

مدل سازی نمدایی گاز طبیعی با فن آوری غشایی برای پیش گیری از تشکیل هیدرات گازی

آزاده کاروان^۱، تورج محمدی^{۲*}، امید بختیاری^۳، محمد خلیلی^۴
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران
۲- استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران
۳- استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه رازی
۴- شاغل در شرکت گاز کردستان
Email: torajmohammadi@iust.ac.ir

چکیده

گاز طبیعی پیش از فرستاده شدن به خطوط لوله انتقال گاز و برای پیش گیری از پیامدهای ناخواسته‌ای مانند تشکیل هیدرات، باید نمدایی شود. در نم زدایی گاز طبیعی بخار آب همراه با گاز طبیعی با فرآیندهای گوناگون به اندازه استاندارد آن که 7 lbm/MMSCF می‌رسد. یکی از این فرآیندهای که به تازگی برای زدودن بخار آب از طبیعی به کار گرفته شده است، فرآیندهای جداسازی غشایی، با توجه به برتری‌های بسیار آنها، هستند. در تحقیق پیش رو، مدل مناسبی از یک مدول غشایی ارائه می‌شود و سپس با نرم افزار Matlab اثر پارامترهای مختلف موثر بر کارکرد فرآیند غشایی بررسی می‌شود. با مدل گسترش یافته، می‌توان مساحت سطح مورد نیاز غشا برای رسیدن به ترکیب درصد مجاز آب در گاز طبیعی برای تزریق به خطوط لوله را محاسبه کرد.

واژگان کلیدی: هیدرات، نمدایی، فرآیند غشایی، مدل سازی

مقدمه

پیشرفتهای کنونی در صنایع شیمیایی و صنایع مشابه، به سمت افزایش سرعت انجام فرآیندها و کاهش مصرف انرژی در طول فرآیند معطوف شده است. یکی از فرآیندهای مهم و پرکاربرد در چنین صنایعی، جداسازی مواد مختلف می‌باشد. برای انجام فرآیندهای صنعتی اغلب باید اجزای ماده خام اولیه از هم جدا شده و محصول به دست آمده از این فرآیندها نیز تفکیک و تخلیص شود. از طرفی در اکثر صنایع، با در نظر گرفتن قوانین محیط زیستی، لزوم فرآیندهای جداسازی بیش از پیش به چشم می‌خورد. در انتخاب یک روش جداسازی مناسب باید بازده آن روش‌ها، دسترسی به تجهیزات، هزینه‌های جداسازی، هزینه ساخت و هزینه‌های انرژی با در نظر گرفتن مسائل زیست محیطی و مسائل سیاسی مورد ارزیابی کامل قرار بگیرد، همچنین باید اهداف جداسازی در فرآیند مشخص شود [۱].

در این راستا غشاها، برای جداسازی گونه‌های مختلفی از مواد در حالات جامد و مایع و گاز توسعه یافته‌اند. با اینکه روش جداسازی با غشاها نسبت به دیگر روش‌ها جدیدتر است ولی با توجه به کارایی و سهولت استفاده طی دو دهه اخیر، گسترش چشمگیری در استفاده از آن مشاهده شده است. امروزه جداسازی غشایی در بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. با توجه به بالا بودن ریسک سرمایه‌گذاری، یکی از موانع اصلی برای صنعتی کردن و تولید انبوه غشاها در ایران است، سرمایه‌گذاری برای این امر منوط به وجود بازارهای داخلی است. استفاده از غشاها در بعضی از فرآیندهای جداسازی مانند شیرین سازی آب دریا که در سطح وسیعی انجام می‌گیرد ممکن است توجیه اقتصادی برای سرمایه‌گذاری در این حوزه داشته باشد. این فناوری در برخی از حوزه‌ها در دنیا هنوز در مقیاس آزمایشگاهی

است و به مرحله صنعتی نرسیده است، در این زمینه دستیابی به فناوری فرآیند نیز در زمینه‌های تصفیه پساب‌های صنعت نفت، شیرین سازی گازهای ترش و ارتقای کیفیت حلال‌ها و برشهای نفتی با استفاده از غشاها در حال انجام است [۲].

