

## مدل سازی و شبیه سازی فرآیند شیرین سازی گاز: جذب گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S با استفاده از محلول آبی MDEA

احد قائمی<sup>۱\*</sup>، شاهرخ شاه حسینی<sup>۲</sup>، علی اکبر خوشمرام<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>استادیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

<sup>۲</sup>دانشیار، گروه طراحی فرآیند، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

<sup>۳</sup>دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: ۹۳/۱۱/۵ پذیرش: ۹۴/۵/۲۱

### چکیده

در این تحقیق، جذب گازهای دی اکسیدکربن و سولفید هیدروژن در فرآیند شیرین سازی گاز، مدل سازی و شبیه سازی شده است. در مدل ارائه شده برای محاسبه شار انتقال جرم با در نظر گرفتن تمامی واکنش ها از مدل فیلمی استفاده شده است. معادلات حاصل از مدل سازی فرآیند شامل مجموعه معادلات انتقال جرم، حرارت و هیدرودینامیک فرآیند بوده که منجر به معادلات دیفرانسیلی پاره ای و معمولی گردید. برای حل این معادلات در جهت محور برج انفصال سازی انجام گرفته و معادلات به صورت همزمان توسط روش خطوط<sup>۱</sup> حل شده اند. نتایج مدل با داده های تجربی واحد شیرین سازی مقایسه گردید. نتایج نشان داد که مدل ارائه شده به خوبی رفتار فرآیند را با دقت بالا پیش بینی می نماید. درصد متوسط خطای مدل برای فرآیند شیرین سازی ۵/۰۶ درصد با ۱۰۰ مرحله غیرتعادلی به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** شیرین سازی، دی اکسیدکربن، سولفید هیدروژن، MDEA، مدل سازی دینامیکی، شبیه سازی

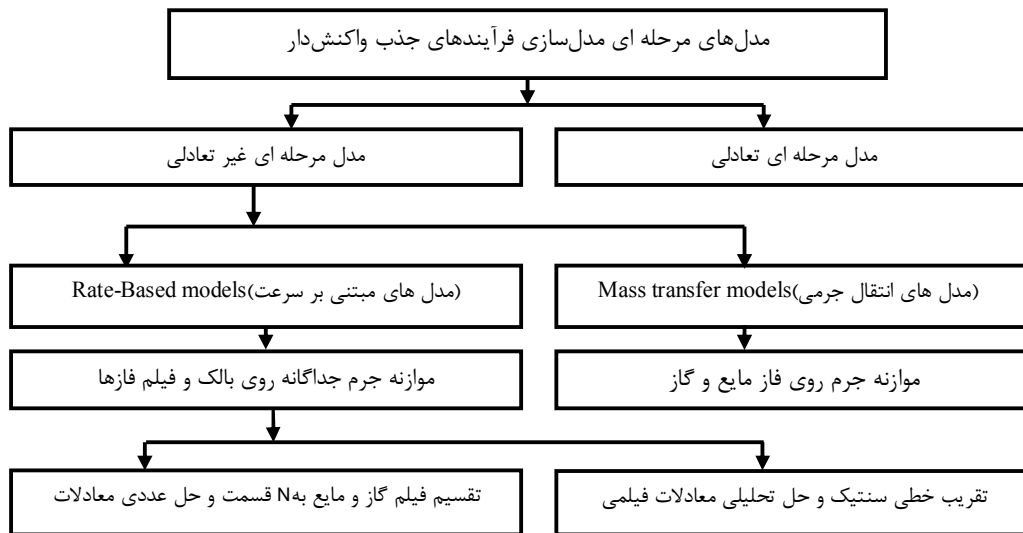
### مقدمه

حضور گازهای اسیدی و نامطلوب در گاز طبیعی باعث کاهش سهم اقتصادی هیدروکربن ها و ایجاد مشکلات عملیاتی در حین مصرف گاز می شود. وجود گازهای دی اکسیدکربن و سولفید هیدروژن در گاز باعث ترش شدن گاز طبیعی شده و با حذف این اجزاء باعث شیرین سازی گاز طبیعی می شود. شیرین سازی گاز طبیعی یکی از فرآیندهای اصلی پالایش می باشد که تاکنون روش های متنوعی برای این فرآیند مورد

\*aghaemi@iust.ac.ir

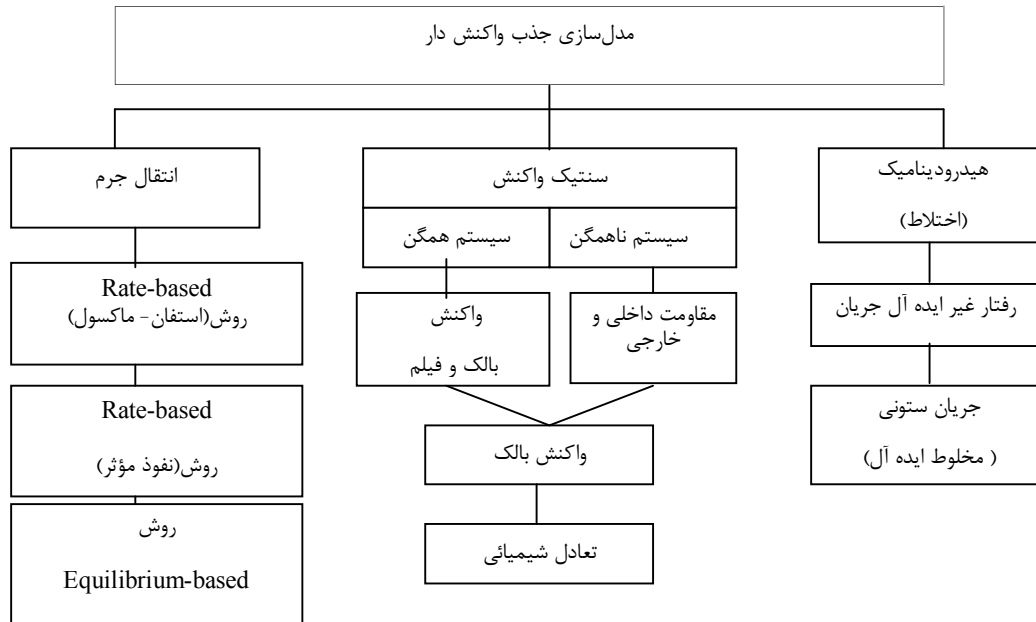
<sup>۱</sup>Method of lines

استفاده قرار گرفته است. حضور  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  در گاز طبیعی موجب خوردگی و کاهش ارزش حرارتی گاز و در نتیجه نزول قیمت آن شده و اثرات مخربی نیز بر محیط زیست می‌گذارد [۱-۲]. روش‌های مختلفی برای جداسازی این گازها ارائه شده است. از میان روش‌های ارائه شده حذف با آمین‌ها عملی‌تر و اقتصادی‌تر به نظر می‌رسد [۳-۷]. فرآیند حذف گازهای مذکور با آمین‌ها جزء فرآیندهای جداسازی واکنش‌دار می‌باشد که در حین جذب در فاز مایع واکنش داده و باعث افزایش سرعت انتقال جرم اجزاء جذب شونده می‌شود [۸-۹]. فرآیند شیرین‌سازی گاز با استفاده از آمین‌ها یک فرآیند پیچیده‌ای می‌باشد و مدل‌سازی این فرآیند برای شناخت رفتار آن‌ها ضروری می‌باشد. مدل‌سازی ستون‌های جذب بر اساس مدل‌های مرحله‌ای صورت می‌گیرد. بیش از صد سال است که مدل‌های مرحله‌ای برای مدل‌سازی فرآیندهای جداسازی استفاده می‌شود. تاکنون مدل‌های مختلف با فرضیات متفاوتی برای مدل‌سازی هر مرحله از دستگاه‌های جداسازی ارائه شده است. این مدل‌ها به مرور زمان با توجه به فرضیات استفاده شده و روش‌های حل معادلات، رفته رفته توسعه و بهبود یافته‌اند [۱۰-۱۳]. در شکل ۱ مروری بر مدل‌های ارائه شده آمده است [۱۰-۲۳].



