

## کارایی فناوری غشایی در شیرین سازی گاز طبیعی و ارزیابی اقتصادی آن

معصومه اخفش اردستانی<sup>۱</sup>، علی اکبر بابالو<sup>۲\*</sup>، الهام جنت دوست<sup>۱</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

۲- دانشیار دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند تبریز

دریافت مقاله: ۸۷/۱/۲۱ پذیرش مقاله: ۸۷/۶/۲۷

### چکیده

فرآیندهای غشایی نسبت به فرآیندهای متداول جذب مزایای عمده‌ای دارند. بنابراین ضرورت دارد که ساخت و کارایی غشاها با عملکردی مناسب در شیرین سازی گاز طبیعی ارزیابی شود. در این مقاله کارایی فناوری غشایی در حذف گازهای ترش از گاز طبیعی بررسی شده است. مشخصات کلیه‌ی غشاهایی که تا کنون در شیرین سازی استفاده شده‌اند، اعم از انتخاب پذیری و عبوردهی ارائه و مشخص شده است. سه نوع غشا از گروه غشاهای پلی فسفازین، غشاهای پلی اتراورتان اوره و غشاهای کopolymer پلی اتر-پلی آمید نسبت به بقیه‌ی غشاها عملکرد بسیار خوبی را در شیرین سازی از خود نشان داده‌اند. نحوه‌ی سنتز این نوع غشاها در مقاله ارائه شده است. هم چنین روش‌های مختلف شیرین سازی از نظر اقتصادی با یکدیگر مقایسه شده است. در نتیجه، استفاده از فناوری غشایی در شیرین سازی می‌تواند به مقدار قابل توجهی هزینه‌ها را نسبت به متداول ترین روش شیرین سازی (استفاده از برج‌های جذب) کاهش دهد.

واژگان کلیدی: شیرین سازی، گاز طبیعی، فن آوری غشایی، گازهای اسیدی

### مقدمه

ناخالصی موجود در گاز طبیعی ایران است که اثرات زیان‌باری بر انسان، محیط زیست و تجهیزات عملیاتی دارد. برای استفاده و نقل و انتقال گاز طبیعی باید سولفید هیدروژن را از آن جدا کرد که اصطلاحاً به آن شیرین سازی گفته می‌شود [۱]. شیرین سازی گاز طبیعی بنا به دلایل مختلفی انجام می‌شود: افزایش ارزش حرارتی گاز طبیعی، کاهش حجم برای انتقال در خط لوله، کاهش خوردگی هنگام انتقال و توزیع گاز، تأثیرات

با توجه به منابع عظیم گاز در کشور و نقش رو به رشد آن در فرآیندهای مختلف مانند تولید برق، انرژی حرارتی و سوخت، به این منبع عظیم انرژی توجه مضاعف شده است. از سوی دیگر صادرات این ماده و میعانات همراه آن نقش مهمی را در اقتصاد ایران بازی می‌کند. گاز طبیعی شامل ناخالصی‌هایی است که باید قبل از مصرف، جدا شوند. سولفید هیدروژن مهم‌ترین

\* a.babaluo@sut.ac.ir

1- H<sub>2</sub>S

شیمیایی وجود ندارد. قادر به جداسازی هم‌زمان سولفید هیدروژن، دی‌اکسیدکربن و بخار آب هستند. هدررفتن انرژی از طریق تبادل حرارت با محیط در این فرآیندها وجود ندارد زیرا اغلب در دمای محیط کار می‌کنند [۲ و ۶-۱۱].

غشاهای در حالت کلی به دو دسته غشاهای آلی و غیرآلی تقسیم می‌شوند. از مهم‌ترین غشاهای آلی غشاهای پلیمری هستند که این غشاهای متخلخل نیستند و چگال هستند؛ به همین دلیل انتخاب‌پذیری بالایی دارند. از مهم‌ترین غشاهای غیر آلی می‌توان به غشاهای سرامیکی اشاره کرد که این غشاهای متخلخل هستند و مهم‌ترین مشخصه‌ی آن‌ها عبوردهی بالاست [۹-۱۲].

می‌توان با استفاده از یک سیستم هیبریدی از غشاهای آلی-غیرآلی، از انتخاب‌پذیری خوب غشاهای پلیمری و در عین حال از عبوردهی و استحکام مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بالای غشاهای سرامیکی استفاده کرد. به این ترتیب که غشاهای پلیمری بر روی پایه‌های نانوساختار سرامیکی پوشش داده می‌شوند. غشاهای هیبریدی که در سال‌های اخیر تحولات چشم‌گیری در فرآیندهای جداسازی گازها ایجاد کرده‌اند، می‌توانند به‌عنوان انتخابی مناسب در شیرین‌سازی گاز طبیعی مطرح شوند. استفاده از پایه‌های نانوساختار بر عملکرد این نوع غشاهای بسیار اهمیت دارد. زیرا اکنون کارهای تحقیقاتی در این زمینه در مرزهای دانش است و مراکز تحقیقاتی مهم دنیا در مقیاس‌های آزمایشگاهی کارهای ارزشمندی را انجام می‌دهند.