هیدرات‌های گاز طبیعی، ترکیب کریستالی جامدی است که از ترکیب آب و گاز به وجود می‌آید و جزء خانواده کلاتریت‌ها محسوب می‌شود. مولکول‌های گازی مهمان درون حفرات شبکه آب، که از طریق پیوند هیدروژنی میان مولکول‌های آب به وجود آمده است، گیر می‌افتند. نمونه بارز این مولکول‌های گازی ترکیبات کوچکتر از پنتان موجود در گاز طبیعی از قبیل متان، اتان، پروپان و دی‌اکسید کربن است. به طور کلی برای اینکه هیدرات تشکیل شود، شرایط زیر باید وجود داشته باشد [۳].

۱- حضور آب یا یخ،

۲- حضور مولکول‌های گازی غیر قطبی یا اندکی قطبی با اندازه مناسب و

۳- شرایط فشار و دمایی مناسب.

حذف آب موجب کاهش احتمال خوردگی، تشکیل هیدرات و یخ زدگی در خطوط لوله می‌گردد.

هیدرات‌ها به عنوان معضلی در صنعت نفت و گاز

پیشرفت سریع صنعت نفت و گاز بخصوص در امریکای شمالی سبب افزایش اهمیت صنعتی هیدرات‌های گازی شده است. با توجه به اینکه هیدرات‌های گازی در دمایی بالاتر از انجماد آب وجود دارد، می‌تواند باعث ایجاد گرفتگی در خطوط لوله، نازل‌ها، شیرها، سینی‌های برج تقطیر و سایر تجهیزات مربوطه گردد. بیشتر مطالعات در این زمینه به گردآوری اطلاعات در زمینه شرایط دمایی و فشار تشکیل هیدرات پرداخته‌اند. روش‌های جلوگیری از تشکیل هیدرات عبارتند از کاهش میزان آب در مخلوط، بالا نگه داشتن دما، پایین آوردن فشار سیستم و تزریق مواد بازدارنده به سیستم، این ترکیبات موادی هستند که سبب می‌شوند هیدرات در فشار مشخص در دمای پایین تری تشکیل شود. الکل‌ها، گلیکول‌ها و نمک‌ها نمونه‌هایی از این مواد هستند [۳].

نم زدایی از گاز طبیعی توسط غشا

اساساً گاز طبیعی باید پیش از استفاده خشک گردد که در این مورد تکنولوژی جاری، جذب گلیکول می‌باشد. خشک کردن گازهای طبیعی فرصت خوبی برای به کارگیری تکنولوژی غشایی است. همان گونه که گفته شد گاز طبیعی که به خطوط لوله انتقال گاز فرستاده می‌شود بایستی نم زدایی گردد. نم زدایی گاز طبیعی عبارتست از حذف آب همراه با گاز طبیعی که به شکل بخار است. حذف آب موجب کاهش احتمال خوردگی، تشکیل هیدرات و یخ زدگی در خطوط لوله می‌گردد [۴].

همچنین رطوبت موجود بایستی برای رساندن نقطه شبنم گاز محصول به حد مطلوب خارج گردد. مقدار مجاز آب 7 lbm/MMSCF (۰,۰۰۱۴۷) از گاز طبیعی است. فرآیندهای متداول به منظور نم زدایی گاز طبیعی، جذب و یا جذب سطحی بر روی سطح یک جاذب می‌باشد. در فرآیند جذب از یک حلال مانند گلیکول برای حذف بخار آب استفاده می‌شود و در فرآیند جذب سطحی، یک جاذب جامد سبب جذب و چگالش یافتن و در نتیجه زدایش بخار آب از گاز طبیعی می‌گردد. ولی این فرآیندها نیاز به انرژی بالایی دارند و نیز میزان انتشار موادی چون اکسیدهای نیتروژن، مونو کسید کربن، مواد آلی فرار و از همه مهم‌تر BTEX در آنها بالاست.

