

بررسی و مدلسازی فرایند جذب سطحی مخلوط نیتروژن و اکسیژن توسط غربال مولکولی نوع کربنی

شهریار آذرفر، کارشناس ارشد مهندسی شیمی، نیتل پارس (گروه فاتح)، R&D002@Nitelpars.com

رعنا سلیمانی، کارشناس ارشد شیمی کاربردی، نیتل پارس (گروه فاتح)، R&D001@Nitelpars.com

سپهر صدیقی، دکتری مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده کاتالیست Sadighis@ripi.ir

چکیده

جذب سطحی در بسترهای ثابت با استفاده از غربالهای مولکولی، یکی از فرآیندهای رایج و متداول در صنعت برای جداسازی و تخلیص گازها می‌باشد. به غیر از غربالهای مولکولی زئولیتی، استفاده از غربالهای مولکولی کربنی که با عنوان CMS (Carbon Molecular Sieve) شناخته می‌شوند، برای جداسازی اتیلن از اتان، نیتروژن از متان و تهیه نیتروژن خالص از هوا، کاربرد صنعتی یافته است. با توجه به اهمیت مدلسازی و شبیه سازی فرآیند برای بهینه سازی شرایط عملیاتی و اقتصادی نمودن سیستم، در این مقاله مدل ریاضی برای فرآیند جداسازی اکسیژن از نیتروژن در یک بستر جذب سطحی پر شده با جاذب غربال مولکولی کربنی ارائه شده و نتایج با اطلاعات بدست آمده از یک ستون آزمایشگاهی مقایسه شده است. یافته‌ها نشان می‌دهند که مدل قادر است با دقت قابل قبولی زمان رسیدن به تعادل و زمان مناسب برای وضعیت احیا را پیش بینی نماید.

واژه‌های کلیدی: غربال مولکولی کربنی، جذب سطحی، نیتروژن، مدلسازی

۱. مقدمه

استفاده از فرآیند جذب، پیشینه‌ای چند هزار ساله دارد. مدارکی دال بر استفاده از ذغال چوب در امور پزشکی و اثرات مفید آن در ۱۵۵۰ سال قبل از میلاد مسیح به دست آمده است. همچنین در نوشته‌های باستانی سانسکریت (در حدود ۲۰۰ سال قبل از میلاد مسیح) به شرایط مطلوب پالایش آب با استفاده از فیلترهای ذغال چوب اشاره شده است [۱]. مطالعات پیرامون چگونگی جذب، فرآیند انتقال مواد جذب‌شونده به ماده‌ی جاذب، سرعت و شدت جذب اولین بار توسط اسکلز^۱ در مورد گازها و بعد توسط لوییز^۲ برای جذب مواد محلول در مایعات شروع گردید [۲ و ۳].

¹ Scheels

² Lowits

امروزه از جاذب‌های غربال مولکولی نوع کربنی^۱ (CMS)، بطور عمده برای جداسازی اکسیژن و نیتروژن استفاده می‌شود. جاذب‌های CMS از زغال و یا منابع گیاهی تامین شده و اندازه حفرات در آنها با استفاده از رسوب مولکول‌های مختلف در فرایند رسوب بخار شیمیایی^۲ کنترل می‌شود [۵ و ۴]. در جاذب‌های تجاری CMS، حفرات در اندازه میکرو حفره می‌توانند در جداسازی نیتروژن/اکسیژن، بکار برده شوند. همچنین اگر بتوان اندازه حفرات مختلفی برای آنها تامین کرد، این نوع جاذب‌های سطحی توانایی و قابلیت بسیار بیشتری در جداسازی گازهای صنعتی خواهند داشت [۴].

