

## تعیین معیارهای کمی به منظور امکان تجاری سازی تکنولوژی غشایی برای پالایشگاه‌های گاز کشور

محسن حیدری<sup>۱</sup>، مهدی پورافشاری چنار<sup>۲\*</sup>، مجید پاکیزه<sup>۳</sup>

۱. دانشگاه فردوسی مشهد، گروه مهندسی شیمی (mohsen.heidari63@gmail.com)

۲. دانشگاه فردوسی مشهد، گروه مهندسی شیمی (pourafshari@um.ac.ir)

۳. دانشگاه فردوسی مشهد، گروه مهندسی شیمی (pakizeh@um.ac.ir)

### مشخصات مقاله

#### تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۸ آبان ۹۰

دریافت پس از اصلاح: ۳۱ اردیبهشت ۹۱

پذیرش نهایی: ۵ خرداد ۹۱

#### کلمات کلیدی:

سیستم ترکیبی غشاء - آمین

ارزیابی اقتصادی

شیرین سازی گاز

### چکیده

هدف از این مطالعه دستیابی به معیاری کمی برای تجاری سازی تکنولوژی غشایی و تعیین چشم اندازی به منظور ساخت غشاهای مفید برای پالایشگاه‌های گاز کشور است. بنابراین، بر اساس نمودار مرزهای اقتصادی بین سیستم‌های آمین و ترکیبی (غشاء-آمین) برای مخلوط‌های سه جزئی  $CH_4/H_2S/CO_2$  و با توجه به ترکیب و سرعت گاز ورودی به پالایشگاه‌های گاز کشور و جایگاه آنها در این نمودار، مشخصات غشاء به گونه‌ای تعیین می‌شود که تکنولوژی ترکیبی برای هر پالایشگاه بهینه شود. این عمل برای دو پالایشگاه ایلام و شهید هاشمی‌نژاد به دلیل نزدیکی آنها به مرز اقتصادی شدن واحد ترکیبی انجام گرفت. در پایان غشاهای سازگار با این الگو جهت بکارگیری در سیستم ترکیبی (غشاء-آمین) به جای واحد آمین رایج معرفی شدند. نتایج نشان داد که عمده غشاهای مناسب از نوع پلی‌ایماید، PEBA، غشاهای آلی - معدنی و غشاهای کربنی می‌باشند.

## ۱- مقدمه

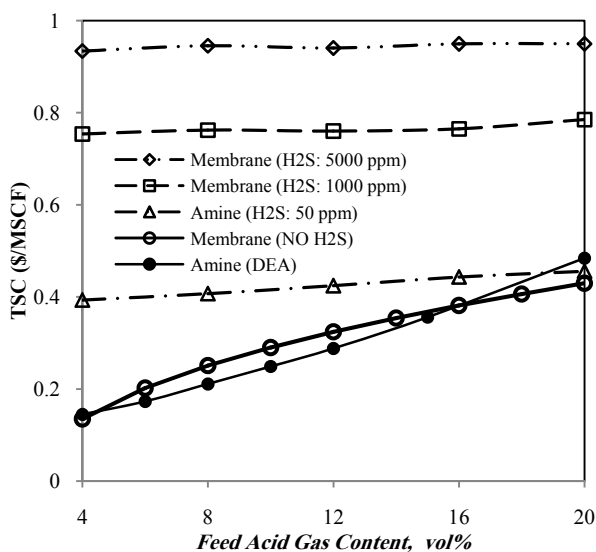
ایران)، فشار جریان‌های تراوش یافته برابر ۴۰ psia و ۲۰ psia، به ترتیب برای مراحل اول و دوم غشائی، و دمای خوراک برابر دمای محیط یا دمای گازهای ورودی به پالایشگاه‌های گاز ایران. در تمام نمودارها هزینه به صورت "هزینه‌ی جداسازی سالانه"<sup>۹</sup> (TSC) گزارش شده است. بر طبق تعریف، TSC به صورت زیر محاسبه می‌شود (بر حسب \$/MSCF):

$$TSC = \frac{TOC}{1000 \times Feed\ rate\ (MMSCFD) \times 350} \quad (1)$$

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- اثر سولفید هیدروژن

همان گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، برای خوراک‌های گازی با سرعت ۷۰ MMSCFD و برای تقریباً کل بازه‌ی ۴ تا ۲۰٪ غلظت گازهای اسیدی در متان، هزینه‌ی جداسازی واحد غشائی با افزایش مقدار H<sub>2</sub>S افزایش یافته و در غلظت‌های بالاتر آن، هزینه‌ی جداسازی واحد غشائی بالاتر از هزینه‌ی جداسازی واحد آمین قرار می‌گیرد. این نتیجه در تمام سرعت‌های خوراک گازی، حتی در سرعت‌های پایین نیز مشاهده می‌شود.



شکل (۱) تاثیر غلظت سولفید هیدروژن بر هزینه‌ی جداسازی سیستم غشائی دو مرحله‌ای در مقایسه با واحد آمین (فشار خوراک: ۱۰۸۶ psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA، غشاء: استات سلولز، ظرفیت واحد: ۷۰ MMSCFD و  $x_{R,CO_2} < 2\%$ )

همان طور که در شکل دیده می‌شود، حتی حضور مقدار کمی H<sub>2</sub>S در گاز، موجب افزایش چشم‌گیر هزینه‌ی واحد غشائی می‌شود. دلیل این امر این است که مقدار H<sub>2</sub>S در

