

بهینه‌سازی سیستم‌های غشایی و ترکیبی به منظور شیرین‌سازی گاز طبیعی*

مهدی پورافشاری چنار^(۱) مجید پاکیزه^(۲) محسن حیدری^(۳)

چکیده مزایای سیستم غشایی از قبیل سرمایه‌گذاری اولیه پایین، فضای انداک مورد نیاز و نیز سهولت افزایش مقیاس موجب شده است تا در چند دهه اخیر استفاده از غشاء برای شیرین‌سازی گاز مورد توجه قرار بگیرد. برای این منظور سیستم غشایی را به صورت مجزا و یا به صورت ترکیبی با واحد آمین استفاده می‌کنند. در طراحی فرآیندهای شیرین‌سازی گاز، ارزیابی اقتصادی و بهینه‌سازی فرآیند از بخش‌های مهم می‌باشدند. هدف از این مقاله ارزیابی اقتصادی و بهینه‌سازی سیستم‌های غشایی و ترکیبی به منظور کاربرد در پالایشگاه‌های گاز می‌باشد. در این راستا، ابتدا پارامترهای مهم بهینه‌سازی (نسبت سطوح مرافق و فشار جریان تراویش یافته از مراحل) در سیستم غشایی دومرحله‌ای شناسائی شده و مقادیر بهینه آنها بر مبنای اطلاعات گاز ورودی به یک پالایشگاه به دست آمده است. سپس بهینه‌سازی میزان حذف گازهای اسیدی توسط غشاء و نوع ساختار غشایی در تکنولوژی ترکیبی حاصل گردیده است. نتایج بهینه‌سازی نشان داد که در غلفات‌های کم تا متوسط (کمتر از ۱۲٪) گازهای اسیدی، سیستم ترکیبی با غشاء دومرحله‌ای از هزینه کمتری در قیاس با سیستم ترکیبی با غشاء تک مرحله‌ای برای یک جریان گاز با سرعت ۷۰ MMSCFD بیشتر دار می‌باشد.

واژه‌های کلیدی سیستم ترکیبی، بهینه‌سازی، ساختار غشایی.

Optimization of membrane and hybrid systems for natural gas sweetening

M. Heidari

M. Pourafshari Chenar

M. Pakizeh

M. Pourafshari Chenar

Abstract The advantages of membrane system, such as low initial investment, low space requirements and ease of scale up, has led to take into consideration the use of membranes for gas sweetening in recent decades. For this purpose, the membrane system, separately or in combination with amine unit is used. In the design of gas sweetening processes, economic evaluation and optimization are amongst important parts. The aim of this article is economic evaluation and optimization of the membrane systems for applications in gas refineries. In this regard, important optimization parameters (the ratio of membrane surfaces and permeate pressures of the stages) of two stage membrane system are determined firstly, and it will try to find their optimum values based on the inlet gas information of a refinery. Thereafter, the optimum content of the acid gases must be removed by membrane section of hybrid systems will be determined. Optimization results showed that at low to moderate concentrations of acid gases (less than 12%), for a feed gas rate equal to 70 MMSCFD, hybrid system containing two-stage membrane system presents lower cost than that of containing single-stage membrane system.

Key Words Hybrid system, Optimization, Membrane configuration

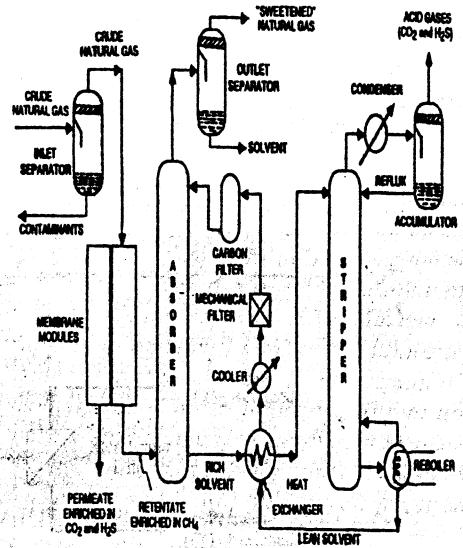
*نسخه اول مقاله در تاریخ ۸۹/۱۰/۲۷ و نسخهٔ نهایی آن در تاریخ ۹۰/۵/۲۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموختهٔ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد

(۲) نویسنده مسؤول: استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد

(۳) دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد

را جبران کند. استفاده از این واحد جدید ترکیبی، به کاهش در هزینه‌های ساخت و عملکرد انجامیده پایین تر و انعطاف‌پذیری فرآیند شیرین سازی را در صورت تغییر در شرایط خوراک گاز به دنبال خواهد داشت [1-6].



