

# مدل سازی و حل تقریبی جداسازی نیتروژن و متان در یک مدول غشایی پیچشی

محمد ابراهیم غلامزاده

ماهرشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، واحد دانشگاهی ماهرشهر، دانشکده مهندسی پتروشیمی

علی کارگری\*<sup>+</sup>، فرزین ذکایی آشتیانی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی

**چکیده:** در این مطالعه، مدل سازی جداسازی نیتروژن و متان در یک مدول غشایی پیچشی انجام شده است. برای این کار، ساده سازی هایی صورت گرفته است که همراه با حذف پیچیدگی های غیر ضروری و ساده سازی مدل، از دقت آن نکاسته و باعث شده است که این مدل به عنوان یک مدل کاربردی بسیار مفید باشد. برای این منظور از یک روش مدل سازی تقریبی ارایه شده برای غشاهای پیچشی، به منظور بررسی اثرهای افزایش سطح غشا و پارامترهای گاز خوراک (مانند شدت جریان، غلظت و فشار) بر جداسازی  $N_2/CH_4$  استفاده شده است. نتیجه ها نشان داد تغییر مقدار جریان، غلظت و فشار خوراک و سطح غشا، بسته به نوع گزینش گری غشا می تواند باعث بهبود و یا افت میزان بازیافت و غلظت متان در جریان فرآورده شود. از سوی دیگر مشخص شد که افزایش سطح غشا باعث افزایش میزان بازیافت متان در غشاهای گزینش گر متان شده و در غشاهای گزینش گر نیتروژن آن را کاهش می دهد. افزون بر این، با افزایش سطح غشا، غلظت متان در جریان فرآورده در غشاهای گزینش گر متان کاهش یافته در حالی که این مقدار در غشاهای گزینش گر نیتروژن افزایش می یابد. بنابراین نیاز است که بین میزان بازیافت متان و غلظت آن در جریان فرآورده تعادل برقرار شود.

**واژه های کلیدی:** حذف نیتروژن؛ جداسازی نیتروژن و متان؛ مدل سازی غشایی؛ غشای پیچشی؛ تراوه.

**KEYWORDS:** Nitrogen removal;  $N_2/CH_4$  separation; Membrane modeling; Spiral-wound membrane; Permeate.

## مقدمه

مصرف سالانه ی گاز طبیعی در امریکا حدود ۲۲ تریلیون فوت مکعب و کل مصرف جهانی حدود ۹۵ تریلیون فوت مکعب در سال گزارش شده است [۲].

این در حالی است که به گزارش موسسه پژوهش گاز<sup>(۱)</sup>،

روند افزایش درخواست جهانی برای انرژی، رشد سالانه ۱/۷٪ را از سال ۲۰۰۵ تا سال ۲۰۲۰ میلادی نشان می دهد. این رشد مربوط به تمام منابع انرژی می باشد و در این میان تقاضا برای گاز طبیعی در سال های اخیر بیشترین میزان رشد را داشته است [۱].

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: kargari@aut.ac.ir

(۱) Gas Research Institute

در این پروژه‌ها وجود دارد این است که گاز دورریز آن‌ها به طور معمول دارای مقدار بالایی از متان و نیتروژن است، که با کاهش مقدار نیتروژن آن به سطح قابل پذیرش، می‌توان به جای سوزاندن در مشعل، از آن برای تولید توان مورد نیاز دستگاه‌های بخش LNG مانند کمپرسورهای متراکم‌سازی گاز استفاده کرد. از دیگر زمینه‌ها، می‌توان به فرایندهای پتروشیمیایی اشاره کرد که حتی مقدارهای کم نیتروژن در متان نیز در آن‌ها ایجاد مزاحمت می‌کند مانند فرایند تولید متانول. پس نیاز است که برای جلوگیری از هدر رفت گاز طبیعی و استفاده از منابع کم عیارتر، راهکارهای کاربردی برای جداسازی نیتروژن از گاز طبیعی ارائه شود. برای جداسازی نیتروژن از گاز طبیعی در حال حاضر از سامانه‌های تقطیر سرمایشی<sup>(۲)</sup>، جذب سطحی و غشایی استفاده می‌شود. فرایندی که برای حذف نیتروژن از گاز طبیعی در سطح گسترده‌ای به کار می‌رود جداسازی نیتروژن با تقطیر سرمایشی می‌باشد (دمای جوش متان  $162^{\circ}\text{C}$  - و دمای جوش نیتروژن  $196^{\circ}\text{C}$  - است). واحدهای صنعتی جداسازی سرمایشی برای میدان‌های بزرگ گازی که بتوانند  $500-50$  Mcsfd<sup>(۳)</sup> را برای مدت ۱۰ سال فراهم کنند مناسب هستند. زیرا هزینه و سرمایه‌گذاری بالای این واحدها در این شدت جریان‌های بالا، پس از چند سال مستهلک می‌شود [۶]. برای جداسازی گازها به روش غشایی در مقیاس صنعتی، به دلیل نیاز به سطح زیاد غشا، به‌طور عمده از مدول‌های پیچشی<sup>(۴)</sup> و الیاف توخالی<sup>(۵)</sup> استفاده می‌شود. این مدول‌ها نسبت سطح به حجم زیادی داشته و قیمت به نسبت پایینی نسبت به مدول‌های لوله‌ای یا قاب و صفحه‌ای دارند. از مدول پیچشی بیش‌تر در موردهایی استفاده می‌شود که میزان جداسازی بالایی نیاز است و فشار عملیاتی نیز زیاد است، به‌ویژه برای فرایندهای مربوط به گاز طبیعی که به‌طور معمول گاز خوراک در فشار به نسبت بالایی (۶۰-۲۰ bar) در دسترس است این مدول‌ها بسیار مناسب می‌باشند [۶، ۲]. هر چند که غشاهای الیاف توخالی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر هستند اما چنانچه میزان تراوایی در غشاهای صفحه‌ای تخت که به صورت مدول‌های پیچشی درآمده‌اند زیاد باشد، می‌تواند هزینه زیاد این غشاها (که به‌طور معمول به صورت دلار بر مترمربع سطح غشا بیان می‌شود) را جبران کند [۹، ۷، ۲]. امروزه از این نوع مدول‌ها در فرایند شیرین‌سازی گاز طبیعی در سطح گسترده‌ای

حدود ۱۴٪ از ذخیره گاز آمریکا دارای کیفیت لازم نبوده و مقدار زیادی نیتروژن دارد [۳]. از آنجا که گاز طبیعی در این کشور در زمره پنج انرژی اصلی بوده و نزدیک به نیمی از انرژی مصرفی در خانه‌های آمریکا را فراهم می‌کند، این مسئله باعث شده تا برای تولید گاز با کیفیت قابل ارسال با خط لوله (ارزش گرمایی  $950\text{ Btu/ft}^3$  و غلظت کمتر از ۴٪ برای مواد خنثی [۳]) تلاش‌های زیادی صورت گیرد.

