

بررسی عملکرد دینامیکی فرآیند جذب نوسانی فشار (PSA) برای جداسازی CO₂ با استفاده از زئولیت ۱۳X

نویسنده اول*^۱ علیرضا احمدی

۱-۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت، تهران، alirezaahmadichemical@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش، عملکرد دینامیکی فرآیند جذب نوسانی فشار (PSA) جهت جداسازی گاز دی‌اکسیدکربن از جریان گاز خوراک، به‌صورت عددی شبیه‌سازی و تحلیل شده است. فرآیند شامل چهار مرحله‌ی متوالی جذب، تخلیه فشار، پاکسازی و افزایش فشار می‌باشد که به‌صورت چرخه‌ای در یک ستون جذبی تکرار می‌شود. در مرحله‌ی جذب، ستون در فشار ۱۰ bar و به مدت ۴۰ ثانیه عمل می‌کند. پس از آن، در مرحله‌ی تخلیه فشار، فشار به‌طور ناگهانی به ۰.۹ bar کاهش می‌یابد و این مرحله ۲۰ ثانیه به طول می‌انجامد. در ادامه، پاکسازی بستر با عبور جریان گاز متان خالص در فشار ۱ bar و به مدت ۴۰ ثانیه انجام می‌شود. در نهایت، فشار ستون طی ۲۰ ثانیه به مقدار اولیه بازگردانده می‌شود (۹.۸۵ bar) تا چرخه‌ی جدید آغاز گردد. نمودارهای شبیه‌سازی‌شده‌ی فشار، دما و کسر مولی در طول زمان، رفتار چرخه‌ای پایدار سیستم را نشان می‌دهند. تغییرات دما در ستون‌ها ناشی از گرمای جذب، به‌صورت دوره‌ای افزایش و کاهش یافته و با موقعیت ناحیه فعال جذب در بستر مرتبط است. پروفیل غلظت گازهای CO₂ و CH₄ در بازه‌های زمانی مختلف، حرکت ناحیه جذب و انتشار گاز را نشان داده و گویای کاهش تدریجی غلظت CO₂ در خروجی و افزایش غلظت CH₄ در نواحی پایین‌دست ستون است. نتایج این مطالعه بیانگر پایداری سیکل‌های عملیاتی و قابلیت بالای مدل در تحلیل رفتار واقعی فرآیند PSA بوده و می‌تواند در بهینه‌سازی طراحی صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: جذب سطحی با تناوب فشار، دی‌اکسیدکربن (CO₂)، متان (CH₄)، زئولیت ۱۳X، Aspen Adsorption

۱. مقدمه

در دهه‌های اخیر، به دلیل تغییرات گسترده در الگوی مصرف انرژی و نیاز روزافزون به منابع پاک‌تر، گاز طبیعی و متان حاصل از منابع مختلف مانند بیوگاز، گاز شیل، و گازهای محبوس‌شده (tight gas) توجه بسیاری از پژوهشگران و صنایع را به خود جلب کرده‌اند. متان به‌عنوان سوختی پاک‌تر نسبت به زغال‌سنگ و نفت خام، در زمان احتراق به ترتیب ۴۵٪ و ۳۰٪ دی‌اکسیدکربن کمتری تولید می‌کند، و همچنین از لحاظ اقتصادی نیز به‌ویژه در کشورهایی با منابع گسترده مانند آمریکا، مزیت قابل‌توجهی دارد. در واقع، یکی از دلایل بازیابی صنعتی اخیر ایالات متحده، دسترسی به منابع عظیم گاز شیل و در نتیجه کاهش قیمت انرژی نسبت به اروپا و ژاپن بوده است [۱].

گاز طبیعی که عمدتاً از متان (۸۰ تا ۹۵٪) تشکیل شده، معمولاً شامل ناخالصی‌هایی مانند دی‌اکسیدکربن و نیتروژن نیز هست که بسته به منبع استخراج، ترکیب آن متفاوت است [۲]. برای اینکه گاز طبیعی قابلیت انتقال از طریق خطوط لوله را داشته باشد، باید کیفیت مشخصی داشته باشد؛ به‌عنوان مثال، غلظت دی‌اکسیدکربن نباید از ۲٪ بیشتر شود تا از خوردگی در تجهیزات جلوگیری گردد [۳].

با افزایش سهم گاز طبیعی، بیوگاز و گاز دفنگاه‌ها (landfill gas) به‌عنوان منابع جایگزین نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند. گاز دفنگاه معمولاً حاوی ۵۵٪ متان، ۴۰٪ دی‌اکسیدکربن و مقادیر جزئی نیتروژن، اکسیژن، بخار آب و ترکیبات گوگردی است. در کشورهایی که مجبور به واردات سوخت فسیلی هستند، گاز دفنگاه می‌تواند منبع مهمی از متان بومی تلقی شود [۴]. جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان برای ارتقاء کیفیت گاز طبیعی ضروری است. روش‌های مختلفی برای این کار وجود دارد از جمله جذب شیمیایی با آمین‌ها، جذب فیزیکی، تقطیر برودتی، غشاهای و فرایندهای جذب سطحی (adsorption) [۵]. روش جذب شیمیایی اگرچه رایج است، اما انرژی زیادی برای بازسازی آمین مصرف می‌کند و با مشکلات خوردگی مواجه است. از سوی دیگر، فرایندهای جذب سطحی مانند PSA (جذب با نوسان فشار) و VSA (جذب با نوسان خلأ) به دلیل سادگی عملکرد، مصرف انرژی پایین و قابلیت خودکارسازی بالا، جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند [۶، ۷].