جداسازی پروپان/ پروپیلن یا بسیاری از اولفین‌ها / پارافین‌ها، بعنوان یکی از بالاترین فرایندهای پر انرژی در صنعت نفت و گاز، شناخته می‌شوند. به دلیل فراریت کم دو ماده مذکور، استفاده از فرایند تقطیر برای جداسازی آنها، بسیار هزینه‌بر خواهد بود. از سوی دیگر استفاده از فرایند جذب سطحی نیز نیازمند استفاده از جاذبی با قدرت انتخاب پذیری بالا جهت نیل به محصولی غنی از پروپیلن (اولفین) (عمدتاً بیش از ۹۹٪)، می‌باشد [۶]. این در حالی است که استفاده از زئولیت‌ها یا ساختارهای فلزی-آلی با اندازه حفرات کوچک اگرچه توانایی جداسازی براساس تفاوت میزان نفوذ در داخل میکرو حفرات را دارند، اما به دلیل متنوع بودن اندازه حفرات در ساختارهای فلزی-آلی و تامین دماهای بالاتر از ۴۰۰°C برای آماده سازی زئولیت‌ها و حذف رطوبت از آنها (ساختارهای آلومینوسیلیکاتی به شدت آب دوست هستند)، استفاده از زئولیت‌ها و ساختارهای فلزی-آلی پیشنهاد نمی‌شود [۷ و ۴].

در یک نمونه صنعتی دیگر، برای تهیه سوخت با مرتبه بالا، نیاز به جداسازی و حذف نیتروژن تا مقدار کمتر از ۳٪ از متان و جریان‌های مختلفی مانند جریان‌های گاز طبیعی است. بنابراین اگر بتوان جاذبی تهیه نمود که ضمن دارا بودن انتخاب پذیری بالا، قادر به حذف نیتروژن از متان باشد، می‌توان جداسازی مورد نظر را به انجام رسانید. در این مورد، مواد جاذب و غربال‌های مولکولی مختلفی پیشنهاد شده که هر کدام مشکلات و محدودیت‌های مربوط به خود را دارا هستند [۸].

با توجه به ادعای مطرح شده توسط لئو شائو و همکاران^۳ [۹]، در بسیاری از سنتزهای پلیمری کربن‌ها در فرایند پیرولیز^۴، اندازه حفرات مختلفی برای غربال‌های مولکولی کربنی حاصل می‌شوند که می‌توان از آنها در هر موارد صنعتی مذکور، استفاده نمود. بعنوان نمونه، در پیرولیز پلیمر پلیمید^۵ در دمای ۶۵۰°C، غربال مولکول کربنی برای جداسازی اتیلن (با اندازه مولکولی 3.9A) از اتان (با اندازه مولکولی 4.1A) مناسب است. در دمای حدود ۸۰۰°C نیز غشای کربنی برای نیتروژن (3.64A) / متان (3.8A)، قابل استفاده است. از سوی دیگر با استفاده از جاذب‌های دیگری مانند رزین فنولیک [۱۰ و ۱۱] و پلی فورفورال الکل [۱۲] می‌توان غربال‌های مولکولی با اندازه حفرات دلخواه، برای جداسازی انواع گازها، سنتز و تهیه نمود. شایان ذکر است که CMS‌های تهیه شده از روش‌های فوق، قابل استفاده در فرایند جذب سطحی با موج فشار^۶ که یک فرایند بسیار پرکاربرد در جداسازی با جاذب‌های سطحی است، می‌باشند.

جداسازی هوا به منظور تولید اکسیژن نسبتاً خالص، از طریق دو فرایند تقطیر در دمای پایین^۷ یا فرایند جذب سطحی قابل انجام است. اما تقطیر دمای پایین نیازمند تجهیزات زیادی بوده و تنها برای کاربردهای صنعتی مانند تولید اکسیژن در مقیاس بالا، صرفه اقتصادی داشته و برای مقیاس‌های کوچک‌تر، مناسب نمی‌باشد [۷]. این در حالی است که در واحدهای عملیاتی کوچک، استفاده از فرایندهایی چون جذب سطحی با موج فشار [۱۳]، فرایند جذب سطحی با موج خلا^۸ [۱۴] و فرایند جذب

¹ Carbon Molecular Sieve (CMS)

² Chemical Vapor Deposition (CVD)

³ Lu Shao et al

⁴ Pyrolysis

⁵ Polyimide Polymer

⁶ Pressure Swing Adsorption (PSA)

⁷ Cryogenic distillation

⁸ Vacuum-Swing Adsorption (VSA)

سطحی با موج فشار- خلا^۱ [۱۵] مدنظر بوده و جز مناسب‌ترین روش‌ها در تولید و جداسازی اکسیژن از هوا، از طریق فرایند جذب سطحی بشمار می‌روند.

