توجه به این امر که شدت جریان مولی خوراک ثابت در نظر گرفته شده است، عملاً شدت جریان حجمی خوراک افزایش می‌یابد و این امر سبب افزایش زمان تماس در بستر خواهد شد. لذا با توجه به افزایش زمان تماس (کاهش سرعت فضایی گاز در بستر) رخ دادن پدیده بیان شده، منطقی به نظر می‌رسد. از طرفی افزایش میزان جذب  $H_2S$  با افزایش فشار را می‌توان به افزایش فشار جزئی  $H_2S$  در خوراک نیز ارتباط داد.



شکل ۱۱- تأثیر فشار بر میزان  $H_2S$  در گاز خروجی

به منظور اعتبارسنجی نتایج بدست آمده در این بخش، به نتایج پژوهش شیرانی و همکاران [۳۳] در بررسی اثر فشار بر جذب آب و مرکاپتان بر روی جاذب زئولیت 13X استناد شده است. داده‌های تجربی به دست آمده از این پژوهش در شکل ۱۲ نمایش داده شده است. همانگونه که در این شکل مشخص است با افزایش فشار، کسر مولی خروجی کاهش می‌یابد و در فشارهای خیلی بالا، غلظت‌های خروجی به صفر نزدیک می‌شوند.



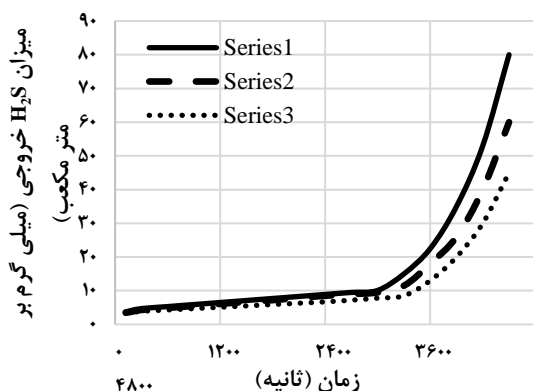
شکل ۱۰- نمودار شکست، (الف) آب و (ب) مرکاپتان بر حسب زمان در قسمت‌های مختلف برج حاصل از داده‌های تجربی شیرانی و همکاران [۳۳]

در این شکل رابطه بین نسبت غلظت آب به غلظت اولیه ( $C/C_0$ ) بر حسب زمان بررسی شده است. ملاحظه می‌شود که نمودار شکست برای قسمت‌های مختلف برج ارائه شده و همانگونه که انتظار می‌رود با گذشت زمان غلظت افزایش یافته تا جایی که حالت اشباع پیش آمده و پس از آن غلظت ثابت می‌ماند. این حالت برای هر چهار قسمت برج رخ داده است. نمودار (الف) برای آب و نمودار (ب) برای مرکاپتان می‌باشد. تشابه بسیار زیادی بین نمودارهای حاصل شده از پژوهش شیرانی و همکاران [۳۳] با نمودار شکل ۹ بدست آمده در پژوهش حاضر وجود دارد.

### ۳-۵- اثر فشار بر میزان $H_2S$ در گاز خروجی

همانگونه که در شکل ۱۱ مشخص است، افزایش فشار بر کاهش محتوای  $H_2S$  در گاز خروجی از بستر مؤثر است. با افزایش فشار از ۹۰ bar به ۱۰۴ bar، میزان  $H_2S$  خروجی از ۳۶ ppm به ۱۵ ppm کاهش پیدا کرده است. با ثابت در نظر گرفتن سایر شرایط عملیاتی، به منظور بررسی فشار بر کیفیت محصول خروجی، محدوده فشار افزایش یافت. نتایج نشان داد که افت فشار بستر و غلظت  $H_2S$  در محصول با افزایش فشار خوراک

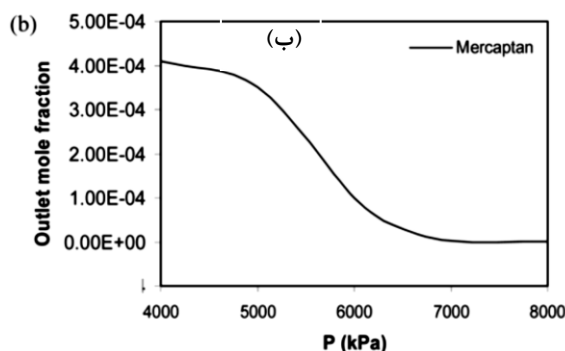
قابل توجه می‌باشد. نسبت افزایش  $H_2S$  خروجی با میزان افزایش دما تقریباً متناسب است که بیانگر رابطه خطی بین میزان جذب و دمای سیال ورودی است. با افزایش دمای خوراک، با توجه به گرمازا بودن جذب  $H_2S$ ، میزان جذب  $H_2S$  بر روی بستر کاهش یافته و میزان  $H_2S$  در محصول افزایش می‌یابد. از طرفی با توجه به ثابت فرض نمودن شدت جریان مولی و فشار خوراک، عملاً با افزایش دمای خوراک، شدت جریان حجمی افزایش یافته و در نتیجه با افزایش سرعت فضایی خوراک، افت فشار بستر نیز افزایش می‌یابد.



