نشریه علوم و مهندسی جداسازی
دوره سوم، شماره اول، سال ۱۳۹۰، صفحه ۹ تا ۱۹

Journal of Separation Science and Engineering
Vol. 3 , No. 1 , pp. 9-19

ترسیم مرزهای اقتصادی بین تکنولوژی‌های آمین، غشایی و ترکیبی در شیرین‌سازی گاز طبیعی

محسن حیدری[۱]، مهدی پورافشاری چنار[۲،*]، مجید پاکیزه[۳]

۱. کارشناس ارشد مهندسی شیمی _ پدیده‌های انتقال و جداسازی، دانشگاه فردوسی مشهد
۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد (pourafshari@um.ac.ir)
۳. استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
دریافت ۲۹ شهریور ۱۳۸۹
دریافت پس از اصلاح ۱۸ بهمن ۱۳۸۹
پذیرش نهایی ۱۹ اسفند ۱۳۸۹

کلمات کلیدی:
شیرین‌سازی گاز
سیستم غشایی
ارزیابی اقتصادی
واحد ترکیبی

* عهده دار مکاتبات

چکیده

با توجه به جایگاه ایران در ذخایر جهانی گاز و توسعه کشور، شیرین‌سازی گاز طبیعی دارای اهمیت خاصی می‌باشد. اغلب گازهای طبیعی شامل آلودگی‌هایی مانند دی‌اکسیدکربن و سولفیدهیدروژن می‌باشند که این آلودگی‌ها قبل از تحویل گاز طبیعی به خطوط لوله بایستی حذف شوند و به مقدار استاندارد کاهش یابند. توسعه تکنولوژی غشایی در دهه‌های اخیر در جهان، این تکنولوژی را قابل رقابت‌تر با روش‌های معمول شیرین‌سازی کرده است. در این مقاله هدف ارائه مرزهای اقتصادی بین تکنولوژی‌های آمین، غشاء و هیبرید برای شیرین‌سازی مخلوط‌های گازی حاوی متان، دی‌اکسیدکربن و سولفیدهیدروژن می‌باشد. در این مطالعه شبیه‌سازی واحد آمین با استفاده از نرم‌افزار Aspen-Hysys انجام شد. همچنین مدلسازی و شبیه‌سازی سیستم غشایی به روش دقیق و با استفاده از نرم‌افزار MATLAB صورت گرفت. پیکربندی سیستم غشایی از نوع دومرحله‌ای با جریان برگشتی در نظر گرفته شد. همچنین تاثیر پارامترهای مختلف مانند فشار گاز ورودی، فشار جریان تراوش‌یافته، ترکیب و دبی گاز ورودی بر هزینه سیستم‌های غشایی و آمین بررسی شده است. نتایج نشان داد که برای خوراک CO_2/CH_4 مرز اقتصادی شامل سه ناحیه آمین، غشایی و ترکیبی است که در دبی‌های پایین و در تمام محدوده غلظت، واحد غشایی از نظر اقتصادی به صرفه است. برای خوراک $CO_2/H_2S/CH_4$ مرز اقتصادی شامل دو ناحیه آمین و ترکیبی است که تمام پالایشگاه‌های گاز کشور در حال حاضر در این نمودار و در ناحیه اقتصادی آمین قرار می‌گیرند.

حقوق ناشر محفوظ است.

۱- مقدمه

کشور ایران از نظر ذخایر گاز در رتبه دوم جهان و از نظر تولید گاز در جایگاه چهارم جهان قرار گرفته است. با توجه به توسعه کشور در سال‌های اخیر، شاهد رشد شدید تقاضای این حامل انرژی در کشور هستیم. در حال حاضر ظرفیت پالایش گاز کشور به مرز ۵۰۰ میلیون مترمکعب در روز نزدیک می‌شود. از همین رو توجهاتی به توسعه تکنولوژی‌های شیرین‌سازی گاز که پتانسیل اقتصادی بیشتری دارند، شده است.

اغلب گازهای طبیعی شامل آلودگی‌هایی مانند دی‌اکسیدکربن و سولفیدهیدروژن می‌باشند که این آلودگی‌ها موجب خوردگی خطوط لوله و کاهش ارزش حرارتی گاز می‌شوند و باید قبل از تحویل گاز طبیعی به خطوط لوله حذف شوند و به مقدار استاندارد کاهش یابند (کمتر از ۲٪ مولی برای دی‌اکسیدکربن و کمتر از ۴ ppm برای سولفیدهیدروژن). روش‌های گوناگونی در حال حاضر برای پاکسازی گاز اسیدی از گاز طبیعی وجود دارند. این روش‌ها شامل جذب گاز در حلال مایع، جذب سطحی و تبدیل شیمیایی است.

فناوری جداسازی غشائی یکی از زمینه‌های علمی و مهندسی به سرعت در حال رشد می‌باشد. در سه دهه اخیر فرایندهای جداسازی غشایی به عنوان یک انتخاب خوب برای شیرین‌سازی گاز مدنظر بوده است. از مزایای استفاده از غشاءها، سرمایه‌گذاری اندک و امکان استفاده از آنها در سر چاه می‌باشد که این امر امکان خوردگی در لوله‌های انتقال به بخش تصفیه مرکزی را حذف نموده و ایمنی خطوط لوله را بالا می‌برد. همچنین سیستم‌های غشائی کوچک و فشرده بوده و فضایی حدود ۱۵٪ واحدهای جذب آمین را اشغال می‌کنند. غشاءهای پلیمری موجود در حال حاضر می‌توانند، به طور موفقیت‌آمیزی با دیگر تکنولوژی‌ها (عمدتاً جذب آمین) در زمینه شیرین‌سازی گاز طبیعی رقابت نمایند. تخمین انتخاب‌پذیری به وسیله اقتصاد فرایند تعیین می‌شود.