موارد ذکر شده در فوق اهمیت و کاربرد گسترده جاذب‌های CMS را در جداسازی گازها در صنعت، نشان می‌دهد. در همین راستا، در مقاله حاضر با استفاده از غربال مولکولی کربنی، جداسازی گاز نیتروژن از اکسیژن با استفاده از فرایند جذب سطحی در دما و فشار مشخص مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. با توجه به توضیحات ارائه شده در ابتدای مقاله، جداسازی نیتروژن و اکسیژن، اولفین‌ها از پارافین‌ها و بسیاری از موارد صنعتی دیگر که نیاز مبرم صنعت نفت، گاز و پتروشیمی می‌باشند، بسیار حیاتی و ضروری است. همچنین با گسترش تکنولوژی‌های محاسباتی و نرم افزارهای شبیه سازی، بکارگیری مدل‌ها و روابط حاکم بر فیزیک مسئله، جذب سطحی را ملزم نموده تا هزینه‌های طراحی و ساخت واحدهای عملیاتی را تا حد زیادی کاهش دهد. در مقاله حاضر نیز برای پیش بینی و مدلسازی سیستم جذب سطحی نیتروژن/اکسیژن با استفاده از CMS، مدلسازی مناسب انجام و نتایج آن ارائه شده است.

۲. روش و مراحل تحقیق (Materials and Methods)

۲.۱. مواد و تجهیزات

در پژوهش حاضر، غربال مولکولی کربنی، از شرکت نیتل پارس^۲ (ایران) تهیه و در یک بستر آزمایشگاهی مشخص، مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. همچنین جهت تامین مخلوط گازی اکسیژن و نیتروژن از دو کپسول حاوی این گازها که خلوصی بالای ۹۹٪ داشته، استفاده گردید و مخلوط گازی حاوی ۷۹٪ از گاز نیتروژن و ۲۱٪ از گاز اکسیژن تهیه شد. مطابق شماتیک موجود در شکل (۱)، مخلوط گازی از درون یک بستر آزمایشگاهی (استوانه) با طول و قطر مشخص که ۳۵ سانتیمتر از ارتفاع آن با غربال مولکولی نوع کربنی (دانسیته برابر $\frac{kg}{m^3}$ ۵۹۲/۶۲ شعاع متوسط رات برابر ۱/۰۵ میلی‌متر) پر شده بود و تخلخل بستری برابر با ۰/۴ داشت، به مدت ۱۰۰۰ ثانیه عبور داده شده و با نتایج حاصل از مدلسازی فرایند مقایسه گردید.

۲.۲. مدلسازی و روابط ریاضی

جهت تعیین ایزوترم جذب، آزمایش‌های لازم در pH، دما و فشار مشخص و با غلظت‌های اولیه مختلف از جاذب انجام شدند. نتایج حاصل از آزمایش‌ها برای سه ایزوترم لانگمویر^۳، فروندلیچ^۴ و تمکین^۵ برازش شد که در پژوهش حاضر، تنها به ایزوترم لانگمویر پرداخته خواهد شد. در این مدل فرض جذب تک لایه بر روی یک سطح با تعداد محدود از سایت‌های مشابه در نظر گرفته شده و به صورت زیر نوشته می‌شود [۱]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (1)$$

که q_e ظرفیت تعادلی برحسب میلی‌گرم بر گرم، K_L ثابت لانگمویر (میلی گرم بر لیتر) مربوط به تمایل محل‌های اتصال و انرژی آزاد به جذب است. همچنین با در نظر گرفتن شرایط و فرضیات زیر، مدل ریاضی مربوط به میزان جذب بصورت رابطه (۲) حاصل شد.

✓ صرف نظر از گرادیان غلظت در جهت شعاع بستر

¹ Pressure-Vacuum-Swing Adsorption (PVSA)

² Nitel Pars Co.