شکل ۱. نمودار مدل‌های مرحله‌ای ارائه شده

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است به طور کلی مدل‌های مرحله‌ای به دو گروه تعادلی و غیر تعادلی تقسیم می‌شوند. مدل‌های غیر تعادلی خود شامل مدل‌های انتقال جرمی و مدل‌های مبتنی بر سرعت می‌باشند. در کلیه مدل‌سازی‌های مرحله‌ای اعم از تعادلی و غیر تعادلی از زیر مدل‌های مختلفی استفاده شده که این زیر مدل‌ها شامل مدل‌هایی برای انتقال جرم، واکنش و هیدرودینامیک می‌باشند که پیچیدگی و دقت آن‌ها در محدوده وسیع تغییر می‌کند. در شکل ۲ این ریز مدل‌ها ارائه شده است.



شکل ۲. زیر مدل‌ها در مدل‌های فرآیندهای جذب واکنش‌دار

از سال ۱۸۹۳ که اولین مدل مرحله‌ای تعادلی توسط سورل<sup>۱</sup> ارائه شد مدل‌های زیادی بر اساس این مدل توسعه یافته‌اند که در هر یک از این مدل‌ها، کاربرد و روش‌های حل مدل مرحله‌ای تعادلی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴]. در مدل‌سازی مرحله‌ای تعادلی فرض بر این است که جریان خروجی گاز از هر مرحله با جریان خروجی مایع از همان مرحله در تعادل ترمودینامیکی می‌باشند. این بدین معنی است که از سرعت‌های واقعی انتقال جرم چشم‌پوشی شده است. برای حل مدل به خواص فیزیکی شامل آنتالپی‌ها و ضرائب تعادل نیاز می‌باشد و در این نوع مدل‌سازی برای ارزیابی هر مرحله، پارامترهای بازده و ارتفاع هر مرحله محاسبه می‌شوند [۱۵]. برای برج‌های پر شده در این مدل از ایده ارتفاع معادل مرحله تئوری<sup>۲</sup> استفاده می‌شود. در مورد فرآیندهای جذب واکنش‌دار، واکنش شیمیایی باید به‌طور اضافی محاسبه شود این عمل می‌تواند از طریق گنجاندن عبارتی در معادلات موازنه جرم و انرژی و یا از طریق تعادل واکنش<sup>۳</sup> انجام گیرد. در مدل مرحله‌ای تعادلی رسیدن به تعادل در یک مرحله به ندرت اتفاق می‌افتد و وقتی که سیستم چند جزئی بوده با توجه به هیدرودینامیک فرآیند و همچنین تعامل نفوذی چندین جزء در این سیستم‌ها که منجر به وجود آمدن پدیده‌های نامعمول مانند نفوذ معکوس (انتقال جرم در جهت مخالف نیروی محرکه) می‌شود، پیچیدگی مسئله باعث می‌گردد بازده‌های مرحله‌ای برای اجزاء متغیر بوده و بین مثبت بینهایت و منفی بینهایت باشند [۱۵]. همچنین ارتفاع ستون وابستگی قوی به غلظت اجزاء نشان می‌دهد. برای دوری از خطاهای کمی و کیفی ممکن در تخمین پارامترها، محاسبه سرعت واقعی انتقال جرم و پدیده‌های مربوطه

<sup>1</sup>Sorel

<sup>2</sup>Height Equivalent Theoretical Stage (HETS)

<sup>3</sup>Reaction equilibrium

برای مدل سازی فرآیند جداسازی ضروری است. لذا این مدل برای فرآیندهای جداسازی واکنش دار چند جزئی مخصوصاً برای فرآیندهای با سرعت واکنش بالا مناسب نبوده و لازم است برای مدل سازی این نوع سیستم ها از مدل های غیر تعادلی استفاده شود.

در مدل های غیر تعادلی مستقیماً سرعت های انتقال جرم، حرارت و واکنش های شیمیایی در هر مرحله از ستون محاسبه شده و در معادلات مدل جاگذاری می شوند [۲۰-۱۶]. مدل های غیر تعادلی پیچیده تر از مدل های تعادلی بوده و نیازمند خواص فیزیکی وسیع، محاسبه سطح تماس، ماندگی و هیدرودینامیک برج می باشند. مدل های مرحله ای غیر تعادلی به طور کلی در دو گروه طبقه بندی شده اند: مدل های انتقال جرمی<sup>۱</sup> و مدل های مبتنی بر سرعت. مشخصه مشترکی که این مدل ها دارند محاسبه سرعت های انتقال جرم می باشد. مدل های غیر تعادلی انتقال جرمی بر مبنای تئوری فیلمی بوده و دقیق تر از مدل های تعادلی می باشند. در این نوع مدل ها در هر مرحله از ستون موازنه جرم و انرژی نوشته شده و شارهای انتقال جرم در هر مرحله نوشته می شود. برای محاسبه شارهای انتقال جرم اثر واکنش شیمیایی بر انتقال جرم توسط فاکتورهای افزایش<sup>۲</sup> اعمال می شود [۲۶].

مدل مبتنی بر سرعت یک روش منطقی برای توصیف یک مرحله از ستون می باشد. این روش به طور مستقیم سرعت های واقعی انتقال جرم و حرارت و واکنش های شیمیایی چند جزئی که اتفاق می افتند را محاسبه می کند [۲۰، ۱۲]. در فرآیندهای جذب واکنش دار، انتقال جرم در سطح مشترک گاز- مایع می تواند به وسیله مفاهیم مختلف توصیف شود. در مدل دو فیلمی با توجه به این که طیف وسیعی از روابط برای انواع برج ها در مقالات موجود می باشد اغلب از این مدل برای مدل سازی استفاده می شود. در مدل های مبتنی بر سرعت، غیرایده آلی فازها و اثر ساختار برج مانند آکنه های ساختاری روی هیدرودینامیک فرآیند در نظر گرفته می شود [۱۹]. این مدل شامل موازنه جرم و انرژی بر روی یک المان دو فازی می باشد. هر مرحله شامل بالک مایع و گاز که در آن ها اختلاط کامل حاکم بوده و دو ناحیه فیلمی نزدیک به سطح مشترک می باشد. در هر مرحله موازنه های جرم بطور جداگانه بر روی فیلم و توده فازها نوشته می شود. در این مدل مقاومت های انتقال جرم، فلاکس مولار سطحی و فلاکس های حرارتی محاسبه می شوند. در سال های اخیر مدل های غیر تعادلی کاربردهای زیادی در شبیه سازی فرآیندهای جداسازی چند جزئی برای هر دو حالت واکنش دار و غیر واکنش دار پیدا کرده است. در سال های اخیر با توجه به توسعه تکنولوژی و پیشرفت روش های حل معادلات و استفاده در مدل سازی فرآیندهای مختلف صنعتی، مدل های مبتنی بر سرعت توسعه زیادی داشته است. اولین مدل مبتنی بر سرعت در سال ۱۹۸۹ توسط سیدر<sup>۳</sup> ارائه شد. این مدل ساده ترین مدل مبتنی بر سرعت می باشد. متوسط خطای مطلق مدل برای فرآیند تقطیر حدوداً چهار درصد گزارش شده است [۱۲].

کنینگ<sup>۴</sup> و همکاران در سال ۱۹۹۷ مدلی بر مبنای تئوری فیلمی و نفوذ ماکسول- استفان ارائه کردند که در

<sup>1</sup>Mass transfer models

<sup>2</sup>Enhancement Factors

<sup>3</sup>Seader

<sup>4</sup>Kenig. et al.

