

مطالعه آزمایشگاهی و مدل سازی آماری فرایند جذب با فشار نوسانی (PSA) به منظور جداسازی هیدروژن از متان

علی صابری مقدم^{۱*} و علی نوذری^۲

۱- دکتری مهندسی شیمی گرایش طراحی فرایند، مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران
۲- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی گرایش طراحی فرایند، مجتمع شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۶، بازنگری: خرداد ۱۳۹۶، پذیرش: مرداد ۱۳۹۶

چکیده: در این پژوهش، فرایند جذب با فشار نوسانی (PSA) به منظور جداسازی هیدروژن از متان با جذب کربن فعال مورد بررسی قرار گرفت. این فرایند کاربردهای فراوانی برای خالص سازی هیدروژن در واحدهای تولید هیدروژن دارد. بنابراین، ارائه یک مدل برای پیش بینی عملکرد آن اهمیت ویژه‌ای دارد. نسبت هیدروژن مصرفی در مرحله شستشو به هیدروژن خورک (P/F) و زمان جذب به عنوان متغیرهای فرایند در نظر گرفته شد. همچنین، مدل سازی با در نظر گرفتن تمام عامل‌های مهم ستون PSA (درصد خلوص هیدروژن، بازیابی و بهره‌وری) صورت پذیرفت. روش آماری طرح مرکب مرکزی (CCD) برای طراحی آزمایش، مدل سازی و بهینه سازی فرایند در سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از این روش، برای هر عامل یک مدل بدون در نظر گرفتن معادلات پیچیده و زمان بر رایج به دست آمد. با توجه به روش تجزیه آماری، معادلات درجه دو برای هر عامل با مقدار P کمتر از ۰٫۰۰۰۱، مقدار F بیشتر از ۳۰۰ و R^2 بیشتر از ۰٫۹۹۳ به دست آمد که نشان دهنده دقت مناسب مدل برای پیش بینی داده‌های آزمایشگاهی است. همچنین، مقادیر پیش بینی شده به وسیله مدل‌ها با داده‌های آزمایشگاهی تفاوت ناچیزی داشتند. با افزایش نسبت P/F، درصد خلوص هیدروژن افزایش، ولی بازیابی و بهره‌وری هیدروژن کاهش می‌یابد. با افزایش زمان جذب، بازیابی و بهره‌وری ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش زمان جذب تا مقدار تقریبی ۱۰ دقیقه، درصد خلوص ثابت می‌ماند و پس از این زمان کاهش می‌یابد که دلیل این موضوع را می‌توان به عدم احیاء کامل جاذب موجود در ستون نسبت داد. همچنین، بهینه‌سازی عامل‌ها با توجه به مدل‌های مذکور انجام شد.

واژه‌های کلیدی: فرایند PSA، خالص سازی و جداسازی هیدروژن، روش آماری طرح مرکب مرکزی، درصد خلوص هیدروژن، بازیابی

مقدمه

شامل هزینه پایین، قابلیت افزایش مقیاس، دمای عملیاتی مناسب (دمای محیط) و قابلیت جداسازی هیدروژن با خلوص بالا و غیره است.

خالص سازی هیدروژن به روش PSA، با ستون‌های جاذب انجام می‌گیرد. در صنعت با توجه به ظرفیت تولید، تعداد

فرایند جذب با فشار نوسانی (PSA) یکی از رایج‌ترین فرایندهایی است که برای خالص سازی هیدروژن از آن استفاده می‌شود به طوری که ۸۵ درصد خالص سازی هیدروژن در جهان از این طریق صورت می‌گیرد [۱]. مزایای استفاده از فرایند جذب

1. Pressure swing adsorption

که $H_{2,pr}$, $H_{2,pu}$, $H_{2,out}$, $H_{2,in}$ به ترتیب مقدار هیدروژن تولیدی در خروجی ستون PSA، در خوراک ورودی مرحله جذب (II)، مرحله شستشو (V) و مرحله فشار گذاری (I) است. t و W نیز به ترتیب نشان دهنده زمان کل یک سیکل و وزن جاذب است.

به طور کلی هیدروژن با استفاده از روش های تبدیل^۳ (تبدیل بخار آب بامتان، تبدیل خشک، تبدیل پلاسما، تبدیل آمونیاک و غیره) و روش های متفاوت برق کافت آب تولید می شود [۲]. بیشتر هیدروژن تولیدی در جهان از روش تبدیل هیدروکربن ها، به ویژه متان در حضور بخار آب است. ناخالصی های عمده همراه گاز هیدروژن شامل متان، کربن دی اکسید، کربن منواکسید، بخار آب و اکسیژن است [۳]. جداسازی هیدروژن از متان با به کارگیری فرایند PSA و جاذب کربن فعال بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۵ و ۶]. خاجوریا^۴ و همکارانش یک روش برای بهینه سازی و کنترل فرایند PSA با دو ستون جذب برای جداسازی هیدروژن از متان و با در نظر گرفتن اختلال های ثابت و متغیر زمانی ارائه دادند [۷]. ویو^۵ و همکارانش با استفاده از جاذب های بر پایه چارچوب های فلزی-آلی^۶ جداسازی هیدروژن از متان را شبیه سازی کردند و به این نتیجه رسیدند که ظرفیت کاری و انتخاب پذیری این مواد از جاذب های رایج بهتر است [۸]. مارینگ^۷ و همکارانش با در نظر گرفتن سه مرحله فشار گذاری، جذب و کاهش فشار، مدلی را برای پیش بینی کل فرایند PSA ارائه دادند [۹]. مدل آن ها قادر است جذب کربن دی اکسید را در مراحل متفاوت پیش بینی کند. لئو^۸ و همکارانش با استفاده از روش v-SVR^۹ توانستند مدلی برای فرایند PSA با ستون جذب ارائه داده و زمان محاسبات کامپیوتری را کاهش دهند [۱۰]. کیم^{۱۰} و همکارانش یک مدل انتقال جرم برای ذرات کروی در مراحل جذب و واجذب در فرایند PSA ارائه دادند [۱۱]. چوی^{۱۱} و همکارانش مدلی برای جداسازی کربن دی اکسید در سه بستر جذب فرایند PSA ارائه دادند و در نتیجه بازروانی و زمان جذب را بهینه کردند [۱۲]. یانگ^{۱۲} و همکارانش نشان دادند که با استفاده از مدل دیفیوژن حفره^{۱۳} می توان ویژگی های فرایند