وجود نیتروژن در گاز طبیعی، اگرچه آثار مخرب خوردگی بر تأسیسات انتقال و فرآورش گاز به همراه ندارد اما در غلظت‌های بالا به دلیل افزایش هزینه‌های حمل و نقل و نگهداری، کاهش ارزش گرمایی و مسائل زیست محیطی لازم است در محل تولید جداسازی شود. به علت مقدار به نسبت زیاد نیتروژن در بیش‌تر مخازن گاز طبیعی کشورهای اروپایی و آمریکا، سال‌هاست که بسیاری از این کشورها برای جداسازی نیتروژن از گاز طبیعی اقدام کرده‌اند اما با توجه به بالا بودن هزینه‌های جداسازی نیتروژن از گاز طبیعی در روش‌های متداول، این‌گونه جداسازی‌ها بیش‌تر به شدت جریان‌ها و غلظت‌های به نسبت زیاد محدود شده است بنابراین جداسازی نیتروژن از گاز طبیعی برای غلظت‌های بالاتر از ۴٪ انجام می‌گیرد.

در کشور ما از گاز طبیعی هم به عنوان سوخت و هم به عنوان خوراک واحدهای پتروشیمی استفاده می‌شود. میزان نیتروژن موجود در گاز طبیعی خروجی از پالایشگاه‌های گاز ایران بین ۵ تا ۱۱ درصد متغیر است [۴].

در صورتی که گازی دارای کمتر از ۱۰٪ نیتروژن باشد، به‌طور عموم می‌توان با اختلاط آن با مقدار کافی از یک گاز با غلظت کم نیتروژن، به فرآورده‌ای با استاندارد لازم رسید، اما برای جریان‌های دارای مقدارهای بالاتر از ۱۰٪ نیتروژن، فرایند آمیختن آن با گازهای کم نیتروژن امکان‌پذیر و عملی نیست؛ به‌ویژه وقتی مقدار هیدروژن سولفید و یا کربن دی‌اکسید آن نیز بالا باشد [۵].

یکی از زمینه‌های کاربردی برای چنین پژوهش‌هایی در کشور، در رابطه با بازیافت گازهای دورریز برخی پروژه‌های گازی مانند پروژه‌های مایع‌سازی گاز طبیعی است. از مناسب‌ترین راه‌های صادرات گاز طبیعی برای کشور، اجرای پروژه‌های مربوط به تولید گاز طبیعی مایع شده<sup>(۱)</sup> می‌باشد. مشکلی که به‌طور عموم

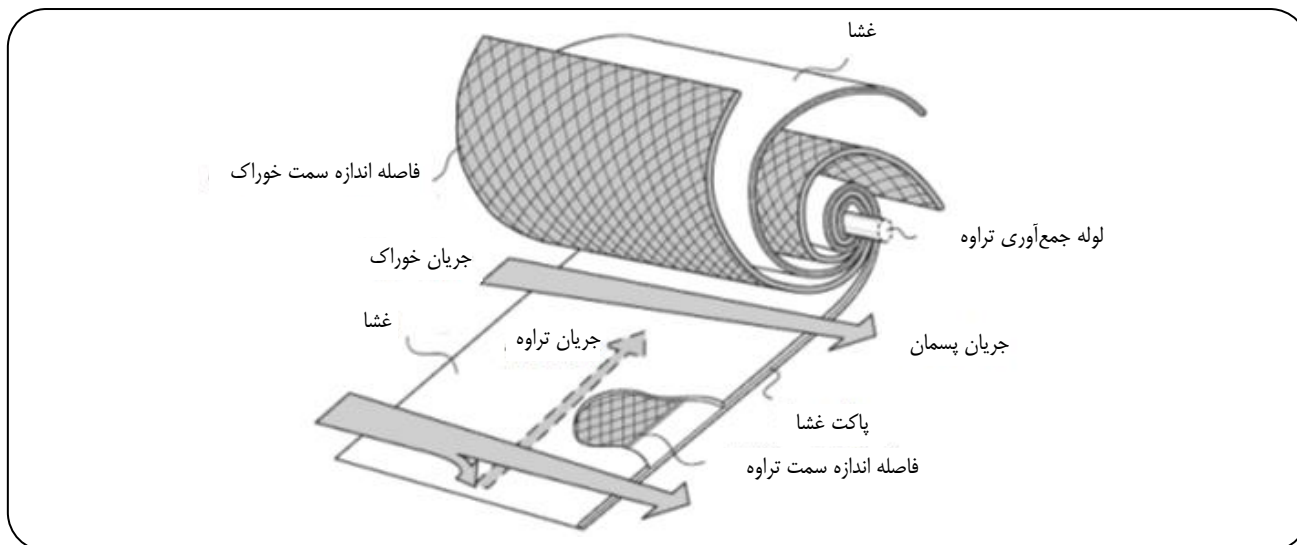
(۱) LNG

(۲) Cryogenic

(۳) Million cubic standard feet per day (Mcsfd)

(۴) Spiral-wound

(۵) Hollow-fiber



شکل ۱- طرح‌واره‌ای کلی از یک مدول غشایی پیچشی چند لایه به صورت باز شده [۷].

انتخاب شود که این غشاها بهترین کارایی خود را داشته باشند. آن‌ها نشان دادند که غشاهای PDMS دارای گزینش‌گری متان به نیتروژن معادل ۳/۳ در دمای محیط هستند. نرم‌شوندگی<sup>(۱)</sup> باعث افزایش اندکی در گزینش‌گری متان به نیتروژن می‌شود، چرا که باعث افزایش تحرک زنجیره‌های پلیمری می‌شود و نتیجه‌ی آن افزایش ضریب نفوذ هر دو جزء یعنی نیتروژن و متان است اما از آنجا که مولکول متان بزرگ‌تر است، ضریب نفوذ آن نسبت به نیتروژن افزایش بیش‌تری یافته و در نتیجه گزینش‌گری متان به نیتروژن به طور کلی بیش‌تر می‌شود. گزینش‌گری گزارش شده برای غشای PDMS نرم شده، برابر ۳/۷ است که در مقایسه با PDMS خالص به مقدار کمی افزایش یافته است. فشارهای بالا نیز گزینش‌گری متان به نیتروژن را اندکی بهبود می‌دهد، به‌ویژه زمانی که گاز دارای مقداری از ترکیب‌های هیدروکربنی  $C_{3+}$  نیز باشد. این ترکیب‌ها نقش همان نرم‌کننده را بازی می‌کنند. این اثر وقتی بیش‌تر می‌شود که دمای خوراک کاهش یابد. برای PDMS، گزینش‌گری متان به نیتروژن از ۳/۳ به حدود ۴ و پروپان به نیتروژن از ۱۰ به حدود ۳۰ در  $20^{\circ}C$  - افزایش می‌یابد. در غشاهای پرفلورو، گزینش‌گری نیتروژن به متان به تقریب مستقل از فشار است اما افزایش دما مقدار آن را کاهش می‌دهد. در اینجا از نتیجه‌های داده شده برای این دسته از غشاهای پلیمری در بخش مدل‌سازی استفاده شده است.

استفاده می‌شود و به تقریب غشاهای الیاف توخالی برای جداسازی گازها در حال جایگزینی با غشاهای مارپیچی هستند. شکل ۱ نمایی کلی از یک مدول غشایی باز شده را نشان می‌دهد.

بر این اساس، در این مطالعه برای بررسی جداسازی نیتروژن از متان توسط غشا، مدل‌سازی این نوع مدول‌ها بررسی شده است و از آنجا که این نوع مدول‌ها در قطرهای ۸ و ۱۲ اینچی و به ترتیب با سطح  $20\ m^2$  و  $50\ m^2$  به بازار عرضه می‌شوند [۶]، بنابراین سطوح غشایی بررسی شده به صورت مضربی از ۲۰ و یا ۵۰ در نظر گرفته شده است. شکل ۲ چندین مدول غشایی پیچشی را نشان می‌دهد که در یک محفظه‌ی غشایی تحت فشار، قرار گرفته است.