در دهه های اخیر استفاده از غشاها به دلیل مصرف انرژی کم، هزینه های نگهداری پایین، نیاز به فضای کم به دلیل مدولار بودن (کاهش وزن و حجم واحدهای صنعتی شده) و نیز بر خوداری از قابلیت انعطاف لازم در برابر تغییرات شرایط خوراک مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. فناوری غشائی برای نم زدایی گاز طبیعی می تواند یک جایگزین مناسب برای فرآیندهای جذب بر جاذبها باشد. از جمله برتریها فناوری غشائی در مقایسه با دیگر روشهای نم زدایی، کاهش انتشار BTEX، بی نیاز بودن از حلالهای جاذب و نیز کاهش در اندازه و وزن، تأسیسات نم زدایی می باشد. از آنجاییکه آب یک ترکیب کوچک و چگالش پذیر است، لذا بسیاری از غشاها تراوایی بالایی نسبت به آب دارند و همچنین گزینش گری آب نسبت به متان نیز در حد چند صد است، از این رو مشکل اساسی در زدودن آب از خوراک گازی وجود ندارد [۵ و ۶].

طراحی واحدهای غشایی نیازمند پیش بینی رفتار جریان و تاثیر پارامترهای عملیاتی بر کارکرد غشا است. مدل هایی در دهه های گذشته منتشر شده اند که به طور دقیق کارکرد جداسازی در غشاها را بیان می کنند [۷-۱۰]. پایه این مدل های ریاضی بر معادله های انتقال، موازنه جرم، افت فشار و موازنه انرژی در طول غشا استوار است و معمولاً نیاز به حل های ویژه خود دارند.

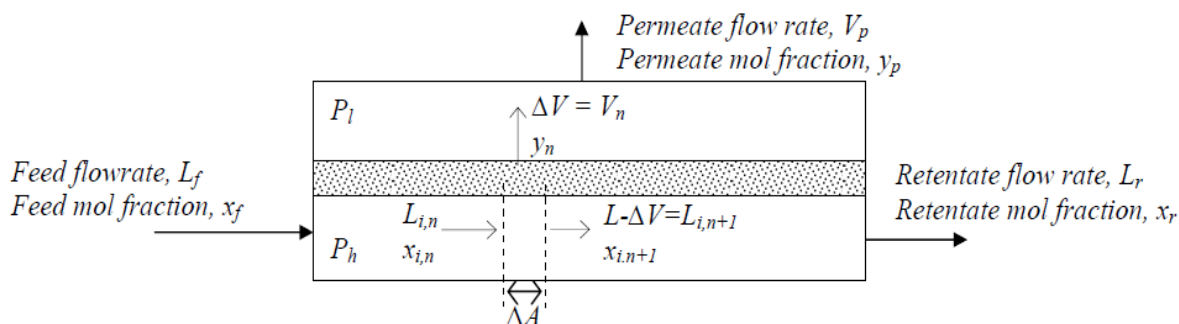
نخستین دیدگاه تحلیلی در آنالیز کارکرد غشا توسط والر و استینر در جداکننده یک مرحله ای برای ترکیب دو تایی گاز ارائه شد [۷]. این مدل توسط هاگینز و کامر میر گسترش یافت [۱۰] و برابر آن را برای مخلوط چند تایی نیز به کار گرفت [۹]. استرن و والاندر [۸] و [۱۲] یک راه حل جامع و مدلی برای توصیف کارکرد غشا جداکننده برای ترکیبات چند تایی در جریان متقاطع و جریان عرضی بیان کردند. پن و هابگود [۱۱] برای نخستین بار افت فشار را در معادله شان گنجانده اند.

