



دانشگاه صنعتی شریف
دانشکده مهندسی شیمی



دوازدهمین کنفرانس ملی
مهندسی شیمی ایران



انجمن مهندسی
شیمی ایران

مهدی پورافشاری چنار^۱، محمد سلطانیه^{۲*}، هومن ساوجی^۲، تاکشی ماتسورا^۳، عبدالرضا تابع محمدی^۳

۱- دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

۲- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت

3- Industrial Membrane Research Institute, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, K1N 6N5, Canada

۱- مقدمه

یکی از عوامل تاثیرگذار حاکم بر خواص جداسازی گازی غشاها در کاربردهای صنعتی، حضور سایر اجزاء به عنوان آلوده کننده می باشد. وجود هیدروکربن های سنگین در ترکیب گاز، استفاده از غشاها (خواه پلیمری یا کربنی) در جریان های گاز طبیعی را با مشکل مواجه می کند. بعد از عملیات ساده حذف بخار آب (نمزدایی)، ذرات بسیار ریز و قطرات مایعات باقیمانده، جریانات فرآیندی گاز طبیعی می توانند شامل مقادیر خیلی ناچیزی از بیش از ۵۰۰ جزء پارافینی یا هیدروکربن های آروماتیکی باشند.

* Corresponding author. Tel.: +98 21 6616 5417; fax: +98 21 6602 2853.

E-mail address: msoltanieh@sharif.edu (M. Soltanieh).



به نظر می‌رسد که حتی حضور این مقادیر ناچیز از اجزاء میعان‌پذیر، بویژه ترکیبات آروماتیکی و هیدروکربن‌های سنگین، در یک جریان فرآیند می‌تواند به طور جدی عملکرد غشاهای پلیمری جداسازی گاز را تحت تأثیر قرار دهد. حضور این اجزاء میعان‌پذیر در بیشتر موارد (نه در همه موارد) باعث تورم یا پلاستیکی شدن غشاهای شیشه‌ای شده و در نتیجه باعث کاهش انتخابگری غشاهای نسبت به حالت ایده‌آل و یا حالتی که خوراک عاری از این اجزاء باشد، می‌شود. بنابراین تأثیر حضور هیدروکربن‌های سنگین در جریان‌های گاز طبیعی یک جنبه مهم است که از لحاظ تأثیر بر عملکرد غشاهای مقاوم مکانیکی و پایداری، برای حذف گازهای اسیدی از متان تا حدودی مورد مطالعه قرار گرفته است.

ساختار بسیار منظم و سفت و سخت غشاهای پلیمری شیشه‌ای و حضور حجم‌های آزاد از یک سو باعث عملکرد بهتر آنها در جداسازی گاز می‌شود و از سوی دیگر ممکن است باعث تمایل شدید این غشاهای جذب عوامل میعان‌پذیر و در نتیجه باعث کاهش عملکردشان شود. این کاهش عملکرد (کاهش انتخابگری و تراوش‌پذیری) در کاربردهای صنعتی و برای جداسازی مخلوط‌های واقعی گاز اهمیت بسیار زیادی دارد [۱].

در مطالعه آزمایشگاهی که توسط کوروس^۱ و همکاران [۲] در این زمینه انجام شده، پیشنهاد شده است که رقابت اجزاء در حال تراوش بر سر مکان‌های جذب لانگمویر (یا حجم‌های آزاد) در غشاهای شیشه‌ای عمدتاً باعث کاهش تراوش‌پذیری و انتخابگری آنها می‌شود.

برای غشاهای استات سلولز، مشاهده شده است که انتخابگری CO_2/CH_4 این غشاهای در حضور اجزاء و ترکیبات آروماتیکی مانند بنزن و تولوئن ثابت باقی می‌ماند، اما فلاکس اجزاء می‌توانند به طور قابل ملاحظه‌ای، حتی تا ۹۷٪، به دلیل حضور این اجزاء میعان‌پذیر کاهش یابند [۳]. با این حال، انتخابگری ذاتی استات سلولز پایین‌تر از انتخابگری موادی مانند پلی‌ایمییدها است. در مطالعاتی که بر روی فیلم‌های غشایی پلیمری (پلیمر شیشه‌ای از جنس پلی‌ایمیید) انجام شده، گزارش شده است که به دلیل حضور تولوئن یا نرمال هگزان (غلظت‌های اشباع از این ناخالصی‌ها) در جریان‌های گاز خوراک حاوی دی‌اکسیدکربن و متان، عملکرد غشاهای به شدت کاهش می‌یابد (حدوداً ۵۰٪ کاهش در انتخابگری CO_2/CH_4). این نوع تأثیر بر انتخابگری را می‌توان ناشی از پلاستیکی شدن پلی‌ایمیید دانست [۴].

کار مشابهی با استفاده از غلظت‌های ۱۰۰ و ۳۰۰ ppm تولوئن و نرمال هگزان در جریان گاز دی‌اکسیدکربن (۱۰٪) در متان نشان داد که انتخابگری غشاهای الیاف توخالی نامتقارن پلی‌ایمیدی به مقدار ۳۰ تا ۵۰٪ کاهش می‌یابد [۵]. در این راستا، تانیهارا و همکاران^۲ [۶] نیز اثرات غلظت‌های بالاتر (۱۶۰۰ تا ۷۶۰۰ ppm) از تولوئن در جریان‌های هم مولار متان-هیدروژن را مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که انتخابگری پلی‌ایمیید در این حالت نیز در مقایسه با آزمایشات عاری از این ناخالصی به مقدار ۸۵٪ کمتر است. علاوه بر کاهش انتخابگری، کاهش فلاکس تراوش گاز نیز به میزان ۳۰ تا ۶۰٪ مشاهده شد. ایشان این اثر را به اثرات جذب رقابتی و فشردگی احتمالی لایه انتقال در ساختار نامتقارن

^۱ Koros et al.

^۲ Tanihara et al.



الیاف توخالی نسبت دادند. بنابراین نتیجه گرفته شد که مواد غشائی پلی‌ایمیدی با انتخابگری بالا بسیار مستعد به اثرات ناشی از حضور هیدروکربن‌های سنگین می‌باشند. به دلیل این که عملکرد جداسازی این غشاهای، در مقایسه با غشاهای استات سلولز، بیشتر بر پایه اختلاف در نفوذپذیری اجزاء در لایه چگال انتخابگر است، بنابراین اختلال در تحرک زنجیره پلیمری، احتمالاً به دلیل حضور اجزاء میعان‌پذیر، می‌تواند نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای را در پلیمرهای این چنین بازی کند.

در مطالعات لوخندوالا^۳ و همکاران [۷ و ۸] در رابطه با اثر هیدروکربن‌های سنگین بر عملکرد غشاء نیز به این نکته اشاره شده است که پلی‌سولفون به دلیل کارکرد در دمای بالاتر (۲۰۰ °F) و پایداری در این شرایط دمائی نسبت به استات سلولز ارجحیت دارد. چرا که برای جلوگیری از میعان هیدروکربن‌های سنگین در طول فرآیند حذف دی‌اکسیدکربن از مخلوط گاز طبیعی، ممکن است نیاز به این باشد که دمای گاز به حدی بالا رود که نقطه شبنم هیدروکربن‌ها حتی بعد از حذف دی‌اکسیدکربن هم فرا نرسد. در این حالت محدودیت غشاء استات سلولز اجازه استفاده از آن را نمی‌دهد ولی می‌توان از غشاء پلی‌سولفون استفاده کرد. از مزایای کارکرد در دمای بالا می‌توان به بالاتر بودن تراوش‌پذیری اجزاء نیز اشاره کرد که منتج به نیاز به سطح کم غشاء می‌شود. ولی از آنجائی که انتخابگری ذاتی غشاء پلی‌سولفون نسبت به استات سلولز کمتر است، بنابراین اتلاف متان در این حالت احتمالاً بیشتر خواهد بود. البته در صورت استفاده از استات سلولز در این حالت، شاید بهترین راه حل، سرد کردن گاز خوراک و مایع‌سازی هیدروکربن‌های سنگین و سپس گرم کردن گاز به دمای اولیه‌اش قبل از ارسال به واحد غشائی باشد.