در این مطالعه هدف مقایسه اقتصادی فرآیندهای شیرین‌سازی گاز طبیعی اعم از غشائی و جذب با آمین می‌باشد. به این منظور واحد شیرین‌سازی به وسیله آمین برای یک خوراک مشخص توسط نرم‌افزار Aspen-Hysys شبیه‌سازی شد و سپس براورد اقتصادی روی آن انجام گرفت. فرایند غشایی نیز برای غشاء بر پایه استات سلولز با مشخصات معلوم مدلسازی شد و ارزیابی اقتصادی روی آن صورت گرفت. در نهایت نموداری که نشان‌دهنده مرزهای اقتصادی بین سیستم آمین، سیستم غشایی و سیستم هیبریدی آمین-غشاء می‌باشد، حاصل شد. این روند برای خوراکی که حاوی CO_2 به عنوان گاز اسیدی و خوراکی که حاوی CO_2 و H_2S به عنوان گاز اسیدی باشد، به انجام رسید. در این راستا تاثیرات ترکیب، دبی و فشار خوراک و فشار سمت جریان تراوش‌یافته در غشاء، مورد بررسی قرار گرفت و بهینه‌سازی‌های لازم نیز طی مراحل ارزیابی اقتصادی اعمال شد.

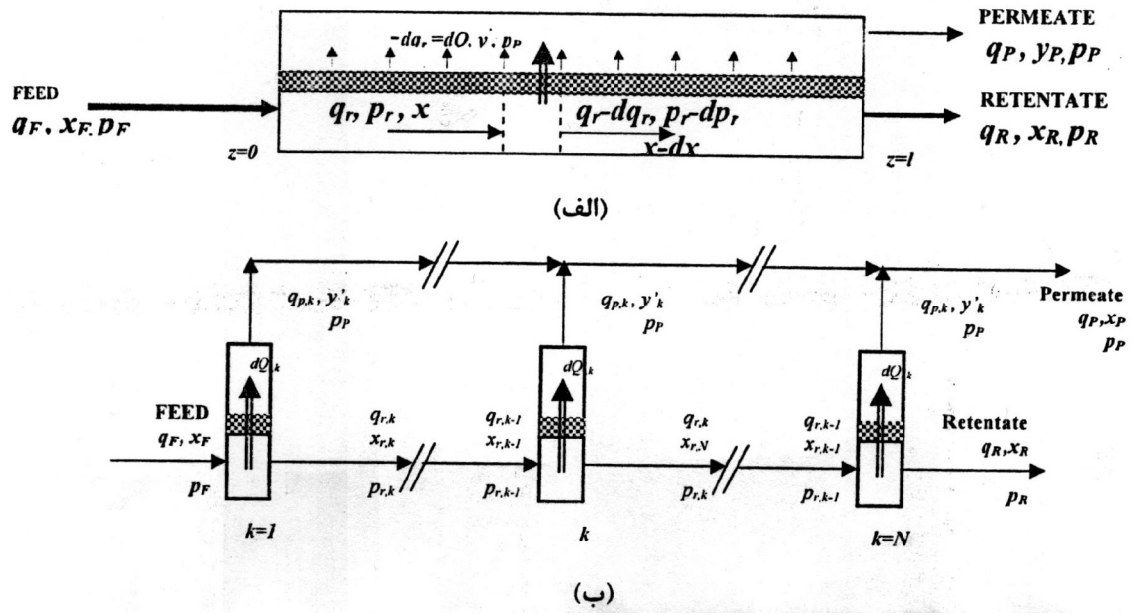
۲- مدلسازی غشایی

برای مدلسازی و شبیه‌سازی فرآیندهای غشائی ابتدا لازم است معادلات حاکم بر فرآیند غشائی تک‌مرحله‌ای را بیابیم. بدین منظور ابتدا مدلسازی فرآیند غشائی تک‌مرحله‌ای را انجام می‌دهیم، سپس به کمک مدلسازی انجام گرفته، به شبیه‌سازی سیستم غشائی دومرحله‌ای می‌پردازیم. در کاربردهای صنعتی جداسازی گاز و با توجه به نیاز به برش‌های مرحله‌ای بالا (نسبت جریان عبوری به جریان خوراک)، ترکیب جریان گاز در طول مدول غشائی تغییر می‌کند. با توجه به اینکه شار تراوش وابسته به فشارهای جزئی اجزاء در دو طرف غشاء می‌باشد، این تغییرات فشار جزئی اجزاء در طول الیاف را به دو روش می‌توان در مدلسازی لحاظ نمود [۱]:

- استفاده از متوسط فشار جزئی اجزاء در سمت خوراک: متوسط لگاریتمی، متوسط جرمی و متوسط حسابی.

- مدلسازی دقیق مدول با توجه به الگوی جریان، ساختار غشاء و با داشتن مقادیر تراوش‌پذیری اجزاء. در این مطالعه برای دقیق‌تر بودن نتایج از این مدلسازی استفاده شد.

با توجه به اینکه معادلات حاکم بر مدول‌های غشائی دیفرانسیلی هستند، برای حل روابط دیفرانسیلی در این حالت از روش المان‌های محدود استفاده شد. بدین صورت که مدول به تعدادی از المان‌های محدود تقسیم شده و از روابط انتقال جرم در هر المان جزئی برای مدلسازی آن استفاده می‌شود.



شکل (۱): نمایی شماتیک از (الف) الگوی جریان عرضی برای مدول غشائی و (ب) المان‌های جزئی در روش المان‌های محدود که مدول را به N بخش تقسیم کرده است.

لازم به ذکر است که در این حالت می‌توان اندازه المان‌ها را به حدی کوچک انتخاب کرد که برش مرحله‌ای در هر المان کم باشد و بنابراین بتوان فرض کرد که ترکیب جریان‌های خوراک و باقیمانده در هر المان مشابه باشند و از روابط ساده (رابطه ۱ برای شار تراوش)، با فرض ثابت بودن غلظت اجزاء در سمت خوراک استفاده کرد.

$$J_i = \frac{P_i^G}{l}\left(p_{ir} - p_{ip}\right) \qquad (۱)$$

که در این رابطه P_i^G ضریب تراوش‌پذیری جزء i می‌باشد. p_{ir} و p_{ip} نیز به ترتیب فشار جزئی گاز در بالادست و پایین‌دست غشاء و l نیز ضخامت مؤثر غشاء می‌باشد.