فرآیندهای غشایی نسبت به فرآیندهای متداول جذب مزایای عمده‌ای دارند. بنابراین ضرورت دارد که ساخت و کارایی غشاهای عملکردهی مناسب در شیرین‌سازی گاز طبیعی ارزیابی شود.

در این مقاله کارایی فتاوری غشایی در جداسازی و حذف گازهای ترش از گاز طبیعی ارزیابی می‌شود. هم‌چنین عملکرد انواع غشاهایی که تا کنون برای شیرین‌سازی گاز طبیعی (جداسازی گاز سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن) استفاده شده‌اند، بررسی می‌شود. سپس مناسب‌ترین غشاهای برای شیرین‌سازی گاز طبیعی پیشنهاد و نحوه‌ی سنتز آن‌ها

آن بر انسان و محیط زیست. خوردگی در تجهیزات عملیاتی مهم‌ترین دلیل شیرین‌سازی گاز در ایران است. به‌طوریکه غلظت سولفید هیدروژن موجود در خط لوله باید کم‌تر از ۴ پی‌پی‌ام<sup>۱</sup> و غلظت دی‌اکسیدکربن<sup>۲</sup> باید کمتر از ۲٪ مولی باشد [۱ و ۲]. برای شیرین‌سازی گاز طبیعی روش‌های زیادی وجود دارد که اغلب در شش گروه زیر قرار می‌گیرند:

تبدیل گازهای اسیدی به ترکیبات دیگر، جذب سطحی روی جامد، متراکم کردن، روش‌های بیولوژیکی، جذب به‌وسیله‌ی حلال مایع و فتاوری غشایی [۱، ۳ و ۴].

امروزه برای شیرین‌سازی گاز طبیعی در بیش از هفتاد درصد موارد از برج جذب آمین استفاده می‌شود. اگرچه بهبودهایی در فرآیند جذب گاز با محلول آمین، از طریق انتخاب حلال بهتر، مصرف انرژی و طراحی فرآیند صورت گرفته‌است اما هم‌چنان محدودیت‌هایی در این فرآیند وجود دارد. از جمله می‌توان به مصرف بالای انرژی، خوردگی تجهیزات عملیاتی، زیاد بودن هزینه‌های اولیه، نصب، تعمیرات و نگهداری، بزرگ و سنگین بودن اندازه‌ی تجهیزات و نامناسب بودن آن‌ها برای کارهای خارج از ساحل، مصرف بالای حلال و آلودگی و اتلاف آمین اشاره کرد [۳، ۵ و ۶].

فرآیندهای غشایی از جدیدترین روش‌های جداسازی هستند که در آن‌ها جداسازی با صرف انرژی کم‌تری صورت می‌گیرد. امروزه این فرآیندها جایگزین مناسبی برای فرآیند جذب گاز با محلول آمین شناخته شده‌اند. فرآیندهای غشایی مزایای عمده‌ای نسبت به فرآیندهای جذب دارند: مصرف انرژی پایین‌تر، هزینه‌های عملیاتی، نصب و سرمایه‌گذاری اولیه کم‌تر. در این سیستم‌ها خطر آتش‌سوزی و انفجار وجود ندارد. قادر به تصفیه‌ی گاز بر سر چاه هستند، فشار زیاد سر چاه برای فرآیندهای غشایی بسیار مناسب است. با قوانین محیط زیست سازگارند. این سیستم‌ها به‌علت سبکی و کوچکی برای کارهای خارج از ساحل مناسب هستند. انعطاف‌پذیری خوب و عالی در تطابق با تغییر شدت جریان و ترکیب خوراک دارند. این فرآیندها قسمت‌های متحرک ندارند و در آن‌ها فرآیندهای

1-ppm

2- CO<sub>2</sub>

توضیح داده می‌شود. ارزیابی اقتصادی فناوری غشایی نسبت به روش‌های متداول شیرین‌سازی نیز ارائه می‌گردد.

### عملکرد غشاهای مختلف در شیرین‌سازی گاز طبیعی

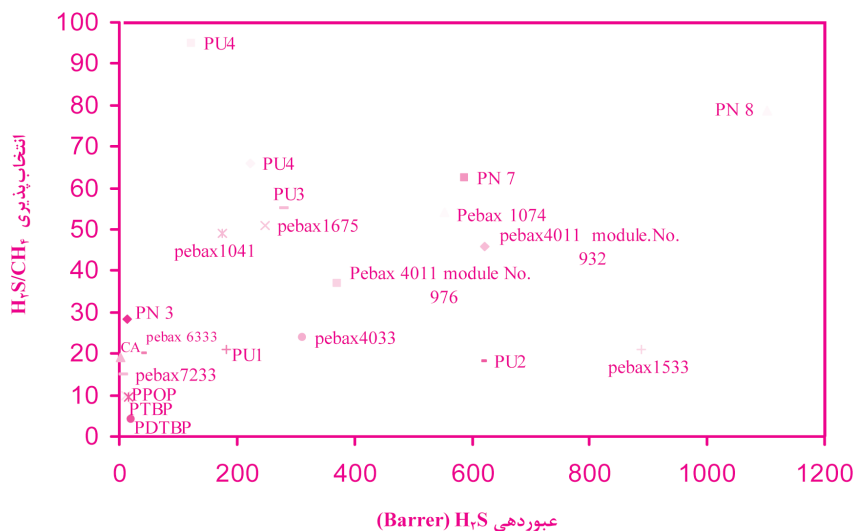
بیشتر غشاهای مورد استفاده در شیرین‌سازی گاز طبیعی ساختارهای پلیمری دارند مانند پلی فسفازین‌ها، پلی‌آمیدها، استات سلولز، پلی‌اتر اورتان، پلی‌اتر اورتان اوره، کوپلیمرهای