آن با اعمال فرضیات ساده کننده برای سینتیک واکنش و تقریب خطی آن، معادلات فیلم را به صورت تحلیلی حل کردند [۱۳]. در این مدل به علت استفاده از تقریب خطی برای سینتیک واکنش در قسمت مدل سازی از دقت مدل کاسته شود. همین محققین در سال ۱۹۹۹ مدل دینامیکی دقیقی مبتنی بر سرعت برای جذب واکنش دار چند جزئی ارائه کردند که شامل سیستم های الکترولیت نیز می شود. در این مدل معادلات فیلم همراه با کل معادلات فرآیند به صورت عددی حل شده و مدل برای ارزیابی فرآیند شیرین سازی گاز استفاده شده است [۱۶]. آن ها همچنین در سال ۲۰۰۳ یک بررسی کلی از مدل های ارائه شده نیز انجام دادند [۱۷].

اشنایدر<sup>۱</sup> و همکاران در سال ۱۹۹۹ مدلی دینامیکی مبتنی بر سرعت و معادلات ماکسول-استفان ارائه کردند. این مدل منجر به یک سیستم معادلات دیفرانسیل پاره ای شد که در جهت محوری و فیلم انفصال سازی صورت گرفته و مجموعه معادلات دیفرانسیلی و جبری به وجود آمده به صورت عددی حل شدند. برای ارزیابی مدل، جذب واکنش دار گازهای ترش در فرآیند خالص سازی و جذب سولفید هیدروژن در ستون پر شده مدل سازی شده است [۱۸].

در سال ۲۰۰۳ لارس کوکا<sup>۲</sup> مدلی برای مدل سازی جذب گازهای ترش توسط محلول های آمین ارائه کردند. در این مدل اثر سینتیک واکنش بر کارایی جذب مطالعه شده است. فرآیند شبیه سازی شده، فرآیند جذب دی اکسید کربن در محلول های آمین می باشد. کارهای تجربی این محققین در ابعاد آزمایشگاهی و صنعتی می باشد [۱۹].

نورس و همکاران<sup>۳</sup> در سال ۲۰۰۳ با بررسی و ارائه روش های مدل سازی برای فرآیندهای جداسازی واکنش دار چند جزئی مدلی مبتنی بر سرعت با در نظر گرفتن واکنش ها در دو فاز ارائه داد. در این تحقیق از روش حل تحلیلی و حل عددی استفاده کرده است [۱۱].

در سال ۲۰۰۶ نوربرت<sup>۴</sup> مدلی غیر تعادلی ارائه داد که در آن انتقال جرم و حرارت و واکنش های شیمیایی در هر مرحله از ستون به طور مستقیم محاسبه می شوند. در این مدل در قسمت نخست قابلیت مدل برای توصیف انتقال حرارت در ستون بحث شده است. در این تحقیق اثر تعداد تقسیمات فیلم بر نتایج شبیه سازی مورد بررسی قرار گرفته و روشی برای انتخاب حداقل تعداد تقسیمات فیلم با دقت مورد نظر برای کاهش محاسبات مدل پیشنهاد شده است [۲۰]. قائمی و همکاران در سال ۲۰۰۹ یک مدل مبتنی بر سرعت برای جذب دی اکسید کربن ارائه کردند در این مدل انتقال جرم بین دو فاز به صورت دو طرفه در نظر گرفته شده بود [۲۳]. همین محققین در سال ۲۰۱۱ مدل مبتنی بر سرعت را با در نظر گرفتن اثرات اجزاء یونی در جذب همزمان دی اکسید کربن و آمونیاک توسعه دادند [۲۴-۲۵]. در مدل های مبتنی بر سرعت همه پدیده در مدل سازی در نظر گرفته شده و این امر باعث می شود مدل مورد استفاده خیلی پیچیده شده و تعداد معادلات به چندین هزار برسد. حل همزمان این معادلات زمان بر بوده و هزینه زیادی را ایجاد می کند.

<sup>1</sup>Schneider et al.

<sup>2</sup>Lars Kucka et al.

<sup>3</sup>Noeres et al.

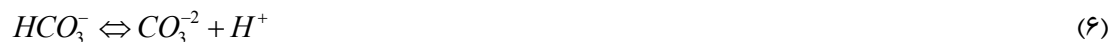
<sup>4</sup>Norbert et al.

همچنین در مدل های ارائه شده برای محاسبه شار انتقال جرم بیش تر از فاکتورهای افزایش انتقال جرم استفاده شده است. این فاکتورها به صورت تقریبی محاسبه شده و با توجه به این که فقط واکنش اصلی را در فرایند در نظر می گیرد باعث ایجاد خطای بالا در مدل سازی می شود.

در این تحقیق با مطالعه مدل های ارائه شده یک مدل دقیق دینامیکی غیرتعادلی ارائه شده است. در این مدل برای محاسبه شار انتقال جرم از مدل فیلمی ناپایا استفاده شده که در آن تمامی واکنش ها در نظر گرفته شده است. همچنین در مدل ارائه شده انتقال جرم اجزاء به صورت دو طرفه بین فازهای گاز و مایع در نظر گرفته شده است. در موازنه حرارتی مدل برای محاسبه دمای فازها، گرمای کلیه واکنش ها در نظر گرفته شد. برای حل دقیق معادلات از ترکیب روش تفاضل مرکزی و روش خطوط استفاده گردید. نتایج مدل ارائه شده با داده های تجربی واحد صنعتی شیرین سازی گاز طبیعی و همچنین با نتایج شبیه سازی دیگر محققان مقایسه شده است.

### سینتیک جذب $\text{CO}_2$ و $\text{H}_2\text{S}$ با محلول آبی MDEA

در فرآیند جذب دی اکسیدکربن و سولفیدهیدروژن در محلول آبی MDEA واکنش های شیمیائی زیر در محلول انجام می گیرند [۲۷-۲۸].



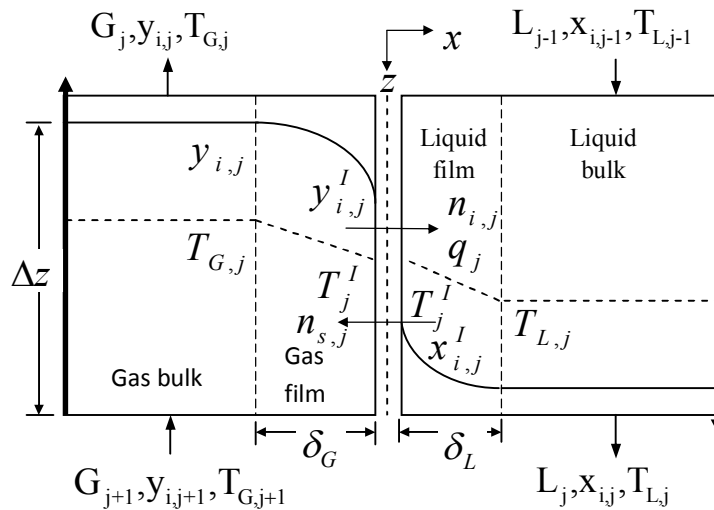
در مدل سازی فیلمی برای محاسبه شار انتقال جرم دی اکسیدکربن از واکنش های شماره (۲) و (۵) و برای سولفید هیدروژن واکنش های شیمیائی (۴) و (۸) استفاده شده است [۲۷-۲۸]. با توجه به این که محلول حاصل فرآیند یک محلول الکترولیت می باشد با استفاده از مدل پیترز مقادیر غظت اجزاء یونی و مولکولی محاسبه می شود.

### مدل سازی ریاضی فرآیند

برای مدل سازی ستون جذب فرآیند شیرین سازی ستون در جهت محور برج به مراحل<sup>۱</sup> مختلف تقسیم می شود و در هر مرحله معادلات موازنه جرم برای تک تک اجزاء و موازنه انرژی به طور همزمان نوشته

<sup>۱</sup>Stages

می‌شود. مدل توسعه یافته براساس مدل فیلمی در شکل ۳ ارائه شده است.