با نظر به جایگاه ایران در ذخایر گازی و توسعه‌ی صادرات گاز به عنوان انرژی پاک و منبع درآمد ارزی حاصل از آن، توجه خاصی به افزایش ظرفیت پالایش گاز طبیعی معطوف شده است. در سال‌های اخیر تکنولوژی غشایی برای شیرین‌سازی گاز در جهان مورد مطالعه‌ی زیادی قرار گرفته است و در بعضی نقاط استفاده از آن به حالت اجرایی رسیده است. هدف از این مطالعه، معرفی غشاهایی است که بتوان در پالایشگاه‌های گاز کشور برای شیرین‌سازی گاز از آنها استفاده کرد. در مطالعه‌ی قبلی [۱]، نمودار مرزهای اقتصادی بین سیستم آمین-هیبرید برای مخلوط گاز طبیعی شامل دی‌اکسیدکربن (CO<sub>2</sub>) و سولفید هیدروژن (H<sub>2</sub>S) بر پایه‌ی خواص غشاء استات سلولز ارائه شد. پالایشگاه‌های عمده‌ی گاز طبیعی فعال در کشور، با توجه به سرعت و ترکیب خوراک نقطه‌ی خاصی را در این نمودار به خود اختصاص می‌دهند. بعد از جایگذاری این پالایشگاه‌ها در نمودار، دو پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد (خانگیران) و ایلام به دلیل نزدیکی آنها به مرز اقتصادی هیبرید، برای بررسی انتخاب شدند [۱]. در واقع مشخصات غشاء (انتخاب‌پذیری و تراوش‌پذیری) به گونه‌ای تعیین می‌شود که مرز اقتصادی هیبرید به سمت این نقاط جابجا شود. بر این اساس، غشاهایی که این خواص تعیین شده را داشته باشند، شناسایی و معرفی می‌گردند.

## ۲- شبیه‌سازی سیستم ترکیبی و ارزیابی اقتصادی

شبیه‌سازی و نحوه‌ی انجام محاسبات اقتصادی واحدهای غشایی، آمین و ترکیبی به طور مفصل در مرجع شماره‌ی ۱ آمده است.

در این مطالعه، با توجه به مطالعات داتا<sup>۷</sup> و همکاران [۲] و هائو<sup>۸</sup> و همکاران [۳، ۴] و با در نظر گرفتن ترکیب و ظرفیت پالایشگاه‌های گاز کشور، از پیکربندی‌های تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای با جریان برگشتی از باقیمانده‌ی مرحله‌ی اول برای مدلسازی بخش غشائی واحد ترکیبی استفاده گردید.

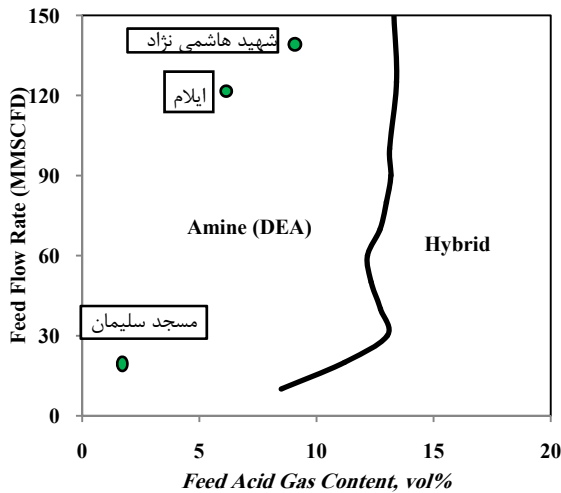
شبیه‌سازی سیستم شیرین‌سازی آمین به کمک نرم‌افزار Aspen-Hysys انجام شد و مدلسازی سیستم‌های غشائی به وسیله‌ی برنامه‌نویسی در محیط MATLAB انجام شد [۵].

شرایط عملیاتی عمده که در مدلسازی لحاظ شدند عبارتند از: فشار خوراک برابر ۱۰۸۶ psia (بر مبنای اطلاعات گازهای

<sup>۹</sup> Total Separation Cost

<sup>۷</sup> Datta  
<sup>۸</sup> Hao

شرایط عملیاتی، خواص غشاء و قیمت ها، آنالیز حساسیت نتایج در ادامه انجام می گیرد.



شکل (۲) مرز اقتصادی واحدهای ترکیبی و آمین برای شیرین سازی خوراک های گازی حاوی سولفید هیدروژن بانضمام خوراک های گازی پالایشگاه های گاز کشور (فشار خوراک: ۱۰۸۶ psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA، غشاء: استات سلولز،  $x_{F,CO_2}/x_{F,H_2S}=2$  و  $x_{R,CO_2}<2\%$  و  $x_{R,H_2S}<4ppm$ )

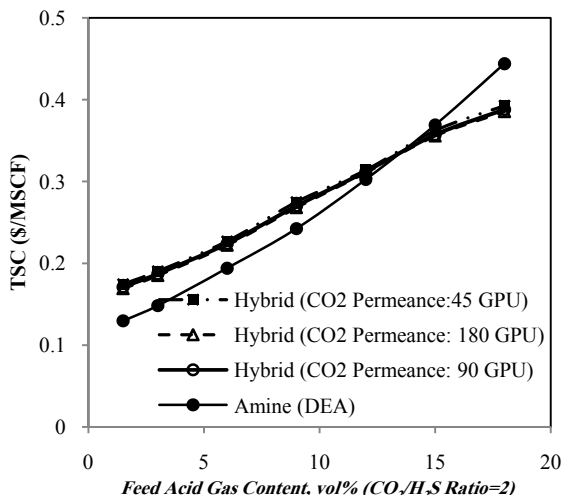
### ۳-۳- اثرات خواص غشاء بر جابجایی مرز اقتصادی فرآیندهای ترکیبی و آمین

همان گونه که اشاره شد و با توجه به شکل ۲، برای برخی از پالایشگاه های گاز کشور انتخاب نهایی بایستی بین واحدهای ترکیبی و آمین انجام گیرد. به منظور بررسی حساسیت مرز اقتصادی بین این دو فرآیند به برخی از پارامترها، حساسیت نتایج حاصل از ارزیابی های اقتصادی واحدهای آمین و ترکیبی را برای خوراک حاوی  $H_2S$  به برخی از پارامترهای مهم و تاثیرگذار بر موقعیت مرز، بررسی می کنیم. با توجه به اهمیت انتخابگری غشاء، ابتدا تاثیر این پارامتر بر عملکرد واحد ترکیبی در مقایسه با واحد آمین بحث می شود. همان گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، افزایش انتخابگری باعث اقتصادی تر شدن فرآیند ترکیبی نسبت به واحد آمین در بازه های غلظتی بیشتری می گردد. این افزایش بازه، با جابجائی محل تلاقی منحنی های آمین و ترکیبی در شکل ۳ به سمت غلظت های پایین مجموع گازهای اسیدی نمود پیدا می کند. این به معنی حرکت مرز در شکل ۲ به سمت موقعیت مکانی پالایشگاه های شهید هاشمی نژاد و ایلام می باشد.