وو و همکاران^۴ [۹ و ۱۰] همچنین اثر ناخالصی‌های میعان‌پذیر بر عملکرد جداسازی CO₂/CH₄ غشاهای الیاف توخالی غربال مولکول کربنی را نیز بررسی کردند و نتایجشان را با نتایج حاصل از غشاهای پلیمری از جنس پلی‌ایمید مقایسه کردند. ایشان در این مطالعات از تولوئن و نرمال هپتان به عنوان نمایندگان ناخالصی‌های آروماتیک و پارافینی استفاده کردند. در این مطالعات تنها جریان گاز حاوی ۱۰٪ دی‌اکسیدکربن در متان که حاوی یکی از ناخالصی‌های فوق به مقدار کم باشد استفاده شد. نتایج آزمایشات نشان داد که انتخابگری غشاهای کربنی به دلیل حضور ناخالصی‌های فوق ثابت باقی می‌ماند، در حالی که تراوش‌پذیری‌های اجزاء به مقدار ۲۰٪ در مقایسه با نتایج حاصل از آزمایش با مخلوط گاز عاری از ناخالصی‌های فوق کاهش می‌یابند. بعلاوه، نشان داده شد که به کمک یک روش احیاء ساده به کمک گاز نیتروژن خشک در دماهای متوسط (۷۰ تا ۹۰ °C) می‌توان عملکرد غشاهای بازیابی کرد. ایشان از مقایسه نتایج اثر حضور اجزاء فوق بر عملکرد غشاهای کربنی و پلی‌ایمیدی نیز به این نتیجه رسیدند که غشاهای کربنی در مقایسه با پلی‌ایمیدها که افت‌های قابل ملاحظه‌ای را در عملکرد تحت شرایط مشابه ارائه می‌کنند، به دلیل قابلیت بازیابی عملکرد و توانمندی‌شان از مزایای چشمگیری برخوردار هستند.

^۳ Lokhandwala et al.

^۴ Vu et al.



در زمینه حذف هیدروکربن‌های سنگین از گاز طبیعی نیز مطالعاتی انجام شده است [۱۱ و ۱۲]. حذف هیدروکربن‌های سنگین از گاز طبیعی به دلیل تسهیل در انتقال‌شان توسط خطوط لوله و توزیع و کاربرد در مشعل‌های گازی رایج و موتورهای دو منظوره (تولید همزمان نیرو و حرارت)^۵ لازم به نظر می‌رسد. از طرفی بازیابی هیدروکربن‌ها از گاز طبیعی به دلائلی دیگر نیز مطلوب است:

- بالاتر بودن قیمت عمده هیدروکربن‌ها از متان
- رفع مشکلات میعانات^۶ تشکیل شده از هیدروکربن‌های با جرم ملکولی بالا که تولید لخته‌های مایع می‌کنند و در نتیجه باعث نرم‌شدگی یا انحلال جزئی لوله‌های پلاستیکی و لوازم اندازه‌گیری می‌شوند

- افزایش عدد متان گاز که بایستی بین ۷۰ تا ۸۰ یا بالاتر باشد، چرا که اگر عدد متان پایین‌تر از این مقدار باشد باعث بروز مشکلاتی در احتراق گاز و موتورهای دوگانه سوز می‌شود
- از آنجایی که مشعل‌ها مقادیر محدودی از اندیس ووب^۷ را تحمل می‌کنند، کنترل این اندیس مهم است. هیدروکربن‌ها تغییرات زیادی در این اندیس ایجاد می‌کنند که با حذف هیدروکربن‌ها این مشکل برطرف خواهد شد.

فرآیندهای رایج برای حذف هیدروکربن‌های سنگین عبارتند از: فرآیندهای گران قیمت سردسازی و یا جذب توسط کربن فعال.

شولتز و همکاران^۸ [۱۱] بیش از ۴۰ پلیمر مختلف را برای جداسازی هیدروکربن‌های سنگین از متان مورد آزمایش قرار دادند و انتخابگری $n-C_4/CH_4$ را برای این پلیمرها اندازه‌گیری کردند. بجز برای POMS^۹ و PTMSP^{۱۰}، انتخابگری بقیه پلیمرها زیر ۱۰ بود. انتخابگری $n-C_4/CH_4$ بدست آمده برای POMS و PTMSP به ترتیب برابر ۱۲ و ۲۷ بودند.

اروئبو و همکاران^{۱۱} [۱۲] نیز جداسازی هیدروکربن‌ها از گاز طبیعی با استفاده از غشاهای سیلیکالیت را مورد مطالعه قرار دادند. ایشان در این مطالعه غشاهای سیلیکالیت را ساختند و برای جداسازی هیدروکربن‌ها از متان مورد مطالعه قرار دادند. ایشان سعی کردند در مطالعاتشان از یک ترکیب گاز مخلوط مشابه یکی از جریان‌های گاز طبیعی واقع در شمال آفریقا استفاده کنند. بنابراین ایشان غلظت بوتان (نرمال بعلاوه ایزو بوتان) را برابر ۰/۶۵٪ در نظر گرفتند. ایشان مشاهده کردند که نرمال بوتان نسبت به متان، به دلیل جذب بالای آن توسط غشاء، تراوش‌پذیری بالاتری دارد و از تراوش متان ممانعت به عمل می‌آورد. از نکات جالب توجه دیگر این مطالعه می‌توان به حصول بهترین کارایی جداسازی در

^۵ Cogeneration

^۶ Codensate

^۷ Wobbe index:

واحد مقدار گرمای آزاد شده از یک مشعل گازی با اریفیس ثابت که معادل است با ارزش حرارتی ناخالص گاز بر حسب BTU/ft^3 در دما و فشار استاندارد تقسیم بر جذر چگالی گاز.

^۸ Schultz et al.

^۹ Poly (octyl-methyl-siloxane)

^{۱۰} Poly (tri-methyl-silyl-pentylene)

^{۱۱} Arruebo et al.



فشارهای مشابه دو طرف غشاء و با استفاده از جریان گاز جارویی اشاره کرد. از دیگر نکات مهم، گرفتگی این غشاها است که باعث کاهش شدید تراوش پذیری در کاربردهای پیوسته می‌شود.

در حال حاضر با استفاده از غشاهای کربنی، به دلیل نفوذ سطحی بالای هیدروکربن‌های سنگین‌تر، انتخابگری‌های بالاتری قابل حصول هستند. در حال حاضر، "ایرپروداکتس"^{۱۲} غشاهای جریان سطحی با انتخابگری‌های برابر ۵/۹، ۱۹/۴ و ۸۵/۸ (در دمای اتاق و فشار ۴/۴۰ atm) به ترتیب برای اتان، پروپان و بوتان به متان را توسعه داده است که قادرند جداسازی هیدروکربن‌های مختلف از متان و هیدروژن را انجام دهند.

از میان غشاهای پلیمری شیشه‌ای، پلی‌ایمید از نوع کاردو و پلی‌فنیلن‌اکسید به دلیل خواص مطلوب‌شان در جداسازی غشایی گازها، به عنوان انتخاب‌های مناسبی برای این کاربرد نام برده شده‌اند. الیاف توخالی پلی‌ایمیدی که توسط RITE¹³ برای جداسازی‌های دی‌اکسیدکربن از نیتروژن توسعه داده شده‌اند، به دلیل انتخابگری بالاتر نسبت به سایر غشاهای شیشه‌ای گزینه خوبی برای جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان نیز می‌باشند [۱۳].