پلی‌آمید- پلی‌اتر و پلی‌وینیلیدن فلوراید [۱۳-۲۴]. مشخصات کلیه غشاهایی که تا کنون در شیرین‌سازی گاز طبیعی استفاده شده‌اند، شامل انتخاب‌گری، عبوردهی و همچنین شرایط عملیاتی آزمایش‌ها مانند فشار و دما جمع‌آوری و در جدول (۱) گزارش شده‌است. با توجه به جدول (۱) مشاهده می‌شود که غشاهای پی‌ان ۷ و پی‌ان ۸ از گروه غشاهای پلی‌فسفازین، غشای پی‌یو ۴ از گروه غشاهای پلی‌اتر

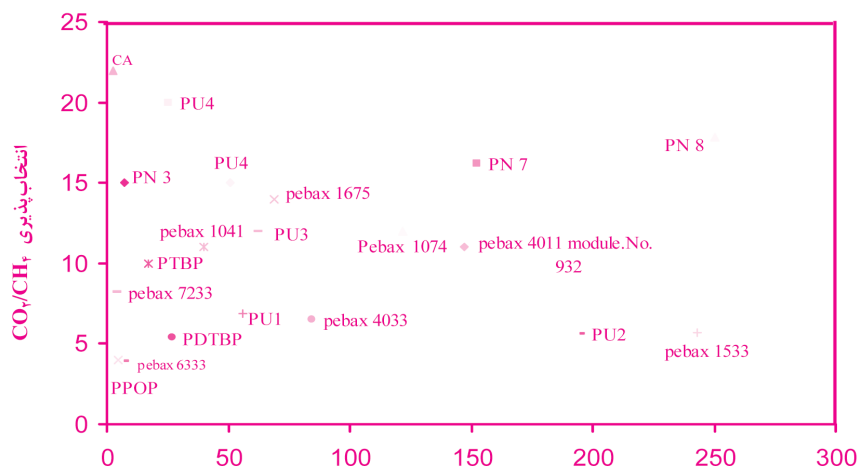
جدول ۱- مشخصات غشاهای استفاده شده برای شیرین‌سازی گاز طبیعی (جداسازی سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن)

انتخاب‌گری $\text{CH}_4/\text{CO}_2$	عبوردهی $\text{CO}_2$ (Barrer) <sup>۱</sup>	انتخاب‌گری $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$	عبوردهی $\text{H}_2\text{S}$ (Barrer) <sup>۱</sup>	فشار (atm)	دما (°C)	نوع غشا
۱۵	۷/۵	۲۸/۲	۱۴/۱	۲	۳۰	پلی [۲-۲) (۲-متوکسی اتوکسی) اتانول) (۴-متوکسی فنوکسی) (۲-آلیل فنوکسی) فسفازین] با نام اختصاری (PN۳) (پلیمر شماره ۳ جدول ۲) [۱۳-۱۵ و ۲۴]
۱۶/۲	۱۵۲/۳	۶۲/۵	۵۸۷/۶	۲	۳۰	پلی [۲-۲) (۲-متوکسی اتوکسی) اتانول) (۴-متوکسی فنوکسی) (۲-آلیل فنوکسی) فسفازین] با نام اختصاری (PN۷) (پلیمر شماره ۷ جدول ۲) [۱۳-۱۵ و ۲۴]
۱۷/۸	۲۵۰	۷۸/۸	۱۱۰/۳	۲	۳۰	پلی [۲-۲) (۲-متوکسی اتوکسی) اتانول) (۴-متوکسی فنوکسی) (۲-آلیل فنوکسی) فسفازین] با نام اختصاری (PN۸) (پلیمر شماره ۸ جدول ۲) [۱۳-۱۵ و ۲۴]
۴	۴/۸	۱۰	۱۲	۲/۱	۳۰	پلی [بیس- (فنوکسی) فسفازین] با نام اختصاری (PPOP) [۱۶]
۱۰	۱۷	۹/۴	۱۶	۲/۱	۳۰	پلی [بیس- (ترت- بوتیل فنوکسی) فسفازین] با نام اختصاری (PTBP) [۱۶]
۵/۴	۲۷	۴	۲۰	۲/۱	۳۰	پلی [بیس- (۳-دی- ترت- بوتیل فنوکسی) (۱/۲-کلرو) فسفازین] با نام اختصاری (PDTBP) [۱۶]
۶/۹	۵۵/۸	۲۱	۱۸۳	۱۰	۳۵	نوعی از پلی اتر اورتان با نام اختصاری PU۱ [۱۷]
۵/۶	۱۹۵	۱۸	۶۱۸	۱۰	۳۵	نوعی از پلی اتر اورتان اوره با نام اختصاری PU۲ [۱۷]