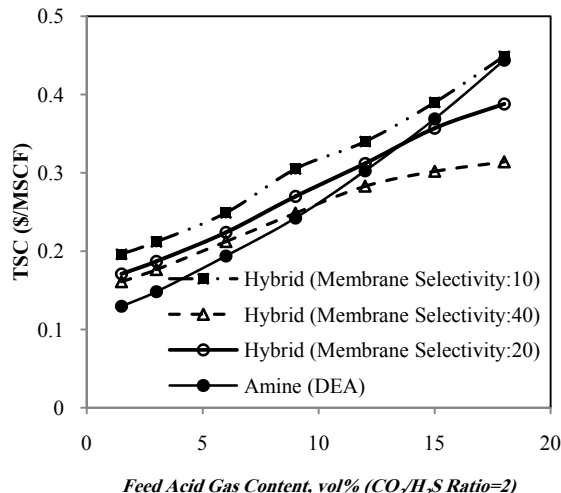
خروجی باید به ۴ ppm برسد. وجود این اختلاف غلظت زیاد بین ورودی و خروجی نیاز به سطح غشایی بسیار زیادی دارد که این خود موجب افزایش هزینه می شود. از همین رو، در حالت واقعی که بیشتر گازها شامل  $H_2S$  هم هستند، سیستم غشایی به تنهایی برای شیرین سازی گاز مقرون به صرفه نخواهد بود و انتخاب بین سیستم آمین و سیستم ترکیبی غشاء - آمین خواهد بود.

### ۲-۳- موقعیت میدین و پالایشگاه های گاز کشور در نمودار مرز اقتصادی واحد ترکیبی و آمین

پس از رسم مرزهای اقتصادی واحدهای ترکیبی، آمین و غشایی برای خوراک های گازی حاوی  $H_2S$  و بدون  $H_2S$ ، نیاز به تعیین مختصات پالایشگاه ها و میدین گازی کشور می باشد. لازم به ذکر است که ارزیابی های اقتصادی واحد آمین جهت مقایسه با واحد غشایی، بر مبنای محاسبات هر واحد شیرین سازی (یک برج جذب و یک برج دفع و سایر متعلقات) انجام می گیرد و اگر سرعت گاز بالا باشد، واحدها به صورت موازی عمل می کنند و در نتیجه هزینه جداسازی سرعت های بالا را با ضرایبی از ارزیابی های انجام گرفته بر مبنای یک واحد می توان به دست آورد. با توجه به فشار و سرعت های جریان های گازی کشور، علی الخصوص خوراک پالایشگاه های گاز شهید هاشمی نژاد و ایلام و با توجه به ظرفیت این واحدها، فشار و ترکیب این دو جریان، مقادیر پایه ی فشار خوراک برابر ۱۰۸۶ psia و حداکثر ظرفیت واحد برابر ۱۵۰ MMSCFD برای شبیه سازی ها انتخاب گردیدند. همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می شود این دو جریان بالاترین غلظت گازهای اسیدی را دارند و علاوه، حاوی مقادیر زیادی  $H_2S$  می باشند. با توجه به این که خوراک پالایشگاه های گاز پارسیان و سرخون و قشم در حال حاضر گاز شیرین می باشد، بنابراین این دو پالایشگاه در نمودار نشان داده نشده اند. با این که پالایشگاه مسجد سلیمان ظرفیت کمی دارد، اما به دلیل فشار خوراک پایین و این که در این پالایشگاه هدف حذف  $H_2S$  است، سیستم ترکیبی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. با توجه به موقعیت نسبی پالایشگاه های گاز شهید هاشمی نژاد و ایلام به نظر می رسد این دو پالایشگاه مناسب مطالعه ی بیشتر به منظور بررسی امکان احداث واحدهای ترکیبی یا حتی غشایی باشند. قبل از انجام این کار و به منظور تعیین میزان حساسیت موقعیت مرز اقتصادی رسم شده در شکل ۲ به بعضی از



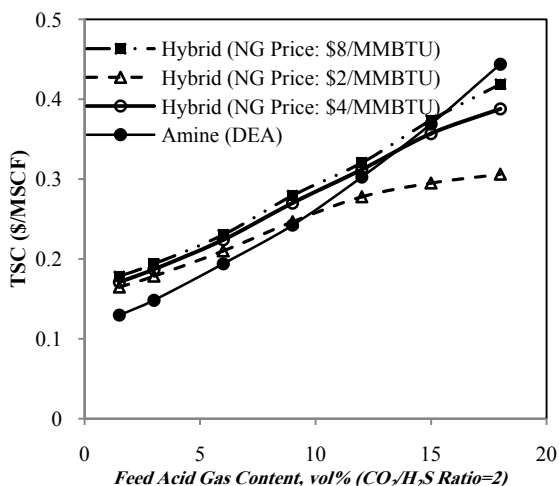
شکل (۴) تاثیر تراوش پذیری اجزاء در غشاء بر هزینه جداسازی واحدهای آمین و ترکیبی (فشار خوراک: ۱۰۸۶ psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA،  $x_{F,CO_2}/x_{F,H_2S}=2$ ، ظرفیت واحد: ۱۴۱ MMSCFD ( $x_{R,H_2S}<4ppm$  و  $x_{R,CO_2}<2\%$ )



شکل (۳) تاثیر انتخابگری غشاء بر هزینه جداسازی واحدهای آمین و ترکیبی (فشار خوراک: ۱۰۸۶ psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA،  $x_{F,CO_2}/x_{F,H_2S}=2$ ، ظرفیت واحد: ۱۴۱ MMSCFD ( $x_{R,H_2S}<4ppm$  و  $x_{R,CO_2}<2\%$ )

### ۳-۴- اثر قیمت متان بر جابجایی مرز اقتصادی فرآیندهای ترکیبی و آمین

تاثیر قیمت متان و نوع حلال در مورد خوراک حاوی H<sub>2</sub>S بر هزینه واحد ترکیبی بیش از تاثیر هزینه قیمت خود غشاء می‌باشد. علیرغم این که قیمت متان تاثیر خوبی بر روی جابجایی مرز به سمت تکنولوژی ترکیبی دارد، اما قیمت متان از داده‌های ورودی محسوب می‌شود که در این مقاله قیمت



شکل (۵) تاثیر قیمت متان بر هزینه جداسازی واحد ترکیبی در مقایسه با واحد آمین (فشار خوراک: ۱۰۸۶ psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA،  $x_{F,CO_2}/x_{F,H_2S}=2$ ، ظرفیت واحد: ۱۴۱ MMSCFD ( $x_{R,H_2S}<4ppm$  و  $x_{R,CO_2}<2\%$ )

لازم به یادآوری است که در شکل ۳ افزایش و کاهش انتخابگری غشاء تنها با کاهش و افزایش تراوش پذیری جزء با تراوش پذیری پایین یعنی متان انجام گرفته است.