در شکل ۱ نمایی شماتیک از الگوی جریان عرضی به همراه المان‌هایش در روش المان‌های محدود نشان داده شده است. الگوی جریان عرضی برای انتقال جرم از میان غشاهای نامتقارن و مرکب مناسب است [۲،۳]. با توجه به اینکه غشاهای پلیمری جداسازی گاز عمدتا نامتقارن هستند، در این مطالعه از الگوی جریان عرضی در مدلسازی مدول غشائی استفاده شده است. در ادامه روابط حاکم بر سیستم، شرایط مرزی و مدلسازی مدول و همچنین نحوه محاسبه ترکیب و دبی جریان‌های خروجی، اتلاف متان، سطح مورد نیاز برای رسیدن به مشخصات محصول مورد نظر (که خواسته این مطالعه جهت ارزیابی اقتصادی سیستم غشائی می‌باشند) توضیح داده می‌شود.

برای سادگی، سیستم را دو جزئی فرض کرده و برای این سیستم شرایط مرزی ذیل را خواهیم نوشت:

در $z=0$ (ابتدای مدول) و در سمت خوراک:

$$x_i = x_{F,i} \qquad (۲-آ)$$

$$q_r = q_F \qquad (۲-ب)$$

$$p_r = p_F \qquad (۲-ج)$$

و در سمت جریان تراوش‌یافته خواهیم داشت:

$$\frac{y'_i}{y'_j} = \frac{(\frac{P}{\ell})_i (x_i p_r - y'_i p_p)}{(\frac{P}{\ell})_j (x_j p_r - y'_j p_p)} \qquad (۳)$$

x، y و q به ترتیب نشانگر ترکیب گاز در سمت خوراک، ترکیب گاز در سمت جریان تراوش‌یافته و سرعت جریان گاز می‌باشند. i و j نیز به ترتیب معرف اجزاء با تراوش‌پذیری بالاتر (یعنی دی‌اکسیدکربن) و با تراوش‌پذیری پایین‌تر (یعنی متان) می‌باشند. روابط دیفرانسیلی موازنه جرم در هر المان نیز بدین شکل خواهند بود:

$$-d(q_r x_i) = d(q_p y'_i) = dQ_i = 10^{-6}(\frac{P}{\ell})_i dA(x_i p_r - y'_i p_p) \qquad (۴)$$

$$-d(q_r) = \sum_{i=1}^{n} dQ_i \qquad (۵)$$

در $z\neq0$ روابط ذیل نیز برقرار هستند:

$$q_r = q_F - \sum_{z=0}^{z} dq_r \quad (۶)$$

$$x_i = \frac{q_F x_{F,i} - \sum_{z=0}^{z} d(q_r x_i)}{q_r} \quad (۷)$$

بر این اساس برای جریان تراوش‌یافته نیز خواهیم داشت:

$$q_P = q_F - q_R \quad (۸)$$

$$y_P = \frac{q_F x_{F,i} - q_R x_{R,i}}{q_P} \quad (۹)$$

در روابط و شکل‌های فوق z معرف فاصله از ابتدای مدول می‌باشد. dA، سطح تراوش در هر المان می‌باشد. در الگوی جریان عرضی فوق‌الذکر، فرض شده که غلظت در هر المان مقدار خاص خود را دارد که از نسبت تراوش‌پذیری‌های اجزاء (رابطه ۳) قابل محاسبه است [۱].

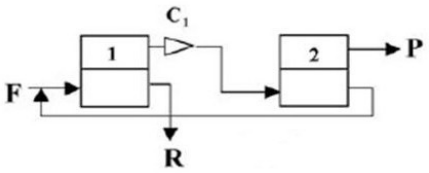
برای سیستم سه جزئی متان-دی‌اکسیدکربن-سولفیدهیدروژن نیز روابط قبل تعمیم داده شده و سپس مدلسازی مدول غشائی انجام گرفت.

۳- پیکربندی سیستم غشایی

مطالعات زیادی در زمینه انتخاب پیکربندی مناسب برای جداسازی گازهای اسیدی از گاز طبیعی صورت گرفته است.

پیکربندی تک مرحله‌ای ممکن است به سطح غشاء کمتری نیاز داشته باشد، اما اتلاف متان در این سیستم بالاست. سیستم‌های دومرحله‌ای که جریان بازگشتی دارند اتلاف متان را تا حد زیادی کاهش می‌دهند، اما به دلیل اینکه در این پیکربندی نیاز به کمپرسور برای افزایش فشار گاز خروجی از مرحله اول می‌باشد، هزینه سرمایه‌گذاری و عملیاتی افزایش می‌یابد. به صورت کلی بهینه‌سازی اقتصادی تعیین می‌کند که پیکربندی مناسب برای شرایط و محدوده عملیاتی خوراک کدام گزینه خواهد بود.

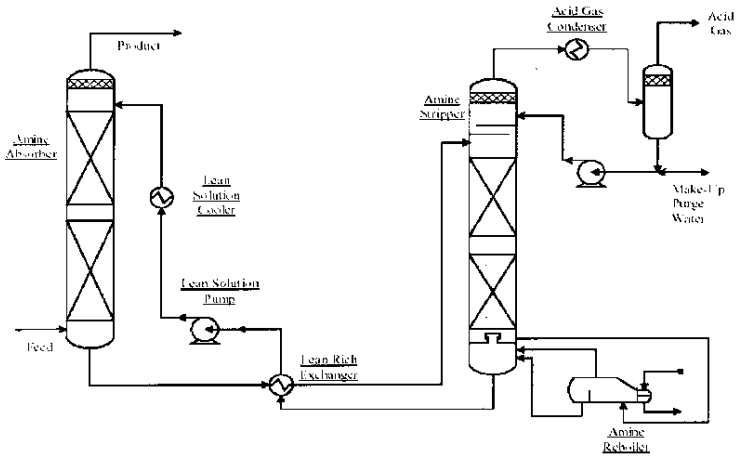
با توجه به مطالعات Datta و همکاران [۴] و Hao و همکاران [۵،۶] و در نظر گرفتن ترکیب و دبی خوراک در این مطالعه، پیکربندی دومرحله‌ای با جریان برگشتی باقیمانده (شکل ۲) برای مدلسازی مورد استفاده قرار گرفت. البته در بررسی سیستم هیبریدی، سیستم تک مرحله‌ای و سیستم دومرحله‌ی غشایی مورد ارزیابی قرار گرفتند و نتایج آن با واحد آمین به تنهایی و با یکدیگر مقایسه شدند و بدین ترتیب بهینه‌سازی واحد ترکیبی از لحاظ ساختار نیز انجام گرفت.