۱۲	۶۲/۲	۵۵	۲۸۰	۱۰	۳۵	نوعی از پلی اتر اورتان با نام اختصاری PU <sup>۳</sup> [۱۷]
۱۵	۵۰/۸	۶۶	۲۲۳	۱۰	۳۵	نوعی از پلی اتر اورتان اوهره با نام اختصاری PU <sup>۴</sup> [۱۷]
۲۰	۲۵/۴	۹۵	۱۲۳	۱۰	۲۰	نوعی از پلی اتر اورتان اوهره با نام اختصاری PU <sup>۴</sup> [۱۷]
۱۲	۱۲۲	۵۴	۵۵۳	۱۰	۳۵	نوعی از کوپلیمر پلی اتر پلی آمید با نام تجاری Pebax MX1۰۷۴ [۱۷]
۱۴	۶۹/۱	۵۱	۲۴۸	۱۰	۳۵	نوعی از کوپلیمر پلی اتر پلی آمید با نام تجاری PebaxMX1۶۵۷ [۱۷]
۱۱	۳۹/۷	۴۹	۱۷۵	۱۰	۳۵	نوعی از کوپلیمر پلی اتر پلی آمید با نام تجاری Pebax MX1۰۴۱ [۱۷]
۶/۵	۸۴/۴	۲۴	۳۱۲	۱۰	۳۵	نوعی از کوپلیمر پلی اتر پلی آمید با نام تجاری Pebax SA۴۰۳۳ [۱۷]
۵/۷	۲۴۳	۲۱	۸۸۸	۱۰	۳۵	نوعی از کوپلیمر پلی اتر پلی آمید با نام تجاری Pebax SA۳۵۳۳ [۱۷]
۳/۹	۷/۴	۲۰	۳۷/۸	۱۰	۳۵	نوعی از کوپلیمر پلی اتر پلی آمید با نام تجاری Pebax SA۶۳۳۳ [۱۷]
۸/۲	۴/۱	۱۵	۷/۶	۱۰	۳۵	نوعی از کوپلیمر پلی اتر پلی آمید با نام تجاری Pebax SA۷۲۳۳ [۱۷]
۱۱	۱۴۷	۴۶	۶۲۱	۳۶	۱۵	نوعی از کوپلیمر پلی اتر پلی آمید با نام تجاری Pebax ۹۳۲ Module NO. ۴۰۱۱ [۱۹] <sup>۲</sup>
-	-	۳۷	۳۷۲	۴۲	۱۵	نوعی از کوپلیمر پلی اتر پلی آمید با نام تجاری Pebax ۴۰۱۱ Module NO. ۹۶۷ [۱۹]
۲۲	۲/۴۳	۱۹	۲/۱۳	۱۰	۳۵	سلولز استات با نام اختصاری CA [۱۷-۱۸]
۳/۱۹	۵۷۰۰	۳/۷۵	۲۱۴۰۰	۱/۳۶	۲۳	پلی دی متیل سیلوکسان با نام اختصاری PDMS [۲۵]
۳/۷۷	۳۵۰۰	۶	۵۱۰۰	۱/۳	۲۳	پلی (۱-تری متیل سیلیل-۱-پروپین) با نام اختصاری PTMSP [۲۵]



شکل ۱: نمودار انتخاب‌گری H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> بر حسب عبوردهی H<sub>2</sub>S برای غشاهای مختلف



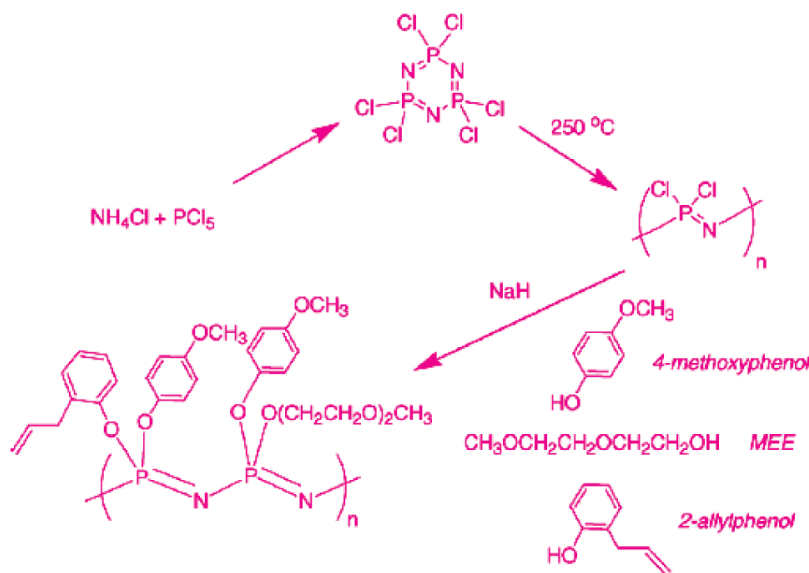
شکل ۲: نمودار انتخاب‌گری CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> بر حسب عبوردهی CO<sub>2</sub> برای غشاهای مختلف