ستون های جذب متفاوت است (بیشتر بین ۴ تا ۱۶ ستون) [۱ و ۲]. به طور عمومی در طول فرایند، هر ستون پنج مرحله زیر را به صورت مداوم طی می کند [۳ و ۴]:

I) فشار گذاری

II) جذب ناخالصی ها

III) کاهش فشار هم جهت

IV) کاهش فشار غیر هم جهت

V) شستشوی ستون جذب

در مرحله I ستون جذب با استفاده از جریان خوراک و یا جریان خروجی از ستون های دیگر تحت فشار طراحی شده قرار می گیرد. در مرحله II ناخالصی ها از جریان خوراک حذف شده و فرآورده خالص تولید می شود. زمان جذب در این مرحله یکی از مهم ترین عامل های فرایند PSA است. این زمان با توجه به مقدار دبی ناخالصی ها، نوع و ظرفیت جاذب و فشار ستون باید به گونه ای انتخاب شود که در طول مدت مرحله II خلوص مورد نظر فرآورده تأمین شود. در مرحله III فشار ستون در جهت خروج فرآورده کاهش می یابد. کاهش فشار در این مرحله با توجه به نوع طراحی می تواند در چند مرحله مجزا صورت گیرد. از فشار این مرحله برای فشار گذاری سایر ستون های استفاده می شود. در مرحله IV فشار ستون در خلاف جهت جریان خوراک به حداقل مقدار طراحی شده افت می کند و سپس در مرحله V ستون با گاز هیدروژن خالص از ناخالصی ها شسته می شود. نسبت مقدار کل هیدروژن مصرفی در مرحله V به مقدار هیدروژن خوراک (نسبت P/F) عامل مهمی است که در عملکرد فرایند PSA تأثیر می گذارد. عملکرد فرایند PSA با درصد خلوص، بازیابی^۱ و بهره وری^۲ فرآورده ارزیابی می شود. در فرایند خالص سازی هیدروژن، درصد خلوص هیدروژن در واقع همان درصد کسر حجمی هیدروژن در انتهای ستون است. بازیابی و بهره وری از معادله های ۱ و ۲ به دست می آیند [۳ و ۴].

$$H_2 \text{ بازیابی } (\%) = \frac{H_{2,out}(\text{lit}) - H_{2,pu}(\text{lit})}{H_{2,in}(\text{lit}) + H_{2,pr}(\text{lit})} \times 100 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\text{lit}}{\text{g} \cdot \text{s}}\right) \text{ بهره وری} = \frac{H_{2,out}(\text{lit}) - H_{2,pu}(\text{lit})}{t(\text{s}) \times W(\text{g})} \quad (2)$$

1. Recovery 2. Productivity 3. Reformi 4. Khajuria 5. Wu 6. Metal-organic frameworks 7. Maring
8. Liu 9. v-support vector regression 10. Kim 11. Choi 12. Yang 13. Pore diffusion

فولاد ضدزنگ ۳۱۶ به طول ۷۵ cm و قطر ۱٫۲۷ cm استفاده شد. این ستون با حدود ۱۲ g کربن فعال با اندازه ذرات ۱ تا ۲ mm و چگالی 440 kg/m^3 (تولید شرکت جهان شیمی) پر شد. خوراک فرایند شامل نسبت‌های مساوی هیدروژن و متان بود که هرکدام از گازها خلوص بیشتر از ۹۹٫۹ درصد داشتند. به‌منظور تنظیم و مشاهده دبی هر گاز از کنترل‌کننده جرمی (Alicat, M-1000SCCM-D) استفاده شد. تجزیه گازها با دستگاه آنالین کروماتوگراف گازی^۳ (TGF, 2552) انجام شد. این دستگاه به ستون Propack Q و آشکارساز FID برای شناسایی گاز متان مجهز بود.

توصیف فرایند

شکل ۱ نمایی از سامانه آزمایشگاهی فرایند PSA را نشان می‌دهد. سامانه آزمایشگاهی به‌گونه‌ای طراحی شده بود که بتواند هر ۵ مرحله ستون‌های جذب PSA را شامل شود. پیش از انجام هر آزمایش، خوراک به‌طور مستقیم وارد GC شد و از ترکیب درصد هر گاز اطمینان حاصل شد. این کار با باز کردن شیر شماره ۶ و بستن سایر شیرها میسر می‌شد. آزمایش‌ها در فشار ۶ بار و با در نظر گرفتن هر ۵ مرحله فرایند PSA به‌صورت زیر انجام شدند:

- ۱- ابتدا شیرهای شماره ۲، ۴ و ۶ بسته و شیرهای شماره ۱، ۳ و ۵ باز می‌شدند.
- ۲- کنترل‌کننده جرمی ۳a و ۳b در مقدار طراحی‌شده تنظیم می‌شدند و کنترل‌کننده ۳c در مقدار صفر قرار می‌گرفت (مرحله I).
- ۳- زمانی که فشار به ۶ bar می‌رسید، کنترل‌کننده ۳c در مقدار مشخص تنظیم‌شده و زمان مرحله جذب متان با یک زمان سنج اندازه‌گیری می‌شد (مرحله II).

- ۴- پیش از پایان جذب، گاز خروجی با GC تجزیه می‌شد.
- ۵- کنترل‌کننده‌های ۳a و ۳b در مقدار صفر تنظیم می‌شدند و سپس شیر سوزنی شماره ۴ به‌گونه‌ای باز می‌شد که فشار ستون در طول مدت ۲٫۵ دقیقه به ۳ bar کاهش یابد (مرحله III).
- ۶- شیر شماره ۳ بسته‌شده و شیرهای شماره ۲، ۴ و ۷ به‌طور

PSA را پیش‌بینی کرد [۳]. یانگ و همکارانش جداسازی سامانه دوجزئی H_2/CO_2 و H_2/CO را مطالعه کردند و نشان دادند که ویژگی‌های فرایند PSA می‌تواند با مدل نیروی محرکه خطی^۱ به همراه معادلات تعادل و موازنه انرژی پیش‌بینی شود [۱۳]. در سال‌های اخیر، روش آماری طرح مرکب مرکزی^۲ (CCD) به دلیل مزیت‌هایی مانند تعداد کم آزمایش‌ها، بررسی برهم‌کنش بین متغیرها، مدل‌های دقیق و غیره، در فرایندهای متفاوت جذب مورد استفاده قرار گرفته است. برای مثال، فرایند جذب مس از چوب درخت انار [۱۴]، جذب سرب از سنگ [۱۵]، جذب آرسنیک از محلول‌های آبی با کربن فعال [۱۶] و جذب کادمیم از ضایعات [۱۷] به‌خوبی با روش طرح مرکب مرکزی، مدل‌سازی و بهینه‌سازی شده است. استفاده از این روش آماری در فرایند PSA نسبت به سایر فرایندهای جذب، کمتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. بنابراین، در این پژوهش پتانسیل روش CCD برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی یک فرایند PSA مورد بررسی قرار گرفت.