³ Langmuir

⁴ Freundlich

⁵ Temkin

- ✓ توسعه یافته بودن جریان (پلاگ)
- ✓ ثابت در نظر گرفتن خواص و پارامترهای فیزیکی مربوط به مواد
- ✓ در نظر گرفتن قانون گاز ایده آل برای ترکیب دو گاز و محاسبه خواص مخلوط گازی
- ✓ ثابت در نظر گرفتن فشار و دما در طول فرایند
- ✓ خطی فرض کردن میزان انتقال جرم (LDF)^۱

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + \varepsilon D_{ax,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - q_i)$$

که شرایط مرزی و اولیه حاکم عبارتند از:

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{u}{D_{ax}} (C_{feed} - C) @ z = 0 \quad (3) \text{ شرایط مرزی:}$$

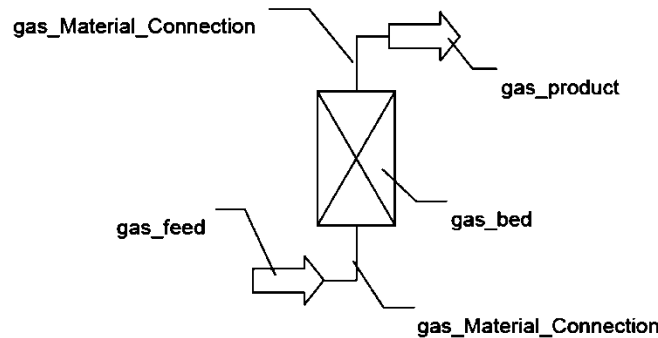
$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 @ z = L$$

$$C = C_{initial} \text{ for } N_2 \quad (y = 1)$$

$$C = 0 \text{ for } O_2 \quad (y = 0)$$

(۴) شرط اولیه:

با حل عددی رابطه (۲) با استفاده از نرم افزار مدلسازی Aspen Custom Modeler (شرکت Aspen Tech، نسخه ۲۰۱۴) و جایگذاری شرایط مرزی و اولیه و همچنین قرار دادن خواص فیزیکی هر کدام از گازهای نیتروژن و اکسیژن، میزان جذب هریک از گازها محاسبه و ارائه گردید.



شکل ۱. شماتیک بستر آزمایشگاهی فرایند جداسازی نیتروژن/اکسیژن با استفاده از CMS

۳. ارائه و تحلیل نتایج (Results and discussion)

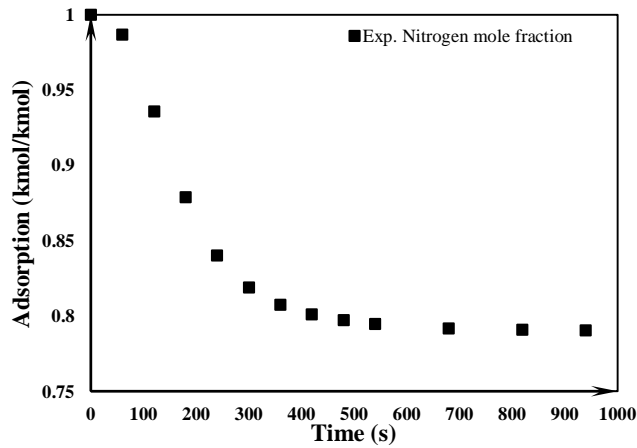
با بررسی میزان جذب نیتروژن و اکسیژن بر روی غربال مولکولی کربنی مورد مطالعه در فشار ۳/۰۴۵ bar و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، پارامترهای مربوط به ایزوترم جذب (یک خط مستقیم از رسم $\frac{1}{q_e}$ در برابر $\frac{1}{C_e}$ بدست آمده و مقادیر K_L و q_m از شیب و عرض از مبدأ آن خط محاسبه می‌شوند)، در جدول (۱) ارائه شده‌اند.