در میان مواد جاذب، زئولیت ۱۳X به دلیل سطح قطبی، سطح ویژه زیاد و حجم بالای تخلخل، یکی از مؤثرترین مواد برای جداسازی CO₂ از CH₄ شناخته می‌شود [۸]. اندازه حفره‌های آن به گونه‌ای است که می‌تواند با استفاده از اثر سردی مولکولی یا تفاوت در نرخ نفوذ، دو گاز را از هم جدا کند. به‌عنوان مثال، قطر جنبشی CO₂ برابر ۳.۳ Å و CH₄ برابر ۳.۸ Å است. بنابراین، در شرایط مناسب، فقط CO₂ می‌تواند وارد حفره‌ها شود [۸].

پژوهش‌های زیادی در این زمینه انجام شده‌اند. کاونوتی و همکارانش [۹]، ایزوترم‌های جذب تعادلی CO₂ و CH₄ را روی زئولیت ۱۳X در دماهای مختلف اندازه‌گیری کردند و دریافتند که نسبت گزینش‌پذیری (selectivity) برای CO₂/CH₄ در دمای ۲۹۸ کلون به عدد ۷ می‌رسد. سیلوا و همکاران نیز [۹]، ایزوترم‌های دوتایی را روی زئولیت بدون بایندر بررسی کرده و نسبت گزینش‌پذیری را در دماهای مختلف گزارش کرده‌اند. همچنین، مطالعات اخیر با استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) نشان می‌دهد که این دسته جدید از مواد می‌تواند در آینده جایگزین زئولیت‌ها شود [۱۰، ۱۱]. در مطالعه حاضر، زئولیت ۱۳X اصلاح‌شده برای حذف دی‌اکسیدکربن از جریان متان ارزیابی شده است. داده‌های تعادل جذب از طریق روش وزن‌سنجی در فشارها و دماهای مختلف به دست آمده و دینامیک جذب از طریق آزمایش‌های شکست (breakthrough) بررسی شده است. همچنین، یک چرخه PSA در مقیاس آزمایشگاهی شبیه‌سازی و سپس در مقیاس پایلوت اعتبارسنجی شده است. در نهایت، یک فرآیند صنعتی طراحی گردید تا بتواند CO₂ را از گاز طبیعی حذف کند. این فرآیند باید پس از مراحل خشک‌سازی و حذف H₂S در خط فرآوری گاز طبیعی قرار گیرد.

جدول ۱- مشخصات جاذب زئولیت X ۱۳ [۱۲]

ارتفاع جاذب (m)	۰.۸۳
قطر جاذب (m)	۰.۰۲۱۵
تخلخل جاذب (°)	۰.۵
ضریب کروییت (°)	۱
قطر ذرات جاذب (m)	3.5×10^{-4}
تخلخل ذرات جاذب	۰.۳۹
دانسیته جاذب (kg/m ³)	۵۱۵.۹

برای طراحی یک فرآیند جذب سطحی، وجود مدل‌های ریاضی توصیف‌کننده رفتار سیستم و پارامترهای مرتبط با آن ضروری است. در پژوهش حاضر نیز، به منظور دستیابی به نتایج با دقت بالاتر، از مدل‌های شناخته‌شده و داده‌های تجربی گزارش‌شده در منابع علمی پیشین [۴، ۵] بهره گرفته شده است. مبنای این کار، مجموعه‌ای از فرضیات و مدل‌سازی به شرح زیر است:

(۱) در فرآیند جذب (Adsorption)، انتقال جرم نقش بسیار مهمی دارد؛ زیرا مولکول‌های گاز باید از طریق بستر عبور کرده و با سطح ذرات جاذب تماس پیدا کنند. در این مسیر، دو نوع انتقال جرم اتفاق می‌افتد:

✓ انتقال به صورت جابجایی (Convection): به دلیل حرکت گاز.

✓ انتقال به صورت پخش (Dispersion): ناشی از انتشار مولکولی و ناهمواری‌های جریان.

✓ به همین خاطر برای موازنه جرم از گزینه Convection with estimated Dispersion استفاده می‌شود

ضریب انتقال جرم برای هر ترکیب در تمام بستر ثابت فرض شده است.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = E_{zk} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - v_g \frac{\partial c_i}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial q_i}{\partial t}$$

معادله انتقال جرم:

$$E_{zk} = 0.73D_m + \frac{v_g r_p}{\varepsilon_i \left(1 + 9.49 \frac{\varepsilon_i D_{mk}}{2v_g r_p} \right)}$$

ضریب پراکندگی محوری:

(۲) مقاومت انتقال جرم در این مدل به صورت مقاومت انباشته (Lumped) در نظر گرفته شده است. نیروی محرکه‌ی انتقال جرم به صورت تابعی خطی از اختلاف بین غلظت گاز و میزان بارگیری فاز جامد تعریف شده است. این مدل با فرض رفتار خطی، شار انتقال جرم را متناسب با اختلاف بارگیری بین فاز گاز و فاز جامد محاسبه می‌کند. همچنین ضریب انتقال جرم به صورت ثابت در طول فرایند در نظر گرفته شده است و تخمین ضریب انتقال جرم تنها بر اساس نفوذ در ماکروپور انجام می‌شود.

$$\text{جامد: } \rho_s \frac{\partial w_i}{\partial t} = MTC_{gi}(c_i - c_i^*) \quad \text{مقاومت انتقال جرم (Lumped):}$$

$$\text{سیال: } \frac{\partial w_i}{\partial t} = MTC_{si}(w_i^* - w_i)$$

برای موازنه‌ی مومنتوم در مدل مورد نظر، از معادله‌ی ارگان (Ergun) استفاده شده است. این معادله افت فشار در بسترهای ثابت (packed beds) را به صورت تابعی از سرعت گاز، ویسکوزیته، چگالی، اندازه‌ی ذرات و تخلخل بستر محاسبه می‌کند. معادله‌ی ارگان شامل دو بخش است:

✓ بخش اول v_g (ترم خطی نسبت به v_g مربوط به افت فشار ناشی از نیروی ویسکوز است.