با توجه به موارد ذکرشده، به نظر می‌رسد ارائه مدل مناسب و بهینه‌سازی متغیرها با در نظر گرفتن هر سه عامل درصد خلوص، بازیابی و بهره‌وری در ستون PSA نیز کمتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. همچنین، بیشتر مقالات به جداسازی CO_2 با کربن فعال پرداخته‌اند. بنابراین، هدف از این پژوهش ارائه مدل معتبر و بهینه‌سازی متغیرها برای جداسازی هیدروژن از متان با جاذب کربن فعال و با در نظر گرفتن هر سه عامل مهم فرایند PSA است. برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی از روش آماری طرح مرکب مرکزی استفاده شده است. متغیرها فرایند شامل نسبت P/F و زمان جذب است که با استفاده از روش CCD می‌توان بر هم‌کنش بین آن‌ها را نیز بررسی کرد.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

به‌منظور انجام آزمایش‌های PSA از یک ستون جذب با جنس

1. linear driving force

2. Central composite design (CCD)

3. Gas chromatography

دو متغیر در نظر گرفته شود، آزمایش در نقاط $(+1,+1)$ ، $(-1,-1)$ ، $(+1,-1)$ و $(-1,+1)$ به عنوان نقاط فاکتوریل، در نقاط $(0,0)$ ، $(0,+α)$ ، $(0,-α)$ و $(+α,+α)$ به عنوان نقطه مرکزی انجام می گیرد. به طور کلی تعداد کل آزمایش ها با روش طرح مرکب مرکزی طبق معادله ۳ به دست می آید [۱۹].

$$N=2^k+2k+k_0 \quad (3)$$

که N تعداد آزمایش ها، k تعداد متغیرها و N_0 تعداد آزمایش های تکراری است. در معادله ۳، سه عبارتی که با هم جمع شده اند به ترتیب نشان دهنده نقاط فاکتوریل، نقاط محوری و نقاط مرکزی هستند. بیشتر چهارتا شش آزمایش هم برای نقاط مرکزی به منظور ارزیابی خطای آزمایش ها در نظر گرفته می شود. با توجه به داده های آزمایشگاهی و عامل های آماری، روش طرح مرکب مرکزی یک معادله درجه دوم مانند معادله ۴ ارائه می دهد.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 \quad (4)$$

در معادله ۴، y تابع هدف است (β_0) ، $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ ، $(\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33})$ و $(\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23})$ به ترتیب معرف عرض از مبدأ، ضرایب خطی، ضرایب درجه دوم و ضرایب مربوط به اثر متقابل متغیرهاست. بعد از مشخص شدن بهترین معادله، می توان تابع پاسخ را بهینه سازی کرد. جزئیات مربوط به هر آزمایش در بخش بعد آورده شده است. در این پژوهش نسبت P/F و زمان جذب به عنوان متغیر فرایند PSA در نظر گرفته شد. بنابراین، چهار آزمایش مربوط به نقاط فاکتوریل و چهار آزمایش مربوط به نقاط محوری وجود دارد و همچنین، پنج آزمایش در نقاط مرکزی در نظر گرفته شد.

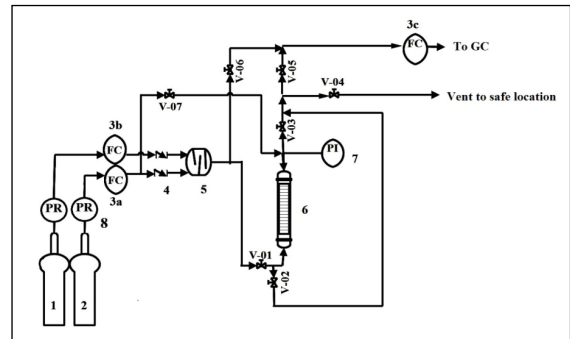
نتیجه ها و بحث

آزمایش های اولیه

به منظور انتخاب درست گستره متغیرها، ابتدا آزمایش های متفاوتی انجام شد. شکل ۲ تأثیر دبی خوراک را بر نقطه جدایش

کامل باز می شدند. سپس کنترل کننده جرمی a^3 در مقدار مشخص تنظیم شده و بستر جذب با هیدروژن شسته می شد (مراحل IV و V).

برای هر آزمایش، این شش مرحله ده تا پانزده مرتبه تکرار شد تا فرایند PSA به شرایط پایا برسد. پیش از شروع هر آزمایش، جاذب ها با هیدروژن احیاء شدند تا از نبود گاز متان در بستر اطمینان حاصل شود.

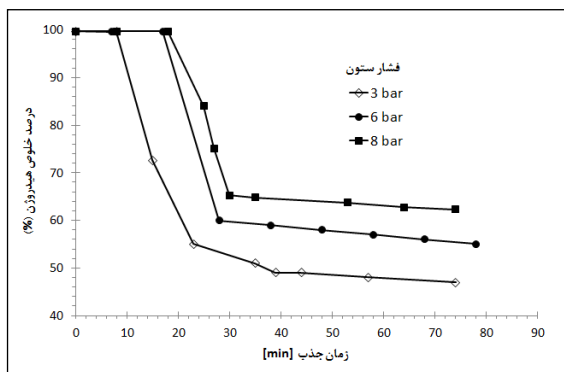


شکل ۱ نمای از سامانه آزمایشگاهی فرایند PSA، (۱) سیلندر گاز متان، (۲) سیلندر گاز هیدروژن، (۳) دبی سنج جرمی، (۴) شیر یک طرفه، (۵) همزن گازی، (۶) ستون جذب، (۷) فشارسنج، (۸) رگولاتور فشار؛ PI: نشانگر فشار، FC: کنترل کننده جریان، V: شیر و PR: رگلاتور فشاری.