در گزارش داده شده توسط Lokhandwala و همکاران در سال ۲۰۱۰ میلادی [۶]، ویژگی‌های تراوایی تعدادی از غشاهای کامپوزیتی، شامل یک نگهدارنده‌ی میکرومتخلخل و یک لایه گزینش‌گر لاستیکی نازک، مطالعه شده که نتیجه آن انتخاب مدول‌های لاستیک سیلیکون (مانند PDMS) به عنوان غشاهای گزینش‌گر متان و غشاهای پرفلورو (مانند آمیزه‌هایی از Hyflon® AD 60 و Cytop®) به عنوان غشاهای گزینش‌گر نیتروژن بوده است. از آنجا که در برخی موردها شرایط عملیاتی بر گزینش‌گری غشاء مؤثر است، آگاهی از این شرایط کمک می‌کند که در طراحی یک سامانه جداسازی غشایی، شرایط به گونه‌ای

(۱) Plasticizing



$$C = \frac{\gamma R_g T \mu L U_f}{W d_m B P^\gamma} \quad (2)$$

گروه دوم، بیانگر اثر  $\gamma$  و غلظت محلی سمت تراوه،  $y'$  بر شدت جریان بدون بعد سمت خوراک می باشد:

$$\varphi(\gamma, y') = \frac{u}{u_f}(\gamma, y') = \quad (3)$$

$$\left(\frac{y'}{y'_f}\right)^a \left(\frac{1-y'}{1-y'_f}\right)^b \left(\frac{\alpha - (\alpha-1)y'}{\alpha - (\alpha-1)y'_f}\right)$$

که  $a$  و  $b$  در این معادله شامل پارامترهای زیر می باشد:

$$a = \frac{\gamma(\alpha-1)+1}{(\alpha-1)(1-\gamma)}, \quad b = \frac{\gamma(\alpha-1)-\alpha}{(\alpha-1)(1-\gamma)} \quad (4)$$

بنابراین، شدت جریان سمت خوراک در خروجی را به صورت زیر می توان نوشت:

$$\varphi_f = \frac{U_f}{U_f} = \varphi(\gamma, y'_f) \quad (5)$$

گروه سوم، ارتباط بین فاکتور بدون بعد نفوذ،  $R$ ، با غلظت محلی تراوه در امتداد خروجی جریان باقی مانده،  $y'_f$  را نشان می دهد.

$$R = \frac{\gamma W L Q_r}{d U_f} = A \frac{Q_r}{d} \frac{P}{U_f} \quad (6)$$

$$R = \frac{1}{\alpha(1-\gamma)} \left\{ \alpha - (\alpha-1)y'_f - (\alpha - (\alpha-1)y'_f) \varphi(\gamma, y'_f) - (\alpha-1)I(\gamma, y'_f) \right\} \quad (7)$$

در اینجا  $I(\gamma, y'_f)$  یک تابع انتگرالی است که با استفاده از روش تقریب درجه دو گاوس - لژاندر تخمین زده می شود. این تابع انتگرالی به صورت زیر می باشد

$$I(\gamma, y'_f) = \int_{y'_f}^{y'_f} \left( \frac{U}{U_f} \right)_{\gamma} dy' = \int_{y'_f}^{y'_f} \varphi_{\gamma}(y') dy' \quad (8)$$

محاسبه مقدار انتگرال فوق به روش تقریب درجه دو گاوس - لژاندر عبارت است از

$$I(\gamma, y'_f) \approx \frac{y'_f - y'_f}{\gamma} \sum_{j=1}^n w_j \varphi_{\gamma} \left( \frac{z_j (y'_f - y'_f) + (y'_f + y'_f)}{\gamma} \right) \quad (9)$$

این شکل نشان گر دو ورقه غشای مجاور یکدیگر در یک پاکت غشایی در یک مدول ماریچی است. جریان خوراک از بین این دو لایه در جهت از چپ به راست، در حرکت می باشد و جریان تراوه به صورت جریان متقاطع و در جهت عمود بر مسیر حرکت خوراک (از بالا به پایین) جریان دارد (شعبه جریان در غشاهای اسمز معکوس در تصفیه آب).

فرضیه های اساسی در این مدل، عبارتند از:

۱ - جریان خوراک به صورت گاز کامل بوده و تنها شامل یک مخلوط دوتایی است.

۲ - فرایند جداسازی طی نفوذ در غشا و به صورت یک فرایند جریان متقاطع صورت می گیرد.

۳ - شدت جریان پسماند (یعنی  $u$ ) در راستای جریان تراوه (یعنی  $l$ ) ثابت است. یعنی در عرض غشا جریان پسماند به طور یکنواخت توزیع شده است.

۴ - از افت فشار در سمت خوراک صرف نظر می شود. این فرض در مواردی که شدت جریان به اندازه کافی کم است و یا پهنای لایه غشاء کوچک است، فرض معقولی می باشد.

۵ - ضریب تراوایی غشا مستقل از فشار و غلظت فرض شده است.

۶ - افت فشار در سمت تراوه توسط معادله هاگن - پوازوی بیان می شود.

۷ - فشار جریان تراوه تنها در جهت جریان تغییر می کند.

پارامتر  $h$  در معادله های ارایه شده، شکل بدون بعد پارامتر طول لایه غشا می باشد یعنی  $l/L=h$  که در آن  $l$  جهت را نشان می دهد و فاصله از ابتدای طول لایه غشا است و  $L$  بیانگر طول لایه غشا می باشد.

این مدل شامل چهار گروه معادله جبری غیرخطی می باشد که فرض اساسی حاکم بر آن این است که شدت جریان پسماند در راستای جریان تراوه ثابت باشد. به عبارت دیگر، تغییر جریان تراوه در راستای طول غشا به صورت خطی است که به زبان ریاضی یعنی تغییرهای  $\theta$  با  $h$  خطی است. شکل معادله های داده شده به صورت بدون بعد می باشد و تمامی پارامترهای به کار رفته در قسمت فهرست نمادها شرح داده شده است.

گروه اول، توزیع فشار سمت تراوه را بیان می کند:

$$\gamma^2 = \gamma_0^2 + \frac{1}{\gamma} C (1 - \varphi_r) (1 - h^2) \quad (10)$$

در این معادله، ثابت بدون بعد  $C$  به صورت زیر تعریف می شود:

که در این معادله‌ها  $h_1=0/5$  می‌باشد و  $u_r(h_1)$  و  $x_r(h_1)$  با حل چهار معادله جبری غیرخطی در  $h_1$  به دست می‌آید. در این شرایط معادله‌ی توزیع فشار به شکل زیر خواهد بود

$$\gamma^r(h_1) = \gamma_0^r + \frac{\gamma}{\lambda} C \left[ 1 - \frac{u_r}{u_f}(h_1) \right] \quad (17)$$

محاسبه‌های انجام گرفته در این مطالعه بر اساس فرمول یک نقطه‌ای برای معادله‌های (۱۱) و (۱۲) و فرمول سه نقطه‌ای برای معادله (۱۰) می‌باشد. شایان گفتن است که فرمول سه نقطه‌ای برای توابع چند جمله‌ای با درجه‌ی  $5 = 2n+1$  یا کمتر از آن جواب قابل پذیرشی ارائه می‌دهد و بیش‌ترین توان  $y'$  در معادله‌ی (۳) در بیش‌تر شرایط به‌طور عموم کم‌تر از این مقدار است.