✓ بخش دوم v_g^2 (ترم مربعی نسبت به v_g مربوط به افت فشار ناشی از نیروی اینرسی است

استفاده از معادله‌ی ارگان به دلیل توانایی آن در مدل‌سازی دقیق افت فشار در جریان سیال از میان بستری از ذرات جامد، رایج است و در شبیه‌سازی‌های دقیق جریان در ستون‌های جذب به کار می‌رود.

$$\frac{\partial P}{\partial x} = - \left(\frac{1.5 \times 10^{-3} \mu_g (1 - \varepsilon_i)^2}{(2r_p \psi)^2 \varepsilon_i^3} v_g + \frac{1.75 \times 10^{-5} M_w \rho_g (1 - \varepsilon_i)}{(2r_p \psi) \varepsilon_i^3} v_g^2 \right) \quad \text{معادله موازنه مومنتوم:}$$

۳) مدل ایزوترم Extended Langmuir2 است که یک مدل پیشرفته برای جذب چندجزئی (multicomponent adsorption) است که معمولاً در شبیه‌سازی سیستم‌های جداسازی گازها یا تصفیه سیالات، مانند جذب سطحی در بسترهای متحرک یا فرایندهای PSA/TSA، کاربرد دارد. این مدل برای پیش‌بینی میزان جذب هر جزء از یک مخلوط گازی تحت شرایط مختلف دما، فشار و ترکیب گاز مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$q = \frac{IP_{1i} \exp(IP_{2i}/T_s)P_i}{1 + \sum_{k=1}^n (IP_{3k} \exp(IP_{4k}/T_s)P_k)} \quad \text{مدل ایزوترم Extended Langmuir2:}$$

۴) موازنه انرژی غیرهمدم با در نظرگیری هدایت حرارتی گاز و جامد در مدل‌سازی فرآیندهای جذب سطحی پیشرفته، موازنه انرژی به صورت غیرهمدم در نظر گرفته می‌شود، به طوری که تغییرات دما ناشی از گرمای جذب و انتقال حرارت لحاظ می‌گردد. همچنین، هدایت حرارتی در فازهای گاز و جامد برای توصیف دقیق تر توزیع دما در سیستم مورد استفاده قرار می‌گیرد. ضریب انتقال حرارت هدایتی و ظرفیت گرمایی بستر ثابت و انتقال حرارتی بین بستر و محیط وجود ندارد و بصورت آدیاباتیک فرض شده است.

معادله موازنه انرژی:

گازها:

$$-k_{ga}\varepsilon_i \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + C_{vg}v_g\rho_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon_B C_{vg}\rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + P \frac{\partial v_g}{\partial z} + HTC a_P (T_g - T_s) + \frac{4H_w}{D_B} (T_g - T_0) + H_r + \rho_{s,cat} C_{p,cat} \frac{\partial T_g}{\partial t} + a_{Hx} Q_{Hx} = 0$$

جامدات:

$$-k_{sa} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - k_{sr} \frac{1}{r} \frac{6}{6r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_s \sum_{i=1}^n (C_{pai} w_i) \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_s \sum_{i=1}^n \left(\Delta H_i \frac{\partial w_i}{\partial t} \right) -$$

$$HTC a_p (T_g - T_s) = 0$$

شماره	پارامتر	واحد	توضیح
۱	E_{zk}	[m ² /s]	ضریب پراکندگی محوری
۲	D_m	[m ² /s]	ضریب پخش مولکولی
۳	v_g	[m/s]	سرعت گاز
۴	r_p	[m]	شعاع ذرات جاذب
۵	ε_i	-	تخلخل بین ذرات
۶	C_i	[mol/m ³]	غلظت جزء ادر فاز گاز
۷	t	[s]	زمان
۸	Z	[m]	مختصات محوری بستر
۹	ε	-	تخلخل کلی بستر
۱۰	ρ_s	[kg/m ³]	چگالی فاز جامد
۱۱	q_i	[mol/kg]	مقدار جذب شده جزئی i
۱۲	P	[Pa]	فشار
۱۳	x	[m]	جهت طولی بستر
۱۴	μ_g	[Pa·s]	ویسکوزیته گاز
۱۵	ψ	-	ضریب کرویت ذرات
۱۶	M_w	[kg/mol]	وزن مولکولی گاز
۱۷	ρ_g	[kg/m ³]	چگالی گاز
۱۸	MTC_{gi}	[1/s]	ضریب انتقال جرم گاز-جامد
۱۹	c_i^*	[mol/m ³]	غلظت تعادلی جزء i
۲۰	MTC_{si}	[1/s]	ضریب انتقال جرم جامد-گاز
۲۱	w_i^*	[mol/kg]	مقدار جذب شده تعادلی جزئی i
۲۲	k_{ga}	[W/m·K]	ضریب انتقال حرارت هدایتی گاز
۲۳	C_{vg}	[J/m ³ ·K]	ظرفیت حرارتی حجمی گاز
۲۴	T_g	[K]	دمای گاز
۲۵	T_s	[K]	دمای جامد(بستر)
۲۶	T_0	[K]	دمای محیط