به طور مشابه تاثیر تراوش پذیری اجزاء در غشاء بر عملکرد واحد ترکیبی در مقایسه با آمین برای خوراک گازی حاوی H<sub>2</sub>S نیز بررسی شده و نتایج در شکل ۴ ارائه شده است. افزایش تراوش پذیری اجزاء، هزینه جداسازی بخش غشائی را کاهش داده و در نتیجه باعث کاهش هزینه جداسازی واحد ترکیبی خواهد شد. از مقایسه نتایج شکل‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود که تاثیر انتخابگری بر جابجایی مرز به مراتب بالاتر است و عملاً تراوش پذیری تاثیر چندانی بر عملکرد سیستم ترکیبی ندارد.

لازم به یادآوری است که کاهش ضخامت لایه چگال غشاء و کاهش قیمت غشاء نسبت به مقادیر استفاده شده در این مقاله (۱۰۰۰°A و \$۱۱۰/m<sup>2</sup>) اثراتی معادل افزایش تراوش پذیری غشاء را بر جابجایی مرز اقتصادی واحدهای آمین و ترکیبی خواهند داشت. به طور مثال، در شکل ۴، منحنی حاصل از دو برابر کردن تراوش پذیری همان اثر کاهش قیمت غشاء به نصف مقدار پایه را ارائه خواهد داد.

تعیین معیارهای کمی به منظور امکان تجاری سازی تکنولوژی غشایی برای پالایشگاه های گاز کشور

گازهای اسیدی حرکت می کند و این بدین معنی است که سیستم ترکیبی برای بازه ی وسیع تری از غلظت گازهای اسیدی اقتصادی تر می شود.

متوسط  $\$4/MMBTU$  برای آن در نظر گرفته شد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، هرچه قیمت متان پایین تر باشد مرز اقتصادی در شکل ۲ به سمت درصدهای پایین تر

جدول (۱) اثر نوع حلال، تراوش پذیری، انتخابگری و قیمت های گاز و غشاء بر جابجایی مرز فرآیندهای آمین و ترکیبی (ظرفیت واحد:  $MMSCFD$  ۱۴۱، فشار خوراک:  $1086 \text{ psia}$ ،  $x_{F,CO2}/x_{F,H2S}=2$ ،  $x_{R,CO2}<2\%$  و  $x_{R,H2S}<4\text{ppm}$ )

انتخابگری غشاء و $CO_2/CH_4$ و $H_2S/CH_4$	تراوش پذیری گاز متان در غشاء (GPU)	قیمت غشاء ( $\$/m^2$ )	قیمت گاز طبیعی ( $\$/MMBTU$ )	نوع حلال استفاده شده در بخش آمین واحد ترکیبی	مرز اقتصادی شدن فرآیند ترکیبی (غلظت گازهای اسیدی در خوراک، درصد مولی)	میزان تغییرات نسبت به شرایط پایه
شرایط پایه						
۲۰	۴/۵	۱۱۰	۴	DEA	۱۳/۳	---
اثر تغییرات انتخابگری غشاء						
۴۰	۲/۲۵	۱۱۰	۴	DEA	۹/۷	-۲۷٪
۱۰	۹/۰	۱۱۰	۴	DEA	۱۹/۰	۴۳٪
اثر تغییرات تراوش پذیری						
۲۰	۲/۲۵	۱۱۰	۴	DEA	۱۳/۱	-۱/۵٪
۲۰	۹	۱۱۰	۴	DEA	۱۳/۹	۴/۵٪
اثر تغییرات قیمت غشاء						
۲۰	۴/۵	۲۲۰	۴	DEA	۱۳/۹	۴/۵٪
۲۰	۴/۵	۵۵	۴	DEA	۱۳/۱	-۱/۵٪
اثر تغییرات قیمت گاز طبیعی						
۲۰	۴/۵	۱۱۰	۸	DEA	۱۵/۵	۱۶/۵٪
۲۰	۴/۵	۱۱۰	۲	DEA	۹/۴	-۲۹/۳٪
اثر تغییر حلال واحد آمین						
۲۰	۴/۵	۱۱۰	۴	MDEA	۱۲/۸	-۳/۸٪

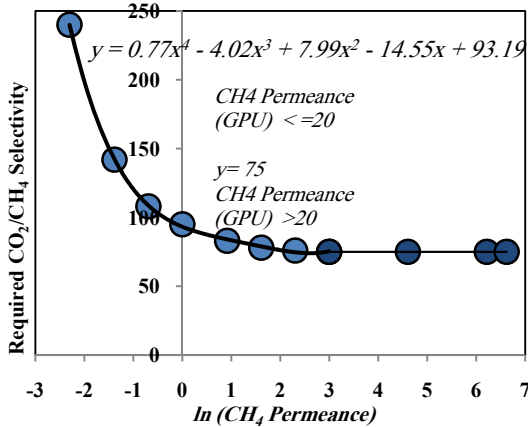
اساس اطلاعات شکل های ارائه شده در قبل، جابجایی مرز اقتصادی بین واحدهای آمین و ترکیبی را برای خوراک نمونه حاوی  $H_2S$  و در سرعت  $141 \text{ MMSCFD}$  (مطابق جدول ۱) بیشتر از انتخابگری غشاء تاثیر می پذیرد. البته نوع حلال نیز اگر مناسب انتخاب شود، مرزهای اقتصادی گزارش شده در جدول ۱ باز هم به سمت ناحیه ی ترکیبی جابجا می شوند.