شکل ۲ شماتیک واحد ترکیبی برای دفع گازهای اسیدی از گاز طبیعی [1]

نحوه مدلسازی و ارزیابی اقتصادی

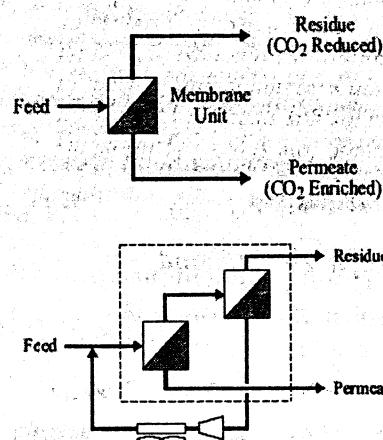
در این مطالعه مدلسازی سیستم غشایی با استفاده از روش تقاضل محدود و با به کار گیری الگوی جریان عرضی به انجام رسید. شبیه‌سازی واحد آمین توسط نرم افزار Aspen-Hysys انجام گردید. مشخصات غشاء پایه مورد استفاده در جدول (۱) ذکر شده است. جزئیات بیشتر در مورد چگونگی مدلسازی، فرضیات و محاسبات اقتصادی در [۸ و ۷] ارائه شده است.

جدول ۱ مشخصات غشاء پایه (CA) برای مدلسازی واحد غشایی

Membrane Type	CA
Permeability of CH ₄ (Barrer)	0.45
CO ₂ /CH ₄ Selectivity	~20 (21)
H ₂ S/CH ₄ Selectivity	~20 (19)
Effective Membrane Thickness	1000

مقدمه

ساده‌ترین طرح فرآیند غشایی برای جداسازی گاز، طرح یک مرحله‌ای است. در این حالت خوراک گازی به دو بخش جریان غنی از CO₂ و جریان غنی از هیدروکربن تقسیم می‌گردد. در غلظتهاز زیاد از CO₂ میزان زیادی از هیدروکربن‌ها از غشاء عبور کرده و به هدر می‌رود. برای کاهش در میزان هیدروکربنی که به هدر می‌رود از یک سیستم چند مرحله‌ای استفاده می‌شود. به طور مثال، در یک طراحی دو مرحله‌ای از اتلاف بخشی از این هیدروکربن‌ها به واسطه وجود یک جریان بازگشتی از مرحله دوم جلوگیری می‌شود (شکل ۱).



شکل ۱ نمایی از فرآیندهای غشایی در حالت نک و دو مرحله‌ای

هنگام تصمیم‌گیری در مورد استفاده از یک سیستم ۱ یا ۲ مرحله‌ای ضروری است که عوامل بسیاری مورد توجه قرار گیرند. در واقع باستی تحیل اقتصادی کاملی انجام گیرد تا هزینه نصب و به کار گیری یک کمپرسور جهت برقرار کردن جریان بازگشتی بیش از قیمت هیدروکربن بازیافت شده نباشد. با توجه به مزایا و معایب جدایانه سیستم‌های غشایی و جذب با آمین، به نظر می‌رسد که وجود یک سیستم غشایی در بالادرست یک واحد آمین (مطابق شکل (۲)) بسیار مؤثر بوده و می‌تواند نواقص و کمبودهای واحد آمین