۲۷	HTC	$[W/m^2 \cdot K]$	ضریب انتقال حرارت
۲۸	a_i	$[m^2/m^3]$	سطح ویژه ذرات
۲۹	H_w	$[W/m^2 \cdot K]$	ضریب انتقال حرارت دیواره
۳۰	D_B	$[m]$	قطر بستر
۳۱	H_r	$[J/mol]$	گرمای واکنش
۳۲	a_{Hx}	-	ضریب گرمایش/سرمايش
۳۳	Q_{Hx}	$[W/m^3]$	نرخ گرمایش/سرمايش

پارامتر های عددی ایزوترم

در فرآیندهای جذب گاز، مدل‌های ایزوترم مانند لانگمویر (Langmuir)، فروندلیش (Freundlich) یا سایر مدل‌های تجربی و نیمه تجربی برای توصیف تعادل بین فاز گاز و فاز جامد (جاذب) مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای توصیف این ایزوترم‌ها معمولاً از ضرایب یا پارامترهای عددی استفاده می‌شود که متناسب با جنس جاذب، نوع گاز، و شرایط فرآیند هستند.

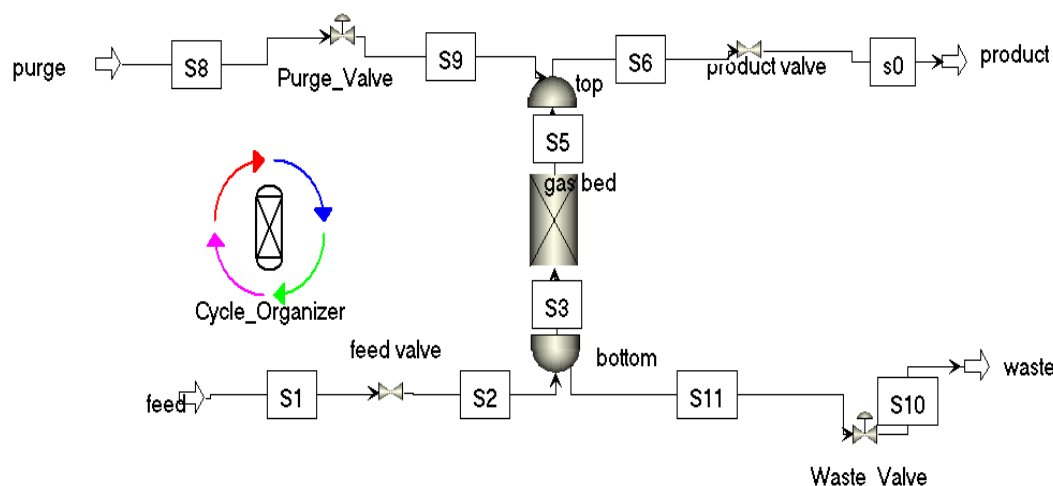
در شبیه‌سازی‌های عددی یا مدلسازی معادلات جذب، این ضرایب معمولاً با نمادهایی مانند IP_1 ، IP_2 ، IP_3 (و...) که مخفف Isotherm Parameter هستند) تعریف می‌شوند که در جدول زیر این ضرایب برای مدل Extended Langmuir آورده شده است.

جدول ۲- ضرایب مدل Extended Langmuir برای متان و دی اکسید کربن [۱۳]

دی اکسید کربن	متان	IP (واحد)
1.27×10^{-5}	2.87×10^{-6}	$IP_1 (kmol/kg)$
۱۸۳۹	۱۹۱۸	$IP_2 (1/bar)$
۰.۲۴۸۶	۲۸.۷۷	$IP_3 (-)$
۶۲۶.۸	۱۱۵۲-	$IP_4 (k)$

شرح چرخه فرآیند

در این تحقیق، فرآیند جداسازی دی اکسید کربن از متان با استفاده از جاذب زئولیت $13X$ به صورت چهار مرحله‌ای در قالب چرخه‌ی PSA (Pressure Swing Adsorption) شبیه‌سازی شده است. خوراک ورودی با ترکیب CH_4 ۶۲٪ و CO_2 ۳۸٪ و CO_2 دمای ثابت ۲۹۸ کلوین، ابتدا در مرحله جذب (Adsorption) با فشار ۱۰ بار وارد بستر می‌شود، که طی آن CO_2 به صورت انتخابی جذب شده و گاز غنی از CH_4 به عنوان محصول از ستون خارج می‌گردد. در مرحله دوم (Blowdown)، فشار ستون به ۰.۹ بار کاهش می‌یابد تا بخشی از گازهای جذب شده رها شوند. سپس در مرحله‌ی شست‌وشو (Purge) با فشار ۱ بار، از گاز متان خالص برای زدودن CO_2 باقی‌مانده در بستر استفاده می‌شود. در نهایت، بستر با متان تا فشار ۱۰ بار در مرحله افزایش فشار (Pressurization) مجدداً آماده‌سازی می‌شود تا چرخه جدید آغاز گردد. استفاده از گاز متان در مرحله‌ی پرچ باعث بهبود خلوص و بازیابی گاز هدف (CH_4) شده و عملکرد فرآیند را بهینه می‌سازد.



شکل ۱ - شماتیک سیستم جذب سطحی با تناوب فشار مطالعه شده

در این مطالعه، به منظور ارزیابی رفتار گذرا و بررسی روند رسیدن سیستم به حالت پایدار در طول چرخه‌ها، شاخص همگرایی نسبی برای دو مؤلفه مکانیکی (Material) و حرارتی (Thermal) استخراج شد. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که مقدار Degree of Material Cyclic Steady State Relative Convergence برابر با $10^{-4} \times 9.4832276996454E-04$ مقدار Degree of Thermal Cyclic Steady State Relative Convergence برابر با $10^{-4} \times 2.43935416199825E-04$ است.