و (۲) رسم شده‌اند. با توجه به بررسی‌های انجام‌شده، غشاهای پی‌ان ۷ و پی‌ان ۸، پی‌یو ۴، پباکس ۱۰۷۴ و پباکس ۴۰۱۱ برای شیرین‌سازی گاز طبیعی انتخاب‌های مناسبی هستند. پباکس ۱۰۷۴ کopolymerهایی از نایلون ۱۲ و پلی‌اتیلن‌اکسید، و پباکس ۴۰۱۱ کopolymerهایی از نایلون ۶ و پلی‌اتیلن‌اکسید هستند. اطلاعات دقیقی درباره‌ی ساخت پلیمرهای پباکس منتشر نشده‌است. در ادامه سنتز غشاهای پی‌ان ۷، پی‌ان ۸،

اورتان اوره، غشاهای پباکس ۱۰۷۴ و پباکس ۴۰۱۱ از گروه غشاهای کopolymer پلی‌اتر بلاک آمید، بیش‌ترین عبوردهی و انتخاب‌گری را دارند.

برای مقایسه بهتر عملکرد این غشاها، مقادیر عبوردهی و انتخاب‌گری آن‌ها به‌صورت نمودار انتخاب‌گری سولفید هیدروژن/متان و دی‌اکسیدکربن/متان بر حسب عبوردهی سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن به ترتیب در شکل‌های (۱)

1- PN7, PN8 , PU4, Pebax 1074 , Pebax 4011



شکل ۳: مراحل سنتز و جاننشینی پلیمر

پلی (۲-۲-متوکسی اتوکسی) اتانول (۴-متوکسی فنوکسی) (۲-آلیل فنوکسی) فسفازین [۱۴]

پلیمرهای مختلفی با خواص مختلف به دست آورد. مراحل سنتز و جاننشینی این پلیمر در حالت کلی در شکل (۳) نشان داده شده است.

روش ساخت پلیمرهای پلی فسفازین مانند روش‌های متداول- سنتز مونومر و سپس تولید پلیمر- نیست بلکه ابتدا ساختار اصلی پلیمر ساخته می‌شود [۱۴]. به این ترتیب که نخست هگزا کلرو سیکلو تری فسفازین از واکنش پنتا کلروفسفر و کلرید آمونیوم تهیه می‌شود سپس پلی دی کلروفسفازین از پلیمریزاسیون حلقه باز هگزا کلرو سیکلو تری فسفازین سنتز می‌شود و در نهایت شاخه‌های کلر با گروه‌های مختلف جایگزین و پلیمر مورد نظر تهیه می‌شود. روش سنتز این پلیمر در شکل (۴) دیده می‌شود [۱۳-۱۵ و ۲۴].

محصول واکنش از نظر وزن مولکولی (طیف NMR) و مشخصات دیگر بررسی و میزان درصد هر کدام از سه گروه جانشین شده مشخص می‌شود. با تغییر زمان پلیمریزاسیون یا تغییر مقدار هر گروه می‌توان پلیمرهای متفاوتی با خواص متفاوت به دست آورد [۱۳]. نتایج حاصل از آزمایشات HNMR برای غشاهای مختلف در جدول (۲) مشاهده می‌شود.

پی یو ۴ و پباکس توضیح داده می‌شود.