در تحقیق پیش رو مدل ساده ای برای پیش بینی کارکرد مدول غشایی در نم زدایی گاز طبیعی ارائه می شود. در جدول ۱ شرایط مدل سازی در نظر گرفته شده در این تحقیق را نمایش می دهد. مدل در نظر گرفته شده ساده و به نسبت دقیق است و کمترین نیاز به انجام محاسبات را دارد و این توانایی را دارد که برای همه واحدهای غشایی بی در نظر گرفتن جزئیات و تنوع فضایی غشایی به کار رود.

تراوش یک مخلوط گازی دو تایی از میان غشای رشته های میان تهی در نمودار به صورت شماتیکی نمایش داده شده است و برای مدل کردن آن از روش والاندر و استرن [۸ و ۱۲] بهره گرفته شده است که کارکرد عبور جریان از میان غشا را با تقسیم سطح غشا به چندین قسمت برابر به دست می آورد و در هر قسمت فرض بر اختلاط کامل است.

جدول ۱: شرایط فرآیند در مدل ارائه شده کنونی

پارامتر	اندازه	پارامتر	اندازه
فشار خوراک	۸۰ bar	دمای خوراک	۴۵ °C
فشار تراوش یافته	۱ bar	گزینش گری آب/متان	۵۰۰
مساحت المان غشا (ΔA)	۵۰ cm ²	تراوش پذیری آب	۴۰۶۰ Barrer
کسر مولی آب در جریان ورودی	۰,۰۰۱۳	دبی خوراک	۰,۲ mol/s



شکل ۱: نمای شماتیک یک مدول غشایی و تراوش سازنده‌های گازی از میان غشا

اگر المان هر مرحله به اندازه کافی کوچک باشد، می‌توان کارکرد آن مرحله را به صورت دیفرانسیلی در نظر گرفت. بنابراین انتظار می‌رود که برش مرحله‌ای برای نهم‌زدایی از گاز طبیعی ۱۰۰٪ اشباع کوچک است. در این روش انتظار می‌رود که دقت معقولی در داخل برش مرحله‌ای در نظر گرفته شده، وجود داشته باشد. مدل بر پایه فرضیات زیر گسترش می‌یابد:

- نفوذ از قانون فیک پیروی می‌کند،
- پلاریزاسیون غلظتی ناچیز است،
- افت فشار ناشی از برش مرحله‌ای ناچیز است،
- جریان گاز به صورت عرضی برقرار است،
- نفوذ ثابت فرض شده و اثرهای فشار، دما و ترکیبات بخار گاز بر آن در نظر گرفته نشده است و
- مخلوط گازی دوتایی است (بخار آب و متان).

معادله نفوذ برای ترکیب دوتایی بی در نظر گرفتن ترم فوگاسیته به صورت زیر است.

$$y_n \frac{\Delta v}{\Delta A} = \frac{p_1}{l} (p_h \cdot x_{n-1} - p_l \cdot y_n) \quad (1)$$

$$(1 - y_n) \frac{\Delta v}{\Delta A} = \frac{p_2}{l} (p_h \cdot (1 - x_{n-1}) - p_l \cdot (1 - y_n)) \quad (2)$$

در رابطه بالا y_n کسر مولی آب در سمت جریان تراوشی و x_{n-1} کسر مولی آب در جریان باقی‌مانده است. $\frac{p_2}{l}$ و $\frac{p_1}{l}$ نشان دهنده گزینش‌گری آب و متان است. p_h فشار در جریان باقی‌مانده و p_l فشار در جریان تراوشی است. Δv دبی مولی جریان تراوشی و ΔA مساحت المان در نظر گرفته است.