در این تحلیل، یک معیار کلیدی برای تعیین رسیدن به حالت پایدار آن است که مقدار همگرایی متريال کمتر یا مساوی با مقدار همگرایی حرارتی شود. این معیار مبتنی بر این واقعیت است که مؤلفه مکانیکی معمولاً نسبت به مؤلفه حرارتی دیرتر به تعادل می‌رسد. بنابراین، هر زمان مقدار همگرایی متريال از ترمال کمتر شود، می‌توان نتیجه گرفت که سیستم به حالت پایدار چرخه‌ای رسیده است، با توجه به آن که مقدار همگرایی متريال هنوز از ترمال بزرگ‌تر است، می‌توان برداشت کرد که سیستم هنوز به پایداری کامل نرسیده و ادامه‌ی چرخه‌ها برای دستیابی به همگرایی نهایی مورد نیاز است.

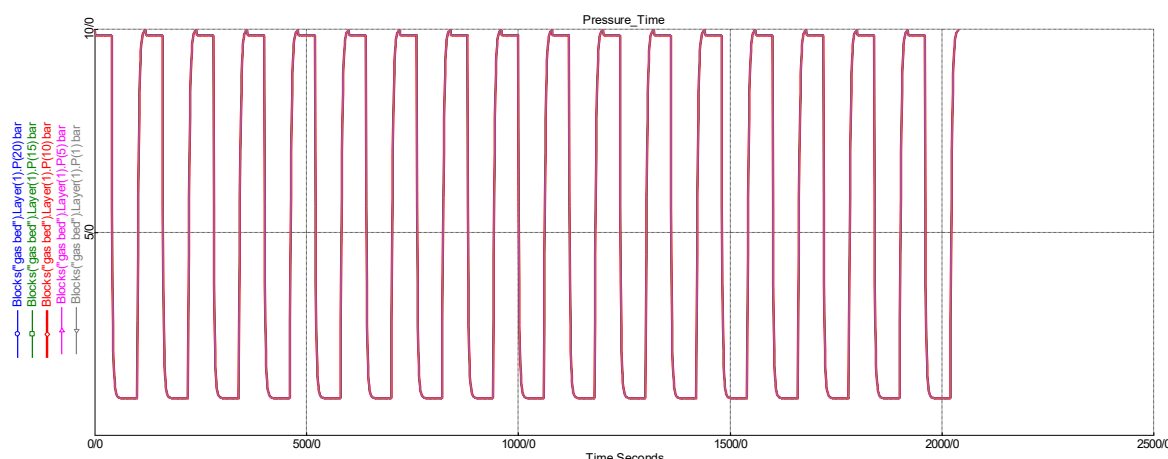
```
Cyclic steady state convergence testing...
Degree of material cyclic steady state relative convergence: 9/48323276996454E-04
Degree of thermal cyclic steady state relative convergence: 2/43935416199825E-04
Cyclic steady state relative tolerance: 0/00001

4-Step PSA (Cycle 1) is starting cycle 18

Cycle 1\Step 1 - Adsorbtion
Total time from 00:10:45 to 00:11:00
```

شکل ۲- شاخص همگرایی مؤلفه مکانیکی و حرارتی

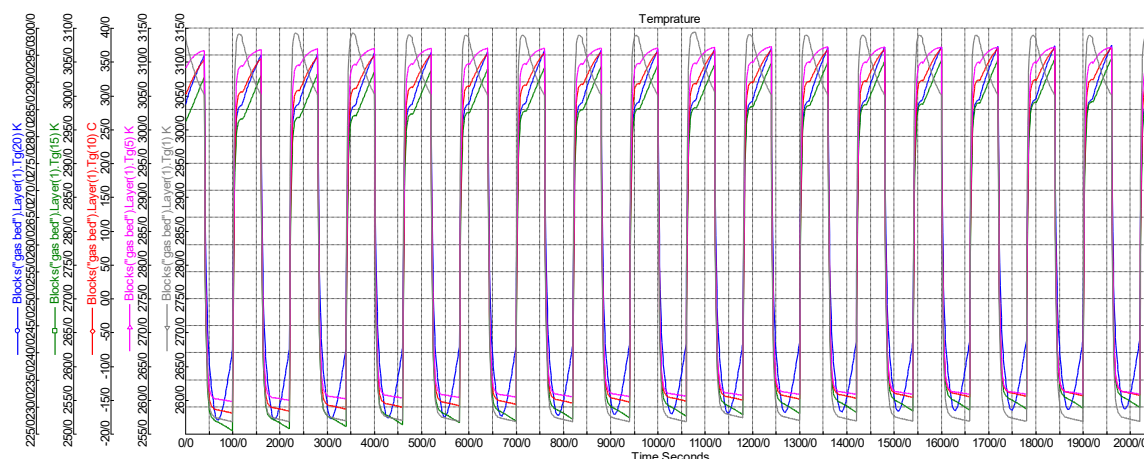
شکل ۳ نمودار تغییرات فشار برحسب زمان در نقاط ۱۵، ۱۰، ۵ و ۲۰ جاذب است که نمایش‌دهنده‌ی رفتار چرخه‌ای فشار در ستون جذبی طی فرآیند PSA است. این نمودار بیانگر تکرار منظم چهار مرحله‌ی اصلی زیر در هر سیکل کاری می‌باشد:



شکل ۳- نمودار تغییرات فشار بر حسب زمان در نقاط اول، پنجم، دهم، پانزدهم و بیستم جاذب