شکل (۲): پیکربندی دو مرحله‌ای با جریان برگشتی مورد استفاده در این مطالعه

۴- فرضیات و نحوه ارزیابی اقتصادی

شبیه‌سازی سیستم شیرین‌سازی آمین به کمک نرم‌افزار Aspen-Hysys انجام شد. نمودار جریانی در نظر گرفته شده به صورت ساده و شامل دستگاه‌های اصلی موجود در یک فرایند واقعی می‌باشد (شکل ۳).



شکل (۳): نمودار فرایند شیرین‌سازی به وسیله آمین

محاسبات اقتصادی این فرایند با در نظر گرفتن فرضیات اقتصادی مشابه با سیستم غشایی و به روشی که در مرجع ۷ ذکر شده است، انجام شد. همانطور که بیان شد، مدلی که برای محاسبات غشاء در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت، مدل جریان عرضی به روش المان‌های محدود (مدلسازی دقیق) است. بر طبق توضیحاتی که در بخش قبل داده شد در این مدل غشاء به چندین المان تقسیم می‌شود که برای هر المان معادلات انتقال جرم درون المان (معادلات ۳ تا ۹) باید حل شوند. معادله ۳ یک معادله غیرخطی است که باید به روش‌های عددی حل شود تا ترکیب جریان تراوش‌یافته خروجی از هر المان مشخص گردد. جریان باقیمانده خروجی از هر المان به عنوان خوراک برای المان بعدی عمل می‌کند که دبی و ترکیب آن از طریق اعمال یک موازنه جرم ساده حول المان حاصل می‌شود.

داده‌های ورودی برای مدل عبارتند از: فشارهای سمت خوراک و جریان تراوش‌یافته، دبی خوراک، ترکیب خوراک، تراوش‌پذیری اجزاء. در نهایت هدف از این مدلسازی به دست آوردن سطح غشاء برای رسیدن به شرایط خروجی مشخص است که توسط کاربر تعیین می‌گردد (۲٪ دی‌اکسیدکربن یا ۴ppm سولفیدهیدروژن).

مدلسازی به وسیله برنامه‌نویسی در محیط MATLAB انجام شد. در این برنامه علاوه بر ورودی‌های لازم برای مدل که در بالا شرح داده شد، تعداد تقسیمات المان نیز توسط کاربر تعیین می‌گردد. سیستم‌های غشائی در نظر گرفته شده تک و دو مرحله‌ای هستند که در سیستم دو مرحله‌ای جریان باقیمانده خروجی از مرحله دوم به ابتدای سیستم بازگشت داده می‌شود و با خوراک ورودی به کل مجموعه مخلوط می‌گردد. در این سیستم یک کمپرسور میانی برای تامین فشار جریان ورودی به مرحله دوم لازم است.

برنامه نوشته شده نسبت به سطح غشائی مورد نیاز هوشمند است. یعنی سطح غشاء مرحله اول به گونه‌ای تعیین می‌شود که مشخصات گاز خروجی (۲٪ دی‌اکسیدکربن یا ۴ppm سولفیدهیدروژن) و یا هر مشخصات دیگری که کاربر تعیین می‌کند حاصل شود. سطح غشاء مرحله دوم نیز به نحوی انتخاب می‌شود که حداقل هزینه جداسازی حاصل گردد.

غشاء در نظر گرفته شده برای محاسبات پایه از نوع استات سلولز است که خواص تراوش‌پذیری آن برای گازها و مشخصات آن در جدول ۱ داده شده است.

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

Membrane Type	CA
Permeability to CH_4 (*Barrer*)	۰/۴۵
CO_2/CH_4 Selectivity	۲۱ (۲۰)
H_2S/CH_4 Selectivity	۱۹ (۲۰)
Effective Membrane Thickness ($\dot{A}$)	۱۰۰۰

شرایط عملیاتی عمده که در مدلسازی لحاظ شدند عبارتند از: فشار خوراک برابر ۱۰۸۶ psia (بر مبنای اطلاعات گازهای ایران)، فشار جریان‌های تراوش‌یافته برابر ۴۰ psia و ۲۰ psia ، به ترتیب برای مراحل اول و دوم، و دمای خوراک برابر دمای محیط یا دمای گازهای ورودی به پالایشگاه‌های گاز ایران. البته آنالیز حساسیت نسبت به فشار خوراک و فشار جریان‌های تراوش‌یافته و نحوه به دست آوردن فشار بهینه جریان‌های تراوش‌یافته در نتایج بیان خواهد شد. مبنای محاسبات اقتصادی و فرضیات در نظر گرفته شده در ارزیابی اقتصادی سیستم‌های غشائی و ترکیبی، کارهای Hao و همکاران [۵،۶] و همچنین Datta و همکاران [۴] می‌باشد که برخی از این فرضیات در جدول ۲ ارائه شده است. در تمام گزارش هزینه را به صورت "هزینه جداسازی سالانه[1]" (TSC) گزارش می‌کنیم. بر طبق تعریف TSC به صورت زیر محاسبه می‌شود (بر حسب $/MSCF):

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

۵- نتایج و بحث

برای یک سیستم غشایی با مشخصات گاز ورودی مندرج در جدول ۳، محاسبات اقتصادی بر مبنای اطلاعات و فرضیات جدول ۲ انجام شد. نتایج به صورت خلاصه در جداول ۴ و ۵ آورده شده است. همانگونه که انتظار می‌رود، هزینه سرمایه‌گذاری سیستم دومرحله‌ای به دلیل سطح غشاء بیشتر و هزینه کمپرسور، بیشتر از تک مرحله‌ای است. اما هزینه هدررفت هیدروکربن (HL) در

1-Total Separation Cost

سیستم تک مرحله‌ای بسیار بیشتر از دومرحله‌ای است (حدود ۹ برابر). همین امر موجب می‌شود که TSC در سیستم تک‌مرحله‌ای بیشتر از دومرحله‌ای شود.