شکل ۱۳- تأثیر دمای گاز ورودی به برج بر میزان  $H_2S$  در محصول خروجی از برج؛ داده‌های سری ۳ در دمای  $30.5^{\circ}C$ ، داده‌های سری ۲ در دمای  $31^{\circ}C$  و داده‌های سری ۳ در دمای  $31.5^{\circ}C$

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش جداسازی  $H_2S$  از گاز طبیعی با روش جذب سطحی بر جاذب غربال مولکولی 4A به کمک نرم افزار Aspen-Adsim شبیه‌سازی شده است. نتایج نشان داد که بیشترین میزان جذب در زمان‌های اولیه اتفاق می‌افتد، هر چه زمان جذب افزایش می‌یابد نرخ جذب  $H_2S$  کاهش پیدا می‌کند. با بررسی دمای جذب در طول برج مشخص گردید که فرآیند جذب  $H_2S$  بر روی غربال مولکولی یک فرآیند گرمازا است. اما به دلیل بالا بودن میزان جاذب و ظرفیت گرمایی آن در مقایسه با میزان  $H_2S$  موجود در فاز گاز، افزایش دمای ناچیزی در طول برج رخ می‌دهد به نحوی که اختلاف دمای ورودی و خروجی از  $1^{\circ}C$  تجاوز نمی‌کند. نتایج بررسی پارامترها نشان داد که با افزایش فشار برج از ۹۰ bar تا فشار ۱۰۴ bar، به میزان ۲۱ ppm از میزان  $H_2S$  خروجی کاسته می‌شود. همچنین کاهش دمای خوراک، نتایج چشم‌گیری بر میزان جذب  $H_2S$  نشان داد. به طوری که به ازای هر یک درجه کاهش دما در گاز ورودی، مقدار



شکل ۱۲- اثر فشار بر غلظت خروجی، (الف) آب و (ب) مرکاپتان در زمان انتهایی عملیات جذب حاصل از داده‌های تجربی [۳۳]

دلیل این پدیده این است که اکثراً عملیات جذب سطحی در فشارهای بالا و دماهای پایین انجام می‌شود تا بتوان جذب بیشتری انجام داد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که افزایش فشار، فرآیند جذب سطحی را بهبود می‌بخشد اما به دلایل عملکردی و ایمنی، افزایش بیش از حد فشار امکان‌پذیر نیست. یکی از این دلایل عملکردی بحث مسائل اقتصادی است. زیرا عملکرد واحد در فشارهای بالا سبب افزایش هزینه‌های عملیاتی مانند استفاده از کمپرسور بزرگ‌تر یا شیرهای مخصوص می‌گردد. دلیل دیگر که یک دلیل ایمنی است، این است که سیستم و به ویژه بستر موجود، قابلیت تحمل یک تغییر فشار مشخص و معین را دارد و با عملکرد خارج از این محدوده احتمال وقوع آسیب و حادثه وجود دارد. بنابراین در انتخاب فشار عملکردی مناسب، مسائل متعددی را باید مد نظر قرار داد.

#### ۳-۶- اثر دمای گاز ورودی بر میزان $H_2S$ در گاز خروجی

اثر دمای گاز ورودی بر میزان  $H_2S$  خروجی با استفاده از شبیه‌سازی در سه حالت دمای گاز ورودی  $30.5^{\circ}C$ ،  $31^{\circ}C$  و  $31.5^{\circ}C$  بدست آمده که نتایج سه سری داده بدست آمده در شکل ۱۳ نمایش داده شده است. با توجه این شکل مشخص می‌شود که کاهش دمای خوراک نتایج چشم‌گیری در میزان  $H_2S$  خروجی از برج جذب دارد و طبق اطلاعات به دست آمده از شبیه‌سازی، به ازای هر یک درجه کاهش دما در گاز ورودی، مقدار  $1/6^{\circ}C$  از دمای نقطه شبنم گاز خروجی کاسته می‌شود. بر طبق نمودار بیان شده در شکل ۱۳، هر چه دمای گاز بیشتر باشد، میزان  $H_2S$  خروجی نیز بیشتر خواهد بود. این مطلب به روشنی بیان می‌کند که با افزایش دما، میزان جذب کاهش چشم‌گیری داشته است که با توجه به گرمازا بودن فرآیند جذب

remove mercaptan from humid natural gas; A commercial case study”, *Separation and Purification Technology*, 139, 88-103.