جدول ۱. پارامترهای محاسبه شده برای ایزوترم لانگمویر برای جذب CMS

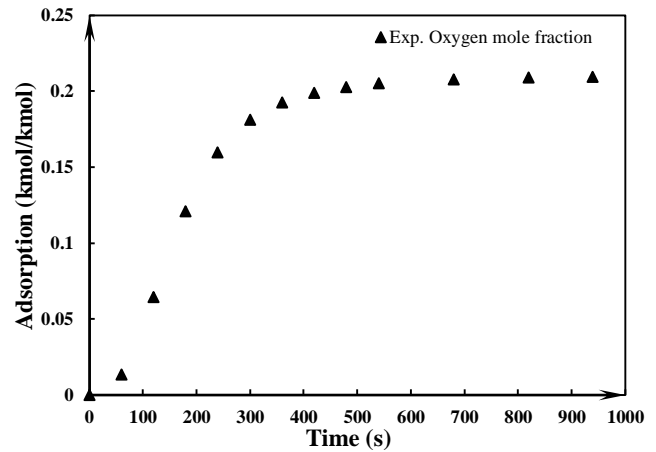
اکسیژن	نیتروژن	ویژگی
۳/۵۰۳۸	۳/۳۷۱۲	q_m
$۹/۳۶۵۲ \times ۱۰^{-۳}$	$۹/۳۶۵۲ \times ۱۰^{-۳}$	K_L

^۱ Linear Driving Force

بعلاوه، همانطور که در شکل‌های (۲الف) و (۲ب) مشاهده می‌شود، بعد از گذشت حدود ۵۰۰ ثانیه از شروع فرایند جذب توسط CMS، شاهد رسیدن به شرایط تعادلی جذب خواهیم بود. در شکل (۳) منحنی رخنه^۱ حاصل از حل مدل برای جذب اکسیژن (الف) و نیتروژن (ب) در بازه زمانی ۱۰۰۰ ثانیه، نشان داده شده است. از این منحنی، شرایط تعادلی حدود ۶۰۰ ثانیه نتیجه گیری می‌شود که علت اصلی اختلاف آن با نتایج تجربی (شکل ۲)، ثابت در نظر گرفتن برخی از پارامترهای محاسباتی از جمله خواص فیزیکی و همچنین در نظر نگرفتن تغییرات دمایی و فشاری در طول بستر (موازنه انرژی و مومنتوم) می‌باشد.

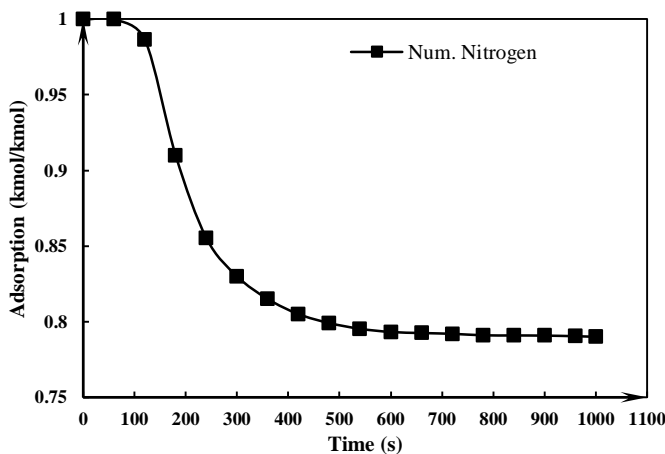


(ب)

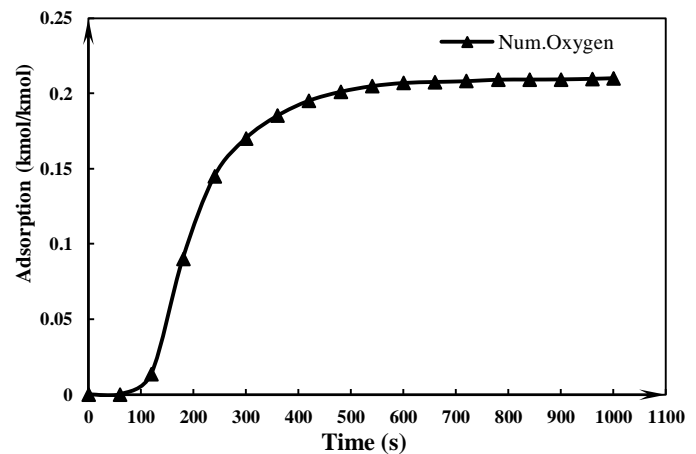


(الف)

شکل ۲. میزان جذب سطحی دینامیکی برای اکسیژن (الف) و نیتروژن (ب) با استفاده از جاذب CMS



(ب)