پلی‌فنیلن‌اکسید نیز به دلیل تراوش پذیری بالاتر نسبت به سایر غشاهای شیشه‌ای [۱۴-۱۹] به عنوان یک گزینه مناسب دیگر برای یک محدوده وسیعی از جداسازی غشایی گازها مطرح می‌باشد. پلی‌فنیلن‌اکسید یک ترموپلاستیک خطی فاقد شکل (آمورف) است که دمای انتقال شیشه‌ای آن در محدوده ۲۱۲ الی ۲۱۸ °C می‌باشد. به دلیل وجود حلقه‌های فنیلن، پلی‌فنیلن‌اکسید ذاتاً آبگریز می‌باشد و بنابر این مقاومت خوبی در برابر آب، محلول‌های اسیدی و بازی و بخار آب از خود نشان می‌دهد. همانطور که ذکر شد پلی‌فنیلن‌اکسید از تراوش‌پذیری گاز بالایی برخوردار است که این امر به عدم حضور گروه‌های قطبی در زنجیره اصلی این پلیمر نسبت داده شده است [۱۹].

هدف از این مطالعه بررسی اثر اتان بر عملکرد جداسازی گاز غشاهای فوق‌الذکر با استفاده از مخلوط‌های گازی دی‌اکسیدکربن-متان-اتان (و ناخالصی‌های همراه آن، عمدتاً اتیلن) می‌باشد. ارزیابی عملکرد با استفاده از اندازه‌گیری تراوش‌پذیری اجزاء و انتخابگری غشاء در جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان انجام می‌شود.

۲- مواد و مدول‌های غشایی

۲-۱- غشاها و مدول‌های غشایی الیاف توخالی

نمونه‌های غشاهای الیاف توخالی پلی‌فنیلن‌اکسید توسط شرکت جداسازی گاز آکوئیلو^{۱۴} (در حال حاضر شرکت پارکر^{۱۵}) هلند فراهم شد. قطرهای داخلی و خارجی این الیاف به ترتیب ۳۷۰ و ۵۲۰

^{۱۲} Air Products

^{۱۳} Research Institute of Innovative Technology for the Earth

^{۱۴} Aquilo gas separation

^{۱۵} Parker Hannifin



میکرومتر بود. مدول‌های پلی‌فنیلن‌اکسید با سرهم‌بندی کردن یک ساختار مشابه مبدل پوسته و لوله شامل ۱۰ فیبر یا الیاف تهیه شد.

مدول‌های غشائی الیاف تو خالی پلی‌ایمید از نوع کاردو نیز از RITE کشور ژاپن تهیه شد. قطرهای داخلی و خارجی این الیاف نیز به ترتیب ۳۷۰ و ۵۰۰ میکرومتر بودند. مشخصات مدول‌های استفاده شده در این تحقیق در جدول ذیل ارائه شده است.

جدول ۱: مشخصات الیاف و مدول‌های غشایی

Module Type	Hollow fiber parameters		Module specifications	
	Inside diameter (μm)	Outside diameter (μm)	Number of fibers	Permeation area (cm^2)
Cardo-type PI	370	500	135	416
PPO#1	370	520	10	49
PPO#2	370	520	10	51

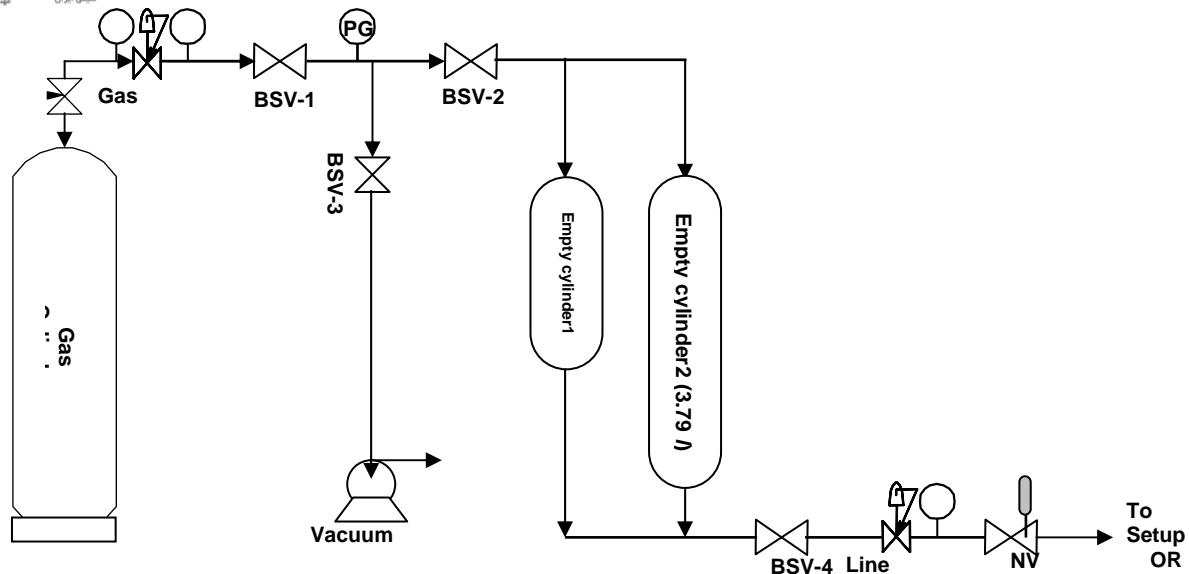
۲-۲- گازهای خالص و مخلوط گازها

گازهای خالص با خلوص بالای دی‌اکسیدکربن، متان، نیتروژن و اکسیژن و همچنین اتان با خلوص ۹۹/۸٪، مخلوط‌های گازی دی‌اکسیدکربن-متان (۵٪، ۱۰٪ و ۲۴/۶٪ از دی‌اکسیدکربن در متان) از شرکت "پرکس ایر" ۱۶" کانادا خریداری شدند. همچنین گاز هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹۹٪ برای استفاده به عنوان گاز حامل در دستگاه کروماتوگرافی گاز نیز از شرکت پرکس ایر خریداری شد.

- ساخت مخلوط چند جزئی گاز حاوی اتان

برای ساخت مخلوط‌های دو جزئی و سه جزئی شامل اتان از سیستم آزمایشگاهی که شماتیک آن در شکل ۱ آمده است استفاده شد.

در این روش مخلوط‌ها بر مبنای فشار جزئی گازها ساخته شدند. بدین ترتیب که برای ساختن مخلوط متان-اتان، ابتدا سیلندرهایی ۱ و ۲ به کمک یک پمپ خلاء خالی شد و سپس فشار خروجی از رگلاتور گاز اتان بر روی فشار p_1 تنظیم گردید. سپس سایر شیرهای حد فاصل سیلندر گاز اتان و سیلندرهایی خالی به ملایمت باز شدند و اجازه داده شد تا گاز اتان داخل سیلندرها شود و فشار سیستم به فشار مورد نظر برسد. بعد از این مرحله سیلندر گاز اتان با سیلندر گاز متان جایگزین شد و در چندین مرحله فشار خروجی از رگلاتور گاز متان بر روی فشارهای p_1 تا p_2 تنظیم گردید. در آخرین مرحله و پس از رسیدن فشار کل سیستم به مقدار p_2 که فشار کل مخلوط می‌باشد، به سیستم فرصت داده شد تا مخلوط گازها همگن شود (به مدت ۲ روز). سپس این سیلندرهایی مخلوط گاز ساختگی از انتهای دیگر به سیستم تست غشاء و دستگاه کروماتوگرافی گاز وصل شدند.



BSV: Below Seal Valve, NV: Needle Valve, PG: Pressure gauge

شکل ۱: شماتیک سیستم آزمایشگاهی ساخت مخلوط گازها بر مبنای فشار جزئی اجزاء

فشار p_1 با توجه به درصد اتان مورد نظر در ترکیب و فشار p_2 با توجه به حجم سیلندرها و مقدار تراوش پذیری گازهای خالص اتان و متان برای انجام یکسری از آزمایشات تا رسیدن به زمان یا حالت پایا تعیین شدند.