شکل ۳. شماتیک مدل فیلمی در مدل توسعه یافته

در مدل‌سازی فرآیند از فرضیات زیر استفاده شده است:

- فرآیند جذب در برج بصورت آدیاباتیک می‌باشد.
- جریان فازهای گاز و مایع ستونی می‌باشد و پراکندگی محوری در نظر گرفته نشده است.
- از افت فشار در مقایسه با فشار کل برج صرفه نظر شده است.
- در این تحقیق از مدل فیلمی پایا که در آن انتقال جرم دو طرفه فرض شده، استفاده شده است. با این فرض سرعت انتقال جرم و سرعت واکنش‌های شیمیایی اجزاء در سطح مشترک به‌طور دقیق محاسبه می‌شود و با توجه به ارتباط انتقال جرم و حرارت، در نتیجه انتقال حرارت بین فازها نیز به‌طور دقیق محاسبه می‌شود. بنابراین کسر مولی اجزاء و دمای فازها با دقت خوبی پیش‌بینی می‌شود.

- از انتقال MDEA به فاز گاز صرف نظر شده است و غلظت آن در فاز گاز ناچیز می‌باشد.

برای مدل‌سازی دینامیکی، معادلات موازنه جرم اجزاء در فاز مایع بصورت زیر نوشته می‌شوند؛ همان طور که ذکر شد در این مدل انتقال جرم در دو جهت (فاز مایع و گاز) در نظر گرفته شده است.

$$\frac{d}{dt} U_{Li,j} = \frac{1}{\Delta Z} [L_{j-1} x_{i,j-1} - L_j x_{i,j}] + (N_{i,j}^B a^I + R_{Li,j}^B \phi_L) A \quad i=1, \dots, n \quad (10)$$

$$U_{Li,j} = x_{i,j} U_{Lt,j} = x_{i,j} (\phi_L c_{L,j} A) \quad i=1, \dots, n \quad (11)$$

برای فاز گاز موازنه جرم اجزاء با در نظر گرفتن واکنش شیمیایی به‌صورت زیر نوشته می‌شود:

$$0 = \frac{1}{\Delta Z} [G_{j+1} y_{i,j+1} - G_j y_{i,j}] - (N_{i,j}^B a^I - R_{Gi,j}^B \phi_G) A \quad i = 1, \dots, n \quad (12)$$

به‌علت دانسیته پائین گاز تغییرات ماندگی گاز صفر در نظر گرفته شده است. برای انتقال جرم اجزائی که از فاز مایع به فاز گاز منتقل می‌شوند:

$$0 = \frac{1}{\Delta z} [G_{j+1} y_{s,j+1} - G_j y_{s,j}] + N_{s,j} a^I A \quad s = 1, \dots, m \quad (13)$$

ماندگی‌های حجمی مایع و گاز  $\phi_L$  و  $\phi_G$  وابسته به جریان‌های گاز و مایع می‌باشند. برای تعیین پروفایل محوری دمای فازها، با موازنه دیفرانسیلی انرژی برای فازهای گاز و مایع خواهیم داشت:

$$\frac{\partial E_L}{\partial t} = -\frac{1}{\Delta z} [L_{j-1} h_{L,j-1}^B - L_j h_{L,j}^B] + (q^{lf} a^I - R_L^B \phi_L \Delta H_{RL}^o) A \quad (14)$$

$$0 = \frac{1}{\Delta z} [G_{j+1} h_{G,j+1}^B - G_j h_{G,j}^B] - (q^{gf} a^I - R_G^B \phi_G \Delta H_{RG}^o) A \quad (15)$$

در سطح مشترک می‌توان برای فیلم‌های مایع و گاز مقدار حرارت منتقل شده از معادلات زیر به دست می‌آیند:

$$q^{gf} = -\frac{\lambda^{gf}}{\delta^{gf}} (T^i - T^{gb}) + \sum_{i=1}^m n_i^{gf} h_i^{gf} \quad (16)$$

$$q^{lf} = -\frac{\lambda^{lf}}{\delta^{lf}} (T^{lb} - T^i) + \sum_{i=1}^m n_i^{lf} h_i^{lf} \quad (17)$$

در سطح مشترک برای انتقال حرارت دو فاز می‌توان نوشت:

$$0 = q^{gf} - q^{lf} \quad (18)$$

موازنه‌های بالک با معادله مجموع کسر مولی‌ها برای فازهای گاز و مایع تکمیل می‌شود:

$$\sum_{i=1}^n x_i^B = 1 \quad (19)$$

$$\sum_{i=1}^{n+m} y_i^B = 1 \quad (20)$$

در معادلات دیفرانسیلی حاصل از مدل‌سازی فرآیند، لازم است شار انتقال جرم اجزاء  $N_i^B$  که حاصل از تعامل پدیده‌های نفوذ و واکنش شیمیایی در ناحیه فیلمی بوده محاسبه شوند. برای محاسبه شار انتقال جرم برای اکسیدکربن از مدل فیلمی ناپایا و برای سولفید هیدروژن از معادله فیلمی پایا استفاده شده است [۲۹، ۱۳]. در مقایسه نتایج مدل‌سازی با داده‌های تجربی از رابطه خطای نسبی میانگین استفاده شده است:

$$\text{Average Relative Error (ARE)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{|P_{\text{prediction},i} - P_{\text{exp},i}|}{P_{\text{exp},i}} \right) \times 100 \quad (21)$$

که در رابطه فوق  $P$  پارامتر مورد نظر،  $n$  تعداد داده‌های تست و  $i$  شماره داده می‌باشد.

### پارامترهای مدل

در مدل ارائه شده برای فرآیندهای جذب واکنش‌دار پدیده‌های انتقال جرم و حرارت و ممنوم همزمان اتفاق می‌افتند. بنابراین متناسب هر پدیده پارامترهای مورد استفاده مدل در این قسمت ارائه شده است. برای محاسبه ضرایب انتقال جرم فازهای گاز و مایع از روابط اونها استفاده شده است [۳۰]. سیستم تعادلی





فرآیند الکترولیت بوده و لذا برای محاسبه داده های تعادلی از مدل پیتزر برای فاز مایع و برای فاز گاز از معادله حالت و پیریل استفاده شده است [۳۱-۳۲]. برای محاسبه شارها تمامی واکنش ها در نظر گرفته شده است. برای محاسبه سطح موثر انتقال جرم از رابطه بورانزی<sup>۱</sup> استفاده شده است [۳۳]. برای محاسبه ماندگی مایع از رابطه سیدر و هنلی<sup>۲</sup> که برای پرکن های ساختاری و غیر ساختاری ارائه شده استفاده شده است [۳۴].

### شرایط عملیاتی فرآیند شیرین سازی گاز

برای ارزیابی نتایج مدل از داده های تجربی ستون پرشده شیرین سازی گاز با پرکن های ساختاری مل پک ۲۵۰ ایکس<sup>۳</sup> شرکت ملی گاز استفاده شده است. مشخصات برج شیرین سازی شبیه سازی شده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. مشخصات برج جذب

مقدار	مشخصه
۰/۹۰ متر	قطر برج
۵/۴۹ متر	ارتفاع پرکن
MellaPack 250x	نوع پرکن
۲۰	تعداد مراحل

شرایط عملیاتی ورودی فازهای گاز و مایع به داخل برج در جدول ۲ آمده است. ستون جذب تقریباً در فشار اتمسفری کار می کند.

جدول ۲. شرایط عملیاتی ورودی برج جذب

مقدار	متغیر
۱۴۰/۰۰	شدت جریان گاز ورودی (کیلومول بر ساعت)
۳/۵۲	نسبت جریان مایع به گاز ورودی (L/G)
۴۱/۳۰	دمای گاز ورودی (سلسیوس)
۲۵/۰۰	دمای مایع ورودی (سلسیوس)
۱۰۰۰۰	میزان H <sub>2</sub> S ورودی در فاز گاز (ppm)
۳/۸۰	میزان CO <sub>2</sub> ورودی در فاز گاز (vol.%)
۵۰/۰۰	غلظت MDEA (w.%)
۵/۴۰	غلظت H <sub>2</sub> S در مایع ورودی (mmol/mol amine)
۰/۱۶	غلظت CO <sub>2</sub> در مایع ورودی (mmol/mol amine)
۱/۱۰	فشار برج (بار)

<sup>1</sup>Burranzi

<sup>2</sup>Seader and Henly

<sup>3</sup>Mellapak 250X

اطلاعات شرایط عملیاتی خروجی فاز ها در جدول ۳ ارائه شده است. در محاسبات از فشار جزئی حلال صرف نظر شده است. در دبی گاز خروجی نشان می دهد که مقداری از آب وارد فاز بخار شده و باعث افزایش دبی گاز خروجی نسبت به دبی گاز ورودی می شود.