پارامترهای مدل و شرایط عملیاتی مورد مطالعه، در جدول ۱، ارائه شده است. این مقادارها اگرچه مربوط به کاربرد خاصی نیست اما سعی شده است تا محدوده‌ی مربوط به جداسازی  $N_2/CH_4$  را در بر بگیرد.

تعیین مقادارهای  $R$  و  $C$  کار ساده‌ای نیست چون وابسته به مقادارهای فرایندی یعنی شدت جریان و فشار جریان خوراک هستند، به همین خاطر، این دو پارامتر را به صورت زیر بازنویسی کرده و به جای تعیین  $R$  و  $C$ ، مقدار  $Q_2/d$  و  $C''$  تخمین زده می‌شود.

$$C = \frac{\gamma R_g T \mu U_f}{W d_m B P^r} = C'' \frac{U_f}{A P^r} \quad (18)$$

$$R = \frac{Q_2}{d} \frac{A P}{U_f} \quad (19)$$

شایان گفتن است که در این مطالعه، چون بررسی اثر سطح غشا نیز مورد هدف می‌باشد، آن نیز همراه با دو پارامتر یاد شده از دیگر پارامترها جدا شده است.

دو راه وجود دارد؛ یکی تعیین تمام ویژگی‌های درونی غشا و دیگری استفاده از اطلاعات و نتیجه‌های به دست آمده از بررسی‌های ارائه شده در مقاله‌ها، گزارش‌ها و تخمین مقادارهای مناسبی برای  $Q_2/d$  و  $C''$ ، که در اینجا راه دوم استفاده شده است. مقدار  $Q_2/d$  و  $\alpha$  مطابق جدول ۱ انتخاب شده است که از مرجع [۶] به دست آمده و  $C''$  نیز از نتیجه‌های شبیه‌سازی یاد شده در آن، تخمین زده شده است.

فرایندهای غشایی بیش‌تر برای میدان‌های کوچک گازی با میزان تولید ۱۰ تا ۱۵ میلیون فوت مکعب در روز (معادل حدود

در معادله (۹)،  $w_j$  وزن و  $Z_j$  ریشه‌های چند جمله‌ای لژاندر درجه‌ی  $n+1$ ،  $(P_{n+1})$ ، استفاده شده در این روش انتگرال‌گیری، می‌باشد [۱۲].

گروه چهارم، بیانگر ارتباط بین غلظت سمت خوراک،  $x$  و غلظت محلی سمت تراوه،  $y'$  می‌باشد:

$$\frac{y'}{1-y'} = \frac{\alpha(x-\gamma y')}{1-x-\gamma(1-y')} \quad (10)$$

غلظت محلی جریان باقی مانده،  $x_r(h_i)$ ، از معادله (۱۰) و با  $y'=y'_r(h_i)$  به دست می‌آید.

شدت جریان تراوه و غلظت آن در خروجی، با انتگرال‌گیری در طول غشا به دست می‌آید. در این روابط نیز از قاعده تقریب درجه دوم گاوس - لژاندر برای تخمین انتگرال استفاده شده است.

$$\theta_0 = 1 - \int_0^1 \frac{u_r}{u_f} dh \approx 1 - \frac{1}{\gamma} \sum_{i=1}^m w_i \times \varphi_r \left( \frac{1}{\gamma} Z_i + \frac{1}{\gamma} \right) \quad (11)$$

$$y_0 = \int_0^1 y'_a dh \approx \frac{1}{\gamma} \sum_{i=1}^m w_i \times y'_a \left( \frac{1}{\gamma} Z_i + \frac{1}{\gamma} \right) \quad (12)$$

حل همزمان معادله‌های ۱، ۵، ۷ و ۱۰ با  $x=x_f$  در نقاط گوناگون  $h_i$ ، مقادارهای  $\varphi_r(h_i)$ ،  $\gamma(h_i)$ ،  $y'_r(h_i)$  و  $y'_f(h_i)$  را ارائه می‌دهد. شایان گفتن است که  $h_i$ ، مقدار  $h$  در نقاط  $\left( \frac{1}{\gamma} Z_i + \frac{1}{\gamma} \right)$  می‌باشد.

شدت جریان پسماند در خروجی و غلظت آن را می‌توان از موازنه کلی مواد در غشا به دست آورد.

$$\eta_0 = 1 - \theta_0 \quad (13)$$

$$x_0 = \frac{x_f - \theta_0 y_0}{1 - \theta_0} \quad (14)$$

بنابراین مسائل مقدار مرزی اصلی، به حل چهار معادله جبری غیرخطی در نقاط  $h_i$  کاهش یافت.

بررسی‌ها نشان داده است که فرمول یک نقطه‌ای، به‌طور کلی حل رضایت بخشی را ارائه می‌کند، که در این حالت  $w_1=2$  و  $Z_1=0$  و فرمول‌های (۱۱) و (۱۲) به صورت زیر کاهش می‌یابد [۱۱، ۱۲، ۱۴].

$$\theta_0 = 1 - \frac{u_r}{u_f}(h_1) \quad (15)$$

$$y_0 = y'_a(h_1) = \frac{x_f - x_r(h_1) \frac{u_r}{u_f}(h_1)}{1 - \frac{u_r}{u_f}(h_1)} \quad (16)$$

جدول ۱- تراوایی و گزینش‌گری غشاهای استفاده شده در بررسی مدل [۶].

غشای گزینش‌گر نیتروژن		غشای گزینش‌گر متان		گاز
تراوایی (GPU) <sup>(۱)</sup>	گزینش‌گری	تراوایی (GPU)	گزینش‌گری	
۵۰	۲٫۵	۵۰	-	نیتروژن
۲۰	-	۱۵۰	۳	متان

(۱) Gas Permeation Unit,  $1 GPU = 10^{-9} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$

جدول ۲- مقدارهای پارامترهای استفاده شده در حل مدل.

پارامتر	غشای گزینش‌گر نیتروژن	غشای گزینش‌گر متان
$\gamma$	۰٫۲	۰٫۲
P, (Pa)	$20 \times 10^5$	$20 \times 10^5$
$U_f$ , (MMscfd) <sup>a</sup>	۱۵	۱۵
$C''$ , ( $\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^2 \cdot \text{s} / \text{m}^3$ )	$1.84 \times 10^{-15}$	$1.9 \times 10^{-14}$
A	۲٫۵	۳
Permeance ( $\text{Q}_2/d$ ), ( $\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )	$1.52 \times 10^{-10}$	$3.8 \times 10^{-10}$
$x_f$	۰٫۲	۰٫۸

$1 \text{ MMscfd} = 0.2832 \text{ MMscmd} = 0.328 \text{ Nm}^3/\text{s}$

گزینش‌گر متان، جریان تراوه، جریان فرآورده بوده و غلظت متان مبنای محاسبه‌های غلظت در جریان‌ها است.