از تقسیم دو رابطه بالا رابطه (۳) به دست می‌آید:

$$\frac{y_n}{1 - y_n} = \frac{\alpha (p_h \cdot x_{n-1} - p_l \cdot y_n)}{p_h \cdot (1 - x_{n-1}) - p_l \cdot (1 - y_n)} \quad (3)$$

با ترکیب معادلات بالا، معادله‌ای به دست می‌آید که مربوط به غلظت در جریان تراوشی است و به عنوان تابعی از غلظت گاز ورودی در المان دیفرانسیلی بیان می‌شود. این معادله پس از نوآرایی به رابطه بالا به صورت معادله درجه دوم در می‌آید:

$$y_n^2(p_l - \alpha p_l) + y_n(p_h - p_h x_{n-1} + \alpha p_l + \alpha p_h x_{n-1} - p_l) - \alpha p_h x_{n-1} = 0 \quad (4)$$

معادله‌های کلی و جزئی موازنه جرم روی هر المان به صورت زیر نوشته می‌شوند:

$$x_{n-1} l_{n-1} = x_n l_n + y_n \Delta v \quad (5)$$

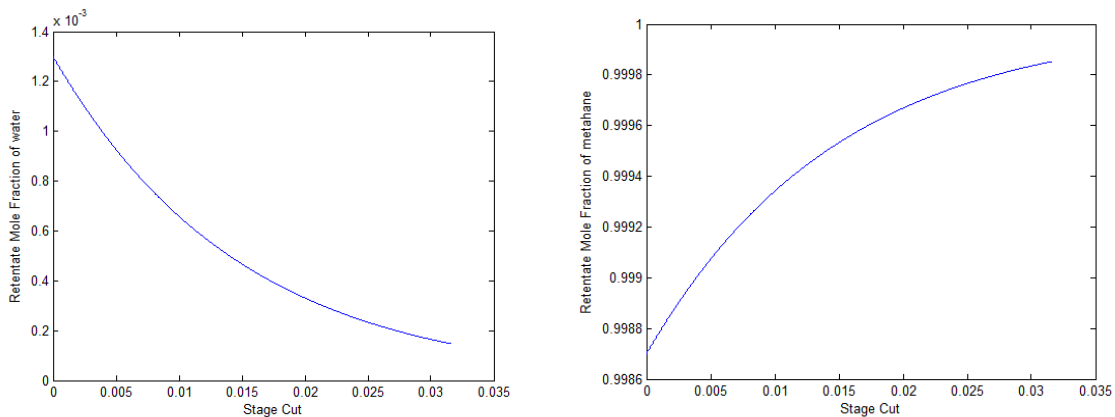
$$l_n = l_{n-1} - \Delta v_n \quad (6)$$

و Δv_n نیز از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Delta v_n = \frac{\Delta A}{y_n} \left(\frac{p_1}{l} \right) (p_h x_{n-1} - p_l y_n) \quad (7)$$

بحث و نتایج

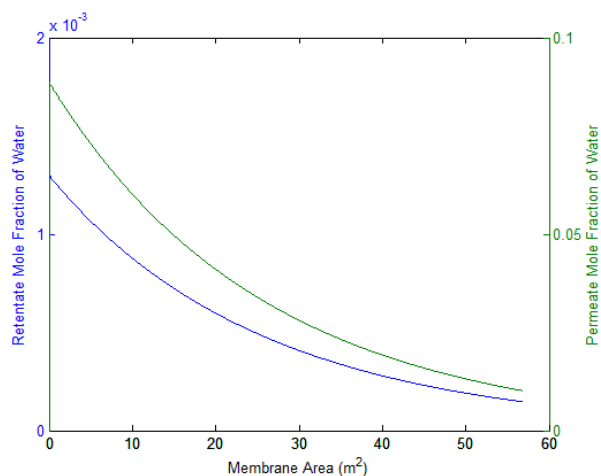
با به کارگیری رابطه‌هایی که در بالا بدان‌ها پرداخته شد و حل آن‌ها با نرم افزار Matlab، جریان گذرای عرضی از میان غشا پیش بینی می‌شود. در شکل ۲ روند تغییرات کسر مولی‌های آب و متان در جریان باقی‌مانده در برابر برش مرحله‌ای (نسبت جریان گذشته از غشا به خوراک ورودی به مدول غشایی) نمایش داده شده است. دیده می‌شود که با افزایش برش مرحله‌ای کسر مولی آب در جریان باقی‌مانده با افزایش برش مرحله‌ای کاهش می‌یابد و کسر مولی متان در جریان باقی‌مانده به سمت یک میل می‌کند و جریان تراویده بازمانده به سوی خشک شدن و کاهش خطر تشکیل هیدرات پیش می‌رود.