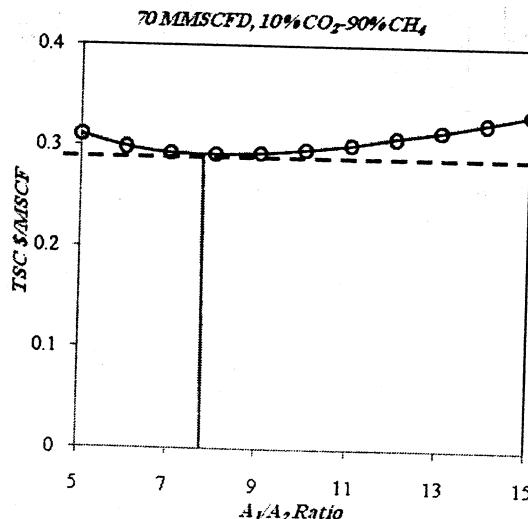
سطح غشائی مرحله دوم باعث بازگشت بیشتر گازهای خروجی از مرحله اول و در نتیجه، افزایش میزان بازیابی متان می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود که با کاهش سطح غشائی مرحله دوم، هزینه جداسازی به واسطه کاهش هزینه اتلاف متان کاهش یابد. اما کاهش سطح غشائی مرحله دوم باعث افزایش دبی جریان برگشتی و در نتیجه افزایش هزینه تراکم نیز می‌گردد. به دلیل اثر مضاد سطح غشائی مرحله دوم بر دو عامل اصلی هزینه جداسازی غشائی (هزینه تراکم و اتلاف متان) در سیستم‌های دومرحله‌ای با جریان برگشتی، رفتار نشان داده شده در شکل (۳) منطقی به نظر می‌رسد.

اثر قشار جریان تراووش یافته بر عملکرد سیستم‌های غشائی تک و دومرحله‌ای، با توجه به اینکه در این مقاله سیستم‌های غشائی تک و دو مرحله‌ای جهت جداسازی گازهای اسیدی از متان انتخاب شده‌اند و از طرفی اختلاف فشار، نیروی محرکه انتقال در جداسازی غشائی گازها می‌باشد، به نظر می‌رسد که هر چه فشار جریان تراووش یافته کمتر باشد جداسازی با هزینه کمتری به انجام خواهد رسید.

نتایج و بحث

بهینه‌سازی نسبت سطوح غشائی، ضروری است که سطوح غشائی سیستم غشایی توسط مدل‌سازی انجام شده در محیط MATLAB به نحوی تعیین شوند که مشخصات مطلوب گاز خروجی با حداقل هزینه حاصل گردد. در سیستم‌های غشائی تکمرحله‌ای، سطح غشائی مورد نیاز توسط مشخصات گاز خروجی تعیین می‌شود (۲٪ از CO_2 و ۴ ppm از H_2S).

در ساختار دومرحله‌ای، سطح غشائی مرحله اول کنترل‌کننده میزان گازهای اسیدی در جریان محصول می‌باشد. سطح غشائی مرحله دوم (یا به عبارت بهتر نسبت سطوح مرحله اول به مرحله دوم)، نیز بایستی به عنوان یک متغیر بهینه‌سازی به نحوی تعیین گردد که حداقل هزینه جداسازی را به دنبال داشته باشد. همان‌گونه که در شکل (۳) نشان داده شده است، هزینه جداسازی غشائی گاز طبیعی برای یک خروجی ثابت گازهای اسیدی (۲٪ از CO_2 -دی‌اسیدکرین) با افزایش نسبت سطوح جزئی متان-دی‌اسیدکرین) با افزایش نسبت سطوح غشائی مرحله اول به مرحله دوم ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. این تغییرات ناشی از تأثیر سطح غشائی مرحله دوم بر هزینه جداسازی می‌باشد. کاهش