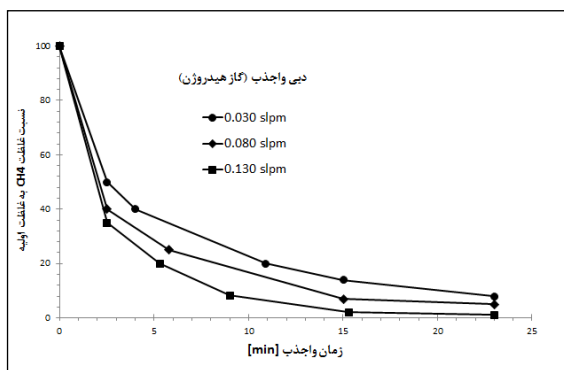
طراحی آزمایش

برای طراحی آزمایش و بهینه سازی متغیرها از روش طرح مرکب مرکزی استفاده شد. این روش نخستین بار توسط باکس و ویلسون معرفی شد [۱۸]. این طراحی بر اساس سه سطح که شامل نقاط فاکتوریل $(+1, -1)$ ، نقاط محوری $(+α, -α)$ و نقاط مرکزی است، صورت می گیرد. نقاط فاکتوریل مرزهای مدل سازی یک فرایند هستند که با طراحی آزمایش مشخص می شوند و حد بالایی آن را با عدد $+1$ و حد پایینی آن را با عدد -1 نشان می دهند. با توجه به نقاط فاکتوریل، عدد $α$ طبق معادله $α=2^{k/4}$ محاسبه می شود که k نشان دهنده تعداد متغیرهای فرایند است [۱۹]. حال با توجه به روش طرح مرکب مرکزی و نقاط مذکور می توان آزمایش ها را طراحی کرد. برای مثال، اگر یک فرایند با

می‌شود. با توجه به این که در مرحله جذب، کل ستون از متان اشباع نمی‌شود و همچنین در ۲٫۵ دقیقه اول شیب نمودار واجذب زیاد است. بنابراین، به نظر می‌رسد، این زمان (۲٫۵ دقیقه) برای احیاء جاذب مناسب نیست. دبی واجذب نیز بستگی به نسبت P/F دارد که بین ۰٫۳۰ slpm تا ۰٫۱۳۰ slpm تغییر می‌کند (شکل ۴).



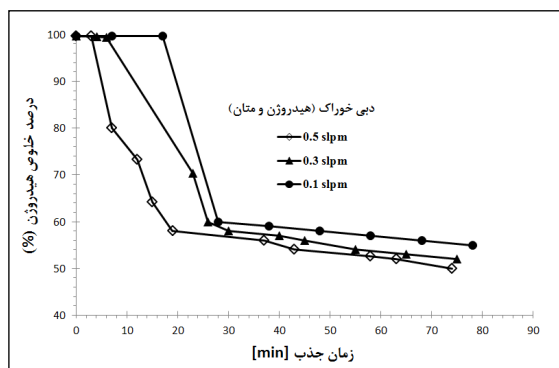
شکل ۳ نمودار تأثیر فشار ستون جذب بر نقطه جدایش در دبی ۰٫۱ slpm و در نسبت‌های مساوی متان و هیدروژن (به‌عنوان خوراک) در فرایند PSA



شکل ۴ نمودار واجذب متان با هیدروژن در دبی‌های متفاوت در ستون PSA

طراحی آزمایش‌ها و مدل‌سازی آماری فرایند PSA همان‌طور که گفته شد، نسبت P/F و زمان جذب به‌عنوان متغیرها و درصد خلوص، بازبایی و بهره‌وری هیدروژن به‌عنوان

در فشار ثابت ۶ bar نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، با افزایش دبی خوراک، زمان نقطه جدایش با روندی غیرخطی کاهش می‌یابد. بستر جذب در دبی ۰٫۱ slpm زمان بیشتری (به‌تقریب ۲۰ دقیقه) برای جذب متان از مخلوط گاز ورودی (شامل متان و هیدروژن) در اختیار قرار می‌دهد. با توجه به اینکه زمان جذب به‌عنوان یک متغیر انتخاب‌شده است و مقدار بیشتر آن، گستره بررسی را افزایش می‌دهد، این دبی (۰٫۱ slpm) در آزمایش‌ها استفاده شد. شکل ۳ اثر فشار بر نقطه جدایش در دبی ۰٫۱ slpm را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل مشخص است، با افزایش فشار، زمان نقطه جدایش به‌صورت غیرخطی افزایش می‌یابد. در فشارهای ۶ bar و ۸ bar تفاوت زیادی در زمان نقطه جدایش مشاهده نشد و بنابراین فشار ۶ bar به‌عنوان فشار عملیاتی ستون جذب انتخاب شد. زمان مراحل فشار گذاری، کاهش فشار هم‌جهت، کاهش فشار غیرهم‌جهت و شستشو ناخالصی‌ها به ترتیب ۱، ۲٫۵، ۲٫۵، ۱ دقیقه در نظر گرفته شد.



شکل ۵ نمودار تأثیر دبی خوراک (در نسبت‌های مساوی متان و هیدروژن) بر نقطه جدایش در فشار ۶ bar در فرایند PSA

به‌منظور بررسی قابلیت احیاء جاذب کربن فعال، از هیدروژن خالص با دبی‌های متفاوت در فشار ۱ bar به ستون جذبی که به‌طور کامل بامتان اشباع‌شده بود، استفاده شد. با توجه به شکل ۴، با افزایش دبی هیدروژن زمان احیاء جاذب کاهش می‌یابد. در زمان ۲٫۵ دقیقه و در تمام دبی‌ها، بیش از ۴۰ درصد ستون احیاء

$$\text{پاسخ‌های ۲ سامانه PSA در نظر گرفته شد. با توجه به آزمایش‌های اولیه که در بخش قبل ذکر شد، بازه تغییر متغیرها در سطوح متفاوت روش CCD در جدول ۱ آورده شده است. بنابراین، سیزده آزمایش طراحی شد. جدول شماره ۲، این آزمایش‌ها را به همراه پاسخ‌های مربوط نشان می‌دهد. بر اساس اعداد به دست آمده برای هر پاسخ و تجزیه رگرسیون، داده‌های آزمایشگاهی بر اساس یک تابع درجه دو برای درصد خلوص، بازیابی و بهره‌وری هیدروژن بر طبق معادله‌های ۵ تا ۷ مدل شدند.}$$

$$64.26 + 209.23 (P/F) + 2.30 (Ad.t) - 384.35 (P/F)^2 - 0.18 (Ad.t)^2 \quad (5)$$

$$13.34 + 74.38 (P/F) + 6.29 (Ad.t) - 262.03 (P/F)^2 - 0.28 (Ad.t)^2 \quad (6)$$

$$2.71 \times 10^{-6} + 5.68 \times 10^{-5} (P/F) + 4.56 \times 10^{-6} (Ad.t) - 1.62 \times 10^{-4} (P/F)^2 - 1.82 \times 10^{-7} (Ad.t)^2 - 1.05 \times 10^{-6} (P/F)(Ad.t) \quad (7)$$