جدول ۳. شرایط عملیاتی خروجی از برج جذب

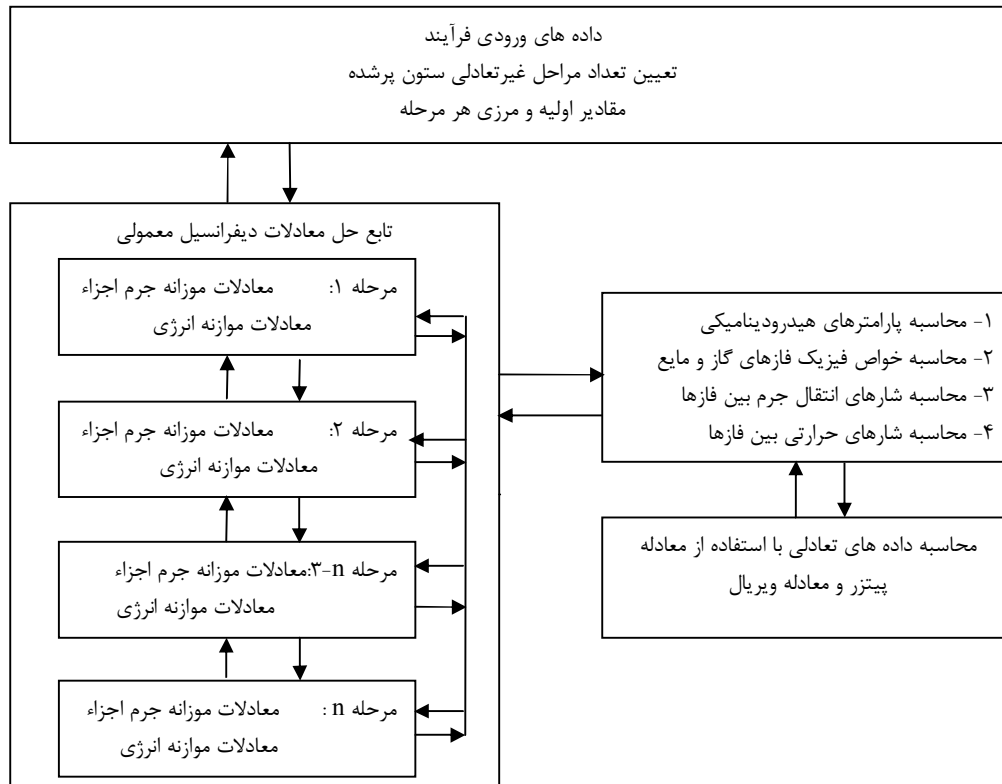
مقدار	متغیر
۱۴۲/۰۰	شدت جریان گاز خروجی (کیلومول بر ساعت)
۵/۲۸	شدت جریان مایع خروجی (کیلومول بر ساعت)
۲۵/۱۰	دمای گاز خروجی (سلسیوس)
۲۴/۵۰	دمای مایع خروجی (سلسیوس)
۱۶۵/۰۰	میزان H <sub>2</sub> S در گاز خروجی (ppm)
۳/۵۰	میزان CO <sub>2</sub> در گاز خروجی (mol%)
۴۵/۷۰	غلظت H <sub>2</sub> S در مایع خروجی (mmol/mol amine)
۴/۵۰	غلظت CO <sub>2</sub> در مایع خروجی (mmol/mol amine)

### حل عددی دستگاه معادلات فرآیند

مجموعه معادلات مدل شامل معادلات دیفرانسیل پاره ای و معمولی بوده که با استفاده از روش های تفاضل محدود و روش خطوط معادلات به دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی و معادلات جبری تبدیل شده اند. مجموعه معادلات مدل بعد از انفصال سازی بر اساس الگوریتم به طور همزمان حل شده اند. حل عددی معادلات برای تعداد المان های مختلف حل شده و تعداد المان بهینه محاسبه گردید. نتایج شبیه سازی ستون جذب ساختاری در تعداد المان های مختلف در جدول ۴ آمده است. نتایج نشان می دهد که تعداد ۱۰۰ المان برای شبیه سازی ستون مناسب می باشد. معیار انتخاب تعداد المان مناسب میانگین خطا برای فرآیند می باشد.

جدول ۴. میانگین خطا برای پارامترهای گوناگون در تقسیمات مختلف برج

تعداد المان های ستون	میانگین خطا %
۱۰	۸/۲۵
۲۰	۶/۸۳
۳۰	۶/۲۸
۴۰	۵/۷۱
۵۰	۵/۴۷
۶۰	۵/۳۳
۷۰	۵/۲۷
۸۰	۵/۲۲
۹۰	۵/۱۰
۱۰۰	۵/۰۶



شکل ۴. الگوریتم حل دستگاه معادلات فرآیند شیرین سازی گاز

## بحث و نتایج

برای ارزیابی نتایج مدل سازی، ستون جذب فرآیند شیرین سازی شبیه سازی گردید. از آنجائی که مدل ارائه شده یک مدل دینامیکی بوده و نتایج شبیه سازی شامل نتایج پایا و دینامیکی خواهد بود. در جداول ۵ نتایج شبیه سازی با نتایج تجربی مقایسه شده است. متوسط خطا برای فرآیند شبیه سازی شده حدود ۵ درصد محاسبه شده است.

جدول ۵. مقایسه پارامترهای عملیاتی فرآیند با نتایج شبیه سازی

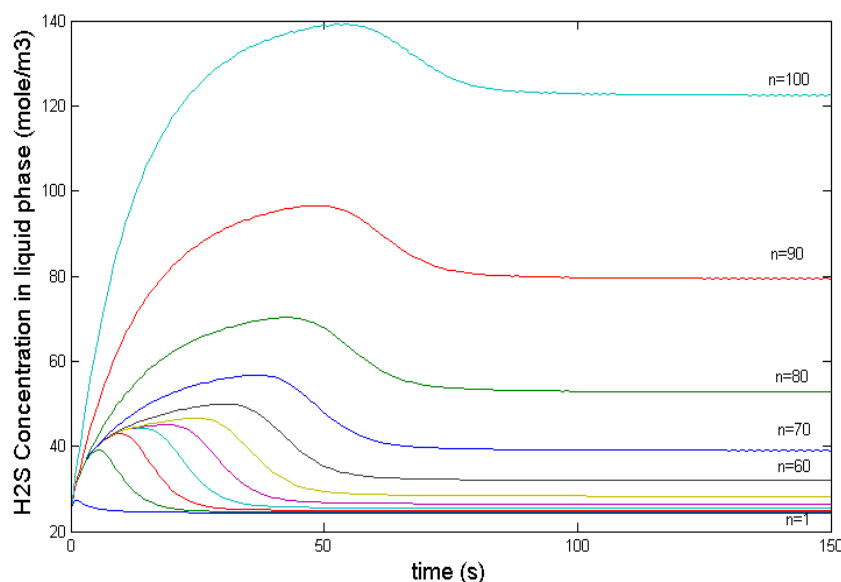
پارامتر	داده های مدل	داده های تجربی	میانگین خطا %
دبی گاز خروجی (kmol/hr)	۱۴۱/۱۸	۱۴۲/۰۰	۰/۵۷
دبی مایع خروجی (kmol/hr)	۴۹۲/۳۷	۵۲۸/۰۰	۶/۷۰
دمای گاز خروجی (k)	۲۹۸/۳۴	۲۹۸/۲۵	۰/۰۳
دمای مایع خروجی (k)	۳۰۶/۲۴	۲۹۷/۶۵	۲/۹۰
کسر مولی خروجی H <sub>2</sub> S	$۱/۳۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۶۵ \times ۱۰^{-۴}$	۲۱/۲۰
کسر مولی خروجی CO <sub>2</sub>	۰/۰۳۴۰	۰/۰۳۵۰	۲/۸۰