۳-۵- اثر نوع حلال در واحد آمین مربوط به سیستم ترکیبی بر جابجایی مرز اقتصادی فرآیندهای ترکیبی و آمین تأثیر حلال های دی اتانول آمین (DEA) و متیل دی اتانول آمین (MDEA) در شکل ۶ نیز بیانگر این مطلب می باشد که مرز اقتصادی واحدهای آمین و ترکیبی برای حلال MDEA به سمت غلظت های پایین گازهای اسیدی جابجا شده و در نتیجه نوع حلال در کنار انتخابگری غشاء می توانند مرز را به طور قابل ملاحظه ای به سمت واحد ترکیبی جابجا کنند. بر

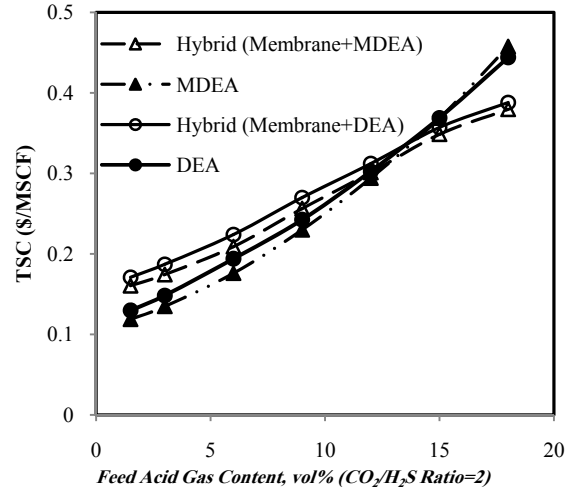
جدول (۲) داده‌های انتخابگری مورد نیاز بر حسب تراوش‌پذیری متان برای اقتصادی شدن واحد ترکیبی غشاء-آمین به منظور تصفیه‌ی گاز پالایشگاه ایلام

ایلام (حلال واحد آمین: MDEA)		ایلام (حلال واحد آمین: DEA)	
انتخابگری غشاء $\alpha_{CO_2/CH_4}$	تراوش‌پذیری متان (GPU)	انتخابگری غشاء $\alpha_{CO_2/CH_4}$	تراوش‌پذیری متان (GPU)
۳۱۵	۰/۱	۲۴۰	۰/۱
۱۸۵	۰/۲۵	۱۴۲	۰/۲۵
۱۴۳	۰/۵	۱۰۸	۰/۵
۱۲۰	۱	۹۵	۱
۱۰۸	۲/۵	۸۳	۲/۵
۱۰۴	۵	۷۸	۵
۱۰۲	۱۰	۷۶	۱۰
۱۰۰	۲۰	۷۵	۲۰

این مقادیر ثابت و معادلات ارائه شده در داخل نمودارها می‌توانند راهنمای سازندگان غشاء به منظور شیرین‌سازی گاز پالایشگاه‌های منتخب باشد. ارزیابی‌های مشابه برای پالایشگاه هاشمی‌نژاد (خانگیران) نیز انجام گرفته و خلاصه‌ی نتایج در بخش بعدی ارائه شده است.



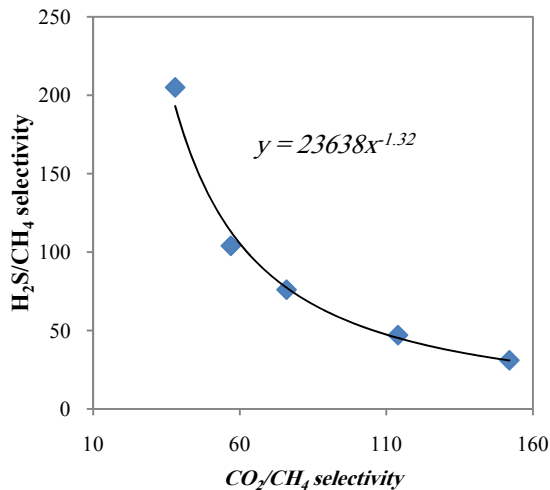
شکل (۷) نمودار انتخابگری مورد نیاز بر حسب تراوش‌پذیری متان با فرض برابری تراوش‌پذیری‌های  $H_2S$  و  $CO_2$  (پالایشگاه گاز ایلام - حلال DEA)



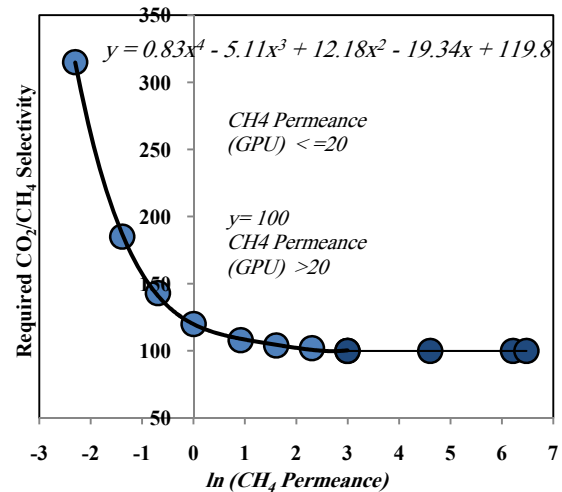
شکل (۶) تاثیر نوع حلال بر هزینه‌ی جداسازی واحدهای آمین و ترکیبی فشار خوراک: ۱۰۸۶ psia،  $x_{F,CO_2}/x_{F,H_2S}=2$  ظرفیت واحد: MMSCFD ( $x_{R,H_2S}<4ppm$  و  $x_{R,CO_2}<2\%$ )