جدول (۲): پارامترهای محاسبات اقتصادی و فرضیات به کار گرفته شده برای واحد غشایی [۶]

Total Capital Investment (TCI) = PMC+CC	
Permeator Module Cost (PMC)	$۱۱۰/m2
Compressor Cost (CC)	۸۶۵۰×(Ws/η)۰/۸۲ Ws: Required Isentropic Power (HP)
Base Plant Cost (BPC)=۱/۱۲×TCI	
Project Contingency (PC)=۰/۲×BPC	
Total Facilities Investment (TFI)=BPC+PC	
Start-up Cost (SC)=۰/۱×OE (see below)	
Total Plant Investmet (TPI)=TFI+SC	
Capital Recovery Cost (CRC)	۰/۲×TCI
Hydrocarbon Losses (HL)	$۴/MMBTU
Replacement Cost of Membrane Element (MRC)	$۵۵/m2
Energy Cost (EC)	$۰/۰۷/kW-h
Labor Cost (LC)	$۱۵/hr
Maintenance Cost (MC)	۰/۰۵*TFI
Local Taxes & Insurance (LTI)	۰/۰۱۵×TFI
Operating Expenses (OE)	MRC+EC+۲/۱۵×LC+MC+LTI
Membrane Life	۴ years
Payout time to calculate capital cast	۵ years
Stream Factor	۰/۹۶
Operator Time	۸ h/day per ۲۵ MMSCFD
Compressor Efficiency (η)	۰/۸
Total Operating Cost TOC)	CRC+HL+OE

جدول (۳): مشخصات گاز ورودی برای محاسبات نمونه واحد غشایی

Feed Rate (MMSCFD)	۷۰
Feed CO_2 Content (%)	۱۰
Feed CH_4 Content (%)	۹۰
Feed Pressure (psia)	۱۰۸۶
Permeate Pressure (psia)	
1st stage	۴۰
2nd stage	۲۰
Retentate CO_2 Content (%)	۲

جدول (۴): نتایج مدلسازی واحد غشایی تک مرحله‌ای

Surface Area (m^2)	۸۲۳۴
Permeat Rate (MMSCFD)	۱۲/۱
Retentate Rate (MMSCFD)	۵۷/۹
Stage Cut (%)	۱۷/۳
Methane Loss (%)	۹/۹۷
Membrane Cost ($)	۹۰۵۷۰۰
HL ($/year)	۹۳۹۶۱۰۰
Permeate CH_4 content (%)	۵۱/۸
TSC ($/MSCF Feed)	۰/۴۲۴

جدول (۵): نتایج مدلسازی واحد غشایی دو مرحله‌ای

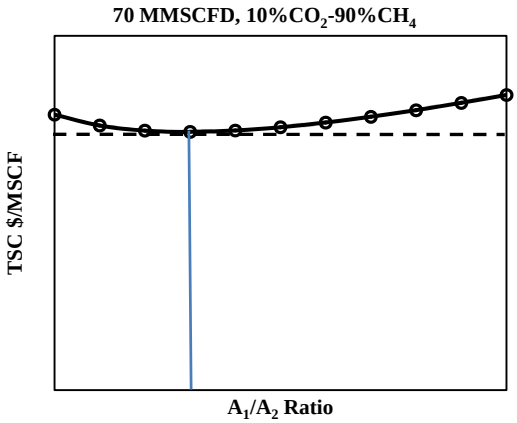
Surface Area 1 (m^2)	۱۱۲۶۹
Surface Area 2 (m^2)	۱۳۲۶
Compressor Work (kW)	۲۵۳۴
Permeat Rate (MMSCFD)	۶/۵
Retentate Rate (MMSCFD)	۶۳/۵
Recycle Rate (MMSCFD)	۸/۷۳
Stage Cut equivalent	۹/۳۰
Methane Loss (%)	۱/۲۳
Membrane Cost ($)	۱۳۸۵۴۰۰
Compressor Cost ($)	۸۱۶۶۱۰۰
HL ($/year)	۱۱۵۴۹۰۰
Permeate CH_4 content (%)	۱۱/۹
TSC ($/MSCF of Feed)	۰/۲۹۰

۵-۱- اثر سطح غشائی مرحله دوم

همانطور که در بخش قبلی توضیح داده شد، برنامه نوشته شده سطح غشاء مرحله دوم را به نحوی انتخاب می‌کند که حداقل هزینه جداسازی حاصل گردد.

همانگونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، هزینه جداسازی غشائی گاز طبیعی برای یک خروجی ثابت گازهای اسیدی (۲٪ دی‌اکسیدکربن در مخلوط دو جزئی متان-دی‌اکسیدکربن) با افزایش نسبت سطوح غشائی مرحله اول به مرحله دوم ابتدا کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد. دلیل این تغییرات نیز نحوه اثر سطح غشائی مرحله دوم بر هزینه جداسازی می‌باشد. کاهش سطح غشائی مرحله دوم باعث بازگشت بیشتر گازهای خروجی از مرحله اول و در نتیجه افزایش میزان بازیابی متان می‌شود.

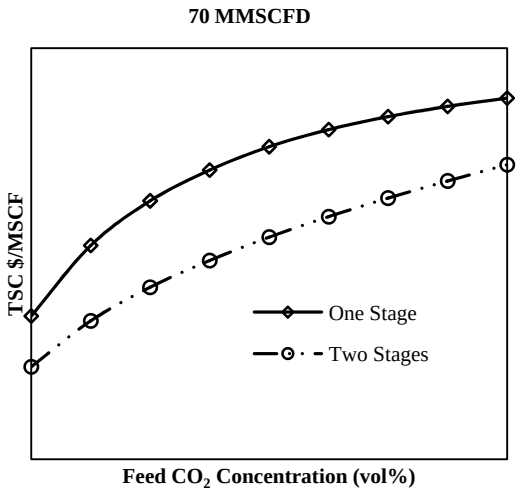
در نتیجه انتظار داریم که با کاهش سطح غشائی مرحله دوم هزینه جداسازی به واسطه کاهش هزینه اتلاف متان کاهش یابد. اما کاهش سطح غشائی مرحله دوم باعث افزایش دبی جریان برگشتی و در نتیجه افزایش هزینه تراکم نیز می‌گردد. به دلیل اثر متضاد سطح غشائی مرحله دوم بر دو عامل اصلی هزینه جداسازی غشائی (هزینه تراکم و اتلاف متان) در سیستم‌های دومرحله‌ای با جریان برگشتی، رفتار نشان داده شده در شکل ۴ منطقی به نظر می‌رسد.