جدول ۱ بازه متغیرها و سطوح مربوط در طراحی آزمایش به روش CCD در فرایند PSA

بازه و سطح متغیرها					متغیرها
+α	+۱	۰	-۱	-α	
۰.۳	۰.۲۷	۰.۲	۰.۱۳	۰.۱	P/F
۱۵	۱۳.۵۴	۱۰	۴.۴۶	۵	زمان جذب (min)

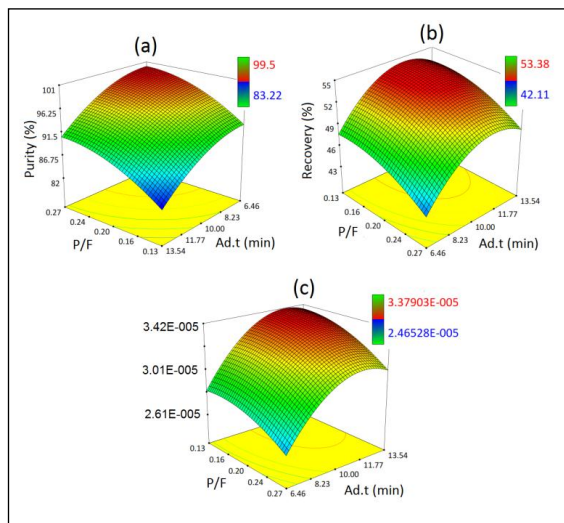
جدول ۳ آنالیز آماری برای مدل‌های درصد خلوص، بازیابی و بهره‌وری در ستون PSA

مدل‌ها			عامل
درصد خلوص	بازیابی	بهره‌وری	
۳۸۲/۶۸	۳۰۹/۴۲	۵۶۳/۵۲	F value
<۰.۰۰۰۱	<۰.۰۰۰۱	<۰.۰۰۰۱	P value
۰.۹۹۴۸	۰.۹۹۳۶	۰.۹۹۷۵	R-squared
۵۷/۸۰	۴۶/۶۸	۷۰/۱۳	Adeq Precision

جدول ۲ آزمایش‌های طراحی شده برای ستون PSA بر اساس روش CCD و پاسخ‌های مربوطه

شماره آزمایش	پاسخ‌ها			متغیرها	
	خلوص هیدروژن (%)	بازیابی (%)	بهره‌وری (lit/g.s)	P/F	زمان جذب (min)
۱	۹۰/۱۵	۴۸	۳/۰۴E-۰۰۵	۰/۲۷	۱۴
۲	۸۴/۳۷	۵۰/۱۰	۳/۱۹E-۰۰۵	۰/۲۰	۱۵
۳	۹۵/۹۴	۵۳/۲۰	۳/۳۰E-۰۰۵	۰/۲۰	۱۰
۴	۹۸/۱۰	۴۲/۱۱	۲/۴۶E-۰۰۵	۰/۲۰	۵
۵	۹۵/۳۰	۵۲/۷۶	۳/۲۶E-۰۰۵	۰/۲۰	۱۰
۶	۸۵/۹۲	۵۳/۱۹	۳/۲۹E-۰۰۵	۰/۱۰	۱۰
۷	۹۷/۹۴	۴۷/۶۰	۲/۹۵E-۰۰۵	۰/۳۰	۱۰
۸	۹۹/۵۰	۴۳/۶۴	۲/۶۱E-۰۰۵	۰/۲۷	۶
۹	۹۲/۰۴	۴۷/۵۷	۲/۸۵E-۰۰۵	۰/۱۳	۶
۱۰	۹۵/۳۶	۵۲/۸۰	۳/۲۷E-۰۰۵	۰/۲۰	۱۰
۱۱	۹۶/۰۱	۵۳/۲۵	۳/۳۰E-۰۰۵	۰/۲۰	۱۰
۱۲	۸۳/۲۲	۵۳/۳۸	۳/۳۸E-۰۰۵	۰/۱۳	۱۴
۱۳	۹۵/۳۷	۵۲/۸۱	۳/۲۷E-۰۰۵	۰/۲۰	۱۰

افزایش مصرف هیدروژن باعث کاهش کل هیدروژن تولیدی شده و در نتیجه بازیابی و بهره‌وری (با توجه به معادلات ۲ و ۳) کاهش می‌یابد. با افزایش زمان جذب، درصد خلوص ابتدا ثابت و تقریباً بعد از ۱۰ دقیقه کاهش می‌یابد (شکل ۵-a) که این موضوع به علت کاهش مقدار جاذب احیاء شده در زمان‌های جذب زیاد است. با افزایش زمان جذب، بازیابی و بهره‌وری ابتدا افزایش و سپس با شیب کم کاهش می‌یابد (شکل ۵-b,c). هنگامی که زمان جذب در گستره ۶ تا ۱۰ دقیقه قرار دارد، درصد خلوص به تقریب مقداری ثابت است (شکل ۵-a) و با افزایش زمان جذب در این گستره، هیدروژن بیشتری تولید می‌شود و در نتیجه بازیابی و بهره‌وری افزایش می‌یابد (شکل ۵-b,c). در زمان‌های جذب بیشتر از ۱۰ دقیقه، درصد خلوص به شدت کاهش می‌یابد (شکل ۵-a) و این پدیده به معنی کاهش نرخ تولید هیدروژن و اشباع شدن بخش زیادی از جاذب است که هر دو باعث کاهش بازیابی و بهره‌وری می‌شود. مطالعات سایر پژوهشگران که با روش‌های مدل‌سازی دیگری انجام دادند، این روندها را تأیید می‌کنند [۳ تا ۱۳].