اگر چه جزء مولی اتان بر طبق رابطه زیر قابل محاسبه بود، ولی مقدار دقیق آن با ارسال چندین نمونه از مخلوط ساخته شده به دستگاه کروماتوگرافی گاز تعیین شد و در محاسبات از آن استفاده شد.

$$x_{C2,Est} = \frac{p_1 + p_b}{p_2 + p_b} \quad (1)$$

p_b فشار اتمسفریک می باشد و توسط بارومتر اندازه گیری می شود. برای اطمینان از همگن بودن مخلوط و محاسبه ترکیب درصد خوراک ساخته شده، چندین مرتبه تزریق از این جریان گاز به دستگاه کروماتوگرافی گاز انجام می گرفت. البته برای اطمینان بیشتر، با ارسال خروجی های مدول غشائی به دستگاه کروماتوگرافی گاز در طول آزمایش و برقراری موازنه جرم اجزاء، مقادیر ترکیب درصد اجزاء خوراک نیز مجدداً محاسبه می شدند و با مقدار اولیه مقایسه می گردید که در همه موارد ثابت شد که پس از دو روز، ترکیب مخلوط گاز همگن شده است.

برای ساخت مخلوط سه جزئی متان-دی اکسید کربن- اتان با استفاده از سیلندرهاى گاز خالص اتان و سیلندر مخلوط گاز متان-دی اکسید کربن (۵٪) به جای متان خالص دقیقاً به روش فوق عمل شد

۳- آزمایشات تراوش پذیری گاز

اثر حضور اتان و اندک ناخالصی های همراه آن (عمدتاً هیدروکربن های سنگین تر و اتیلن) و اثر احتمالی پلاستیکی کنندگی اتان با گازهای خالص بررسی شد. بدین ترتیب که آزمایش تراوش پذیری متان خالص در فشار ۱۰۰ psig بعد از انجام آزمایشات تراوش پذیری با اتان تکرار شد. سپس برای



مشاهده تاثیر حضور اتان بر عملکرد جداسازی متان- دی اکسید کربن، آزمایشات با مخلوط‌های حاوی اتان ساخته شده مطابق روش شرح داده شده در بخش ۲-۲-۱ به ترتیب زیر انجام گرفتند:

ابتدا متان خالص، مخلوط متان- اتان، متان خالص بعد از مخلوط دو جزئی متان- اتان، مخلوط دو جزئی متان- دی اکسید کربن (۵٪)، مخلوط سه جزئی متان- اتان- دی اکسید کربن و در نهایت تکرار آزمایش مخلوط دو جزئی متان- دی اکسید کربن (۵٪).

لازم به ذکر است که تمامی آزمایشات این بخش نیز در دمای محیط، مقدار برش مرحله‌ای برابر ۵٪ و فشار خوراک برابر ۱۰۰ psig انجام گرفتند.

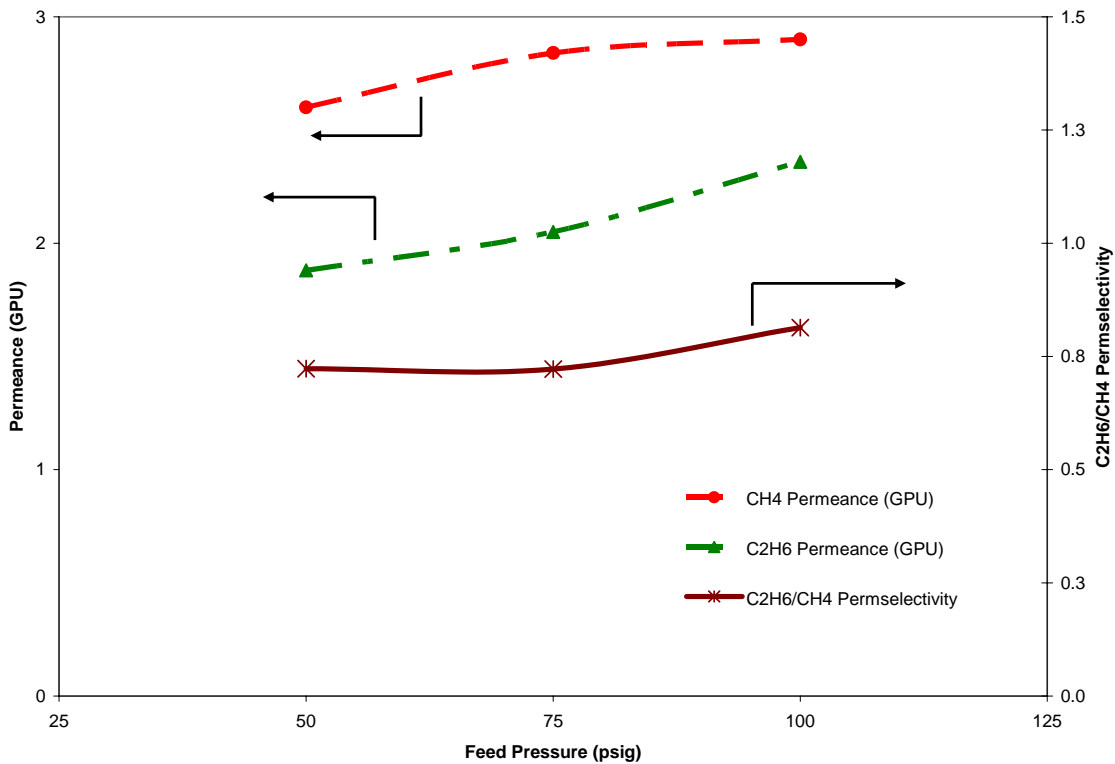
- اثر حضور اتان و ناخالصی‌های همراه آن بر عملکرد جداسازی دی اکسید کربن از متان برای غشاهای پلی‌ایمید از نوع کاردو و پلی‌فنیلن اکسید

در این بخش اثر حضور اتان و اندک ناخالصی‌های همراه آن (عمدتاً اتیلن) مورد بررسی قرار می‌گیرد. حداکثر ناخالصی‌های همراه اتان که توسط شرکت تامین کننده گاز اتان گزارش شده است برابر ۱۹۷۲ ppm بوده است که ۱۷۶۰ ppm آنرا اتیلن تشکیل داده است. این مقادیر خیلی کم از ناخالصی‌ها می‌تواند تاثیر بسزایی بر عملکرد غشاء داشته باشند. بنابراین در ادامه هر جا بحث اثر اتان مطرح می‌باشد، بالطبع اثر احتمالی این ناخالصی‌ها نیز مد نظر می‌باشد.