شکل ۲: روند تغییرات کسر مولی آب و متان در جریان باقی‌مانده یک واحد غشایی در برابر برش مرحله‌ای

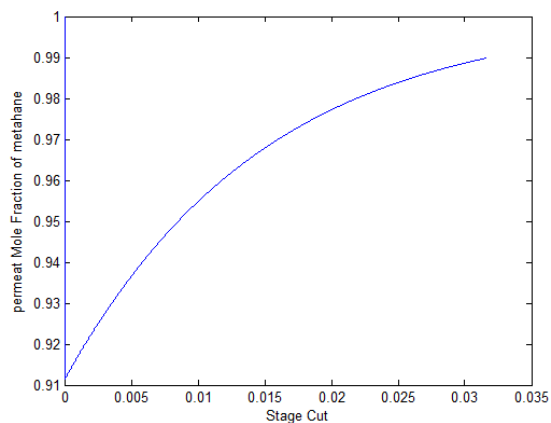
در شکل ۳ روند تغییرات کسر مولی آب در جریان‌های باقی‌مانده و تراوشی در برابر مساحت سطح موثر غشا نمایش داده شده است. همان گونه که از نمودار پیداست برای رسیدن به کسر مولی ۰,۰۰۰۱۴۷ از آب در جریان باقی‌مانده (مانند استاندارد خط لوله) با متغیرهای گزارش شده در جدول ۱، به حدود ۵۸ m² از سطح غشا نیاز است. محاسبه سطح غشا برای رسیدن هر درصد دل‌خواه دیگر آب در جریان

بازمانده با این مدل شدنی است. البته باید توجه داشت که برای موردهای صنعتی فاکتور "حاشیه امن" محاسبه سطح غشا را در نظر داشت.



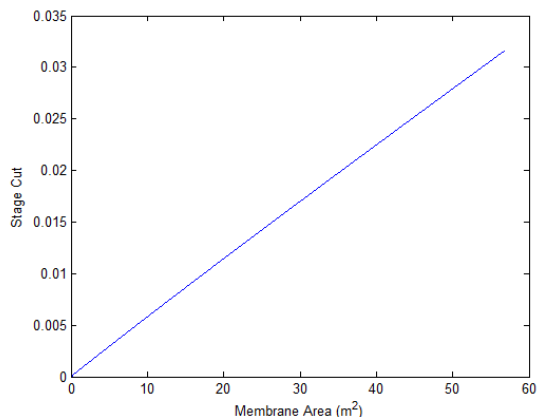
شکل ۳: روند تغییرات کسر مولی آب در جریان باقی مانده و تراوشی یک واحد غشایی در برابر سطح غشا

در نمودار شکل ۴، روند تغییرات کسر مولی متان در جریان تراوشی بر اساس برش مرحله‌ای نمایش داده شده است.