همان طور که در جدول ۵ مشاهده می شود خطای پیش بینی دمای مایع حدود ۶/۷ بوده و این مسئله به این خاطر است که در قسمت مدل سازی، اتلاف حرارتی از دیواره برج در نظر گرفته نشده است و این اتلاف

حرارتی باعث ایجاد خطای بیش تر در محاسبه دمای فاز مایع شده است. همچنین در مدل سازی فرآیند برای محاسبه شار انتقال جرم دی اکسیدکربن با توجه به این که واکنش های دی اکسیدکربن با محلول در فاز مایع اتفاق افتاده از رابطه شار انتقال جرم فاز مایع استفاده شده که در آن اثر همه واکنش ها نیز اعمال شده و باعث پیش بینی دقیق شار انتقال جرم شده و در نتیجه کسر مولی دی اکسیدکربن با دقت بالا محاسبه شده است. برای جزء سولفید هیدروژن، چون جذب این گاز فیزیکی بوده و از معادله شار انتقال جرم فاز گاز استفاده شده و خطای بالای ضریب انتقال جرم فاز گاز باعث ایجاد خطا در محاسبه کسر مولی سولفید هیدروژن شده است.

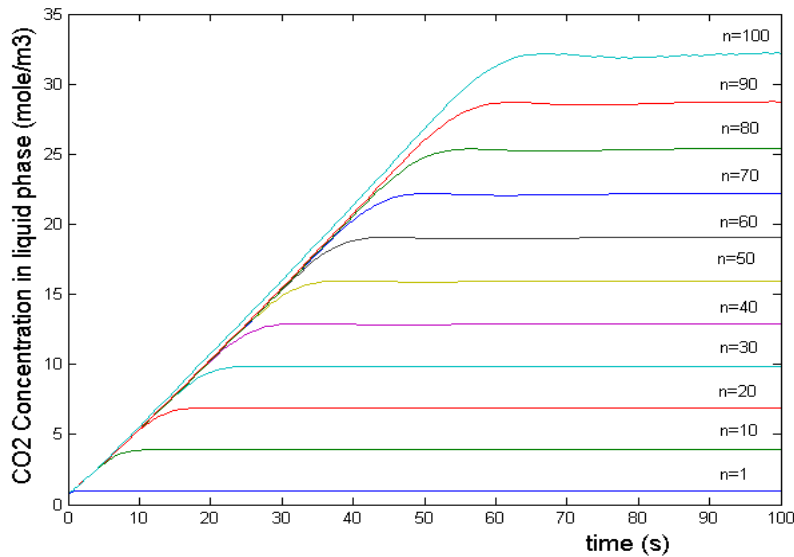
برای ارزیابی نتایج این تحقیق، نتایج شبیه سازی فرآیند با نتایج شبیه سازی دیگر محققان مقایسه شده است. محققان با توجه به این که در محاسبه شارهای انتقال جرم اجزاء از فاکتورهای افزایش انتقال جرم برای اعمال اثر واکنش استفاده کرده اند باعث شده خطای مدل سازی بالا باشد. به عنوان مثال برت اشنایدر و همکاران [۲۲] در محاسبه شارهای انتقال جرم دی اکسیدکربن و سولفید هیدروژن از روابط فاکتور افزایش انتقال جرم استفاده کرده و باعث ایجاد خطای حدود ۱۱ درصد برای کل فرآیند شده در حالی که در این تحقیق خطای کل حدود ۵ درصد محاسبه شده است. در این تحقیق در مدل سازی فرآیند شار انتقال جرم اجزاء از فاز گاز به مایع و بالعکس در نظر گرفته شده و همچنین از روابط دقیق شار انتقال جرمی استفاده شده که باعث شده خطای شبیه سازی کم تر از خطای شبیه سازی های ارائه شده توسط دیگر محققان باشد.

در شکل های ۵ و ۶ به ترتیب تغییرات غلظت سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن در قسمت های مختلف برج نشان داده شده است. همان طور که ذکر شد برج به ۱۰۰ المان تقسیم شده است که نتایج برای المان های ضریب ۱۰ نشان داده شده است (المان ۱ بالای برج و المان ۱۰۰ پایین برج می باشد).



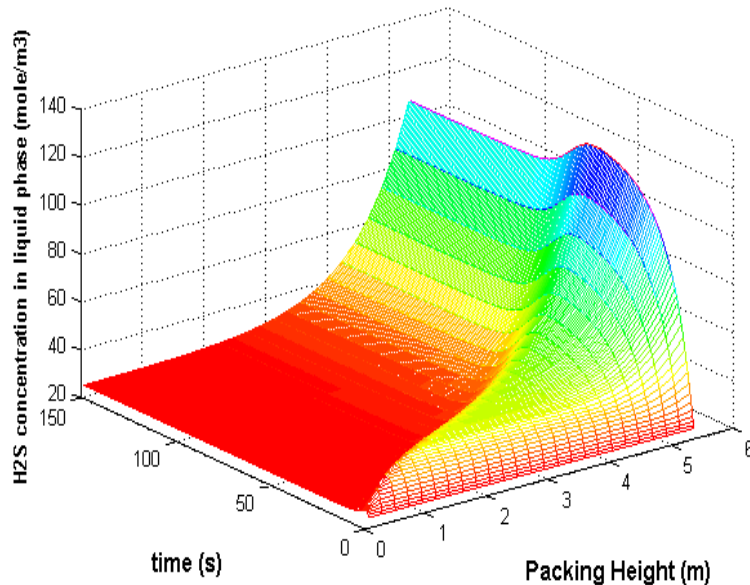
شکل ۵. تغییرات غلظت  $H_2S$  نسبت به زمان در فاز مایع در المان های مختلف برج

همان طور که ملاحظه می شود پس از زمان حدود ۸۰ ثانیه برج به حالت پایا رسیده است. همچنین مشاهده می شود که تغییرات غلظت در المان های پایین برج دیرتر به حالت پایا می رسد. اما در بالای برج به علت تغییرات جزئی خیلی زود به حالت پایا رسیده است.



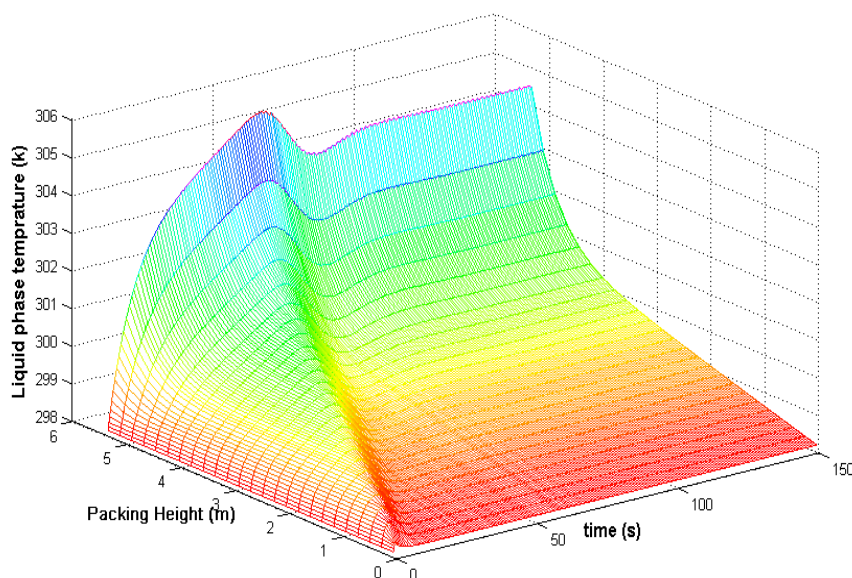
شکل ۶. تغییرات غلظت  $\text{CO}_2$  نسبت به زمان در فاز مایع در المان های مختلف برج

در شکل های ۷ و ۸ به ترتیب تغییرات غلظت  $\text{H}_2\text{S}$  در فاز مایع و دمای فاز مایع در طول برج نسبت به زمان نشان داده شده است.