۳-۶- تعیین خواص مطلوب غشاء به منظور بکارگیری واحد ترکیبی در پالایش گاز ورودی به پالایشگاه گاز ایلام با توجه به داده‌های تراوش‌پذیری و انتخابگری ارائه شده در مقالات که عمدتاً برای جداسازی‌های  $CO_2$  از  $CH_4$  ارائه شده‌اند، ابتدا با برابر فرض کردن انتخابگری‌های دی‌اکسیدکربن و سولفیدهیدروژن نسبت به متان، ارزیابی واحدهای ترکیبی بر پایه‌ی حلال‌های DEA و MDEA برای پالایشگاه گاز ایلام انجام گرفت. با فرض برابری انتخابگری گازهای اسیدی نسبت به متان و با در نظر گرفتن نتایج آنالیز حساسیت ارائه شده در بخش قبل، مقادیر زوج تراوش‌پذیری متان-انتخابگری غشاء به نحوی تعیین شدند تا واحدهای ترکیبی آمین-غشاء از لحاظ هزینه قابل رقابت با واحد رایج آمین (با حلال DEA) گردند. نتایج این کار برای پالایشگاه ایلام در جدول ۲ و شکل‌های ۷ و ۸ ارائه شده است. همان گونه که در این شکل‌ها نشان داده شده است، حداقل انتخابگری که منجر به اقتصادی شدن واحدهای ترکیبی غشاء-آمین می‌گردد با تراوش‌پذیری متان (و در نتیجه تراوش‌پذیری گازهای اسیدی) تغییر می‌کند و از یک مقدار تراوش‌پذیری متان به بعد (که این مقدار به مراتب بالاتر از داده‌های تراوش‌پذیری غشاهای پلیمری شیشه‌ای رایج در شیرین‌سازی گاز می‌باشد) ثابت می‌ماند.

تعیین معیارهای کمی به منظور امکان تجاری سازی تکنولوژی غشایی برای پالایشگاه های گاز کشور



شکل (۹) نمودار انتخابگری  $H_2S/CH_4$  مورد نیاز بر حسب انتخابگری  $CO_2/CH_4$  در تراوش پذیری های بالای گاز متان (پالایشگاه ایلام - حلال DEA)



شکل (۸) نمودار انتخابگری مورد نیاز بر حسب تراوش پذیری متان با فرض برابری تراوش پذیری های  $H_2S$  و  $CO_2$  (پالایشگاه گاز ایلام - حلال MDEA)

جدول (۳) انتخابگری مورد نیاز  $H_2S/CH_4$  بر حسب تراوش پذیری متان و انتخابگری  $CO_2/CH_4$  به نحوی که واحد ترکیبی غشاء-آمین اقتصادی باشد

پالایشگاه و نوع حلال	محدوده اعتبار معادله	معادله حاکم
خانگیران-DEA	$CH_4Permeance > 5 GPU$	$z=551.8e^{-0.06y}$
	$CH_4Permeance \leq 5 GPU$	$(\ln(z))^2 = 48.457 + 4.093/x - 2.443(\ln y)^2$
خانگیران-MDEA	$CH_4Permeance > 5 GPU$	$z=510.6e^{-0.06y}$
	$CH_4Permeance \leq 5 GPU$	$(\ln(z))^2 = 45.258 + 3.9465/x - 2.404(\ln y)^2$
ایلام-DEA	$CH_4Permeance > 5 GPU$	$z=23638y^{-1.32}$
	$CH_4Permeance \leq 5 GPU$	$(\ln(z))^2 = \exp(5.2535 + 0.3819/x^{0.5} - 0.575 \ln y)$
ایلام-MDEA	$CH_4Permeance > 5 GPU$	$z=21968y^{-1.17}$
	$CH_4Permeance \leq 5 GPU$	$(\ln(z))^2 = 46.5143 + 3.227/x - 1.1607(\ln y)^2$
		z: $H_2S/CH_4$ selectivity x: $CH_4Permeance$ y: $CO_2/CH_4$ selectivity

۷-۳- تعیین خواص مطلوب غشاء بر اساس داده های جداسازی غشائی  $CO_2/H_2S/CH_4$

با توجه به این که عمدتاً انتخابگری غشاها نسبت به گازهای اسیدی متفاوت است (به طور مثال غشاهای پلیمری لاستیکی نسبت به سولفید هیدروژن انتخابگری می باشند، در حالی که غشاهای شیشه ای انتخابگری بالاتری نسبت به دی اکسید کربن دارند) ارزیابی واحدهای ترکیبی غشاء - آمین برای شرایط عملیاتی گازهای ورودی به دو پالایشگاه و با استفاده از مقادیر متفاوت انتخابگری گازهای اسیدی انجام گرفت. یعنی در این بخش سعی شد مقادیر زوج انتخابگری سولفید هیدروژن - انتخابگری دی اکسید کربن نسبت به متان در تراوش پذیری های مختلف متان به نحوی تعیین شوند تا واحدهای ترکیبی آمین - غشاء از لحاظ هزینه، قابل رقابت با واحد رایج آمین (با حلال DEA) گردند. این کار برای هر دو پالایشگاه ایلام و شهید هاشمی نژاد انجام گرفته و نتایج در جدول ۳ و شکل های ۹ و ۱۰ ارائه شده اند. لازم به یادآوری است که با توجه به وقت گیر بودن اجرای برنامه ها و این که در تعیین هر نقطه از جداول ۲ و ۳ چندین بار ارزیابی های بایستی صورت می گرفت تا نقطه ای مورد نظر به دست آید، لذا این کار با تعداد محدودی نقاط انجام گرفت، هر چند که محدوده ای انتخاب تراوش پذیری متان گسترده در نظر گرفته شد تا معیارهای معرفی شده جامع تر باشند. همچنین، در برازش منحنی ها و سطوح از نقاط، از نرم افزارهای Excel و TC3D استفاده گردید.

جدول (۴) غشاهای منتخب برای تصفیه‌ی گاز ورودی به پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد به کمک فرآیند ترکیبی غشاء-آمین، بر پایه‌ی داده‌های جداسازی  $CO_2/CH_4$  یا  $CO_2/N_2$  گزارش شده در مقالات، پتنت‌ها و کتب