شکل (۴): اثر نسبت سطوح غشائی بر هزینه جداسازی سیستم‌های دومرحله‌ای با جریان برگشتی

۵-۲- اثر ترکیب خوراک بر هزینه سیستم غشایی

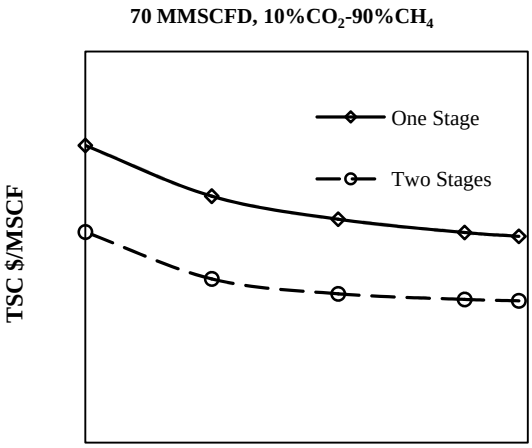
در تمام بازه غلظت خوراک به کار گرفته شده در این مطالعه، هزینه سیستم غشائی دو مرحله‌ای به مراتب کمتر از هزینه جداسازی سیستم غشائی تک مرحله‌ای است. اختلاف بین نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. دلیل این اختلاف نیز این است که در سیستم غشائی تک مرحله‌ای، به مقدار قابل ملاحظه‌ای اتلاف متان داریم ولی در سیستم غشائی دو مرحله‌ای علیرغم اضافه شدن تراکم میانی و هزینه مربوطه، اتلاف متان به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد و در نتیجه در بازه غلظتی مورد مطالعه هزینه جداسازی با دو مرحله‌ای کردن کاهش می‌یابد. البته دقت داشته باشید که به دلیل دو عامل متضاد افزایش هزینه تراکم و کاهش هزینه اتلاف متان، انتظار می‌رود که در غلظت‌های بالا هزینه‌های سیستم‌های غشائی تک و دو مرحله‌ای به همدیگر نزدیک گردند.



شکل (۵): اثر ترکیب خوراک بر TSC سیستم‌های غشائی تک و دو مرحله‌ای (فشار خوراک: ۱۰۸۶psia، غشاء: CA و $x_{R,CO2}$=2%

۵-۳- اثر فشار خوراک

در شبیه‌سازی انجام گرفته و بر مبنای اطلاعات گازهای ایران فشار خوراک برابر ۱۰۸۶psia به عنوان فشار مبنا در نظر گرفته شد. به منظور بررسی میزان تاثیر فشار خوراک بر هزینه جداسازی، ارزیابی‌ها در چندین فشار خوراک دیگر انجام گرفت و نتایج در شکل ۶ ارائه گردیده‌اند.



شکل (۶): هزینه جداسازی بر حسب فشار جریان خوراک (غشاء: CA و $x_{R,CO2}$=2%)

همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود با کاهش فشار به یک سوم مقدار مبنا، هزینه جداسازی ۱/۵ برابر مقدار مبنا خواهد شد. دلیل تغییرات هزینه غشائی با فشار خوراک افزایش فشار جزئی دی‌اکسیدکربن در سمت خوراک (نیرو محرکه انتقال) و در نتیجه کاهش مساحت مورد نیاز غشاء، کاهش اتلاف متان و نهایتا کاهش هزینه جداسازی سیستم غشائی خواهد شد.

۵-۴- مقایسه سیستم آمین و غشاء در دبی‌های مختلف

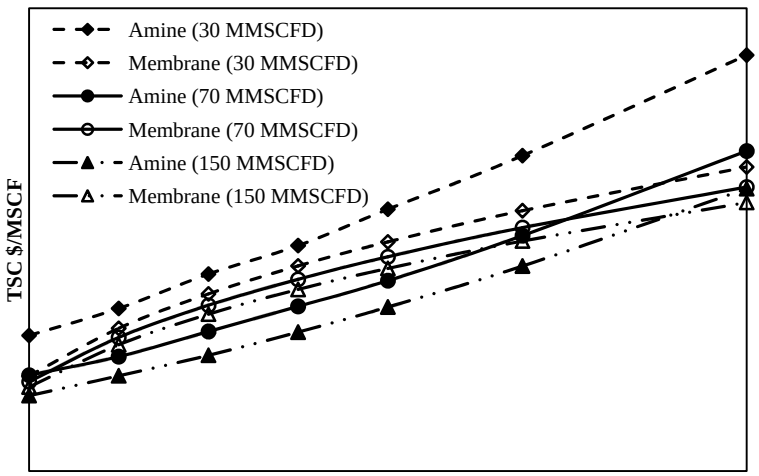
جهت نشان دادن میزان حساسیت هزینه جداسازی واحدهای آمین و غشاء و مقایسه بین این دو فرآیند، خطوط دبی خوراک ثابت و برابر ۳۰، ۷۰ و ۱۵۰MMSCFD در شکل ۷ نشان داده شده است. اختلاف بین هزینه جداسازی واحد آمین و غشاء و حساسیت کم هزینه واحد غشائی به دبی خوراک به وضوح در شکل ۷ مشاهده می‌شود.

۵-۵- نتایج حاصل از شبیه‌سازی و ارزیابی اقتصادی واحد ترکیبی آمین-غشاء

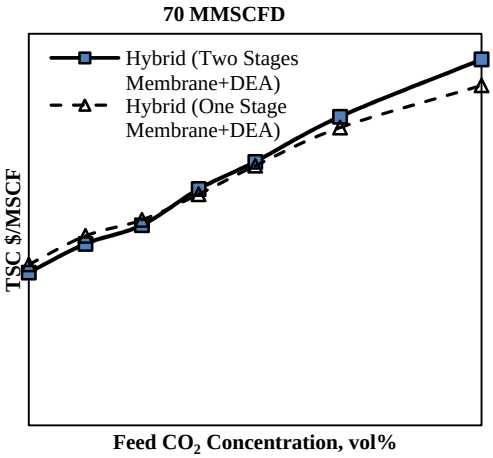
در واحد ترکیبی ابتدا جریان گاز وارد یک سیستم غشایی (تک یا دو مرحله‌ای) شده و خروجی از آن وارد واحد آمین می‌شود تا در نهایت گاز به مشخصات خطوط لوله برسد. واحدهای غشایی که در مدلسازی و شبیه‌سازی سیستم ترکیبی استفاده می‌شوند، سیستم‌های غشائی تک مرحله‌ای معمول و دومرحله‌ای غشائی با جریان برگشتی می‌باشند.