۱. **جذب: (Adsorption)** در ابتدای هر سیکل، ستون در فشار بالا قرار دارد و گاز خوراک وارد آن می‌شود. در این مرحله، اجزای هدف توسط بستر جاذب جذب می‌شوند و فشار تقریباً در مقدار 10 bar ثابت باقی می‌ماند، زمان مرحله جذب ۴۰ ثانیه است.
 ۲. **تخلیه فشار: (Blowdown)** پس از اشباع نسبی بستر، فشار ستون به‌صورت ناگهانی کاهش می‌یابد. این افت فشار معمولاً بدون عبور جریان انجام می‌شود و هدف آن فراهم کردن شرایط مناسب برای احیای ستون است، فشار این مرحله 0.9 bar و زمان این مرحله ۲۰ ثانیه است.
 ۳. **پاکسازی یا احیا: (Purge/Regeneration)** در فشار پایین، جریان گاز متان از انتهای ستون وارد شده و با عبور از بستر، مواد جذب‌شده‌ی باقی‌مانده را پاکسازی می‌کند، فشار این مرحله 1 bar کمی از فشار مرحله **Blowdown** بیشتر بوده تا با ایجاد گرادیان فشار گاز برای پاکسازی و احیای جاذب از پایین برج خارج می‌شود زمان پاکسازی جاذب ۴۰ ثانیه است.
 ۴. **افزایش فشار: (Pressurization)** در این مرحله، فشار ستون در مدت زمان ۲۰ ثانیه به مقدار اولیه‌ی جذب بازگردانده می‌شود تا ستون برای ورود گاز خوراک در سیکل بعدی آماده شود، فشار این مرحله کمی از فشار ورودی کمتر بوده و مقدار آن 9.85 bar است
- الگوی چرخه‌ای مشاهده‌شده در نمودار، نمایانگر تکرار منظم این مراحل در طول زمان و پایداری عملکرد سیستم جذبی می‌باشد.

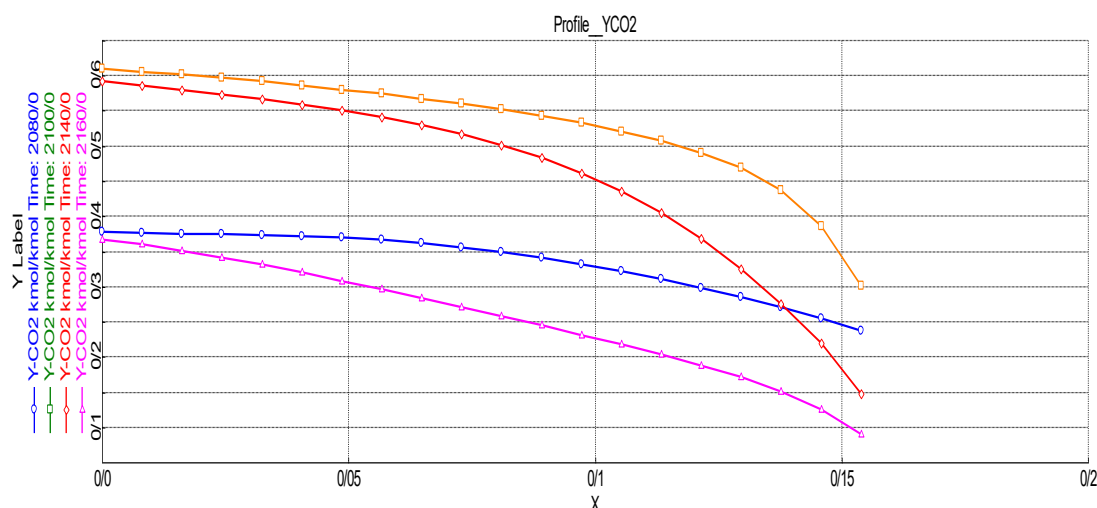
شکل ۴ نشان‌دهنده تغییرات دمای گاز (Tg) در موقعیت‌های مختلف درون ستون جذب طی چرخه‌های زمانی متوالی فرآیند PSA است. این تغییرات به صورت نوسانی و چرخه‌ای مشاهده می‌شود، که بازتاب مستقیم توالی مراحل جذب، تخلیه فشار، پاک‌سازی و افزایش فشار در سیستم است. در مرحله جذب، گاز ورودی که عمدتاً حاوی CO₂ است، با ورود به ستون باعث برهم‌کنش با بستر جاذب می‌شود و پدیده‌ی گرمای جذب به‌طور غیرمستقیم بر دمای گاز تأثیر می‌گذارد. اگرچه گرمای اصلی در بستر آزاد می‌شود، اما به دلیل تماس نزدیک فاز گاز با سطح جاذب، دمای گاز نیز به‌طور محسوسی افزایش می‌یابد. این افزایش دما در نقاط پایین ستون شدیدتر است و با حرکت گاز به سمت بالا کاهش می‌یابد، زیرا بخش اعظم جذب در نواحی ابتدایی رخ می‌دهد. در مرحله تخلیه فشار و پاک‌سازی، کاهش ناگهانی فشار و عبور گاز بی‌اثر موجب افت دمای گاز در تمامی لایه‌ها می‌شود. این افت و خیزهای متوالی در دمای گاز، همانند بستر، الگوی چرخه‌ای پایدار و تکرارشونده‌ای را ایجاد می‌کند که بیانگر پایداری حرارتی فرآیند و تعامل نزدیک بین فاز گاز و جاذب در چرخه‌های متوالی است.