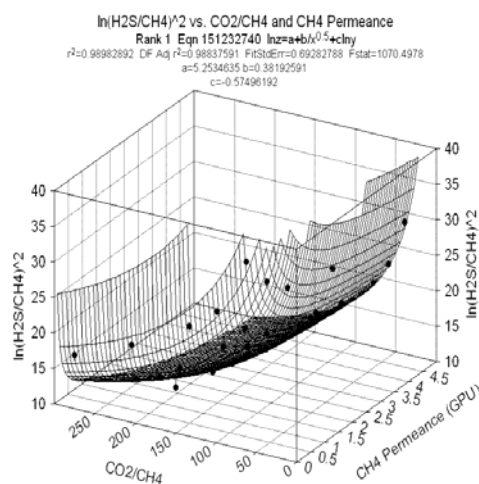
نوع غشاء		انتخابگری غشاء $\alpha_{CO_2/CH_4}$	منابع و مراجع
Polyimides	PI (6FDA basis)	۳۷-۹۴	[۶-۱۳]
	PI	۳۷-۴۱۲	[۹، ۱۱، ۱۲ و ۱۴-۱۸]
	Mixed PI	۳۸-۹۰	[۱۹-۲۰]
P84 based MMMs		۴۶-۶۰	[۲۰-۲۱]
SPPOBr		۴۱-۶۷	[۲۲-۲۴]
CMS & Carbon Membranes		۵۴-۲۰۰	[۱۲ و ۲۵-۲۶]
PSf		۳۸-۸۳	[۱۶]
PEO		۴۷-۵۸	[۱۹]
PEBAX		۵۶-۸۱	[۱۹ و ۲۷-۲۸]
PDMC based MMMs		۳۷-۴۷	[۲۹]
Inorganic membrane		۱۵۰	[۳۰]

جدول (۵) لیست غشاهای منتخب برای پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد، بر پایه‌ی داده‌های جداسازی  $CO_2/H_2S/CH_4$  گزارش شده در مقالات، پتنت‌ها و کتب

نوع غشاء	انتخابگری غشاء $\alpha_{CO_2/CH_4}$	انتخابگری غشاء $\alpha_{H_2S/CH_4}$	منابع و مراجع
	انتخابگری غشاء $\alpha_{CO_2/CH_4}$	انتخابگری غشاء $\alpha_{H_2S/CH_4}$	
PI (6FDA basis)	۶۰-۹۴	۱۱-۱۶	[۱۱]
Si-PEG-PSf	۲۰-۳۲	۵۱-۸۱۱	[۲۸]
PEG-SR Blend (A3)	۳۲	۱۸۵	[۳۱]

جدول (۶) غشاهای منتخب برای تصفیه‌ی گاز ورودی به پالایشگاه گاز ایلام به کمک فرآیند ترکیبی غشاء-آمین، بر پایه‌ی داده‌های جداسازی  $CO_2/CH_4$  یا  $CO_2/N_2$  گزارش شده در مقالات، پتنت‌ها و کتب

نوع غشاء		انتخابگری غشاء $\alpha_{CO_2/CH_4}$	منابع و مراجع
Polyimides	PI (6FDA basis)	۸۸-۹۷	[۱۱]
	PI	۷۹-۳۷۰	[۱۸]
CMS & Carbon Membranes		۷۸-۲۰۰	[۲۵]
PEBAX		۷۵-۸۱	[۱۹]
Inorganic membrane		۱۵۰	[۳۰]
Carbonized PAA		۱۵-۲۰۰	[۳۲]
PEG-silica		۷۸	[۱۹]
PVAm (FTMs)		۱۶۰	[۱۹]



شکل (۱۰) نمودار انتخابگری  $H_2S/CH_4$  مورد نیاز بر حسب انتخابگری  $CO_2/CH_4$  و تراوش پذیری متان (پالایشگاه ایلام- حلال (DEA)

#### ۴- نتیجه گیری

با فراهم شدن معیارهای کمی انتخاب غشاء، می‌توان غشاهای موجود برای این که شیرین‌سازی گاز ورودی به پالایشگاه‌های ایلام و شهید هاشمی‌نژاد به کمک واحد ترکیبی غشاء-آمین قابل رقابت با واحد آمین موجود گردد را معرفی نمود. به منظور معرفی غشاهای مطلوب ابتدا لازم است غشاهایی را که برای جداسازی گازهای اسیدی از متان به کار گرفته شده‌اند و از حداقل خواص جداسازی بدین منظور برخوردار هستند را بشناسیم. در همین راستا، با مطالعه و مرور چندین مقاله، پتنت و کتاب [۶-۳۲]، مشخص گردید بیشتر غشاهای به کار گرفته شده در جداسازی گازهای اسیدی از متان که حداقل خواص مورد نیاز جهت اقتصادی شدن سیستم ترکیبی در ایران را دارند مربوط به خانواده‌ی پلی‌ایمیدها<sup>۱۰</sup> می‌باشند. البته غشاهای مشتق شده از پلی‌فنیلن اکساید<sup>۱۱</sup>، غشاهای آلی-معدنی، PEBAX و غشاهای کربنی نیز تعداد قابل توجهی از نمونه‌ها را به خود اختصاص داده‌اند (جداول ۴ الی ۶). لازم به یادآوری است که هرچه خواص غشاء بهتر از حداقل‌های معرفی شده توسط معیارهای کمی فوق‌الذکر گردد، به همان میزان هزینه‌ی واحد ترکیبی کاهش می‌یابد و واحد ترکیبی مبتنی بر این غشاهای اقتصادی‌تر از واحد آمین موجود می‌گردد.

<sup>10</sup> Polyimides

<sup>11</sup> Polyphenylene oxide (PPO)



## تشکر و قدردانی

بدین وسیله از امور پژوهش و فناوری شرکت ملی گاز ایران به دلیل حمایت از این مطالعه تشکر می گردد.