به منظور اطمینان از اینکه کدام واحد ترکیبی برای دبی و غلظت خوراک داده شده ساختار بهینه است، مقایسه واحدهای ترکیبی با یک مرحله غشاء و دو مرحله غشاء در یک دبی خاص در دیگر غلظت‌ها نیز انجام شده و نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است.

همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، در این دبی جریان خوراک و به ازاء غلظت‌های کم تا متوسط گازهای اسیدی در خوراک، واحد ترکیبی بهینه با سیستم غشائی دومرحله‌ای هزینه کمتری از واحد ترکیبی بهینه با سیستم غشائی تک‌مرحله‌ای را ارائه می‌دهد. در غلظت‌های بالاتر سیستم ترکیبی با فقط یک مرحله غشائی حداقل هزینه برای جداسازی مطلوب را ارائه می‌دهد. لذا در بیان نتایج همیشه سیستم ترکیبی با حداقل هزینه، یا به عبارت بهتر هزینه سیستم ترکیبی بهینه، برای مقایسه با دیگر روش‌های شیرین‌سازی لحاظ شده است.



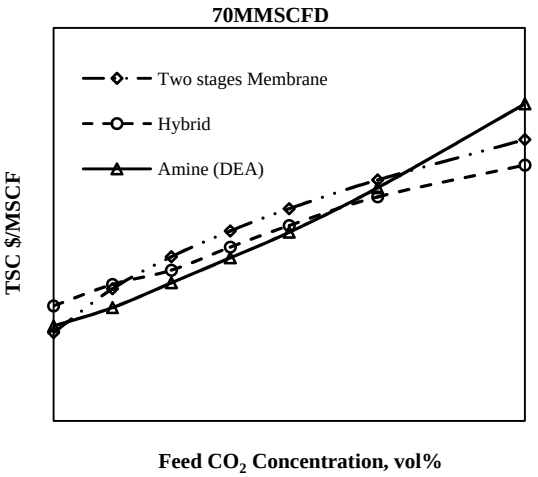
شکل (۷): اثر دبی خوراک بر هزینه‌های جداسازی سیستم‌های غشائی و آمین (فشار خوراک: ۱۰۸۶psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA، غشاء: CA و $x_{R,CO2}$=2%)



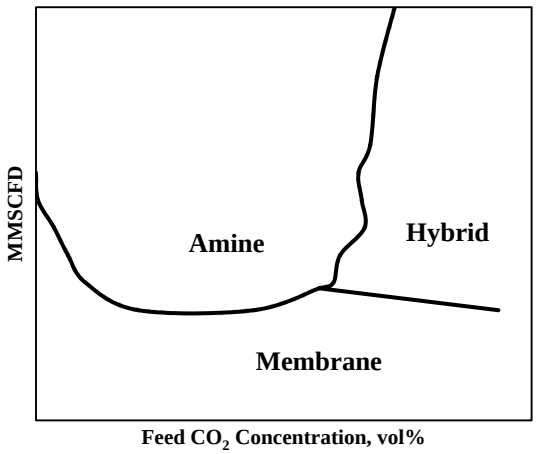
شکل (۸): مقایسه هزینه جداسازی واحد ترکیبی بهینه با سیستم غشائی دومرحله‌ای و واحد ترکیبی بهینه با سیستم غشائی تک‌مرحله‌ای (فشار خوراک: ۱۰۸۶psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA، غشاء: CA و $x_{R,CO2}$=2%)

۵-۶- مقایسه فرآیندهای غشائی بهینه، آمین (DEA) و ترکیبی بهینه – مرزهای اقتصادی

براساس نتایج ارزیابی‌های اقتصادی واحدهای غشائی، آمین و ترکیبی به راحتی می‌توان نواحی اقتصادی مربوط به هر فرآیند را در بازه‌های مختلف غلظت گازهای اسیدی و دبی جریان خوراک پیدا کرد. با توجه به نمودار ارائه شده در شکل ۹ و مقایسه با دبی‌های دیگر به این نتیجه می‌رسیم که موقعیت نسبی منحنی‌های هزینه جداسازی واحدهای مختلف در بازه غلظتی داده شده به دبی جریان خوراک بستگی دارد. در دبی‌های کم جریان خوراک و در همه بازه غلظتی سیستم غشائی بهینه حداقل هزینه جداسازی را ارائه می‌دهد. به مرور و با افزایش دبی جریان خوراک و با کاهش هزینه جداسازی واحد آمین، هزینه‌های واحد آمین در غلظت‌های کم دی‌اکسیدکربن کمتر از هزینه جداسازی واحدهای غشائی و ترکیبی گردیده و با افزایش بیشتر دبی گاز محدوده‌ای از غلظت که آمین به تنهایی اقتصادی می‌باشد وسیع‌تر می‌شود. با تعیین محل تلاقی نمودارهای هزینه جداسازی واحدهای مختلف شیرین‌سازی می‌توان نمودار مرزهای اقتصادی واحدهای مختلف را مشابه شکل ۱۰ رسم نمود. از مقایسه نمودارهای هزینه واحدهای آمین و ترکیبی مشاهده می‌شود که در دبی‌های کم تا متوسط و در غلظت‌های کم تا متوسط دی‌اکسیدکربن، عملا هزینه‌های مربوط به دو فرآیند نزدیک به هم بوده و افزایش دبی واحد آمین به تنهایی اقتصادی‌تر



شکل (۹): مقایسه هزینه جداسازی واحدهای ترکیبی، غشائی و آمین بر حسب غلظت دی‌اکسیدکربن در متان (فشار خوراک: ۱۰۸۶psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA، غشاء: CA و $x_{R,CO2}$=2%)

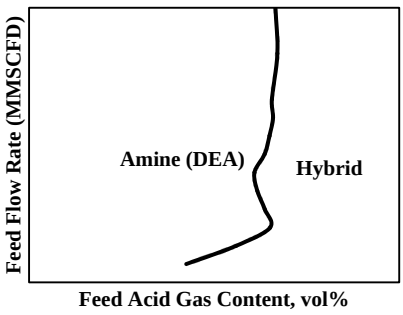


شکل (۱۰): نواحی اقتصادی واحدهای مختلف شیرین‌سازی متان از دی‌اکسیدکربن (فشار خوراک: ۱۰۸۶psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA، غشاء: CA و $x_{R,CO2}$=2%)

عمل می‌کند. به طور مشابه مرز اقتصادی واحدهای آمین و ترکیبی برای خوراک حاوی H_2S و CO_2 مطابق شکل ۱۱ به دست می‌آید.