[15] J.S. Ahari, Z. Shafiee, Kh. Mohammadbeigy, S. Pakseresht, M. Kakavand, M. Kolivand (2016) “Modeling and investigation of the operational parameters in the process of mercaptan and water removal from natural gas by adsorption on zeolite 13X”, *Petroleum and Coal*, 58(3): 307-320.

[16] P. Cosoli, M. Ferrone, S. Pricl and M. Fermeiglia (2008) “Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption Part I. GCMC molecular simulations”, *Chemical Engineering Journal*, 145(1), 86-92.

[17] G. Monteleone, M. D. Francesco, S. Gall, M. Marchetti and V. Naticchioni (2011) “Deep  $H_2S$  removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems”, *Chemical Engineering Journal*, 173(2), 407-414.

[18] T. Kopaç (1999) “Non-isobaric adsorption analysis of  $SO_2$  on molecular sieve 13X and activated carbon by dynamic technique”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 38 (1), 45-53.

[19] W. Lutz, M. Suckow and M. Bulow (1990) “Adsorption of hydrogen sulphide on molecular sieves: No enrichment in the presence of carbon dioxide”, *Gas Separation and Purification*, 4(4), 190-196.

[20] J. Nastaj and B. Ambrozek (2015) “Analysis of gas dehydration in TSA system with multi-layered bed of solid adsorbents”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 96, 44–53.

[21] K. Kmetty, A. Lorant, G. Horvath and L. Aranyi (1996) “Production of high purity CH products by liquid adsorption on molecular sieve materials”, *Computers and Chemical Engineering*, (20), S1521-S1525.

[22] H. Heck, M.L. Hall, R.d. Santos and M.M. Tomadakis (2018) “Pressure swing adsorption separation of  $H_2S/CO_2/CH_4$  gas mixtures with molecular sieves 4A, 5A, and 13X”, *Separation Science and Technology*, 53(10), 1490-1497.

[23] A.G. Georgiadis, N. D. Charisiou, S. Gaber, K. Polychronopoulou, I.V. Yentekakis and M.A. Goula (2021) “Adsorption of Hydrogen Sulfide at Low Temperatures Using an Industrial Molecular Sieve: An Experimental and Theoretical Study”, *ACS Omega*, 6(23), 14774–14787.

[24] N. Lorpradit, Y. Khunatorn, N. Jaruwatupant and S. Shimpalee (2022) “Binary gas dehydration using molecular sieve 4A within the pressure-vacuum swing adsorption”, *Energy*, 239, Part B, 122137.

[25] M. Rahmani, B. Mokhtarani and N. Rahmanian (2023) “High pressure adsorption of hydrogen sulfide and regeneration ability of ultra-stable Y zeolite for natural gas sweetening”, *Fuel*, 343, 127937.

[26] M. Abdirakhimov, M. H. Al-Rashed and J. Wójcik (2022) “Recent Attempts on the Removal of  $H_2S$  from Various Gas Mixtures Using Zeolites and Waste-Based Adsorbents”, *Energies*, 15(15), 5391.

[27] A. Afshardoost and M. A. Fanaei (2023) “A simulation study of reducing carbon dioxide and hydrogen sulfide

از دمای نقطه شبنم گاز خروجی کاسته شد. همچنین در این بررسی، زمان نهائی اشباع جاذب تعیین گردید. نتایج تحلیل و بررسی نمودار شکست نیز نشان داد که از ابتدای زمان جذب تا زمان ۴۶۸۰ ثانیه، محصول خروجی از برج در محدوده استاندارد قرار دارد، اما در صورتی که زمان جذب در برج ادامه یابد، میزان  $H_2S$  در محصول خروجی از برج در زمان ۷۹۲۰ ثانیه ثابت شده و عملاً کل بستر از  $H_2S$  اشباع می گردد.

## مراجع

[1] S. Mokhatab, W.A. Poe, and J.Y. Mak (2019) Handbook of Natural Gas Transmission and Processing Principles and Practices. 4th Edition, Gulf Professional Publishing, United States.

[2] A.J. Kidnay, W.R. Parrish, and D.G. McCartney (2019) Fundamentals of Natural Gas Processing, 3rd Edition, Boca Raton: CRC Press.

[3] A.L. Kohl and R. Nielsen (1997) Gas Purification. 5th Edition, Gulf Professional Publishing.

[4] J.D. Seader, E.J. Henley and D. K. Roper (2012) Separation Process Principles, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc.

[5] Y.-H. Cho, M. Mofarahi, K.-M. Kim and C.-H. Lee (2023) “Adsorptive removal of ultra-low concentration  $H_2S$  and THT in  $CH_4$  with and without  $CO_2$  on zeolite 5A and 13X pellets”, *Separation and Purification Technology*. 322, 124200.