شکل ۲ اثر نسبت سطوح غشائی بر هزینه جداسازی سیستم‌های دومرحله‌ای با جریان برگشتی

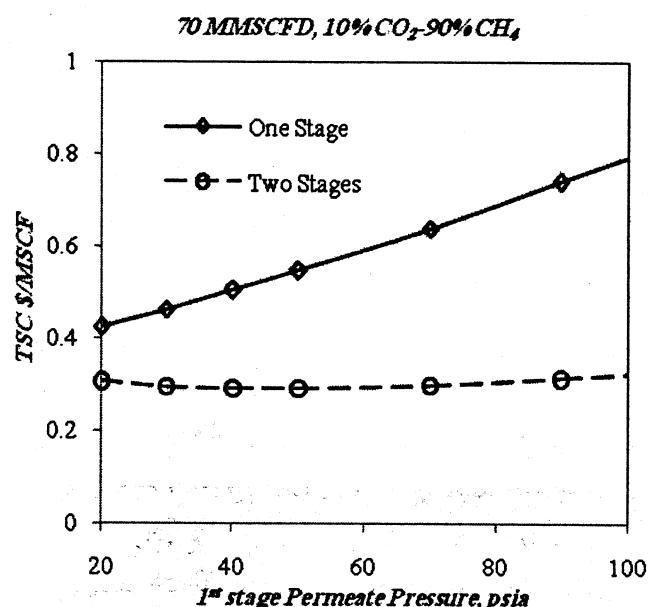
ارائه شده در [۷] برای سیستم‌های غشائی و آمین موجود در واحد ترکیبی انجام گرفت. در نهایت هزینه واحد ترکیبی از مجموع هزینه واحد غشائی و واحد آمین موجود در سیستم حاصل شد. با توجه به اینکه در واحد ترکیبی ابتدا جریان گاز وارد یک سیستم غشائی شده و سپس خروجی از آن وارد واحد آمین می‌شود تا در نهایت به مشخصات لازم برسد، اینکه چند درصد از گاز اسیدی توسط غشاء حذف شده و مابقی توسط واحد آمین به مشخصات خطوط لوله برسد از اهمیت زیادی برخوردار بوده و باید بهینه شود. همچنین ضروری است که نوع ساختار غشایی موجود در واحد ترکیبی از نظر تک مرحله‌ای یا دو مرحله‌ای بتوان بهینه شود. در شیوه‌سازی واحد ترکیبی، بهینه‌سازی این پارامترها برای غلظت‌های مختلف گازهای اسیدی انجام گرفته و در نهایت هزینه واحد ترکیبی بهینه مقایسه با دیگر واحدها و نیز تعیین مرز مورد محاسبه قرار گرفت. به طور مثال نتایج محاسبات برای دبی ۷۰ MMSCFD و غلظت ۱۸٪ از گاز اسیدی در خوراک (۱۲٪ دی‌اسیدکربن و ۶٪ سولفید هیدروژن در حضور متان) در شکل (۶) ارائه شده است.

همانگونه که مشاهده می‌شود، واحد ترکیبی بهینه برای ترکیب و دبی گاز داده شده در بالا، واحدی است که در آن سیستم غشائی تک مرحله‌ای، ۴٪ (بین ۴۰ تا ۵۰٪) از گازهای اسیدی را جدا نموده و سپس تصوفیه نهایی توسط واحد آمین انجام گیرد. لازم به یادآوری است که این عدد برای دیگر ترکیب‌ها و دبی‌ها و نیز تحت شرایط مختلف فشار و خواص غشاء، متفاوت است. بر این اساس در بهینه‌سازی انجام گرفته، عملاً ساختار بهینه نیز انتخاب شده است. یعنی در مورد خوراک داده شده داده \$0.409/MSCF مربوط به ترکیب سیستم غشائی تک مرحله‌ای - آمین برای مقایسه با هزینه جدآگانه ناشی از سیستم‌های غشائی و آمین انتخاب گردید.

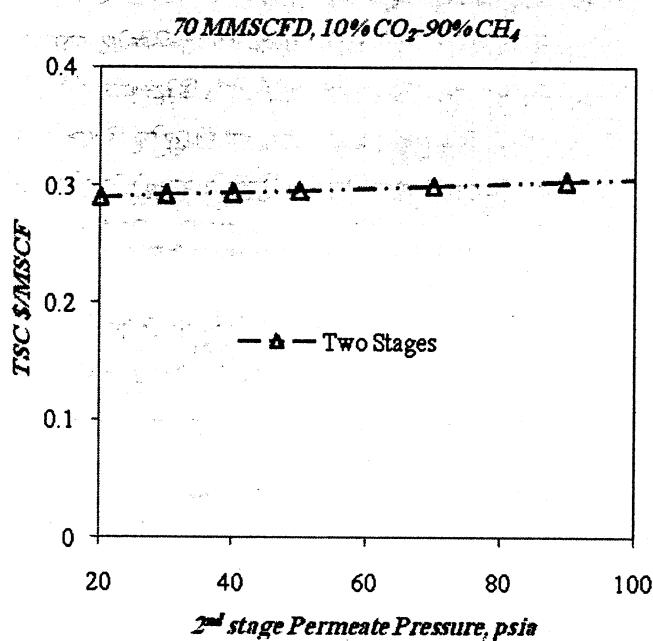
همانگونه که در شکل‌های (۵ و ۴) نشان داده شده است، این امر در مورد سیستم غشائی تک مرحله‌ای و نیز مرحله دوم سیستم غشائی دو مرحله‌ای صادق است اما همانگونه که در شکل (۵) نشان داده شده است در سیستم غشائی دو مرحله‌ای، هزینه جداسازی با کاهش فشار جریان تراوش یافته از مرحله اول ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. علت این امر افزایش نیرو محركه انتقال در مرحله اول و در نتیجه، کاهش سطح غشائی مورد نیاز با کاهش فشار جریان تراوش یافته و از طرف دیگر افزایش توان کمپرسور میانی برای رساندن فشار جریان خروجی از مرحله اول به فشار خوراک می‌باشد. با توجه به اینکه دو عامل فوق (سطح غشاء و توان کمپرسور) که هر دو از عوامل اصلی و هزینه بر سیستم‌های غشائی دو مرحله‌ای می‌باشند) در جهت عکس بر هزینه جداسازی تاثیر می‌گذارند، وجود یک فشار بهینه (حداقل) برای جریان تراوش یافته از مرحله اول مورد انتظار است. این فشار بهینه که کمترین هزینه جداسازی را حاصل می‌کند برای مشخصات گازهای ورودی به پالایشگاه‌های گاز کشور در بیشتر موارد در بازه ۲۰-۵۰ psia قرار می‌گیرد (لازم به یادآوری است که فشار بالادست غشاها فشار ورودی به پالایشگاه‌های گاز کشور انتخاب گردیده است).