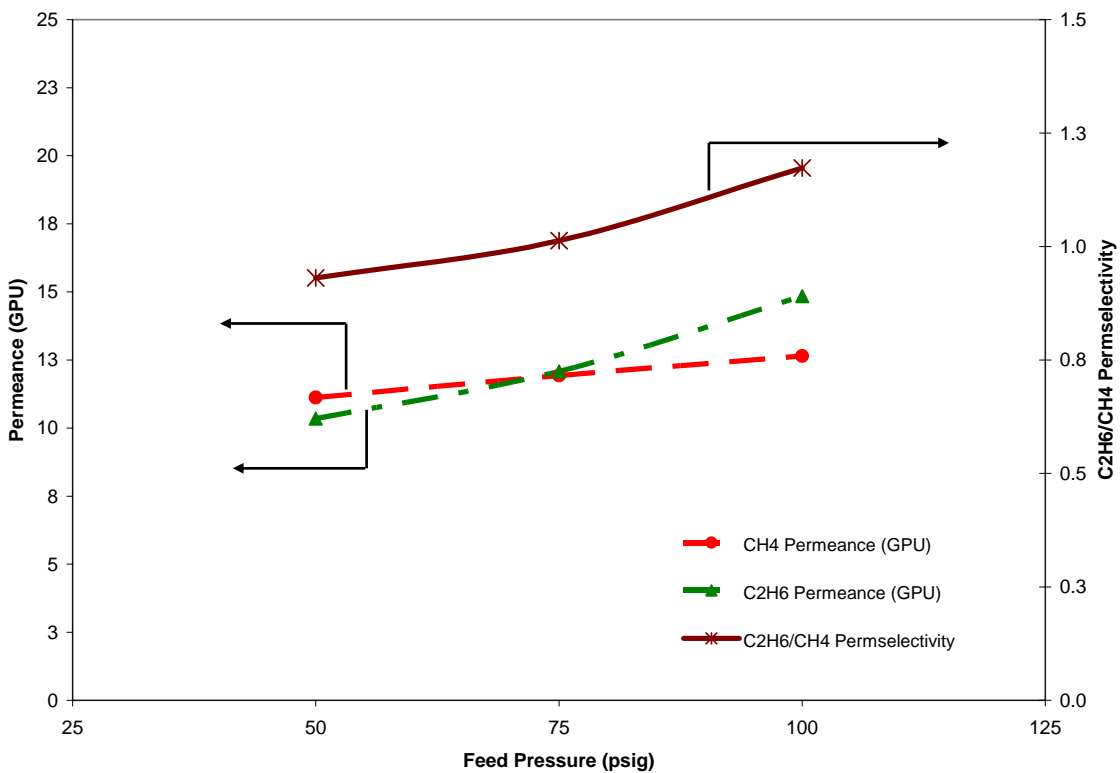
نتایج حاصل از تراوش پذیری گازهای خالص اتان و متان برای غشاهای پلی‌ایمید و پلی‌فنیلن اکسید در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه شدند. نکته جالب توجه برابری تراوش پذیری گازهای خالص اتان و متان (و حتی بیشتر بودن تراوش پذیری اتان از متان برای غشاء پلی‌فنیلن اکسید) می‌باشد.

این بالا بودن تراوش پذیری اتان و برابری آن با متان می‌تواند گمراه کننده باشد، چرا که به دلیل اثر پلاستیکی کنندگی ناخالصی‌های همراه این گاز، احتمالاً نتایج اتان خالص به طور ذاتی این اثر را همراه خود داشته‌اند. با توجه به داده‌های مقالات برای انتخابگری اتان به متان برای غشاهای شیشه‌ای، این عدد می‌بایستی در حدود ۰/۴ باشد.

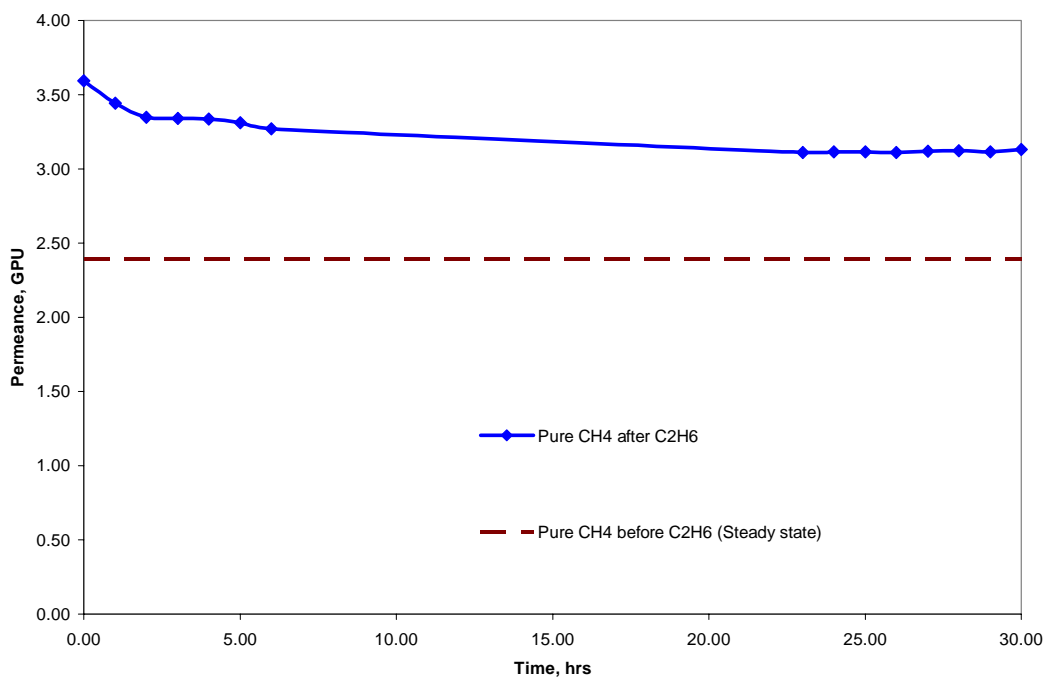
در ابتدای امر، آزمایشات پلاستیکی کنندگی اتان بررسی شد. بدین ترتیب آزمایش تراوش پذیری متان خالص در فشار ۱۰۰ psig بعد از انجام آزمایشات تراوش پذیری اتان تکرار شد و برای هر دو غشاء مورد آزمایش، افزایش تراوش پذیری متان نسبت به نتایج قبل از انجام آزمایشات با اتان مشاهده شد (شکل‌های ۴ و ۵).



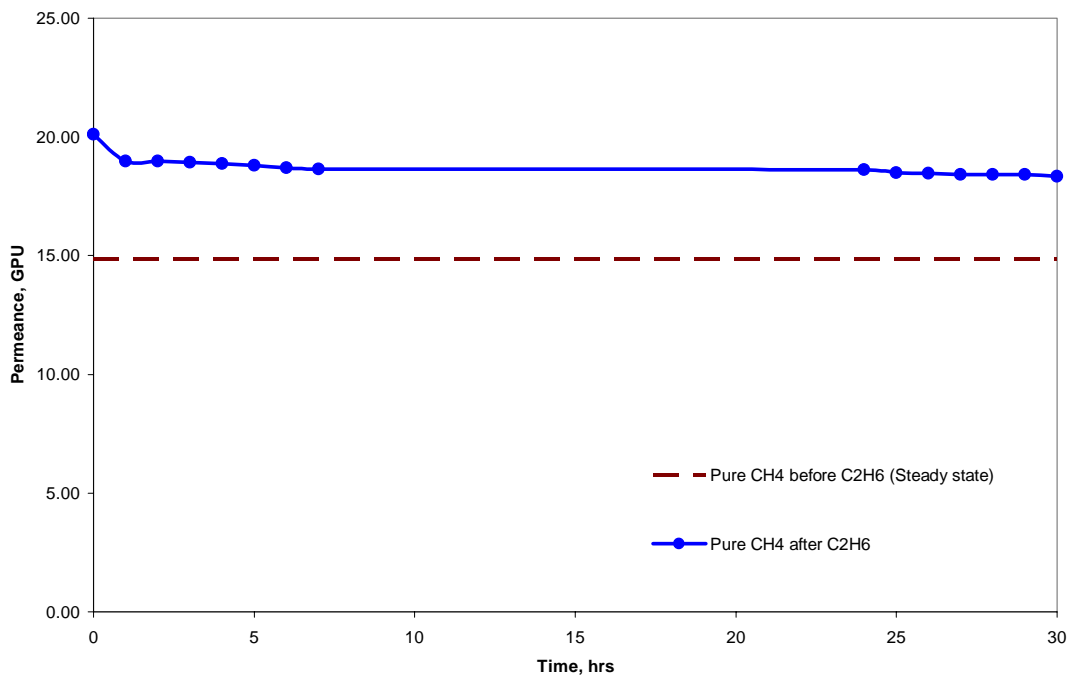
شکل ۲: نتایج آزمایشات تراوش پذیری گازهای خالص CO_2 ، C_2H_6 و CH_4 (مدول Cardo-type PI)