### نتیجه‌ها و بحث

#### اثر افزایش شدت جریان خوراک

از شکل‌های ۴ و ۵ چنین برمی‌آید که افزایش شدت جریان خوراک در مدولی با سطح ثابت، باعث افزایش میزان بازیافت متان در غشاهای گزینش‌گر نیتروژن می‌شود در حالی که در غشاهای گزینش‌گر متان این مسئله باعث افت بازیافت متان می‌شود. میزان بازیافت به روش زیر محاسبه شده است.

$$\text{شدت جریان فرآورده} \times \text{غلظت متان در جریان فرآورده} = \frac{\text{میزان بازیافت متان}}{\text{شدت خوراک غلظت متان در جریان خوراک}}$$

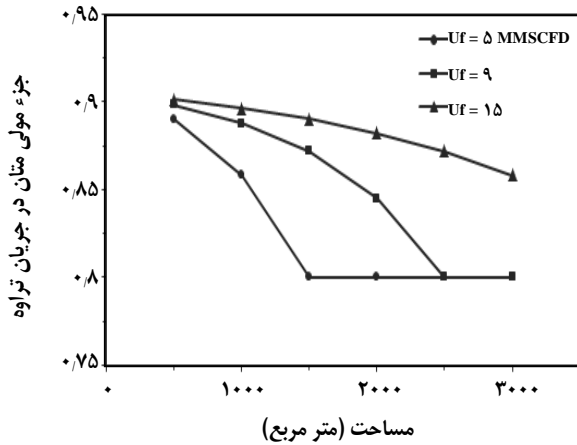
روند بازیافت متان در غشاهای گزینش‌گر متان و گزینش‌گر نیتروژن به‌طور کامل متفاوت است. همان‌گونه که در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است، میزان بازیافت متان در غشاهای گزینش‌گر متان با افزایش مساحت غشا افزایش می‌یابد زیرا با افزایش

۰٫۴ تا ۰٫۳ میلیون متر مکعب در روز، مناسب می‌باشد [۱۶، ۱۵]. گزارش‌های اقتصادی نیز نشان می‌دهد که اگر گاز طبیعی دارای بیش از ۳۰٪ نیتروژن باشد، فرآوری غشایی برای تولید گاز با کیفیت خط لوله، از نظر اقتصادی، امکان‌پذیر نیست [۱۸، ۱۷، ۱۷]. به همین خاطر، شدت جریان و ترکیب درصد بیشینه خوراک، در این مطالعه تا این مقدارها در نظر گرفته شده است.

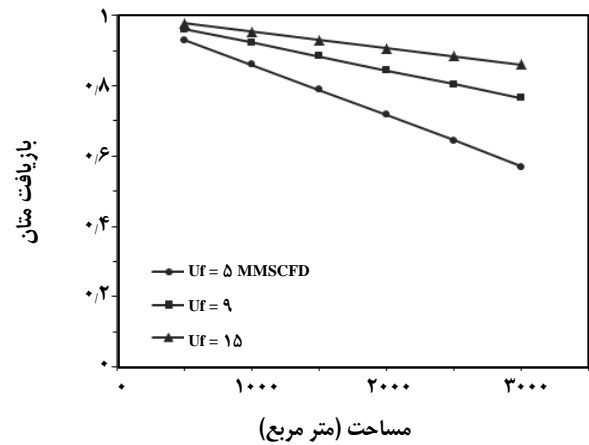
البته شایان ذکر است که اگر جریان گاز طبیعی دارای بیش از ۸٪ نیتروژن باشد، با غشاهای امروزی و طی یک فرایند غشایی تک مرحله‌ای، نمی‌توان به فرآورده‌ی گازی حدود ۴٪ نیتروژن همراه با بازیافت هیدروکربنی مناسب دست یافت و باید از طراحی فرایندهای چند مرحله‌ای بهره گرفته شود.

در ادامه، نمودارهای مربوط به بررسی اثر پارامترهای گوناگون در جداسازی  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  توسط غشاء پیچشی بر اساس مدل مطرح شده، آورده شده است. در هر شکل مقدارهای پارامترهایی که به‌طور صریح بیان نشده است، بر طبق جدول ۲ می‌باشد.

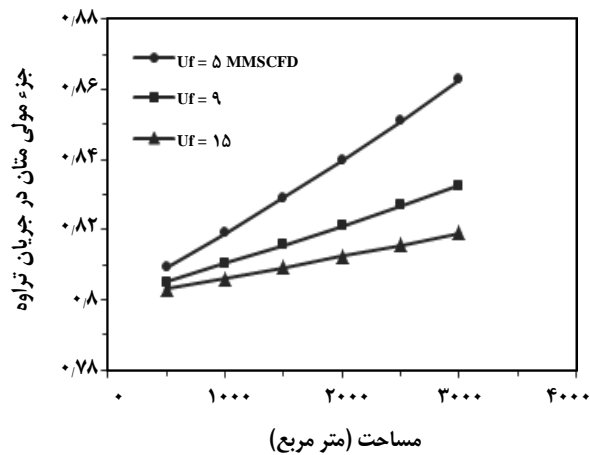
باید توجه داشت که در بررسی غشاهای گزینش‌گر نیتروژن منظور از جریان فرآورده، جریان پسماند است و غلظت جریان‌ها بر مبنای غلظت نیتروژن می‌باشد، در حالی که در غشاهای



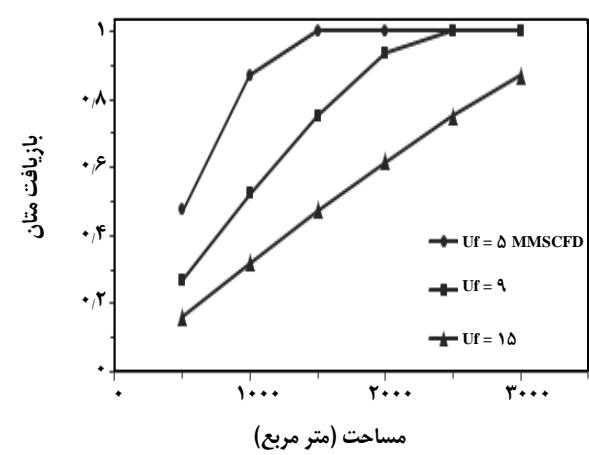
شکل ۶ - غلظت متان در جریان تراوه در غشای گزینش گر متان.



شکل ۴ - بازیافت متان در غشای گزینش گر نیتروژن.



شکل ۷ - غلظت متان در جریان فرآورده (پسماند) در غشای گزینش گر نیتروژن.



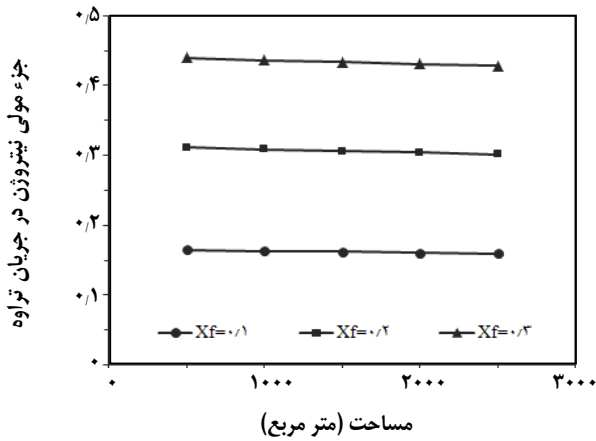
شکل ۵ - بازیافت متان در غشای گزینش گر متان.