بر اساس نتایج شکل‌های (۵ و ۴)، فشارهای جریان تراوش یافته مرحله دوم در سیستم‌های غشائی دو مرحله‌ای و جریان تراوش یافته در سیستم‌های غشائی تک مرحله‌ای برابر ۲۰ psia (حداقل فشار جریان تراوش یافته، معادل فشار مورد نیاز برای ورود گازهای اسیدی به واحد بازیافت گوگرد) انتخاب گردیدند.

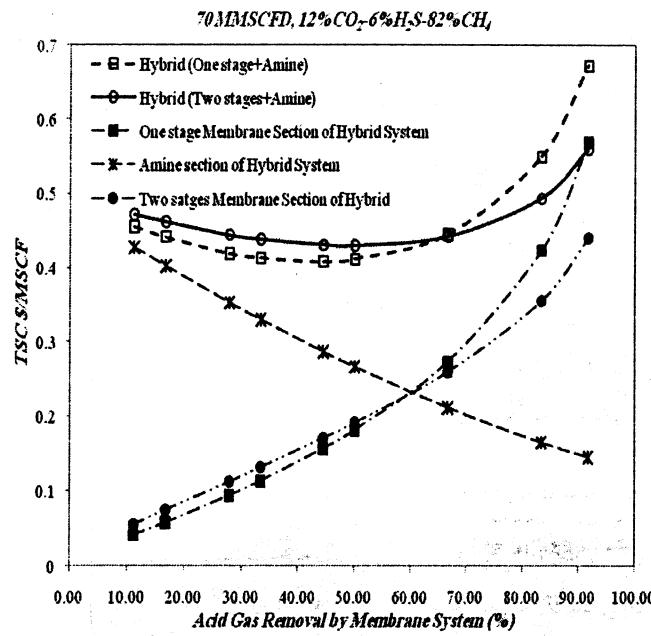
شیوه‌سازی و بهینه‌سازی اقتصادی سیستم ترکیبی، مدلسازی، شیوه‌سازی و ارزیابی بخش‌های مختلف سیستم ترکیبی به کمک روابط، جداول و روش‌های



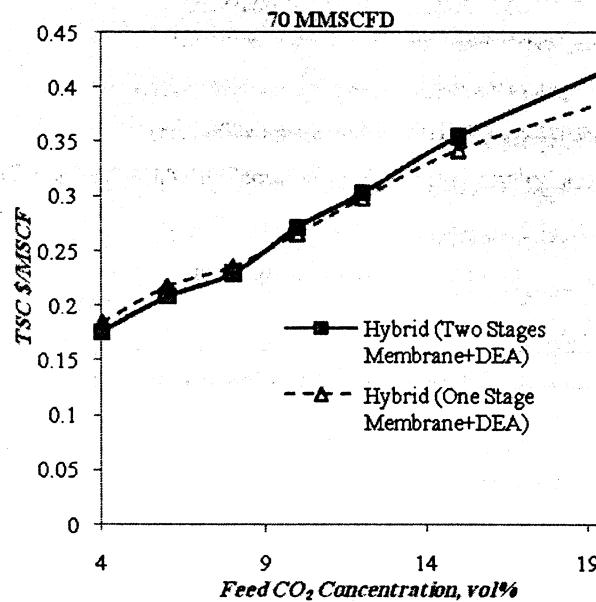
شکل ۴ اثر فشار جریان تراویش یافته از مرحله اول بر TSC سیستم های غشائی تک و دو مرحله ای (فشار خوراک: ۱۰.۸۶ psia، CA: ۲٪، X_{R,CO₂}: ۱۰٪)