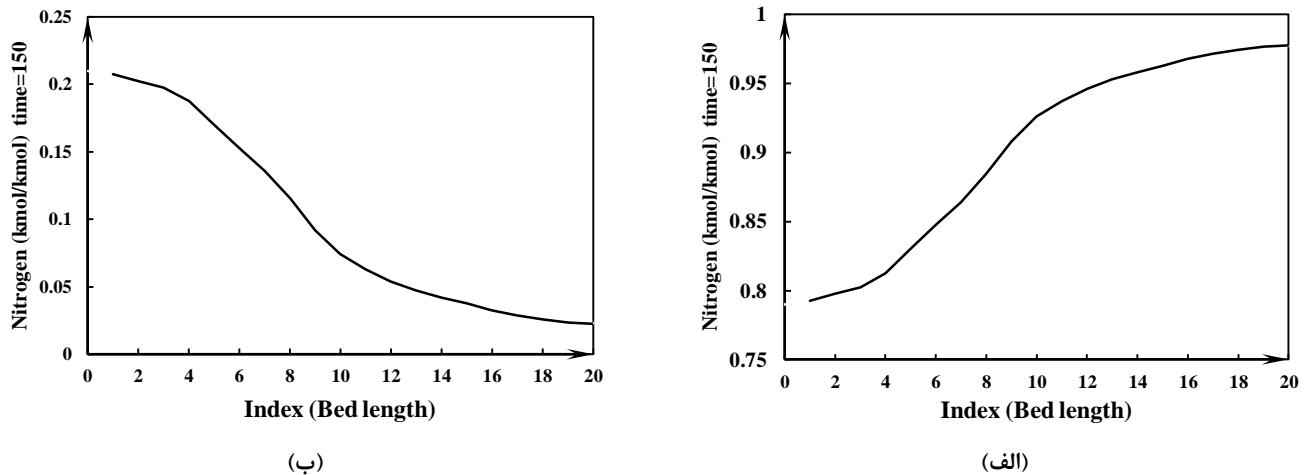
(الف)

شکل ۳. منحنی رخنه محاسبه شده توسط نرم افزار در جذب سطحی نیتروژن / اکسیژن بر روی CMS

همچنین با کمک مدل، تغییرات غلظت گازهای نیتروژن و اکسیژن در بستر CMS بدست آمد که برای مقادیر مختلف زمانی، این نتایج قابل بررسی است. مطابق با شکل (۳)، جذب مناسب نیتروژن توسط غربال مولکولی نوع کربنی، تا زمان قبل از ۱۵۰ ثانیه صورت می‌پذیرد که بعد از رسیدن به این زمان، لازم است تا ستون با ستونی احیا شده جایگزین گشته و سپس وارد شرایط

¹ Breakthrough curve

احیا شود. شکل (۴) تغییرات غلظت در طول بستر را تا قبل از رسیدن به زمان احیا، نشان می‌دهد. از این شکل میتوان نتیجه گرفت که محصولی با خلوص دلخواه از نیتروژن (بالای ۹۹/۹۹ درصد) تولید شده است.



شکل ۴. منحنی توزیع غلظت گازهای نیتروژن و اکسیژن محاسبه شده توسط نرم افزار بر روی جاذب CMS در زمان ۱۵۰

۴. جمع بندی (Conclusion)

با توجه به گسترش تکنولوژی های محاسباتی و نرم افزارهای شبیه سازی و نیاز برای حل موازنه جرم و انرژی برای بهینه سازی واحدهای عملیاتی، در این تحقیق، مدلسازی سیستم جذب سطحی نیتروژن/اکسیژن با استفاده از جاذب غربال مولکولی کربنی ارائه گردید.

در ابتدا نتایج نشان دادند که معادله جذب لانگمویر قادر است تا میزان جذب نیتروژن و اکسیژن بر روی غربال مولکولی نوع کربنی را در فشار ۳/۰۴۵ bar و دمای ۴۰ درجه سانتیگراد بخوبی برازش نماید که پارامترهای مربوط به ایزوترم فوق (K_L و q_m) به ترتیب $۳/۳۷۱۲$ و $۹/۳۶۵۲ \times 10^{-۳}$ برای نیتروژن و $۳/۵۰۳۸$ و $۹/۳۶۵۲ \times 10^{-۳}$ برای اکسیژن می‌باشند.