در توجیه این شکل‌ها می‌توان گفت که هر چه نسبت سطح غشا به شدت جریان خوراک (یا زمان ماند جریان در مدول غشایی) کمتر باشد، غلظت بالاتری از جزء تراواتر در سمت تراوه به دست می‌آید ولی میزان جریان تراوه از غشا کاهش می‌یابد. برای به دست آوردن مقدار تراوه بیشتر، باید نسبت سطح غشا به شدت جریان خوراک یعنی همان زمان ماند جریان را افزایش داد ولی این باعث خواهد شد مقدار بیشتر از اجزاء به نسبت قابلیت تراوایی آنها، به سمت دیگر غشا نفوذ کنند که نتیجه آن افت غلظت جزء تراواتر در سمت تراوه می‌شود. پس چنین می‌توان نتیجه گرفت که برای به دست آوردن مقدار جریان بیشتر تراوه، باید سطح را تا جایی افزایش داد که افت غلظت جزء تراواتر توجیه پذیر باشد.

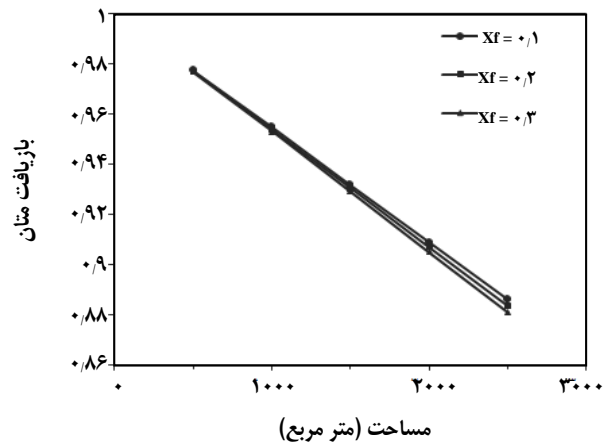
مساحت غشا، شدت جریان حجمی تراوه افزایش می‌یابد و متان بیشتری وارد جریان تراوه می‌شود. اما در مورد غشای گزینش گر نیتروژن مسئله برعکس است. این غشاها نسبت به نیتروژن تراواتر بوده و نیتروژن با جریان تراوه دفع می‌شود و در واقع جریان پسماند غنی از متان بوده و فرآورده محسوب می‌شود. با افزایش سطح غشا، میزان نیتروژن عبوری از غشا بیشتر شده و به همراه آن متان بیشتری وارد جریان تراوه (جریان دور ریز) می‌شود و بنابراین میزان بازیافت متان کاهش می‌یابد.

البته برای بررسی راندمان جداسازی غشایی می‌بایست غلظت متان در جریان‌های فرآورده و میزان بازیافت آن راه هم‌زمان در نظر گرفت. در شکل‌های ۶ و ۷ اثر افزایش شدت جریان خوراک بر غلظت متان در جریان فرآورده و پسماند بررسی شده است.

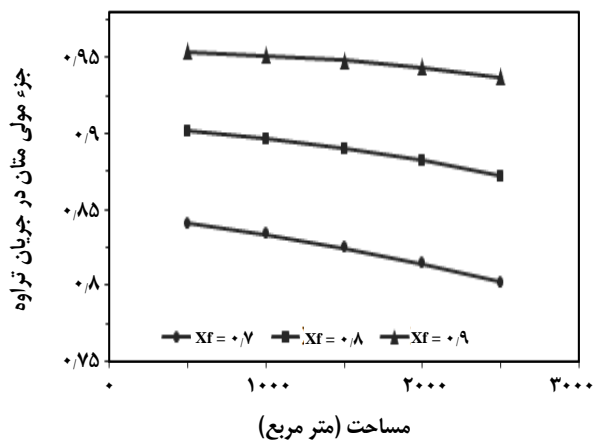




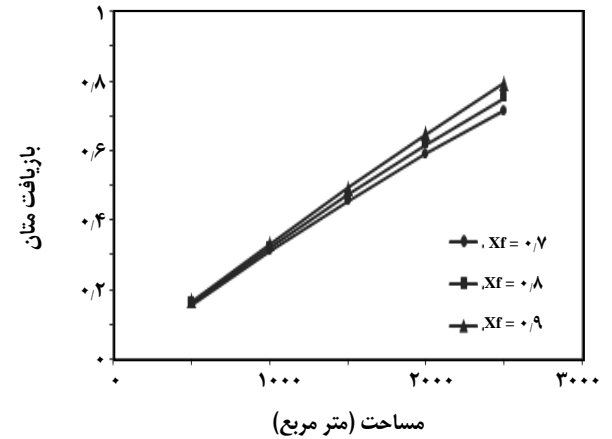
شکل ۱۰ - غلظت نیتروژن در جریان تراوه در غشای گزینش‌گر نیتروژن.



شکل ۸ - میزان بازیافت متان در غشای گزینش‌گر نیتروژن.



شکل ۱۱ - غلظت متان در جریان تراوه در غشای گزینش‌گر متان.



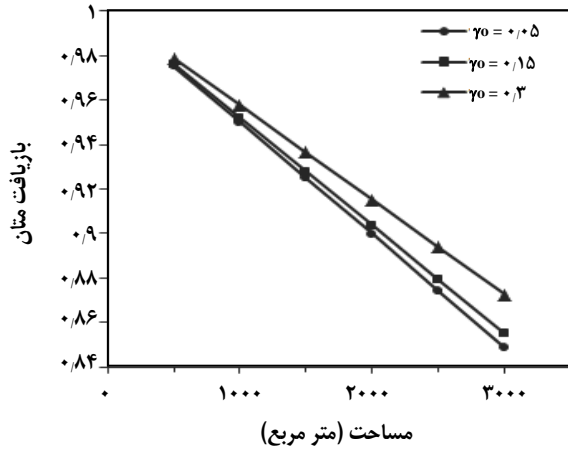
شکل ۹ - میزان بازیافت متان در غشای گزینش‌گر متان.

بازیافت در غشاهای گزینش‌گر نیتروژن و افزایش آن در غشاهای گزینش‌گر متان می‌شود. با افزایش این اختلاف فشار، نیروی محرکه افزایش یافته و مقدار ماده عبور کرده از غشا در واحد زمان (شار) افزایش می‌یابد. این افزایش شار باعث افزایش جریان فرآورده (تراوه) در غشاهای گزینش‌گر متان و کاهش جریان فرآورده (جریان پسماند) در غشاهای گزینش‌گر نیتروژن می‌شود که در شکل‌های ۱۶ و ۱۷ نیز به خوبی نشان داده شده است. از آنجا که افزایش این اختلاف فشار، باعث افزایش میزان شار عبوری از غشا می‌شود بنابراین، در یک سطح ثابت از غشا، هر چه  $\gamma$  بیشتر کاهش یابد، غلظت جز تراواتر نیز در سمت تراوه بایستی بیشتر شود، که در شکل‌های ۱۸ و ۱۹ این موضوع نشان داده شده است. همچنین با کاهش  $\gamma$  دیده می‌شود که، شیب افت غلظت در سمت تراوه بیشتر می‌شود.