شکل ۳: نتایج آزمایشات تراوش پذیری گازهای خالص CO_2 ، C_2H_6 و CH_4 (مدول PPO#2)



شکل ۴: نتایج آزمایش تکرار تراوش پذیری CH_4 در فشار ۱۰۰psig بعد از سری آزمایشات با C_2H_6 (مدول Cardio-type PI)



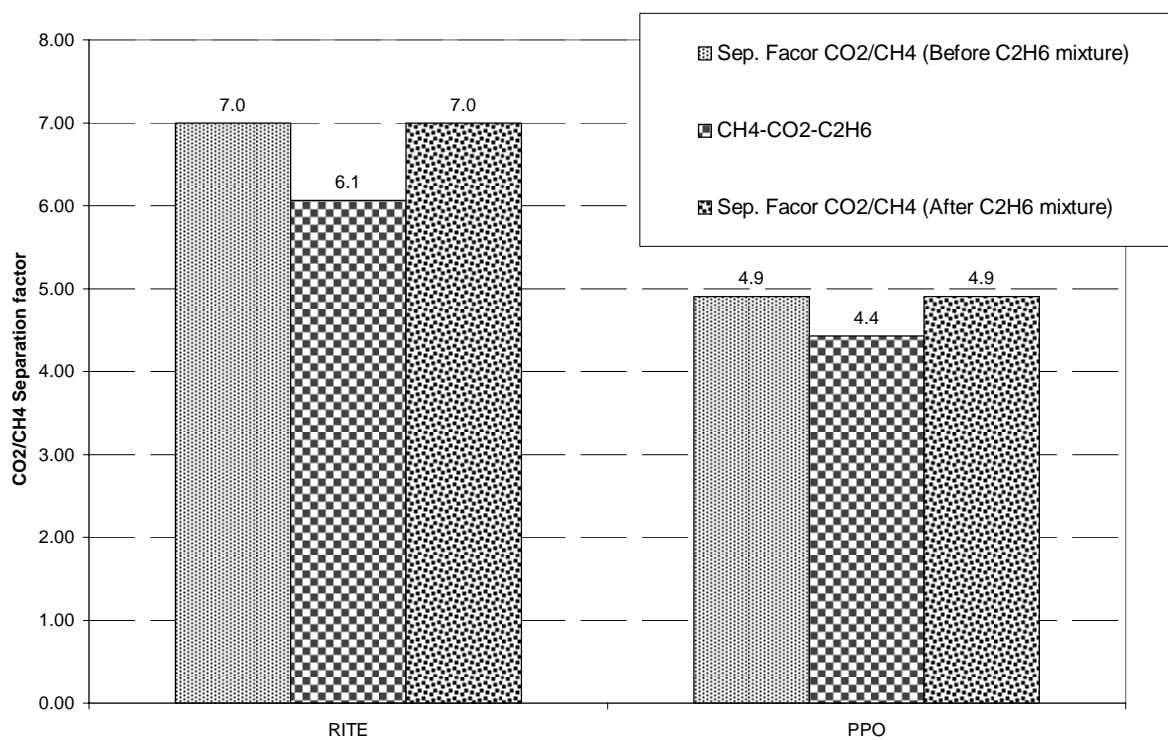
شکل ۵: نتایج آزمایش تکرار تراوش پذیری CH_4 در فشار ۱۰۰psig بعد از سری آزمایشات با C_2H_6 (مدول PPO#1)

بنابراین نتیجه گیری شد که اتان می تواند باعث افزایش تراوش پذیری متان، و در مخلوط گازی احتمالاً باعث کاهش عملکرد غشاء شود. بنابراین برای مشاهده تاثیر حضور آن بر عملکرد جداسازی CO_2/CH_4 ، آزمایشات با مخلوط های دو جزئی و سه جزئی حاوی متان، اتان و دی اکسید کربن در دمای

محیط، مقدار برش مرحله‌ای برابر ۵٪ و فشار خوراک برابر ۱۰۰ psig انجام گرفت. ترکیب مخلوط‌های گاز ساختگی حاوی اتان در جدول ذیل آمده است.

جدول ۲: ترکیب مخلوط‌های گاز ساختگی حاوی اتان

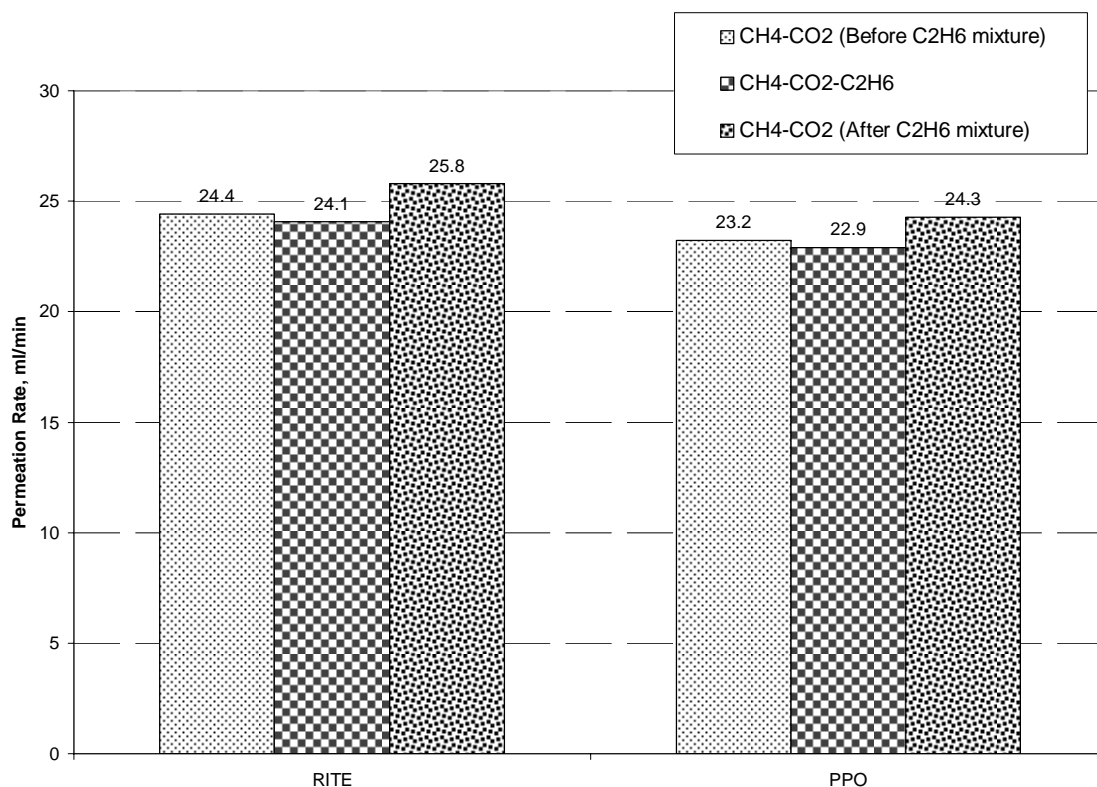
Membrane Module	Gas Mixture	CH ₄ (Vol.%)	CO ₂ (Vol.%)	C ₂ H ₆ (Vol.%)
RITE Module	CH ₄ -C ₂ H ₆	94.8	---	5.2
	CH ₄ -C ₂ H ₆ -CO ₂	89.7	4.8	5.5
PPO Module	CH ₄ -C ₂ H ₆	92.8	---	7.2
	CH ₄ -C ₂ H ₆ -CO ₂	88.0	4.7	7.3



شکل ۶: ضریب جداسازی غشاها در جداسازی مخلوط‌های CO₂/CH₄ و CO₂/CH₄/C₂H₆ در فشار ۱۰۰ psig (مدول‌های Cardio-Cardo) (PPO#2 و type PI (RITE))