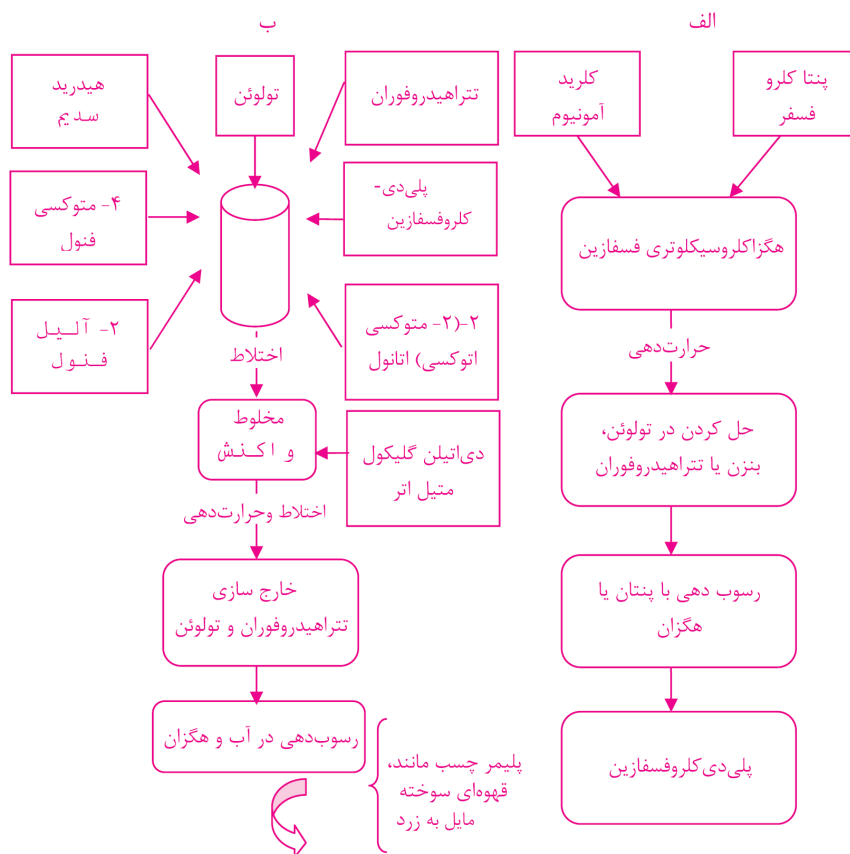
### سنتز غشاهای بهینه

غشاهای پلی فسفازین (PNV و PNV)

پلی فسفازین‌ها، پلیمرهای ترکیبی آلی-غیرآلی هستند که ساختار اصلی غیرآلی آن از فسفر و نیتروژن و دو شاخه متصل آلی آن هر کدام به فسفر متصل می‌شوند. این پلیمرها غشاهای مناسبی برای جداسازی گازها هستند. ساختار اصلی غیرآلی آن‌ها سبب پایداری زیاد شیمیایی، مکانیکی و حرارتی پلیمر می‌شود. شاخه‌های متصل به فسفر خواص مختلفی دارند که از تنوع خیلی زیاد آن‌ها سرچشمه می‌گیرد [۲۴].

پلیمر پلی (۲-۲-متوکسی اتوکسی) اتانول (۴-متوکسی فنوکسی) (۲-آلیل فنوکسی) فسفازین<sup>۱</sup> از پلیمرهایی است که برای ساخت غشاهای پلی فسفازینی جهت جداسازی سولفید هیدروژن از مخلوط گازها مورد استفاده قرار گرفته است. این پلیمر با جاننشینی شاخه‌های کلر با گروه‌های ۴-متوکسی فنول، ۲-آلیل فنول و ۲-۲-متوکسی اتوکسی اتانول به دست می‌آید. با تغییر میزان هر گروه یا با تغییر زمان پلیمریزه شدن می‌توان

1- {PN(2-(2-methoxyethoxy)ethanol)(4-methoxyphenoxy)(2-allylphenoxy)}



شکل ۴: روش سنتز پلیمر

پلی (۲-متوکسی اتوکسی) اتانول (۴-متوکسی فنوکسی) (۲-آلیل فنوکسی) فسفازین [۱۳]  
الف) مرحله اول ب) مرحله دوم

دمای ۱۳۰ درجه سلسیوس برای حداقل ۱۰ دقیقه حرارت داده می‌شود تا فرآیند ایجاد پیوند عرضی اتفاق بیفتد. برای جدا کردن غشا از نگه‌دارنده آن را در آب غوطه‌ور می‌کنند. غشاها برای دو ساعت کاملاً خشک می‌شوند. ضخامت غشاهای تهیه‌شده با این روش تقریباً ۱۲۰-۸۰ میکرومتر است [۲۴].

### غشاهای پلی‌اتراورتان اوره

پلیمرهای پلی‌اتراورتان اوره غشاهای بسیار مناسبی برای جداسازی سولفید هیدروژن از متان هستند. این پلیمرها در دمای محیط، لاستیکی هستند و زنجیرهای آن‌ها از دو بخش متفاوت (سخت، نرم) تشکیل شده است. بخش سخت از جنس پلی‌آمید و بخش نرم از جنس پلی‌اتر و یا پلی‌استر است. خواص

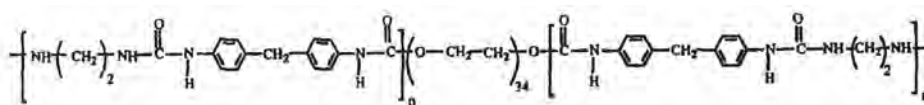
پلیمرهای مورد نظر یعنی PNV و PN۸ که در شیرین‌سازی عملکرد بسیار خوبی را از خود نشان داده‌اند، پلیمرهای شماره ۷ و ۸ جدول (۲) هستند [۲۴].

برای تهیه غشای نهایی از روش قالب‌ریزی محلولی استفاده می‌شود. محلول مورد نظر به این صورت تهیه می‌شود: محلول ۱۰-۵٪ پلیمر در تتراهیدروفوران شده، ۲٪ (درصد وزنی پلیمر) ماده ۱ و ۱-آزوبیس (سیکلوهاگزان کربونیتریل) به‌عنوان آغازگر رادیکال آزاد و ایجادکننده پیوند عرضی به آن اضافه می‌شود. محلول تهیه‌شده روی سطح متخلخل سرامیکی با قطر حفرات ۰/۰۲ میکرومتر (۲۰ نانومتر) پوشش داده می‌شود. پس از ریختن محلول، حلال به‌آهستگی تبخیر و فیلمی روی نگه‌دارنده‌ی نانو ساختار تشکیل می‌شود. پس از تبخیر حلال، غشا در کوره در