شکل ۷. تغییرات غلظت  $\text{H}_2\text{S}$  نسبت به زمان در فاز مایع در طول برج

شکل ۷ به خوبی نشان می‌دهد که بیش‌ترین تغییرات غلظت  $H_2S$  در المان‌های پایین برج می‌باشد و در المان‌های بالاتر تغییرات چندانی صورت نمی‌پذیرد که این موضوع ناشی از حلالیت بالای این جزء بوده که در اول برج بیشترین مقدار آن جذب شده است.

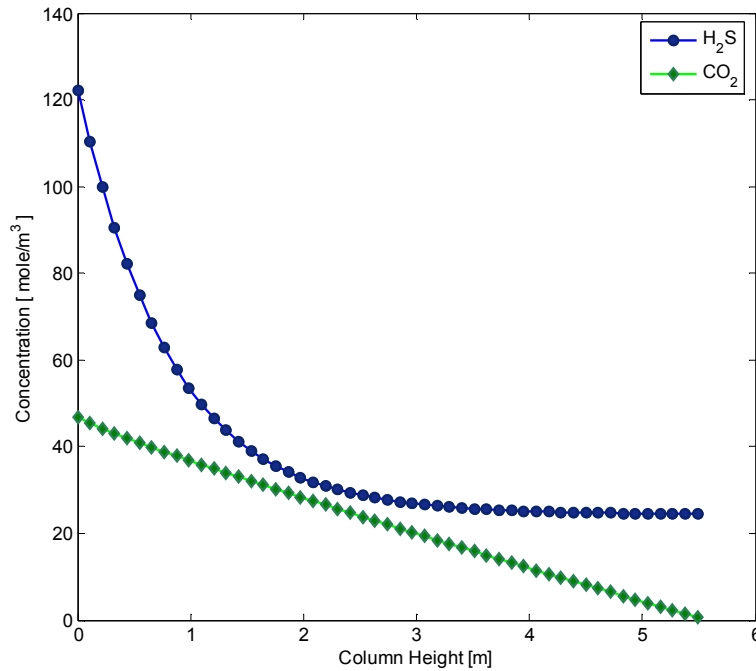


شکل ۸. تغییرات دمای فاز مایع نسبت به زمان در طول برج

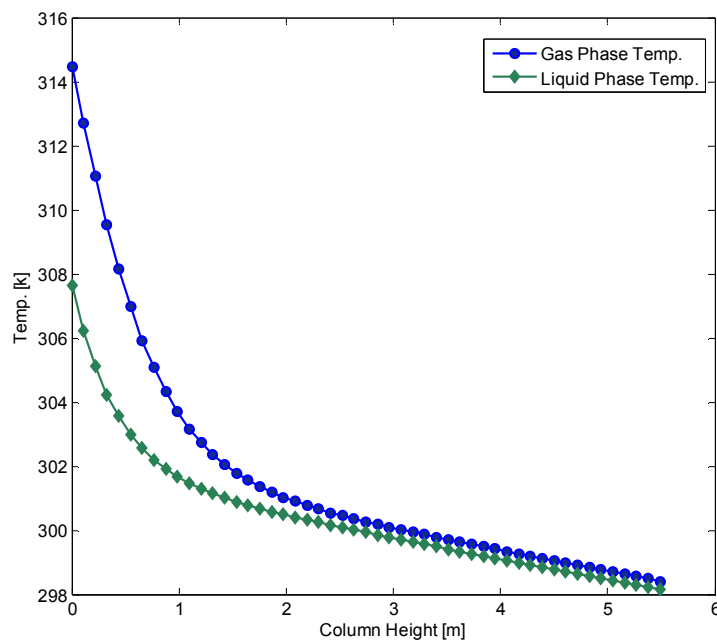
شکل ۸ دمای فاز مایع در طول برج و در زمان‌های مختلف را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در المان‌های پائین برج تغییرات دمای محلول نسبت به المان‌های بالای برج خیلی بیش‌تر می‌باشد. این تغییرات شدید به دو دلیل است: ۱- بیش‌ترین مقدار جذب اجزاء در پائین برج انجام می‌گیرد و گرمای جذب باعث تغییرات دمای مایع در پائین برج می‌شود. ۲- در پایین برج جریان مایع به‌طور ناگهانی با گاز ورودی که دمای آن بیش‌تر از دمای مایع است تماس پیدا کرده و در اثر تماس دمای محلول بالای می‌رود. در شکل ۹ تغییرات غلظت اجزاء در فاز مایع در طول برج در حالت پایا را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که حلالیت بالای سولفید هیدروژن در محلول آمین باعث شده تغییرات غلظت در پائین ستون بیش‌تر بوده در حالی که برای حلالیت دی‌اکسیدکربن در آمین پائین بوده و در اثر واکنش جذب آن بیش‌تر شده و این واکنش در طول برج اتفاق می‌افتد.

در شکل ۱۰ تغییرات دمای فازهای مایع و گاز در طول ستون نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در خروجی ستون دمای فازها بالاترین مقدار دما را دارا می‌باشند. شکل ۱۰ نشان می‌دهد که به علت حلالیت بالای سولفید در پائین برج و گرمای انحلال اجزاء و گرمای واکنش‌ها و همچنین انتقال

گرمای گاز به فاز مایع در تماس با فاز گاز باعث شده در پائین ستون شیب تغییرات دما بیشترین مقدار را دارا باشد. در ادامه تماس فازها باعث شده در بالای ستون دمای فازها به یکدیگر نزدیک بشوند.



شکل ۹. تغییرات غلظت سولفید هیدروژن و دی اکسیدکربن در محلول در طول ستون



شکل ۱۰. تغییرات دمای فازهای گاز و مایع در طول ستون جذب

## نتیجه گیری

در این تحقیق فرآیند شیرین سازی گاز با استفاده از یک مدل غیرتعادلی دینامیکی مدل سازی و شبیه سازی گردید. مدل ارائه شده توانائی ارائه پروفایل های غلظت، دما، دبی فازها را در طول ستون و در زمانی مختلف را دارا می باشد. در محاسبه شارها انتقال جرمی اجزاء جذب شونده، همه واکنش های شیمیائی که در فاز مایع انجام می گیرد در نظر گرفته شد. در طول ستون جذب خواص فیزیکی و شارهای انتقال جرم و حرارت، داده های تعادلی، دبی ها و دیگر پارامترهای مدل در شرایط غلظت و دماهای فازهای آن المان محاسبه گردید. برای محاسبه داده های تعادلی اجزاء جذب شونده از معادله پیتزر برای فاز مایع و معادله ویریا برای فاز گاز استفاده گردید. در مدل ارائه شده انتقال جرم بخار آب به فاز گاز محاسبه گردید و در دبی فازها این تغییرات اعمال گردید. مقایسه نتایج شبیه سازی با نتایج تجربی نشان داد که مدل ارائه شده به خوبی و با دقت بالا رفتار فرآیند را پیش بینی می نماید. در فرآیند حاضر با توجه به تعداد زیاد معادلات و حل همزمان این معادلات به همراه حل دستگاه معادلات غیر خطی برای داده های تعادلی حل این معادلات زمان بر می باشد. بنابراین پیشنهاد می گردد در تحقیقات آتی از روش های عددی مانند شبکه های عصبی که سرعت بالا در محاسبات دارد استفاده شود.

## تشکر و قدردانی

از شرکت ملی گاز ایران و پتروپارس به خاطر حمایت از این تحقیق تشکر و قدردانی می گردد.