[6] R. Hubbard (2009) “The Role of Gas Processing in the Natural Gas Value Chain”, *Journal of Petroleum Technology*, 61(8), 65–71.

[7] D. D. Do (1998) Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics, Series on Chemical Engineering: Volume 2, Imperial College Press.

[8] J.M. Prausnitz (1999) Molecular thermodynamics of fluid-Phase Equilibria, 3rd Edition, Prentice Hall.

[9] P.A. Schweitzer (1996) Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers. New York: McGraw Hill.

[10] M. Suzuki (1990) Adsorption Engineering, Tokyo: Kodansh Ltd.

[11] Y.C. Lee, L.C. Weng, P.C. Tseng and C.C. Wang (2015) “Effect of pressure on the moisture adsorption of silica gel and zeolite 13X adsorbents”, *Heat and Mass Transfer Journal*, 51, 441–447.

[12] W. Kast (1988) Adsorption in the Gas phase, Weinheim.

[13] T. Yu, Z. Chen, Z. Liu, J. Xu and Y. Wang (2022) “Review of hydrogen sulfide removal from various industrial gases by zeolites”, *Separations*, 9(9), 229.

[14] O.T. Qazvini and S. Fatemi (2014) “Modeling and simulation pressure–temperature swing adsorption process to

[32] M. Megawati, D. Wicaksono and M.S. Abdullah (2017) "Experimental study on the adsorptive-distillation for dehydration of Ethanol-Water mixture using natural and synthetic Zeolites", *Engineering International Conference A(EIC), Proceedings of the 5th International Conference on Education, Concept, and Application of Green Technology*, Semarang, Indonesia.

[33] B. Shirani, T. Kaghazchi and M. Beheshti (2010) "Water and Mercaptan adsorption in 13x Zeolite in Natural gas purification process", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27, 253-260

adsorption in dehydration beds", *Chemical Engineering Research and Design*, 196, 158-170.

[28] Adsorption reference guide, Aspen adsim 2004.1, Aspen Technology, Inc.

[29] A.L. Kohl and R. Nielsen (1997) *Gas Purification*, 5th Edition, Gulf Publishing Company, Houston, TX.

[30] M.A. Granato, V.D. Martins, J.C. Santos, M. Jorge and A.E. Rodrigues (2014) "From Molecules To Processes: Molecular Simulations Applied to The Design Of Simulated Moving Bed For Ethane/ethylene Separation", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 92(1), 148-155.

[31] I.A. Kakavandi, E.J. Shokroo, M. Baghbani and M. Farniaei (2017) "Dynamic modeling of Nitrogen adsorption on Zeolite 13X bed", *Fluid Mechanics Research International Journal*, 1(1), 20-24.

## Simulation and Investigation of $H_2S$ Adsorption Effects by Molecular Sieve 4A for Separation from Natural Gas

Aqil Khodabakhsh, Bahareh Bidar, Mohammad Reza Sardashti Birjandi, Farhad Shahraki\*

Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

---

### ABSTRACT

One of the widely used methods to remove acid gas is surface adsorption using solid molecular sieves. The advantages of  $H_2S$  adsorption with molecular sieves can be seen in the reversibility of the process, chemical and thermal stability, no secondary product, and the high selectivity of  $H_2S$  in these adsorbents. Therefore, in this study, Aspen-Adsorim software was used to investigate the effect of various parameters on adsorption of  $H_2S$  on 4A molecular sieve adsorbent. The desired bed is considered vertical and one-dimensional. The results related to the breakthrough curves and saturation time showed that the maximum amount of adsorption occurred in the early times. As the adsorption time increases, the rate of  $H_2S$  adsorption decreases. The results of investigating the effect of operating parameters showed that increasing the tower pressure from 90 to 104 bar reduces the output  $H_2S$  content by 21 ppm. Also, reducing the feed temperature showed significant results on the amount of  $H_2S$  adsorption and the reduction of the output  $H_2S$  content, so that for every one degree of temperature reduction in the feed gas temperature, the dew point temperature of the output was reduced by 1.6°C. Due to the high amount of adsorbent and its heat capacity compared to the amount of  $H_2S$  in the gas phase, a slight temperature increase occurs along the tower so that the difference between the inlet and outlet temperatures does not exceed 1°C. According to the breakthrough curve, it was also determined that after 7920 seconds, the entire bed of the tower is saturated with  $H_2S$  molecules.

All right reserved.

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: June 6, 2023

Received in revised form: November 28, 2023

Accepted: December 12, 2023

---

#### Key words:

Hydrogen sulfide

Adsorption

Molecular sieve

Simulation

Natural gas

---

\* Corresponding author

fshahraki@eng.usb.ac.ir