## مراجع

- [1] محسن حیدری، مهدی پورافشاری چنار و مجید پاکیزه (۱۳۹۰) "ترسیم مرزهای اقتصادی بین تکنولوژی های آمین، غشایی و ترکیبی در شیرین سازی گاز طبیعی"، نشریه علوم و مهندسی جداسازی، سال سوم، شماره ۱، ۹-۱۹.
- [2] A.K. Datta and P.K. Sen (2006) "Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas", *Journal of Membrane Science*, 283, 291-300.
- [3] J. Hao, P.A. Rice and S.A. Stern (2002) "Upgrading low-quality natural gas with H<sub>2</sub>S - and CO<sub>2</sub>-selective polymer membranes. Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams", *Journal of Membrane Science*, 209, 177-206.
- [4] J. Hao, P.A. Rice and S.A. Stern (2008) "Upgrading low-quality natural gas with H<sub>2</sub>S - and CO<sub>2</sub>-selective polymer membranes. Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams", *Journal of Membrane Science*, 320, 108-122.
- [5] مهدی پورافشاری چنار (۱۳۸۵) "تصفیه گاز طبیعی به روش غشایی"، پایان نامه دکتري، دانشگاه صنعتی شریف.
- [6] K.A. Lokhandwala, R.W. Baker and K.D. Amo (1995) "Sour gas treatment process", US Patent 5407467.
- [7] L.S. White, T.A. Blinka, H.A. Kloczewski and I.F. Wang (1995) "Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams", *Journal of Membrane Science*, 103, 73-82.
- [8] R.W. Baker (1996) *Acid gas fractionation process*, US Patent 5558698.
- [9] S.A. Stern (1994) "Polymers for gas separations: the next decade", *Journal of Membrane Science*, 94, 1-65.
- [10] W.J. Koros and G.K. Fleming (1993) "Membrane-based gas separation", *Journal of Membrane Science*, 83, 1-80.
- [11] S.A. Stern, H. Kawakami, A.Y. Houde and G. Zhou (1997) *Material and process for separating carbon dioxide from methane*, US Patent 5591250.
- [12] Y. Yampolskii, I. Pinnau and B. Freeman (2006) *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Edited by Y. Yampolskii, I. Pinnau and B.D. Freeman, John Wiley & Sons, Ltd.
- [13] K.A. Lokhandwala and R.W. Baker (1995) *Sour gas treatment process including membrane and non-membrane treatment steps*, US Patent 5407466.
- [14] H. Suzuki, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, H. Hoshino, T. Yoshinaga and Y. Kusuki (1996) "Preparation of composite hollow fiber membranes of poly(ethylene oxide)-containing polyimide and their CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation properties", *Journal of Membrane Science*, 146, 31-37.
- [15] R.W. Baker (2004) *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd.
- [16] M.L. Cecopieri-Gomez, J. Palacios-Alquisira and J.M. Dominguez (2007) "On the limits of gas separation in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary mixtures using polyimide membranes", *Journal of Membrane Science*, 293, 53-65.
- [17] Z.K. Xu, L. Xiao, J.L. Wang and J. Springer (2002) "Gas separation properties of PMDA/ODA polyimide membranes filling with polymeric nanoparticles", *Journal of Membrane Science*, 202, 27-34.
- [18] R.A. Hayes (1998) *Polyimide gas separation membranes*, US Patent 4717393.
- [19] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri and E. Driol (2010) "Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation", *Journal of Membrane Science*, 359, 115-125.
- [20] S.J. Miller and L.T. Yuen (2007) *Mixed matrix membrane with super water washed silica containing molecular sieves and methods for making and using the same*, US Patent 7268094 B2.
- [21] O.M. Ekiner and J.W. Simmons (2008) *Separation membrane made from blends of polyimide with polyamide or polyimide-amide polymers*, US Patent 7393383 B2.
- [22] W.J. Ward and R.M. Salemme (1973) *Sulfonated polyethylene oxide as a permselective membrane for gas separations*, US Patent 3780496.
- [23] G. Chowdhury, R. Vujosevic, T. Matsuura and B. Laverty (2001) "Effects of polymer molecular weight and chemical modification on the gas transport properties of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)", *Journal of Application Polymer Science*, 77, 1137-1143.
- [24] G. Chowdhury, S. Deng, T. Matsuura and B. Laverty (2001) "Development of thin-film composite hollow-fiber membranes from modified polyphenylene oxide for gas separation applications", *Journal of Application Polymer Science*, 79, 275-282.
- [25] L. Shao, T.S. Chung, G. Wensley, S.H. Goh and K.P. Pramoda (2004) "Casting solvent effects on morphologies, gas transport properties of a novel 6FDA/PMDA-TMMDA copolyimide membrane and its derived carbon membranes", *Journal of Membrane Science*, 244, 77-87.
- [26] W.J. Koros and D.Q. Vu (2001) *Process for CO<sub>2</sub>/natural gas separation*, US Patent 6299669 B1.
- [27] J.H. Kim and Y.M. Lee (2001) "Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes", *Journal of Membrane Science*, 193, 209-225.

- [30] E. Gobina (2007) *Apparatus and method for separating gases*, US Patent 7297184 B2.
- [31] S. Kulprathipanja and S.S. Kulkarni (1986) *Separation of polar gases from nonpolar gases*, US Patent 4608060.
- [32] M. Ogawa and Y. Nakano (2000) "Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture through carbonized membrane prepared by gel modification", *Journal of Membrane Science*, 173, 123-132.

- [28] I. Blume and I. Pinnau (1990) *Composite membrane, method of preparation and use*, US Patent 4963165.
- [29] A.M.W. Hillock, S.J. Miller and W.J. Koros (2008) "Crosslinked mixed matrix membranes for the purification of natural gas: Effects of sieve surface modification", *Journal of Membrane Science*, 314, 193-199.

# The Determination of Quantitative Criteria for the Possibility of the Commercialization of Membrane Technology for the Iran's Gas Refineries

Mohsen Heidari<sup>1</sup>, Mahdi Pourafshari Chenar<sup>2,\*</sup>, Majid Pakizeh<sup>3</sup>

1. Chemical Engineering Department, Ferdowsi University of Mashhad  
(mohsen.heidari63@gmail.com)

2. Chemical Engineering Department, Ferdowsi University of Mashhad (pourafshari@um.ac.ir)

3. Chemical Engineering Department, Ferdowsi University of Mashhad (pakizeh@um.ac.ir)

---

## ABSTRACT

This study aimed to achieve the quantitative criteria for the commercialization of the membrane technology and to determine a viewpoint for making useful membranes for gas refineries of the country. Therefore, based on the graph of economic boundaries between amine and hybrid (membrane - amine) systems for ternary mixtures of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>, and according to the composition and flow rate of the input gas to the refineries in the country and their position in the graph, the properties of membranes is determined in such a way that the hybrid technology is the optimum for each refinery. This action was done for two refineries, Ilam and Shahid Hasheminejad, due to their proximity to the boundary of being economical of hybrid unit. Finally, the membranes compatible with this pattern was introduced for applying in hybrid (membrane - amine) system instead of current amine units. The results showed that the major types of suitable membranes are of the type of polyimide, PEBA, organic – inorganic and carbon membranes.

---

## ARTICLE INFO

Article history:

Received: 8 Oct. 2011

Received in revised form: 20 May 2012

Accepted: 25 May 2012

---

Key words:

Hybrid membrane – amine system

Economic evaluation

Gas sweetening

---

All right reserved.

---

\* Corresponding author