## علائم اختصاری

A	(m <sup>2</sup> )	سطح مقطع ستون
a <sub>i</sub>	(m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	سطح آکنه
B	(mol/lit)	توده فاز
C	(mol/lit)	غلظت
D	(m <sup>2</sup> /sec)	ضریب نفوذ
dz	(m)	ارتفاع المان
G	(kg/hr)	دبی فاز گاز
h	(J/mole)	آنتالپی
ΔH	(J/hr)	گرمای منتقل شده به فاز مایع
k	(m/sec)	ضریب انتقال جرم
L	(kg/hr.m <sup>2</sup> )	دبی فاز مایع
n <sub>i</sub>	(بدون بعد)	تعداد مول های جزء <i>i</i> در فاز مایع
N	(mol/m <sup>2</sup> .hr)	شار انتقال جرم
R	(mol/m <sup>2</sup> .hr)	سرعت واکنش
T	(K)	دما
x	(mol/lit)	کسر مولی فاز مایع
Y	(mol/lit)	کسر مولی فاز گاز





$\delta$	(m)	ضخامت فیلم
$\phi$	(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	ماندگی گاز
$\varphi$	(بدون بعد)	ضریب فوگاسیته
$\lambda$	(w/m.k)	ضریب انتقال حرارت هدایتی

### مراجع

1. QianZ., XuL.B., LiZ.H., LiH., GuoK., *Selective Absorption of H<sub>2</sub>S from a Gas Mixture with CO<sub>2</sub> by Aqueous N-Methyldiethanolamine in a Rotating Packed Bed*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 49, 2010, pp.6196–6203.
2. ValleeG.,M.Pascal,JullianS., FürstW., *Representation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Absorption by Aqueous Solutions of Diethanolamine Using an Electrolyte Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38, 1999, pp. 3473–3480.
3. MandalB.,BandyopadhyaySh. S., *Simultaneous Absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S into Aqueous Blends of N-Methyldiethanolamine and Diethanolamine*, Environ. Sci.Technol., Vol. 40, 2006, pp. 6076–6084.
4. Dolejs P., Postulka V., Sedlakova Z., Jandova V., Vejrazka J., Esposito E., Jansen J. C., I. Pavel, *Simultaneous hydrogen sulphide and carbon dioxide removal from biogas by water-swollen reverse osmosis membrane*, Sep. Purif. Technol., Vol. 131, 2014, pp. 108-116.
5. Pan M.Y., Li T., Zhou Y., Qian Z., Shao L., Wang J.X., Chen J.F., *Selective absorption of H<sub>2</sub>S from a gas mixture with CO<sub>2</sub> in a microporous tube-in-tube microchannel reactor*, Chem. Eng. Process., Vol. 95, 2015, pp. 135-142.
6. Rongwong W., Boributh S., Assabumrungrat S., Laosiripojana N., Jiratananon R., *Simultaneous absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S from biogas by capillary membrane contactor*, J. Membrane Sci., Vol. 392–393, 2012, pp. 38-47.
7. Faiz R., Al-Marzouqi M., *Insights on natural gas purification: Simultaneous absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using membrane contactors*, Sep. Purif. Technol., Vol. 76, 2011, pp. 351-361.
8. BoschH., KuipersJ.A., Van SwaijW.P., VersteegG.F., *Mass transfer with complex chemical reactions: Simultaneous absorption of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in solutions of alkanolamines*, Gas Sep.Purif. Vol. 3, 1989, pp. 75–83.
9. Kai S., Achim K., Andreas S.,*Integrated Chemical Processes: Synthesis, Operation, Analysis and Control*, John Wiley & Sons, 2005.
10. Ghaemi A., Shahhosseini Sh., *Nonequilibrium Dynamic Modeling of Hydrogen Sulfide Absorption Using Diglycolamine Solution*, IChE, Vol. 10, 2013, pp. 45-55.
11. NoeresC., Kenig E. Y., GorakA., *Modeling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation*, Chem. Eng. & Proc., Vol. 42, 2003, pp. 157-178.
12. SeaderJ.D., *The rate-based approach for modeling staged separations*, Chem. Eng. Progr, Vol. 85, 1989, pp. 41-49.
13. KenigE.Y., WiesnerU., GroakA., *Modeling of reactive absorption using the Maxwell Stefan equation*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, 1997, pp.4325-4334.
14. Sorel E., *La rectification de l'alcool*, Gauthiers-Villaisset fils, Paris, 1893.
15. Henley E. J., SeaderJ. D., *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, 1981.
16. KenigE. Y., Schneider R., GorakA., *Rigorous dynamic modeling of complex reactive absorption processes*, Chem. Eng. Sci., Vol. 54, 1999, pp. 5195-5203.
17. KenigE. Y., KuckaL., GorakA., *Rigorous modeling of reactive processes*, Chem. Eng. Technol., Vol. 26, 2003, pp. 6-15.

18. Schneider R., Kenig E. Y., Gorak A., *Dynamic modeling of reactive absorption with the Maxwell-stefan approach*, Trans. IChemE, Vol. 77, 1999.
19. Kucka L., Muller I., Kenig E. Y., Groak A., *On the modeling and simulation of sure gas absorption by aqueous amine solutions*, Chem. Eng. Sci., Vol. 58, 2003, pp. 2571-3578.
20. Norbert A., *nonequilibrium rate-based simulation of reactive systems: simulation model, Heat transfer, and influence of film discretization*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, 2006, pp. 2054-2069.
21. Nordenkampf M., Friedl A., Koss U., Tork T., *Modelling selective H<sub>2</sub>S absorption and desorption in an aqueous MDEA using a rate-based nonequilibrium approach*, Chem. Eng. Proc., Vol. 43, 2004, pp. 701-715.
22. Brettschneider, O., Thiele, R., Faber, R., Thielert, H. and Wozny G., *Experimental investigation and simulation of the chemical absorption in a packed column for the system*, Sep. Purif. Technol., Vol. 39, 2004, pp. 139-159.
23. Ghaemi, A., Shahhosseini, Sh., Ghanadi, M., *Nonequilibrium dynamic modeling of carbon dioxide absorption by partially carbonated ammonia solutions*, Chem. Eng. J., Vol. 149, 2009, pp. 110-117.
24. Ghaemi, A., Shahhosseini, Sh., Ghanadi, M., *Nonequilibrium Modeling of reactive absorption processes*, Chem. Eng. Commun., Vol. 196, 2009, pp. 1076-1089.
25. Ghaemi A., Torab-Mostaedi M., Ghannadi M., *Nonequilibrium dynamic modeling of simultaneous reactive absorption of gases*, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., Vol. 42, 2011, pp. 173-179.
26. Bradley, K. J., Andre H., *A Dynamic Analysis of a packed gas absorber*, The Cana. J. Chem. Eng., Vol. 50, 1972, pp. 528-533.
27. Zare Aliabad, H., Mirzaei, S., *Removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using Aqueous Alkanolamine Solutions*, World Academy of Science, Eng. Technol. Vol. 3, 2009, pp. 1-25.
28. Pacheco A.M., Rochelle G. T., *Rate-Based Modeling of Reactive Absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S into Aqueous Methyldiethanolamine*, Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 37, 1998, pp. 4107-4117.
29. Kenig, E.Y., Schneider, R. and Gorak, A., *Multicomponent unsteady-state film model: a general analytical solution to the linearized diffusion-reaction problem*, Chem. Eng. J., Vol. 83, 2001, pp. 85-94.
30. Onda K., Takeuchi H., Okumoto Y. J., *Mass Transfer Coefficients Between Gas and Liquid Phases in Packed Columns*, J. Chem. Eng. Jpn. Vol. 12, 1967, pp. 56-70.
31. Perez A., Kamps S., Balaban A., Jodecke M., Kuranov G., Smirnova N. A., Maurer G., *Solubility of single gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine at temperatures from 313 to 393 K and pressures up to 7.6 MPa: New experimental data and model extension*, Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 40, 2001, pp. 696-706.
32. Pitzer K. S., *Thermodynamics of electrolytes. 1. Theoretical basis and general equations*, J. Phys. Chem., Vol. 77, 1973, pp. 268-277.
33. Brunazzi E., Nardini G., Paglianti A., Petarca L., *Interfacial Area of Mellapak Packing: Absorption of 1,1, 1-Trichloroethane by Genosorb 300*, Chem. Eng. Technol, Vol. 18, 1995, pp. 248-255.
34. Seader J. D., Henley E. J., *Separation process Principles*, 2<sup>th</sup>ed, John wiley, 2006.