ارزیابی واحد غشائی برای خوراک حاوی سولفیدهیدروژن در همه غلظت‌ها و دبی‌ها انجام نگرفت و فقط تحت شرایط خاص، ارزیابی اقتصادی واحد غشائی برای چندین غلظت سولفیدهیدروژن انجام گرفت که نشان داد حضور H_2S حتی به میزان کم، قیمت واحد غشایی را به شدت افزایش می‌دهد. دلیل این امر این است که برای رساندن غلظت H_2S در خروجی به ۴ppm، به سطح غشایی زیادی نیاز است و این

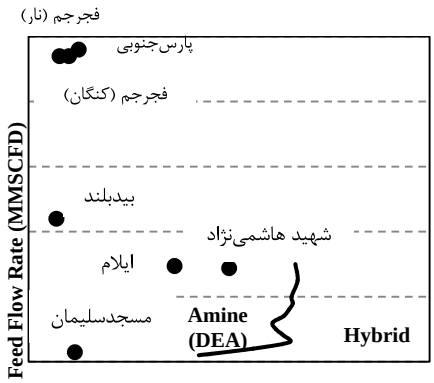
هزینه را به مقدار زیادی افزایش می‌دهد. بنابراین در این حالت مقایسه بین سیستم آمین و هیبرید انجام گرفت.



شکل (۱۱): مرز اقتصادی واحدهای ترکیبی و آمین برای شیرین‌سازی خوراک‌های گازی حاوی سولفیدهیدروژن (فشار خوراک: ۱۰۸۶psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA، غشاء: CA، $x_{R,H2S}$<4ppm - $x_{R,CO2}$<2% و $x_{F,CO2}/x_{F,H2S}$=2)

۶- جمع‌بندی

هدف از ارائه شکل‌های ۱۰ و ۱۱ تعیین جایگاه فعلی پالایشگاه‌های کشور در نمودار است (شکل ۱۲). همانطور که مشاهده می‌شود، برای غشاء معمول استات سلولز، تمام پالایشگاه‌های کشور در حال حاضر در ناحیه آمین قرار گرفته‌اند. به نظر می‌رسد برای دو پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد و ایلام، به دلیل غلظت بالای گازهای اسیدی، بتوان غشاءهای مطلوبی را پیدا کرد که مرز را به گونه‌ای جابجا کنند تا این پالایشگاه‌ها در ناحیه ترکیبی غشاء- آمین قرار گیرند.



شکل (۱۲): مرز اقتصادی واحدهای ترکیبی و آمین برای شیرین‌سازی خوراک‌های گازی حاوی سولفیدهیدروژن بانضمام خوراک‌های گازی پالایشگاه‌های گاز کشور (فشار خوراک: ۱۰۸۶psia، حلال: محلول آبی ۳۰٪ وزنی DEA، غشاء: CA، $x_{R,H2S}$<4ppm - $x_{R,CO2}$<2% و $x_{F,CO2}/x_{F,H2S}$=2)

مراجع

[۱] مهدی پورافشاری چنار، *تصفیهٔ گاز طبیعی به روش غشائی*، پایان‌نامه دکتری، دانشگاه صنعتی‌شریف، شهریور ۱۳۸۵.

[2] C.Y. Pan and H.W. Habgood (1978) "Gas separation by permeation. Part I. Calculation methods and parametric analysis", *Journal of Chemical Engineering*, 56, 197.

[3] C.Y. Pan and H.W. Habgood (1978) "Gas separation by permeation. Part II. Effect of permeate pressure drop and choice of permeate pressure *Journal of Chemical Engineering*, 56, 210.

[4] 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.

[5] J. Hao, P.A. Rice and S.A. Stern (2002) "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"; *Journal of Membrane Science*, 209, 177.

[6] J. Hao, P.A. Rice and S.A. Stern (2008) "Upgrading low-quality natural gas with H_2S - and CO_2-selective polymer membranes. Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams"; *Journal of Membrane Science*, 320, 108.

[7] M.S. Peters, K.D. Timmerhaus and R.E. West (2002) *Plant Design and Economics for Chemical Engineering*; 5th, McGraw-Hill.

Tracing the Economic Boundaries between Amine, Hybrid and Membrane Technologies for Natural Gas Sweetening

Mohsen Heidari[1], Mahdi Pourafshari Chenar[2], Majid Pakizeh[3]

1. M.Sc. in Chemical Engineering-Transport Phenomena & Separation, Ferdowsi University of Mashhad .
2. Assistant Professor in Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad .
3. Assistant Professor in Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad .

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 September 2010
Received in revised form 7 Feb. 2011
Accepted 10 March 2011

Key words:

Gas sweetening
Membrane system
Economic evaluation
Hybrid system

ABSTRACT

According to the position of Iran in the global gas reserves and the development of the country, natural gas sweetening process has a significant importance. Natural gas often contains contaminations such as CO_2 and H_2S that must be removed or lowered in content to the standard limits, before being delivered to the gas pipelines. Development of membrane technology in the world in the recent decades has made this technology more competitive with the conventional gas sweetening processes.

The aim and objective of this study is providing economic boundaries between amine, hybrid and membrane technologies for sweetening of mixed gases containing CH_4, CO_2 and H_2S. Simulation of the amine plant has been done using the Aspen-Hysys software and the membrane system has been precisely modeled and simulated using the MATLAB software. Configuration of membrane system was considered as a 2- stage process using a recycled flow. The influence of different parameters, including gas inlet pressure, permeate pressure, composition and the effect of inlet gas flow on the cost of membrane and amine systems, has also been studied. The results showed that for the CO_2/CH_4 feed, economic boundaries include three zones: Amine, membrane, hybrid and in all range of concentrations the membrane unit is economically efficient. For the $CO_2/H_2S/CH_4$ feed, economic boundaries include two zones: amine & hybrid that all gas refineries in our country are placed in the economic area of amine now.

All right reserved.

This document was created with Win2PDF available at http://www.daneprairie.com.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.