شکل ۴- نمودار تغییرات دما بر حسب زمان در نقاط ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ جاذب

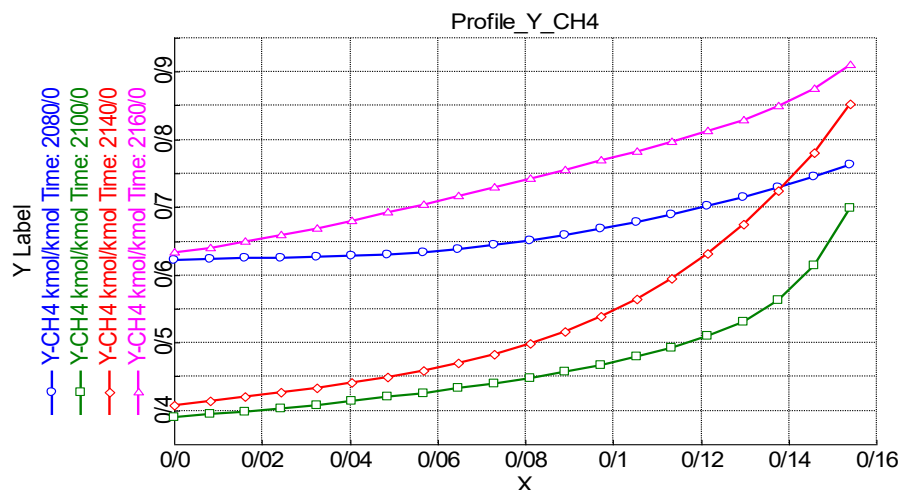
نمودار پروفیل غلظت دی‌اکسیدکربن در شکل ۵، توزیع (Y_{CO2}) را در امتداد طول ستون (محور X) و در بازه‌های زمانی مختلف در چرخه آخر را نمایش می‌دهد. در مراحل ابتدایی فرآیند، غلظت CO₂ در سراسر طول ستون نسبتاً یکنواخت و بالا است که نشان‌دهنده عدم شروع جذب مؤثر توسط بستر می‌باشد. با گذشت زمان، ناحیه‌ی فعال جذب به تدریج در طول ستون گسترش می‌یابد و موجب کاهش قابل‌توجه غلظت CO₂ در نواحی خروجی می‌شود. این پدیده نمایانگر جذب گاز توسط بستر جاذب و حرکت مرز جذب به سمت انتهای ستون است.

اختلاف قابل‌مشاهده در پروفیل‌های غلظت در زمان‌های مختلف، گویای حرکت تدریجی منطقه‌ی انتقالی بین نواحی اشباع‌نشده و اشباع‌شده از ستون است. در ادامه‌ی فرآیند و با تکرار چرخه‌های جذب، غلظت CO₂ در ورودی ثابت باقی می‌ماند، اما در خروجی به‌صورت پیوسته کاهش می‌یابد، تا زمانی‌که بستر جاذب به آستانه‌ی اشباع برسد و ظرفیت جذب آن کاهش یابد. این پروفیل‌ها به‌خوبی روند دینامیکی و انتقالی جذب را در سیستم PSA نشان داده و عملکرد مرحله‌ای و زمان‌مند بستر را در حذف مؤثر گاز هدف تأیید می‌کنند.



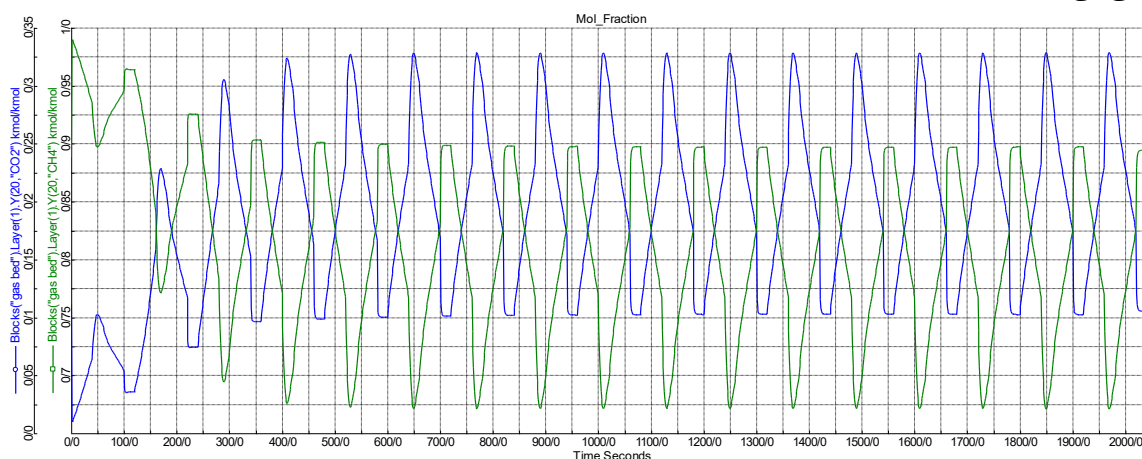
شکل ۵- نمودار پروفیل غلظت دی‌اکسیدکربن در طول جاذب در آخرین چرخه