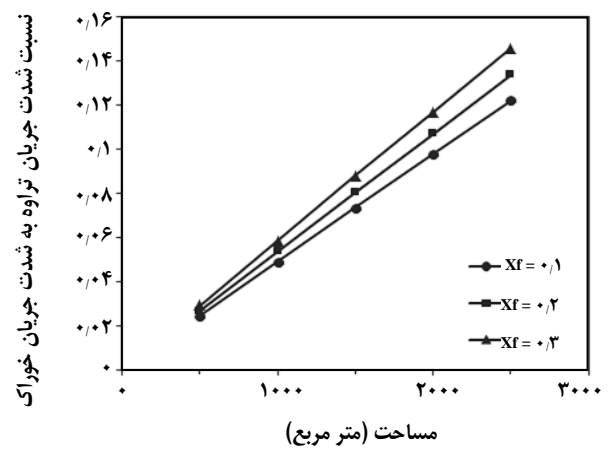
شکل‌های ۸ و ۹ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت متان در جریان خوراک، میزان بازیافت اندکی افزایش می‌یابد. البته این افزایش بازیافت، در غشاهای گزینش‌گر متان بیش‌تر می‌باشد. افزایش غلظت نیتروژن در غشاهای گزینش‌گر نیتروژن و افزایش غلظت متان در غشاهای گزینش‌گر متان، باعث افزایش غلظت و شدت جریان تراوه خواهد شد چرا که بر طبق قانون اول فیک، نیرو محرکه و در نتیجه آن شار جرمی افزایش می‌یابد. نتیجه‌های به‌دست آمده از شکل‌های ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ نیز این مطالب را تأیید می‌کند.

#### اثر افزایش اختلاف فشار دو طرف غشا

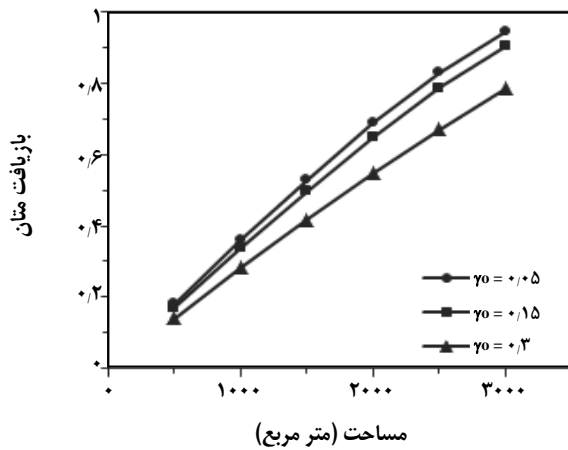
همان‌گونه که در شکل‌های ۱۴ و ۱۵ دیده می‌شود افزایش اختلاف فشار بین دو طرف غشا (کاهش  $\gamma$ ) باعث کاهش میزان



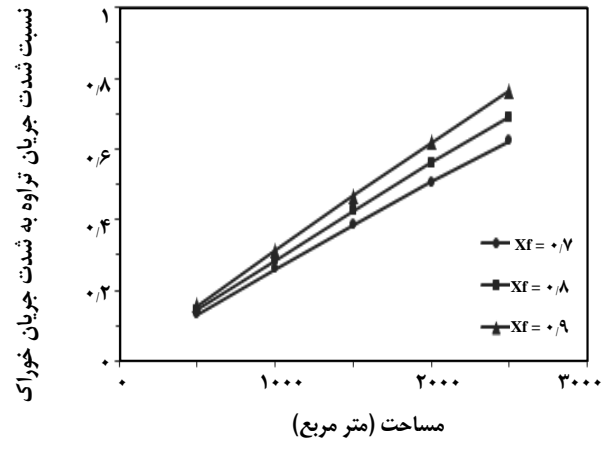
شکل ۱۴ - میزان بازیافت متان در غشای گزینش گر نیتروژن.



شکل ۱۲ - نسبت شدت جریان تراوه به جریان خوراک در غشای گزینش گر نیتروژن.



شکل ۱۵ - میزان بازیافت متان در غشای گزینش گر متان.



شکل ۱۳ - نسبت شدت جریان تراوه به جریان خوراک در غشای گزینش گر متان.

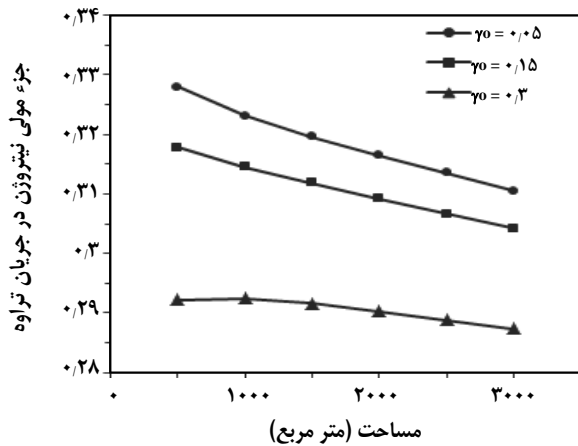
افزون بر این، افزایش فشار خوراک، افزایش سطح غشا و افزایش شدت جریان خوراک باعث افزایش شدت جریان تراوه و کاهش غلظت آن می‌شود. به طور کلی، در صورتی که شرایط عملیاتی و شرایط خوراک مشخص باشد، مساحت غشا تعیین کننده میزان بازیافت متان و درصد خلوص آن خواهد بود.

### فهرست نمادها

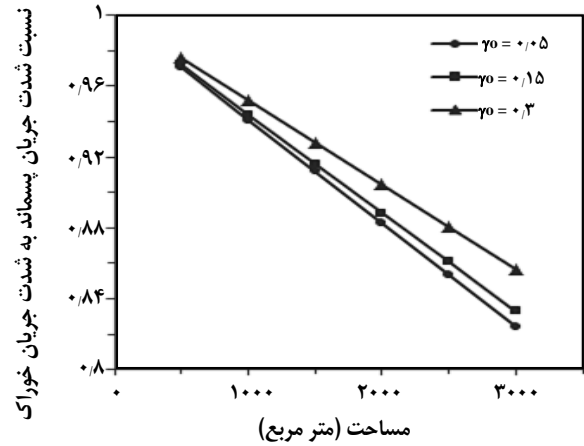
A	مساحت غشا، $m^2$
B	تراوایی لایه فاصله انداز داخل لایه غشای پیچشی، $m^2$
Q	تراوایی غشا برای یک گاز مشخص، $(mol / m s Pa)$
$d_m$	ضخامت لایه غشا، $m$
h	متغیر بدون بعد طول غشا
L	طول لایه غشا، $m$

### نتیجه گیری

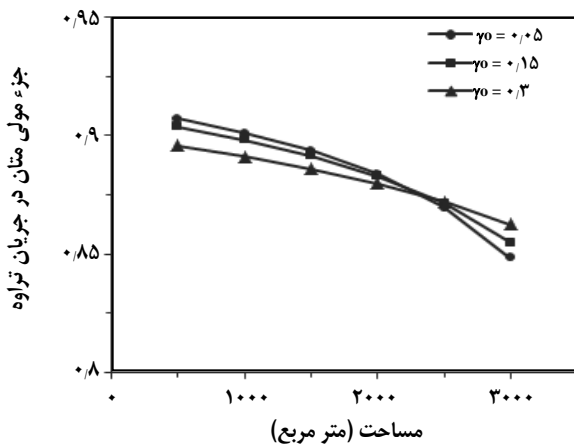
یک مدل ساده با قابلیت حل سریع برای محاسبه شدت جریان‌ها و غلظت‌های اجزای یک مخلوط گازی در طی فرایند جداسازی به کمک یک مدول غشایی مارپیچی تشریح شد. این مدل برای پیش بینی بازده جداسازی نیتروژن از متان به کمک دو نوع غشای گزینش گر متان و گزینش گر نیتروژن به کار برده شد. نتیجه‌ها نشان داد که غشاهای گزینش گر متان کارایی بالاتری در مورد خوراکی‌های رقیق تر دارند. برای افزایش درصد خلوص متان در غلظت‌های بالای خوراک به ناچار بایستی از غشاهایی با گزینش‌گری زیاد (بزرگ‌تر از ۱۰) استفاده کرد درحالی که در غلظت‌های پایین گزینش‌گری حدود ۳ تا ۴ نیز کفایت می‌کند. همچنین بهتر است برای حذف مقادیر کمی نیتروژن از مخلوط خوراک، از غشاهای گزینش گر نیتروژن استفاده کرد.