شکل ۵ نمودار (a) درصد خلوص، (b) بازیابی و (c) بهره‌وری بر حسب نسبت

P/F و زمان جذب (Ad.t) برای ستون PSA

1. Adequate precision

2. Signal-to-noise ratio

در معادله‌های ۵ تا ۷، Ad.t معرف زمان جذب (با واحد دقیقه) است. به منظور تأیید این معادله‌ها از برخی عامل‌های آماری استفاده شد. مقدار P مشخصه معنی‌دار بودن هر عبارت در معادله است. مقدار P کمتر از ۰٫۰۵ نشان‌دهنده معنی‌دار بودن عبارت و بیشتر از ۰٫۱ نشان‌دهنده بی‌معنی بودن آن است [۱۹]. برای عبارت‌های شامل (P/F), (Ad.t), (P/F)² و (Ad.t)² در معادله‌های ۵ تا ۷، مقدار P کمتر از ۰٫۰۰۱ به دست آمده آمد که نشان‌دهنده معنی‌دار بودن عبارت‌ها است. بر هم‌کنش بین متغیرها (عبارت (P/F)(Ad.t)) فقط برای معادله بهره‌وری معنی‌دار بود (P = ۰٫۰۲۸) که کمتر مورد توجه مقالات قرار گرفته است. عبارت‌های درجه سه معنی‌دار نبودند و بنابراین، در نظر گرفته نشدند. عامل‌های آماری برای مدل‌ها در جدول ۳ آورده شده است. با توجه به مقدار F و مقدار P در جدول ۳، مدل‌های ارائه شده معنی‌دار هستند [۱۹]. همچنین، اعداد به دست آمده برای R² نشان می‌دهد که خط رگرسیون با داده‌های واقعی تطابق خوبی دارد. ضریب تعدیل^۱ که نشان‌دهنده نسبت نشانک به نوفه^۲ است و عدد بزرگتر از ۴ مطلوب است [۱۹]. برای تمام مدل‌ها این عامل بزرگتر از ۴ به دست آمد. در مجموع مدل‌های ارائه شده می‌توانند در گستره‌ی متغیرها، پیش‌بینی مناسبی انجام دهند و برای بهینه‌سازی مورد استفاده قرار گیرند.

تأثیر متغیرها در فرایند PSA

ارزیابی عملکرد ستون PSA با درصد خلوص، بازیابی و بهره‌وری صورت می‌پذیرد. در این پژوهش هر سه عامل بررسی شد. شکل شماره ۵ نمودار تأثیر نسبت P/F و زمان جذب را بر روی این عامل‌ها نشان می‌دهد. با افزایش نسبت P/F، درصد خلوص هیدروژن افزایش (شکل ۵-a)، بازیابی و بهره‌وری کاهش (شکل ۵-b,c) می‌یابد. در واقع با افزایش نسبت P/F، مقدار بیشتری هیدروژن در مرحله شستشو (مرحله V) مصرف می‌شود و جاذب در هر سیکل به خوبی احیاء شده و آماده سیکل بعدی خواهد شد، بنابراین خلوص هیدروژن افزایش می‌یابد ولی

بهینه سازی پاسخ های فرایند PSA

با توجه به اینکه متغیرهای P/F و زمان جذب تأثیر متفاوتی بر مدل های ارائه شده در معادله های ۵ تا ۷ دارند. بنابراین، باید این متغیرها بهینه شوند. بهینه سازی هر سه پاسخ خلوص، بازیابی و بهره وری مطلوب است. در روش CCD زمانی که چند پاسخ وجود داشته باشد و لازم باشد همه آنها و یا تعدادی از آنها را بهینه کرد دو حالت "بیشینه" و "در گستره" برای پاسخ ها تعریف می شود. پاسخ هایی که بهینه سازی آن اهمیت بیشتری دارد در حالت "بیشینه" و سایر پاسخ ها در حالت "در گستره" قرار می گیرند. جدول ۴ حالت های متفاوت برای هر سه پاسخ در ستون PSA را نشان می دهد. مقادیر پیش بینی شده به وسیله مدل با داده های به دست آمده در آزمایشگاه تفاوت ناچیزی دارند و این موضوع نشان می دهد که مدل ها مقادیر بهینه را نیز می توانند به خوبی پیش بینی کنند. با توجه به اهمیت هر پاسخ، هر یک از حالت های جدول ۴ می تواند در نظر گرفته شود. برای مثال، اگر هدف بهینه کردن همزمان هر سه پاسخ باشد، حالت شماره ۳ انتخاب می شود که در آن درصد خلوص، بازیابی و بهره وری هیدروژن به ترتیب ۹۴/۲۱، ۵۲/۴۸ و 3.26×10^{-5} است. بیشتر در ستون های PSA خلوص فرآورده اهمیت بیشتری نسبت به بازیابی و بهره وری دارد. بنابراین، حالت شماره ۷ بیشتر مورد توجه قرار خواهد

گرفت. در این حالت هدف بهینه سازی درصد خلوص است حتی اگر سایر پاسخ ها (بازیابی و بهره وری) مقادیر متوسطی داشته باشند. در چنین شرایطی، می توان سایر پاسخ ها را به گونه ای دیگر مانند افزایش تعداد ستون جذب و یا افزایش فشار بهبود بخشید [۱].

نکته حائز اهمیت دیگر این است که در برخی از حالت های جدول ۴ بیش از یک نقطه بهینه به دست می آید که یکی از آنها گزارش شده است. برای انتخاب بهترین نقطه از عامل آماری "مطلوبیت کل" (D) استفاده می شود. مطلوبیت کل یک متغیر آماری است که بین ۰ تا ۱ تغییر می کند. هر مقدار که پاسخ مورد نظر به بهینه خود (اگر هدف بهینه سازی باشد) نزدیک تر باشد، مطلوبیت کل به عدد ۱ نزدیک تر می شود. مطلوبیت کل و مطلوبیت برای هر پاسخ (d_i) در حالت "بیشینه" طبق معادله های ۸ و ۹ تعریف می شوند [۲۰].

$$D = (d_1^{r_1} \times d_2^{r_2} \times \dots \times d_m^{r_m})^{\frac{1}{r_1+r_2+\dots+r_m}} \quad (8)$$

$$d_i = \left(\frac{y_i - L}{T - L} \right)^w \quad (9)$$

در این معادله ها، T_i نشان دهنده اهمیت هر پاسخ (بین ۲ تا ۵ تغییر می کند) و w وزن هر پاسخ (بین ۰/۱ تا ۱۰ تغییر می کند) است. T_i و L به ترتیب بیشینه، کمینه و مقدار بهینه هر پاسخ است. زمانی که پاسخ در حالت "در گستره" باشد، مقادیر بهینه