شکل ۴: روند تغییرات کسر مولی متان در جریان تراوشی در برابر برش مرحله‌ای

در شکل ۵ تغییرات برش مرحله‌ای بر حسب سطح غشا ارائه شده است. همان گونه که دیده می‌شود، این نمودار خطی است و بدان معنی است که با افزایش برش مرحله‌ای، سطح غشا نیز افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۵: روند تغییرات برش مرحله‌ای در مقابل مساحت سطح موثر غشا

نتیجه گیری

با توجه به اینکه فن آوری غشایی به دلیل بهره‌گیری از غشاهای با گزینش‌گری بالاتر نسبت به غشاهای نسل نخستین، کارکرد بهتری یافته‌اند و بی‌نیاز از افزودن مواد شیمیایی و هزینه و پیامدهای آن، با مصرف انرژی پایین‌تر نسبت به فرآیندهای دیگر، سادگی نصب و راه‌بری در بسیاری از فرآیندهای صنعتی یا جایگزین فرآیند پیشین شده‌اند و در کنار آن‌ها به راندمان بالاتری رسیده‌اند. در این مطالعه مدل ساده و به نسبت دقیقی از نم‌زدایی گاز طبیعی با فرآیند غشایی ارائه شد و اثر پارامترهای گوناگون بر کارکرد مدول غشایی بررسی گردید. در ساختار غشایی مدل سازی شده، جریان گاز خوراک به صورت اشباع از بخار آب در نظر گرفته شد و هدف رساندن میزان نم موجود در جریان گاز طبیعی به اندازه استاندارد در خطوط لوله یعنی حدود 7 lbm/MMSCF گاز طبیعی بوده است. مدل توانایی محاسبه سطح تئوری مورد نیاز برای انجام این کار را به خوبی دارد.

تشکر و قدردانی

از شرکت گاز استان کردستان، بابت حمایت از پایان نامه بسیار سپاسگزاریم.

منابع

- [۱] نازلی عسگری، "مطالعه ای بر فرآیندهای غشایی"، نشریه الکترونیکی انجمن علمی مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی سهند، ۱۳۸۷.
- [۲] احمد میرباقری، مجید قلهکی، بیژن یگانه، خسرو حسینی، "مقایسه فرآیندهای غشایی در تصفیه و شیرین سازی آب با تکیه بر نانوفیلتراسیون"، اولین کنفرانس بین المللی بحران آب، دانشگاه زابل، ۱۳۸۷.
- [3] Sloan, E.D. and Koh C.A, "Clathrate Hydrates of Natural Gases", 3rd Ed, CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC, 2008.
- [4] GPSA Engineering Data Book, FPS version, 12th Edition, vol. 2, Gas Processors Suppliers Association, 1998.
- [5] K. Ohlrogge and T. Brinkmann, "Natural Gas Cleanup by Means of Membranes", New York Academic Science, Vol. 984, pp. 306-317, 2003.

- [6] R. W. Baker and K. Lokhandwala, "Natural Gas Processing with Membranes: An Overview", *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.47, pp. 2109-2121, 2008.
- [7] Weller, S. and W.A. Steiner, "Separation of gases by fractional permeation through membranes", *Journal of Applied Physics*, Vol. 21, pp. 180 – 184, 1950.
- [8] Walawender, W.P. and S.A. Stern, "Analysis of membrane separation parameters II. Countercurrent and co-current flow in a single permeation stage", *Separation Science*, Vol. 7, pp. 553 – 584, 1972.
- [9] Brubaker, D.W. and K. Kammermeyer, "Separation of gases by plastic membranes - permeation rates and extent of separation", *Ind. Eng. Chem*, Vol. 46(4), pp. 733 – 739, 1954
- [10] Huckins, H.E. and K. Kammermeyer, "The separation of gas by means of porous membrane", *hem. Eng. Prog*, Vol. 49, pp. 180 – 184, 1953.
- [11] Pan, C.Y and H.W. Habgood, "An analysis of the single stage gaseous permeation processes", *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, Vol. 13, pp. 323 – 331, 1974.
- [12] Stern, S. A. and J. W.P. Walawender, "Analysis of membrane separation parameters", *Separation Science*, Vol. 4, pp. 129 – 159, 1969.