نمودار پروفیل غلظت متان (Y_{CH_4}) در شکل بالا، توزیع Y_{CH_4} را در امتداد طول ستون (محور X) و در بازه‌های زمانی مختلف از چرخه نهایی فرآیند نشان می‌دهد. در مراحل ابتدایی، غلظت متان در سراسر طول ستون پایین و نسبتاً یکنواخت است، که حاکی از آن است که گاز متان هنوز به‌طور کامل وارد ستون نشده و بخش عمده‌ی فضای بستر همچنان توسط گاز دی‌اکسیدکربن اشغال شده است. با ادامه فرآیند، غلظت متان در امتداد ستون به تدریج افزایش یافته و پروفیل آن شیب‌دار و صعودی می‌شود، که این موضوع نشان‌دهنده‌ی تخلیه‌ی دی‌اکسیدکربن از بستر و جایگزینی آن با متان است. تفاوت میان پروفیل‌های غلظت در نقاط مختلف ستون، بیانگر حرکت منطقه‌ی جابه‌جایی بین دی‌اکسیدکربن و متان به سمت انتهای ستون است. این الگو به‌خوبی روند تدریجی بازسازی بستر جاذب و تخلیه گاز جذب‌شده را نشان می‌دهد. شکل‌گیری پروفیل‌های افزایشی غلظت Y_{CH_4} در امتداد ستون، گواهی بر عملکرد موفق مرحله‌ی پاک‌سازی در فرایند PSA و آمادگی تدریجی ستون برای شروع چرخه‌ی جدید جذب می‌باشد.



شکل ۵- نمودار پروفیل غلظت دی‌اکسیدکربن در طول جاذب در آخرین چرخه

نمودار جزء مولی گازهای دی‌اکسیدکربن (CO_2) و متان (CH_4) در خروجی ستون PSA، رفتار چرخه‌ای و منظم سیستم را در طول زمان نشان می‌دهد. منحنی‌های نوسانی مربوط به این دو گاز بیانگر چهار مرحله متوالی جذب، تخلیه فشار، پاک‌سازی و افزایش فشار در هر سیکل هستند. در هر چرخه، مقدار CO_2 در مرحله جذب کاهش یافته و در تخلیه فشار و پاک‌سازی افزایش می‌یابد، در حالی که CH_4 روندی معکوس دارد و زمانی که CO_2 کاهش می‌یابد، در خروجی افزایش می‌یابد. این روند معکوس بیانگر جداسازی مؤثر CH_4 از CO_2 توسط بستر جاذب است. پایداری و تکرار منظم نوسانات هر دو گاز نیز نشان‌دهنده عملکرد پایدار و بهینه سیستم در جداسازی گاز هدف و بازیابی گاز غیرجذب‌شده در سیکل‌های متوالی می‌باشد.



شکل ۶- نمودار جزء مولی گازهای دی‌اکسیدکربن (CO_2) و متان (CH_4) در خروجی ستون جذب

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرآیند PSA حاکی از عملکرد مطلوب سیستم در جذب دی‌اکسید کربن و صحت مدل‌سازی انجام‌شده است. کاهش پیوسته و قابل توجه در کسر مولی گاز CO_2 در خروجی ستون در چرخه‌های متوالی، بیانگر انتخاب

مناسب بستر جاذب و کارایی بالای آن در حذف مؤثر گاز هدف می‌باشد. از سوی دیگر، تکرار منظم الگوهای فشار، دما و غلظت در نمودارهای ارائه‌شده، نشان‌دهنده‌ی پایداری عملکرد سیستم و دقت مدل‌های به‌کاررفته در توصیف صحیح رفتار دینامیکی فرآیند است. این نتایج اعتبارسنجی خوبی از مدل و پارامترهای انتخابی ارائه داده و می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند طراحی‌شده توانایی پاسخ‌گویی مؤثر به شرایط عملیاتی جذب گازهای آلاینده را داراست.

۱. Cavenati, S., C.A. Grande, and A.E. Rodrigues, *Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004. **49**(4): p. 1095-1101.
۲. Wessel, C., *Modeling of a vehicular LNG tank with regard to real time implementation*. 2015.
۳. Cavenati, S., C.A. Grande, and A.E. Rodrigues, *Layered pressure swing adsorption for methane recovery from CH₄/CO₂/N₂ streams*. Adsorption, 2005. **11**: p. 549-554.
۴. Cavenati, S., C.A. Grande, and A.E. Rodrigues, *Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption*. Energy & fuels, 2005. **19**(6): p. 2545-2555.
۵. Riemer, P., *Greenhouse gas mitigation technologies, an overview of the CO₂ capture, storage and future activities of the IEA Greenhouse Gas R&D programme*. Energy Conversion and Management, 1996. **37**(6-8): p. 665-670.
۶. Cavenati, S., C.A. Grande, and A.E. Rodrigues, *Removal of carbon dioxide from natural gas by vacuum pressure swing adsorption*. Energy & fuels, 2006. **20**(6): p. 2648-2659.
۷. Dong, F., et al., *A new PSA process as an extension of the Petlyuk distillation concept*. Separation and purification technology, 1999. **15**(1): p. 31-40.
۸. Bae, Y.S. and R.Q. Snurr, *Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(49): p. 11586-11596.
۹. Silva, J.A., et al., *Binary adsorption of CO₂/CH₄ in binderless beads of 13X zeolite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **187**: p. 100-107.
۱۰. Heymans, N., S. Vaesen, and G. De Weireld, *A complete procedure for acidic gas separation by adsorption on MIL-53 (Al)*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **154**: p. 93-99.
۱۱. Asadi, T., et al., *CO₂/CH₄ Separation by Adsorption using Nanoporous Metal organic Framework Copper-Benzene-1, 3, 5-tricarboxylate Tablet*. Chemical Engineering & Technology, 2013. **36**(7): p. 1231-1239.
۱۲. Campo, M.C., et al., *Carbon dioxide removal for methane upgrade by a VSA process using an improved 13X zeolite*. Fuel Processing Technology, 2016. **143**: p. 185-194.
۱۳. Abd, A.A., et al., *Biomethane upgrading to transportation fuel quality using spent coffee for carbon dioxide capture in pressure swing adsorption*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(2): p. 10.۷۱۶۹