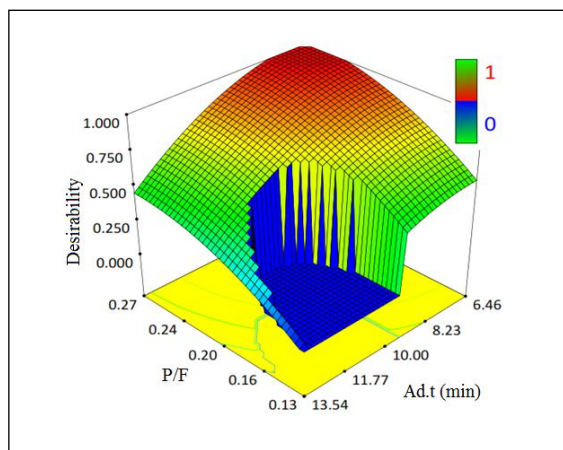
جدول ۴ شرایط متفاوت برای بهینه سازی پاسخ ها در ستون PSA

ردیف	D	Ad.t	P/F	بازیابی (%)		خلوص (%)		۱۰۵ × بهره وری (lit/g.s)	
				مقدار واقعی	حالت	مقدار واقعی	حالت	مقدار واقعی	حالت
۱	۱	۱۳/۳۹	۰/۱۵	۵۲/۴۰	In	۸۴/۱۲	In	۳/۳۱	M
۲	۰/۸۳	۹/۸۷	۰/۲۲	۵۲/۵۱	In	۹۷/۲۵	M	۳/۲۵	M
۳	۰/۸۷	۱۰/۳۲	۰/۲۰	۵۲/۴۸	M	۹۴/۲۱	M	۳/۲۶	M
۴	۱	۱۱/۵۹	۰/۱۴	۵۳/۲۸	M	۸۷/۹۳	In	۳/۳۴	M
۵	۰/۸۶	۹/۶۹	۰/۲۱	۵۲/۹۶	M	۹۷/۳۱	M	۳/۲۷	In
۶	۱	۱۱/۶۷	۰/۲۰	۵۲/۳۸	M	۹۱/۵۶	In	۳/۲۸	In
۷	۱	۷/۲۳	۰/۲۵	۴۶/۸۶	In	۹۹/۵۵	M	۲/۸۲	In

M = مطلوبیت کل = D; در گستره = In; بیشینه = M

1. Maximize 2. In range 3. Overall desirability

شکل a-۵). مدل سازی فرایند PSA، با متغیرها و شرایط عملیاتی دیگر با روش CCD می تواند موضوع پژوهش های آینده باشد.



شکل ۶ نمودار مطلوبیت کل برحسب نسبت P/F و زمان جذب برای ستون

PSA

نتیجه گیری

در این پژوهش یک ستون PSA با جاذب کربن فعال برای جداسازی متان از هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج آزمایش های اولیه، دبی خوراک (شامل نسبت های برابر متان و هیدروژن) ۰٫۱ slpm، فشار عملیاتی ۶ bar و دبی واجذب در بازه فشار هم جهت، کاهش فشار غیرهم جهت و شستشو ناخالصی ها به ترتیب ۱، ۲٫۵، ۲٫۵، ۱ دقیقه و زمان جذب در بازه ۵ تا ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد. بر اساس نتایج آزمایش های اولیه و با استفاده از روش آماری CCD، آزمایش هایی طراحی و انجام شد. با توجه به عامل های آماری متفاوت، روش CCD به خوبی می تواند پاسخ های متفاوت ستون PSA (درصد خلوص، بازیابی و بهره وری) را با معادله درجه دو بدون در نظر گرفتن معادلات پیچیده و زمان بر رایج مدل کند. معادله های درجه دو برای هر عامل با P کمتر از ۰٫۰۰۰۱ F، بیشتر از ۳۰۰ و R² بیشتر از ۰٫۹۹۳ به دست آمد که نشان دهنده دقت مناسب مدل ها برای پیش بینی داده های آزمایشگاهی است. همچنین، برهم کنش بین متغیرها (عبارت (P/F)(Ad.t)) فقط برای

به دست آمده را در مدل قرار داده و اگر مقدار به دست آمده در گستره داده های آزمایشگاهی باشد، مطلوبیت آن پاسخ یک در نظر گرفته می شود و در غیر این صورت مطلوبیت صفر در نظر گرفته می شود. همچنین، برای پاسخ هایی که در حالت "در گستره" قرار دارند، r همیشه صفر در نظر گرفته می شود [۲۰].

شکل ۶ نمودار مطلوبیت کل را برحسب نسبت P/F و زمان جذب در حالتی که درصد خلوص در حالت "بیشینه" و سایر پاسخ ها در حالت "در گستره" هستند، را نشان می دهد. با توجه به این شکل، یک سطح با مقدار مطلوبیت کل برابر با ۱ برای بیشینه کردن درصد خلوص به دست آمده است. به عبارت دیگر شرایط متفاوتی از متغیرها می توانند بیشینه درصد خلوص را تأمین کنند. این سطح در مقادیر زیاد نسبت P/F و مقادیر کم زمان جذب به وجود آمده است. بر اساس شرایط و محدودیت های عملیاتی، یک نقطه از این سطح می تواند انتخاب شود. برای مثال، در این سطح، بیشترین مقدار زمان جذب و کمترین مقدار نسبت P/F مطلوب خواهد بود زیرا باعث افزایش بازیابی و بهره وری می شود. در این حالت نسبت P/F و زمان جذب به ترتیب ۰٫۲۵ و ۷٫۶۹ دقیقه و بازیابی و بهره وری به ترتیب ۴۷٫۳۰ و ۵-۲۸۸×۱۰ به دست می آید. این حالت از مورد شماره ۷ در جدول ۴ بهتر است، زیرا با مقدار به تقریب برابر درصد خلوص مقدار بیشتری از بازیابی و بهره وری به دست می آید. با انجام آزمایش در این حالت، تفاوت معنی داری با اعدادی که مدل پیش بینی کرده است، مشاهده نشد. در مجموع این سطح با مطلوبیت کل برابر ۱، انعطاف پذیری ستون PSA را نسبت به متغیرها نشان می دهد که در مقالات کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. موارد دیگر در جدول ۴ نیز می تواند با این تحلیل مورد بررسی قرار گیرد. همچنین، یک سطح با مطلوبیت کل برابر با صفر در مقادیر کم نسبت P/F و مقادیر زیاد زمان جذب مشاهده می شود که به علت این است که بازیابی و یا بهره وری در این گستره اعدادی خارج از داده های آزمایشگاهی را شامل می شود و بنابراین درصد خلوص نمی تواند در این حالت بیشینه شود. البته با توجه به مقادیر نسبت P/F و زمان جذب در این سطح، بیشینه شدن درصد خلوص در این گستره مورد انتظار نبود (با توجه به