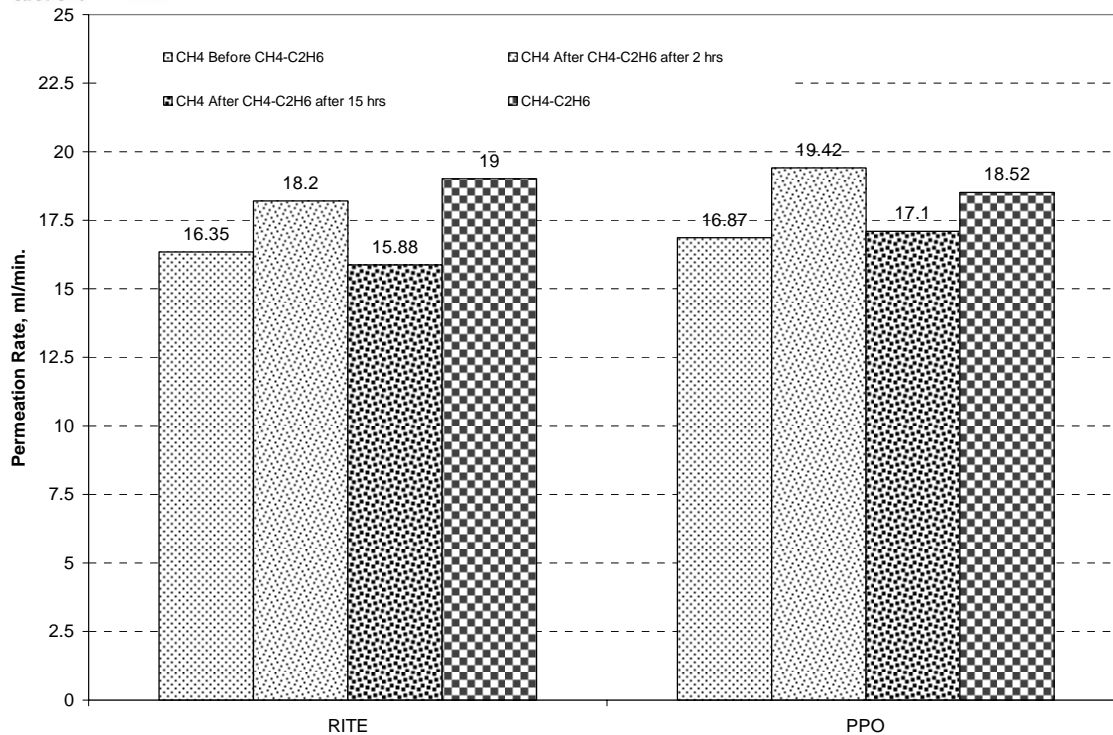
مقادیر ضریب جداسازی دی‌اکسیدکربن به متان برای دو غشاء مورد مطالعه در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود، حضور اتان در مخلوط گاز باعث کاهش ضریب جداسازی شده است ولی توجیه این نتایج بر اساس این شکل می‌تواند تا حدودی گمراه کننده باشد، چرا که غلظت دی‌اکسیدکربن در خوراک در حالت مخلوط سه جزئی کمتر از غلظت آن در مخلوط دو جزئی است و بر طبق نتایج جداسازی CO₂/CH₄ و اثر فشار و غلظت خوراک که در بخش‌های قبل توضیح داده شد این

کاهش در ضریب جداسازی ممکن است نتیجه کاهش غلظت دی‌اکسیدکربن هم باشد و نمی‌تواند اثر اتان به تنهایی (یعنی پلاستیکی‌کنندگی اتان) باشد.



شکل ۷: سرعت جریان‌های تراوش‌یافته در جداسازی مخلوط‌های CO_2/CH_4 و $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ در فشار ۱۰۰ psig (مدول‌های RITE و PPO#2)

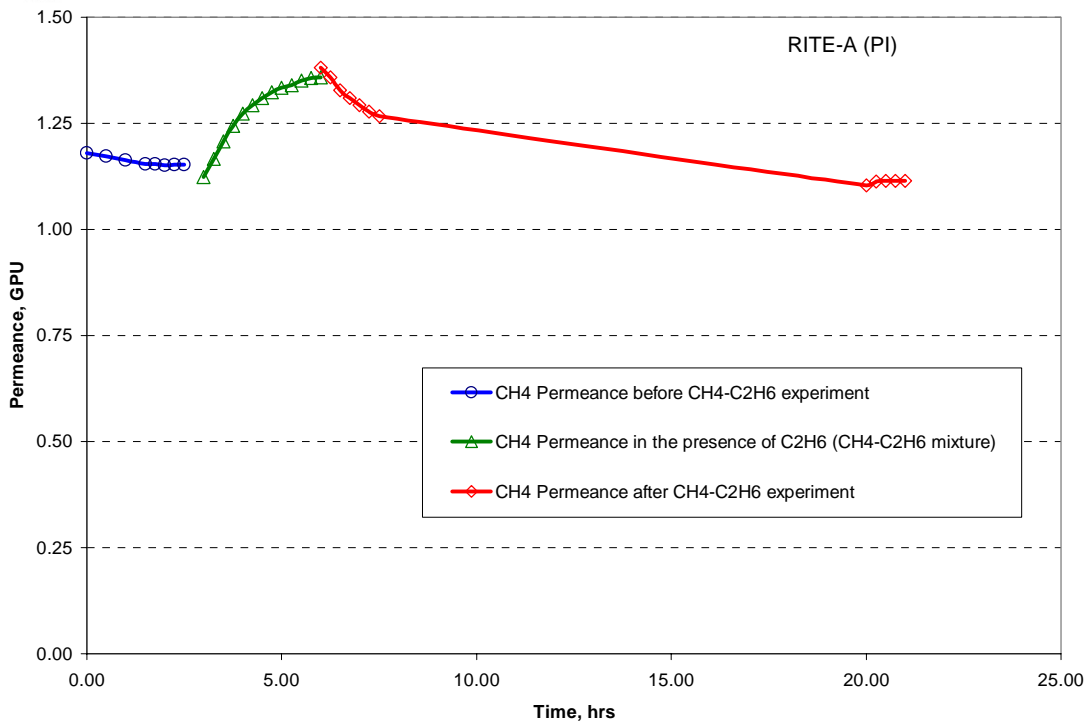
همانگونه که در توضیح نتایج گاز خالص بیان شد، متان و اتان تقریباً دارای تراوش‌پذیری یکسان هستند. از طرفی غلظت دی‌اکسیدکربن در مخلوط سه جزئی اندکی کمتر از غلظت آن در مخلوط دو جزئی است. با این حال مشاهده می‌شود که سرعت تراوش‌پذیری برای هر دو غشاء در حالت مخلوط سه جزئی تقریباً برابر مقدار آن در مخلوط دو جزئی قبل از مخلوط سه جزئی است. جالب‌تر اینکه نتایج حاصل از تکرار آزمایش با مخلوط دو جزئی، مقادیر سرعت تراوش بالاتر را نشان می‌دهند که خود نشانگر ادعای اعلام شده بر اساس نتایج گازهای خالص در فوق می‌باشد (شکل ۷).