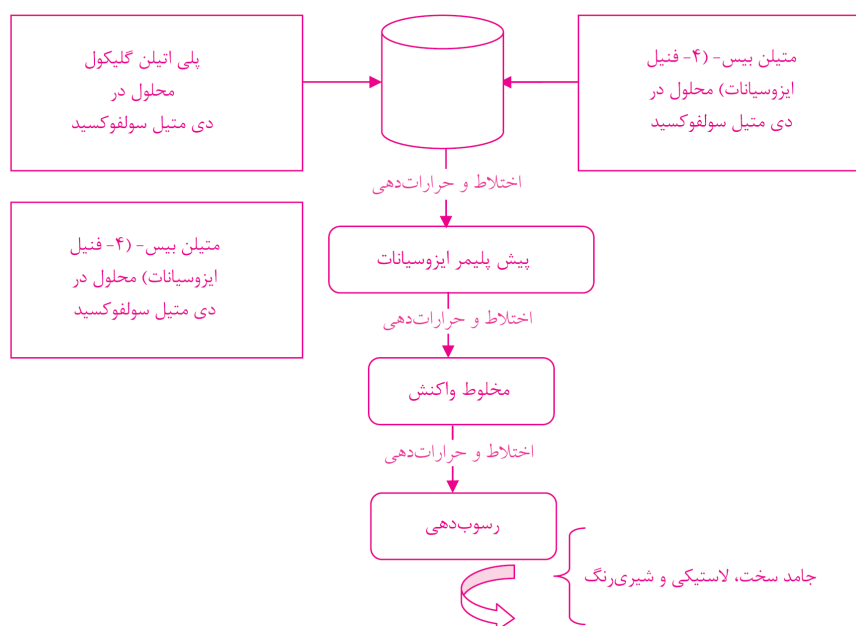
1- 1,1'-azo-bis(cyclohexanecarbonitril)

جدول ۲: درصد هر کدام از شاخه‌های جانبی در ساختار اصلی پلیمر [۲۴]

نوع پلیمر	۲-آلیل فنول	۴-متوکسی فنول	۲- (۲-متوکسی اتوکسی) اتانول
۳	۱۹	۷۵	۶
۴	۵	۷۲	۲۳
۵	۱۶	۵۹	۲۵
۶	۱۶	۴۶	۳۸
۷	۴	۴۸	۴۸
۸	۲	۲۴	۷۴



شکل ۵: ساختار پلیمر پلی اتر اورتان اوره (PU۴) [۱۷]



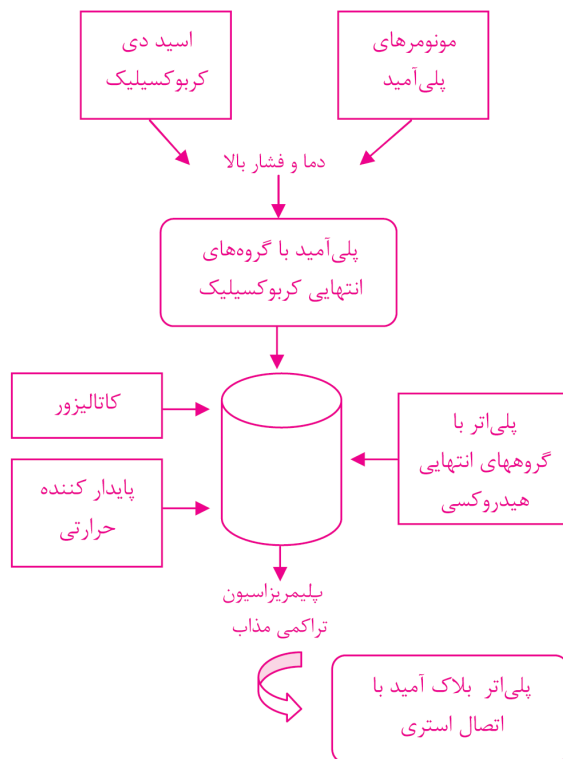
شکل ۶: مراحل سنتز پلیمر پلی اتر اورتان اوره (PU۴) [۱۷]

فیزیکی این پلیمرها متناسب با خواص پلی‌آمیدها و پلی‌اترها / می‌بینیم. همچنین روش سنتز این پلیمر در شکل (۶) ارائه پلی‌استرها خواهند بود. شده است [۱۷].

اینک سنتز یک نوع پلیمر پلی‌اتر اورتان اوره به نام پی‌یو۴ / توضیح داده می‌شود. در پلیمر پی‌یو۴ پلی‌اتیلن اکسید به‌عنوان جزء پلی‌اتر استفاده می‌شود. ساختار این پلیمر در شکل (۵) برای ساخت غشا، پلیمر در دی‌متیل فرمامید<sup>۱</sup> بدون آب حل و سپس روی صفحات تفلون پوشش داده می‌شود. به حلال‌ها اجازه داده می‌شود که در طول ۲۴ ساعت در دمای

1- DMF: N,N'-dimethyl formamid





شکل ۷: مراحل سنتز کوپلیمر پلی اتر بلاک آمید (PEBA) [۲۷ و ۲۹]

بلاک آمیدها از طریق ایجاد پیوند کووالانسی بین بلاک‌های پلی اتر و پلی آمید با اتصال‌های آمید، یورتان، اوره و استر امکان‌پذیر است [۲۷]. پیش از آن که شرکت اتوچیم<sup>۲</sup> گروهی از کاتالیست‌های تتراآلکوکسیدهای فلزی را کشف کند سنتز این کوپلیمرها با وزن مولکولی بالا میسر نبود [۲۸].