باشد، بهینه سازی متغیرها انجام شد. هنگامی که هدف بیشینه کردن همه پاسخها باشد، نسبت P/F و زمان جذب برابر با ۰٫۲ و ۱۰٫۳۲ دقیقه و درصد خلوص، بازیابی و بهره‌وری برابر با ۹۵٫۰۴، ۵۳٫۲۴ و ۵-۱۰×۳/۳۱ با مدل پیش‌بینی می‌شود. مقادیر بهینه به‌دست‌آمده از مدل‌ها با مقادیر واقعی به‌دست‌آمده از آزمایش‌ها، تفاوت ناچیزی دارند که نشان‌دهنده دقت بالای مدل‌ها برای پیش‌بینی سایر نقاط است. مقدار بیشینه درصد خلوص بیشتر اهمیت بیشتری نسبت به سایر پاسخها دارد. در این حالت نسبت P/F و زمان جذب به ترتیب برابر با ۰٫۲۵ و ۷٫۶۹ دقیقه و همچنین درصد خلوص، بازیابی و بهره‌وری به ترتیب برابر با ۹۹٫۵۸، ۴۷٫۳۰ و ۵-۱۰×۲٫۸۸ است.

معادله مربوط به مدل بهره‌وری معنی‌دار بود. با توجه به مدل‌های به‌دست آمده، با افزایش نسبت P/F، درصد خلوص هیدروژن افزایش، بازیابی و بهره‌وری کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش نسبت P/F، مقدار بیشتری هیدروژن در مرحله شستشو مصرف می‌شود که باعث اجزاء مناسب جاذب‌ها می‌شود و خلوص هیدروژن افزایش می‌یابد ولی بازیابی و بهره‌وری کاهش می‌یابد. با افزایش زمان جذب، درصد خلوص ابتدا ثابت است و حدود ۱۰ دقیقه بعد کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش زمان جذب، بازیابی و بهره‌وری ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. با توجه به مدل‌های ارائه شده و بر اساس این که کدام پاسخ در حالت "بیشینه" و یا "در گستره"

مراجع

- [1] Liu, K.; Song, C., and Subramani, V.; "Hydrogen and syngas production and purification technologies", Wiley Online Library, USA; 120-142, 2010.
- [2] Gupta, R.; "Hydrogen Fuel, Production, Transport, and Storage", Taylor & Francis Group, USA; 230-250, 2009.
- [3] Yang, R., and Doong, S.; AICHE Journal 31, 1829-1842, 1985.
- [4] Grande, C.; ISRN Chem Eng. 2012, 1-13, 2012.
- [5] Yang, R.; "Gas separation by adsorption processes", Butterworth-Heinemann, USA; 376-410, 2013.
- [6] Mivechian, A.; and Pakizeh, M.; Korean J Chem Eng. 30, 937-948, 2013.
- [7] Khajuria, H.; and Pistikopoulos, N.; AICHE Journal 59, 120-131, 2013.
- [8] Wu, D.; Wang, C.; Liu, B.; Liu, D.; Yang, Q., and Zhong, C.; AICHE Journal 58, 2078-2084, 2012.
- [9] Maring, B., and Webley, P.; Int J Greenh Gas Control 15, 16-31, 2013.
- [10] Liu, Y., and Sun, F.; Expert Syst Appl. 40, 4496-4502, 2013.
- [11] Kim, Y., and Suh, S.; Korean J Chem Eng. 16, 401-405, 1999.
- [12] Choi, W.; Kwon, T.; Yeo, Y.; Lee, H.; Song, H., and Na, B.; Korean J Chem Eng. 20, 617-623, 2003.
- [13] Yang, J.; Han, S.; Cho, C.; Lee, C., and Lee, H.; Sep Tech. 5, 239-249, 1995.
- [14] Ghaedi, M.; Vafaei, A.; Iravani, N., and Keshavarz, M.; J Mol Liq. 206, 195-206, 2015.
- [15] Sahen, T., and Oztuek, D.; Clean Technol Environ. 16, 819-831, 2014.
- [16] Gula, C.; Simsek, E.; Duranoglu, D., and Bekker, U.; Water Sci Technol. 71, 203-210, 2015.
- [17] Iqbal, M.; Iqbal, N.; Bhatti, I.; Ahmad, N., and Zahid, M.; Ecol Eng. 88, 265-275, 2016.
- [18] Box, G., and Wilson, K.; "On the experimental attainment of optimum conditions", Springer, USA; 100-200, 1992.
- [19] Pannerselvam, R.; "Design and analysis of experiments", PHI Learning Pvt., USA; 150-340, 2012.
- [20] Myers, R.; Montgomery, D., and Anderson, C.; "Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments", John Wiley & Sons, USA; 120-200, 2016.

Experimental and Statistical Model of Pressure Swing Adsorption (PSA) Process for Separation of Hydrogen from Methane

Ali Saberimoghaddam^{1,*} and Ali Nozari²

1. PhD of Chemical Engineering, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Malek Ashtar University of Technology (MUT), Tehran, Iran
2. PhD student of Chemical Engineering, Department of Chemistry and Chemical Engineering, , Malek Ashtar University of Technology (MUT), Tehran, Iran

Received: April 2017, Revised: June 2017, Accepted: August 2017

Abstract: In this research, PSA process was studied to purify hydrogen from methane using activated carbon as adsorbent. This process is extensively used for purification of hydrogen in the hydrogen production units. The purge-to-feed (P/F) ratio and adsorption time were considered as variables. Moreover, the PSA process was modeled by considering all the important parameters such as hydrogen purity percent, recovery, and productivity. The central composite design (CCD) was used for experimental design, modeling, and optimization of the process. With this method, a model was applied for each parameter regardless of complex and time-consuming equations which generally were employed in the literature. The statistical analysis reveals that for each response, a distinct second order polynomial equation with F-value more than 300, p-value less than 0.0001, and R-squared more than 0.993 is able to predict the response. Furthermore, the predicted value from models had no significant difference with experimental values. Based on established models, as the purge-to-feed (P/F) ratio increased, the hydrogen purity increased, while the recovery and productivity decreased. The recovery and productivity first increased and then decreased as adsorption time increased. As adsorption time increases, purity has approximately constant value up to 10 min and then declines that can be attributed to less amount of available fresh adsorbent at a higher adsorption time. Moreover, with respect to models, the parameters were maximized.

Keywords: PSA process, Hydrogen separation and purification, Central composite design, Hydrogen purity percent, Recovery