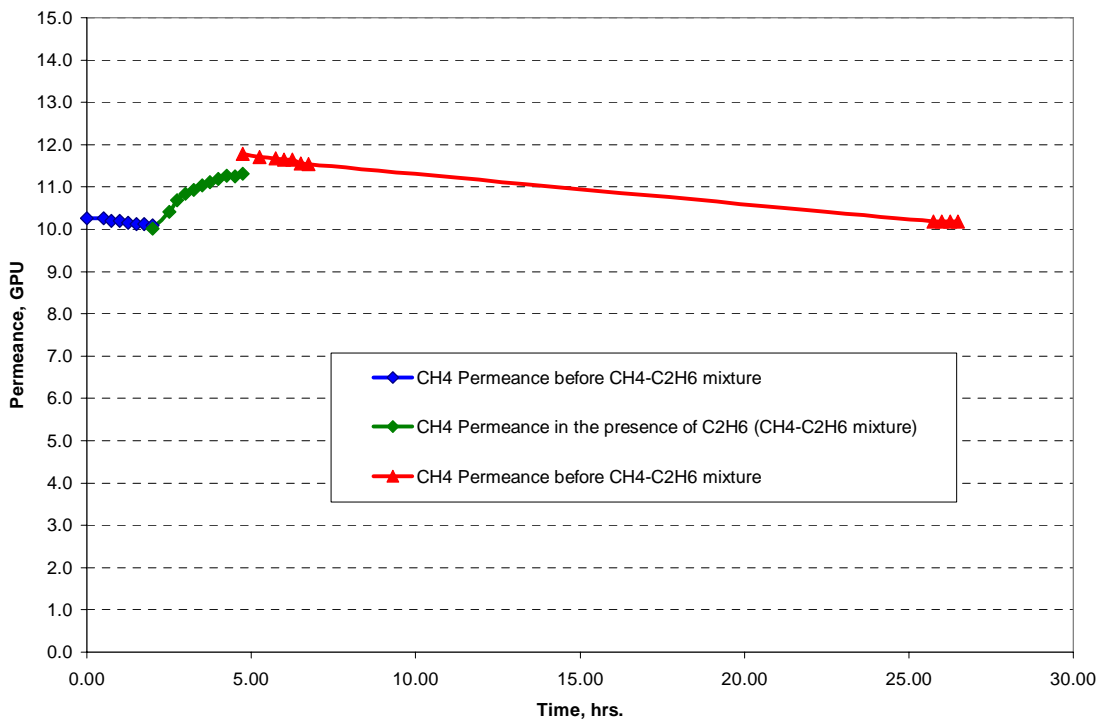
شکل ۸: سرعت جریان تراوش یافته متان خالص و مخلوط CH_4/C_2H_6 در فشار ۱۰۰ psig (مدول های Cardio-type PI (RITE و PPO#2)

حال برای بررسی اثر اتان بر تراوش پذیری متان، نمودار سرعت تراوش برای دو غشاء در حالت‌های مختلف رسم شده است. همانطور که مشاهده می‌شود سرعت تراوش در حضور اتان بالاتر از سرعت تراوش متان خالص قبل از آن بوده است. این در حالی است که، مخصوصاً برای غشاء پلی‌ایمید، تراوش پذیری اتان خالص کمتر از متان خالص بوده است (شکل ۸).

اثر پلاستیکی‌کنندگی اتان با تکرار آزمایش متان خالص بعد از مخلوط دو جزئی متان-اتان نیز مجدداً بررسی شد. همانطور که مشاهده می‌شود این مقدار در ابتدای امر به دلیل پلاستیکی‌شدن غشاها بالا بوده ولی با زمان تقریباً به مقدار اولیه برمی‌گردد. اثر قابل بازیافت بودن تراوش پذیری متان بعد از مخلوط متان-اتان در شکل ذیل نیز به وضوح مشاهده می‌شود (شکل ۹).



(الف)



(ب)

شکل ۸: تراوش پذیری متان قبل و بعد از انجام آزمایشات جداسازی CH_4/C_2H_6 در فشار ۱۰۰ psig
PPO#2 و Cardio-type PI (الف) و PPO#2 (ب)



۴- نتیجه‌گیری و پیشنهادات

برای بررسی اثر اتان نیز آزمایشات جداسازی دی‌اکسیدکربن از متان در حضور و عدم حضور اتان انجام گرفت. از نتایج قابل ملاحظه در این بخش می‌توان به افزایش سرعت تراوش پذیری مخلوط گاز بعد از انجام آزمایشات با مخلوط حاوی اتان در مقایسه با تراوش‌پذیری حاصل از آزمایشات قبل از انجام آزمایشات با مخلوط حاوی اتان اشاره کرد. بایستی به این نکته نیز اشاره شود که ضریب جداسازی دی‌اکسیدکربن به متان در حضور اتان و بعد از آزمایشات با مخلوط حاوی اتان بدون تغییر باقی ماند.

مراجع

- 1- D.Q. Vu, W.J. Koros and S.J. Miller, "Effect of condensable impurities in CO₂/CH₄ gas feeds on carbon molecular sieve hollow-fiber membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1064.
- 2- W.J. Koros, R.T. Chern, V. Stannett and H.B. Hopfenberg, "A model for permeation of mixed gases and vapors in glassy polymers", *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1981) 1513.
- 3- C.T. Ratcliffe, A. Aiaz, C. Nopasit and G. Munoz, "Application of membranes in CO₂ separation from natural gas: pilot plant tests on offshore platforms", In *Proceedings of the Laurance Reid Gas Cond. Conf.* Norman, Oklahoma (1999) 117.
- 4- L.S. White, T.A. Blinka, H.A. Kloczewski and I.-F. Wang, "Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams", *J. Membrane Sci.* 103 (1995) 73.
- 5- G. Djoekita, "Characterization and analysis of asymmetric hollow fiber membranes for natural gas purification in the presence of hydrocarbons", M. Sc. Thesis, University of Texas at Austin, Austin, TX, 2000.
- 6- N. Tanihara, H. Shimazaki, Y. Hirayama, S. Nakanishi, T. Yoshinaga and Y. Kusuki, "Gas permeation properties of asymmetric carbon hollow fiber membranes prepared from asymmetric polyimide hollow fiber", *J. Membrane Sci.* 160 (1999) 179.
- 7- K.A. Lokhandwala and R.W. Baker, "Sour gas treatment process", US Patent 5407467, 1995.
- 8- K.A. Lokhandwala and R.W. Baker, "Sour gas treatment process including membrane and non-membrane treatment steps", US Patent 5407466, 1995.
- 9- D.Q. Vu, W.J. Koros and S.J. Miller, "High pressure CO₂/CH₄ separation using carbon molecular sieve hollow fiber membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 367.
- 10- D.Q. Vu, W.J. Koros and S.J. Miller, "Effect of condensable impurity in CO₂/CH₄ gas feeds on performance of mixed matrix membranes using carbon molecular sieves", *J. Membrane Sci.* 221 (2003) 233.
- 11- J. Schultz and K.-V. Peinemann, "Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane", *J. Membrane Sci.* 110 (1996) 37.
- 12- 12-M. Arruebo, J. Coronas, M. Menendez and J. Santamaria, "Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membrane", *Sep. & Purif. Technology* 25 (2001) 275.
- 13- M. Pourafshari Chenar, M. Soltanieh, T. Matsuura, A. Tabe-Mohammadi, C. Feng, "Gas permeation properties of commercial polyphenylene oxide and Cardo-type polyimide hollow fiber membranes", *Separation and Purification Technology* 51 (2006) 359.
- 14- S. Mortazavi, "Development of polyphenylene oxide and modified polyphenylene oxide membranes for dehydration of methane", PhD Thesis, University of Ottawa, 2004.
- 15- B.J. Story, W.J. Koros, "Sorption and transport of CO₂ and CH₄ in chemically modified poly (phenylene oxide)", *J. Membr. Sci.* 67 (1992) 191.
- 16- M. Aguilar-Vega, D.R. Paul, "Gas transport properties of polyphenylene ethers", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 31 (1993) 1577.
- 17- R.W. Baker, "Membrane Technology and Applications", John Wiley & Sons Ltd., 2004.
- 18- G. Chowdhury, B. Kruczek, T. Matsuura, "Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes: Gas, Vapour and Liquid Separation", Kluwer Academic Publishers, 2001.
- 19- N.A. Plate, Y. Yampolskii, High free volume polymers, in: D.R. Paul, Y. Yampolskii (Eds.), "Polymer Gas Separation Membranes", CRC Press, London, 1994.