شکل ۵ اثر فشار جریان تراویش یافته از مرحله دوم بر TSC سیستم غشائی دو مرحله ای (فشار خوراک: ۱۰.۸۶ psia، CA: ۲٪، X_{R,CO₂}: ۱۰٪)



شکل ۶ نمونه‌ای از بهینه‌سازی سیستم ترکیبی برای شیرین‌سازی گاز



شکل ۷ مقایسه هزینه جداسازی واحد ترکیبی بهینه با سیستم غشائی دو مرحله‌ای و واحد ترکیبی بهینه با سیستم غشائی تک مرحله‌ای
(فشار خوراک: ۱۰۸۶ psia، حللا: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA، غشاء: CA و $x_{R,CO_2}=2\%$)

غلظت‌ها (برای ترکیب CO_2/CH_4) نیز به ازای یک مرحله غشاء و دو مرحله غشاء آن هم در یک دبی خاص انجام شده و نتایج حاصله در شکل (۷) نشان

به منظور اطمینان از اینکه کدام واحد ترکیبی برای دبی و غلظت خوراک داده شده، دارای ساختار بهینه است، مقایسه واحدهای ترکیبی در دیگر

نقطه حداقل است که کمترین هزینه را جهت انجام جداسازی حاصل می‌کند. ضروری است که به ازاء هر دبی و ترکیب خوراک گازی، این نقطه بهینه به دست آید. برای سیستم ترکیبی، بایستی میزان حذف گازهای اسیدی توسط غشاء و ساختار غشایی مورد استفاده نداشتن کمپرسور، هزینه کمتری حاصل کرده و لذا بهینه می‌باشد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از امور پژوهش و فناوری شرکت ملی گاز ایران به دلیل حمایت و پشتیبانی از این مطالعه

تشکر می‌گردد.

نتیجه گیری

در مورد سیستم غشایی دومرحله‌ای، نسبت سطوح غشایی مرحله اول به مرحله دوم (A_1/A_2) دارای یک

مراجع

1. B.D. Bhide, A. Voskerician and S.A. Stern; "Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas"; *J. Membr. Sci.*, Vol. 140, 27, (1998).
2. B.D. Bhide and S.A. Stern; "Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions"; *J. Membr. Sci.*, Vol. 81, 209, (1993).
3. B.D. Bhide and S.A. Stern; "Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas II. Effects of operating conditions, economic parameters and membrane properties"; *J. Membr. Sci.*, Vol. 81, 239, (1993).
4. A.K. Datta and P.K. Sen; "Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas"; *J. Membr. Sci.*, Vol 283, 291, (2006).
5. J. Hao, P.A. Rice and S.A. Stern; "Upgrading low-quality natural gas with H_2S - and CO_2 -selective polymer membranes. Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle

- streams"; *J. Membr. Sci.*, Vol. 209, 177, (2002).
6. J. Hao, P.A. Rice and S.A. Stern; "Upgrading low-quality natural gas with H₂S - and CO₂-selective polymer membranes. Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams"; *J. Membr. Sci.*, Vol. 320, 108, (2008).
۷. محسن حیدری، مهدی پورافشاری چنار، مجید پاکیزه؛ ترسیم مرزهای اقتصادی بین تکنولوژی‌های آمین، غشایی و ترکیبی در شیرین‌سازی گاز طبیعی؛ نشریه علوم و مهندسی جداسازی، دوره سوم، شماره اول، صفحه ۹ تا ۱۹، (۱۳۹۰).
۸. مهدی پورافشاری چنار؛ تصفیه گاز طبیعی به روش غشائی؛ پایان‌نامه دکتری، دانشگاه صنعتی شریف، شهریور ۱۳۸۵.