همچنین مدل ارائه شده قادر است زمان رسیدن به تعادل و منحنی رخنه را برای ستون جاذب غربال مولکولی کربنی در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی با دقت قابل قبولی پیش‌بینی نماید که منابع اصلی خطا، ثابت در نظر گرفتن خواص فیزیکی و در نظر نگرفتن تغییرات دمایی و فشاری در طول بستر (موازنه انرژی و مومنتوم) می‌باشد. نتایج حاصل از مدل نشان داد که برای تولید نیتروژن با خلوص بالای ۹۹/۹۹ درصد لازم است تا ستون غربال مولکولی کربنی قبل از ۱۵۰ ثانیه با ستونی احیا شده تعویض و وارد وضعیت احیا شود.

۵. تشکر و قدردانی (Acknowledgement)

بدین وسیله مراتب سپاس و تشکر را از جناب آقای مهندس فرشید نوربخش (مدیریت محترم عامل شرکت نیتل پارس) و همچنین جناب آقای دکتر سید محمدعلی فاطمی (مدیریت محترم گروه فاتح) اعلام داشته و از حمایت‌های مادی و معنوی و همچنین پیشنهادات سازنده و ارزشمند آنها کمال تشکر و قدردانی را داریم.

۶. منابع (References)

- [1] J., Physicochemical Process for water and waste water Treatment. John Willy and sons Interscience, NewYork, USA, (1970)
- [2] Roop Chand Bansal Meenakshi Goyal, "Activated Carbon Adsorption", 2005 by Taylor & Francis Group
- [3] Treybal R. E., Mass transfer operations, 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, (1981)
- [4] Junqiang Liu, Chan Han, Mark McAdon, Janet Goss, Kyle Andrews, " High throughput development of one carbon molecular sieve for many gas separations", Microporous and Mesoporous Materials, Vol: 206, pp:207-216, 2015

- [5] A.R. Mohamed, M. Mohammadib, G.N. Darzi, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 14, 1591–1599. 2010
- [6] Harri Jarvelin , James R. Fair, " Adsorptive separation of propylene-propane mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol: 32 (10), pp 2201–2207, 1993.
- [7] Lucas A. Mitchell, Trenton M. Tovar, M. Douglas LeVan, " High pressure excess isotherms for adsorption of oxygen and argon in a carbon molecular sieve", *Carbon journal*, Vol:74, pp:120–126, 2014.
- [8] Renjith S. Pillai, José R. B Gomes, and Miguel Jorge, " Molecular Simulation of the Adsorption of Methane in Engelhard Titanosilicate Frameworks", *Langmuir*, Vol:30 (25), pp:7435–7446, 2014
- [9] Lu Shao, Tai-Shung Chunga, K.P. Pramoda, " The evolution of physicochemical and transport properties of 6FDA-durene toward carbon membranes; from polymer, intermediate to carbon ", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 84, Issues 1–3, pp:59–68, 15 September 2005.
- [10] Pei Shi Tin et al, " Separation of CO₂/CH₄ through carbon molecular sieve membranes derived from P84 polyimide", *Carbon*, Vol: 42, Issue 15, pp:3123–3131, 2004.
- [11] Youn Kook Kim, Ho Bum Park, Young Moo Lee, " Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes derived from BTDA–ODA polyimide and their gas separation properties", *Journal of Membrane Science*, Vol: 255, Issues 1–2, pp: 265–273, 15 June 2005
- [12] Teresa A. Centeno, Antonio B. Fuertes, " Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin", *Journal of Membrane Science*, Vol:160, Issue 2, pp: 201–211, 22 July 1999
- [13] Rama Rao V, Farooq S, Krantz WB. "Design of a two-step pulsed pressure-swing adsorption-based oxygen concentrator", *AIChE J*, Vol:56, pp:354–370, 2009
- [14] Bunder Z, Dula J, Podstawa W, Gawdzik A. "Study and modelling of the vacuum swing adsorption (VSA) process employed in the production of oxygen.", *Trans Inst Chem Eng*, Vol:77, pp:405–412, 1999.
- [15] Jee J, Lee S, Kim M, Lee C. "Three-bed PVSA process for highpurity O₂ generation from ambient air". *AIChE J*, Vol:51, pp:2988–2999. 2005.