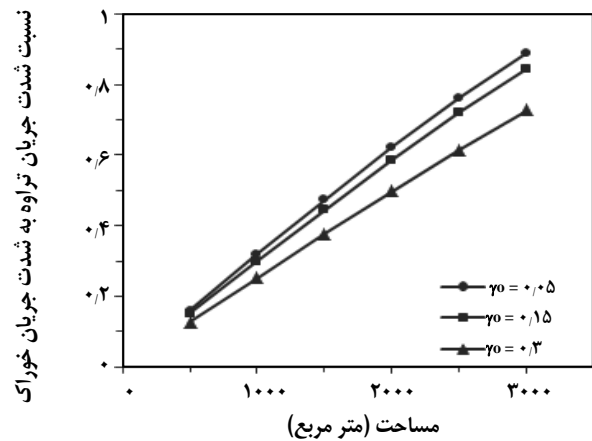
شکل ۱۸ - غلظت نیتروژن در جریان تراوه در غشای گزینش گر نیتروژن.



شکل ۱۶ - نسبت شدت جریان فرآورده (پسماند) به جریان خوراک در غشای گزینش گر نیتروژن.



شکل ۱۹ - غلظت متان در جریان تراوه در غشای گزینش گر متان.



شکل ۱۷ - نسبت شدت جریان فرآورده (تراوه) به جریان خوراک در غشای گزینش گر متان.

$\eta$	نسبت شدت جریان پسماند به جریان خوراک
$\mu$	گرانروی مخلوط گازی، Pa.s
<b>زیر نویس ها</b>	
a	متوسط گیری شده در طول غشا
f	مربوط به جریان خوراک
j, i	مربوط به جزء i و z در مخلوط
o	مربوط به خروجی از لایه غشا
r	مربوط به پسماند

P	فشار سمت خوراک، Pa
d	ضخامت مؤثر غشا، m
$R_g$	ثابت گازهای ایده آل، ( $m^3 Pa / kmol K$ )
T	دما، K
U	شدت جریان گاز در سمت خوراک، mol/s
W	عرض (پهنای) لایه غشا، m
x	غلظت (جزء مولی) سمت خوراک
y	غلظت (جزء مولی) تراوه در توده جریان
$y'$	غلظت (جزء مولی) محلی تراوه روی سطح غشا
$\alpha$	گزینش گری لایه غشا
$\gamma$	نسبت فشار تراوه به فشار خوراک
$\theta$	نسبت شدت جریان تراوه به جریان خوراک

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۹/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۹/۲

## مراجع

- [1] Tagliabue M., Farrusseng D., [Natural Gas Treating by Selective Adsorption: Material Science and Chemical Engineering Interplay](#), *Chem. Eng. J.*, **155**: 553-566 (2009).
- [2] Baker R. W., Lokhandwala K., [Natural Gas Processing Membranes](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 2109-2121 (2008).
- [3] Jayaraman A., [Clinoptilolites for Nitrogen/Methane Separation](#), *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 2407 – 2417, (2004).
- [۴] احمد پور علی، شاهسوند اکبر، بررسی روش‌های جداسازی نیتروژن از گاز طبیعی پالایشگاه فجر، "دهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران"، دانشگاه سیستان و بلوچستان، ص ۵۹۸۰-۵۹۶۸ (۱۳۸۴).
- [5] Baker R. W., [Future Direct of Membrane Gas Separation Technology](#), *In. Eng. Chem. Res.*, **41**: 1393-1411 (2002).
- [6] Lokhandwala K.A., Pinnau I., He Z., Amo K.D., Dacosta A.R., Wijmans J.G., Baker R.W., [Membrane Separation of Nitrogen from Natural Gas: A Case Study from Membrane Synthesis to Commercial Deployment](#), *J. Membr. Sci.*, **346**: 270-279 (2010).
- [7] Lokhandwala K., "Field Demonstration of a Membrane Process to Separate Nitrogen from Natural Gas", Final Report, Department of Energy Award No. DE-FC26-01NT41225, California, USA, (2007).
- [8] Najafpour Gh., "Biochemical Technology and Biotechnology", 1st Edition, Elsevier Book Co., Amsterdam, Netherlands, pp. 371 (2007).
- [۹] سنایی پور، حمیدرضا؛ عبادی عموقین، آبتین؛ مقدسی، عبدالرضا؛ کارگری، علی؛ قنبری، داود؛ شیخی مهرآبادی، زهرا؛ قائمی، مجتبی؛ مطالعه خواص جداسازی گاز در غشای آلیازی پلیمری جدید ABS/PVAc، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران دوره*، (۲) ۳۰: ۴۳-۵۱ (۱۳۹۰).
- [10] Savolainen P., "Modeling of Non-Isothermal Vapor Membrane Separation with Thermodynamic Models and Generalized Mass Transfer Equations", Dissertation for Degree of doctor of science, Finland: Lappeenranta University of Technology, (2002).
- [11] Qi R., Henson M. A., [Approximate Modeling of Spiral-Wound Gas Permeators](#), *J. Membr. Sci.*, **121**: 11-24 (1996).
- [12] Qi H., Henson M. A., [Modeling of Spiral-Wound Permeators for Multicomponent Gas Separations](#), *In. Eng. Chem. Res.*, **36**: 2320-2331 (1997).
- [۱۳] نیک‌آذر، منوچهر؛ خراط، ریاض؛ "کاربرد ریاضیات در مهندسی شیمی"، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران، جلد دوم، ۱۱۴ تا ۱۲۱ (۱۳۸۷).
- [14] Qi R., Henson M. A., [Optimal Design of Spiral-Wound Membrane Networks for Gas Separation](#), *J. Membr. Sci.*, **148**: 71-89 (1998).
- [15] Tannehill C.C., Raven M., Purvin & Gertz, "Nitrogen Removal Requirements for Natural Gas", Gas Research Institute Topical Report, (1999).

- [16] Baker R.W., "[Membrane Technology and Applications](#)", *2nd Edition*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England, (2004).
- [17] Javid A., [Membrane for Solubility-Based Gas Separation Application](#), *Chem. Eng. J.*, **112**: 219-226 (2005).
- [18] Pathare R., Agrawal R., [Design of Membrane Cascades for Gas Separation](#), *J. Membr. Sci.*, **364**: 263-277 (2010).