تحقیقات شرکت اتوچیم نشان داده است که استفاده از کاتالیست‌های خانواده تترا آلکوکسیدهای فلزی راهی مناسب برای سنتز پلی اتر بلاک آمیدهایی است که اتصال استری با وزن مولکولی بالا دارند. به نظر می‌رسد که این کاتالیست‌ها سازگاری بین سگمنت‌های پلی آمید با گروه‌های انتهایی کربوکسیلیک، و پلی اتر با گروه‌های انتهایی هیدروکسی را افزایش داده و اجازه می‌دهد تا پلیمریزه شدن در یک فاز همگن انجام شود. کاتالیست‌های دیگر توانایی انجام این کار را نداشتند.

مطالعات وسیع و گسترده‌ای بر روی تغییر ترکیب سگمنت‌های پلی آمید و پلی اتر، کاتالیست‌ها، فرآیندهای

۷۰ درجه سلسیوس تبخیر شوند. صفحات تفلون به وسیله ی فویل آلومینیوم پوشیده می‌شوند تا سرعت تبخیر حلال کاهش یابد و همچنین از تماس با ذرات گرد و غبار جلوگیری شود. غشاها با غوطه‌ور سازی در آب از صفحات تفلون جدا می‌شوند و سپس در یک ظرف خلاء در ۵۰ درجه سلسیوس به مدت چهار ساعت خشک می‌شوند. ضخامت غشاهای تولیدشده با این روش ۷۶ μm است [۱۷].

### غشاهای کوپلیمر پلی اتر بلاک آمید<sup>۱</sup>

پلی اتر بلاک آمیدها، ترموپلاستیک الاستومرهایی هستند که بلاک‌های سخت پلی آمید و بلاک‌های نرم پلی اتر را شامل می‌شوند [۲۶]. ساختار پلیمر به صورت یک زنجیر خطی از سگمنت‌های پلی اتر و پلی آمید است که در میان یکدیگر قرار گرفته‌اند. در اواخر دهه ۱۹۶۰ و اوایل دهه ۱۹۷۰ نتایج تحقیقات گروهی از محققان نشان داده است که سنتز پلی اتر

1- Poly(ether-block-amide) (PEBA)

2- Atochem

جدول ۳: مقایسه اقتصادی فرآیندهای جذب، غشا و ترکیبی غشا- جذب [۲]

درصد جداسازی گازهای اسیدی و هزینه‌ها	فرآیند جذب گاز	فرآیند غشایی	فرآیند ترکیبی جذب- غشا
درصد جداسازی گازهای اسیدی از خوراک	۰/۹۹۹>	۰/۹۸۳	۰/۹۹۹>
(MM\$) هزینه سرمایه‌گذاری کل	۶/۲۲۶	۳/۶۸۸	۴/۱۹۶
(MM\$/year) هزینه اتلاف هیدروکربن	۰/۱۴۴	۱/۴۳۱	۰/۹۸۳
(MM\$/year) هزینه بازیافت	۱/۶۷۱	۱/۰۲۲	۱/۱۳۹
(MM\$/year) هزینه‌های عملیاتی	۲/۸۵۳	۱/۳۱۸	۱/۵۱۶
کل هزینه جداسازی (\$/MSCF of feed)	۰/۳۷۳	۰/۳۱۱	۰/۲۹۶

پلیمریزه شدن، ساختارها و کاربردهای آنها نیز انجام شد. در سال ۱۹۸۱ شرکت اتوچیم، پلی‌اتر بلاک آمیدهایی را با نام تجاری پباکس<sup>۱</sup> روانه بازار کرد [۲۷]. غشاهایی که از پباکس‌ها ساخته شده‌اند انتخاب‌پذیری خوبی در فرآیندهای جداسازی گاز از خود نشان داده‌اند. در این غشاهای محدودی بلوری پلی‌آمید، استحکام مکانیکی و محدودی بی‌شکل پلی‌اتر به دلیل حرکت زیاد زنجیره‌های اتری عبوردهی بالا را تأمین می‌کند [۲۶]. در شکل (۷) نحوه‌ی کلی سنتز پلی‌اتر بلاک آمیدها با اتصال استری دیده می‌شود [۲۷ و ۲۹]. برای ساخت غشا، درصد وزنی مشخصی از کوپلیمر در محلولی از پروپانول نرمال و نرمال بوتانول با نسبت حجمی ۳ به ۱ حل می‌شود و پس از اختلاط کامل، در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در محفظه حرارتی خشک می‌گردد [۳۰].

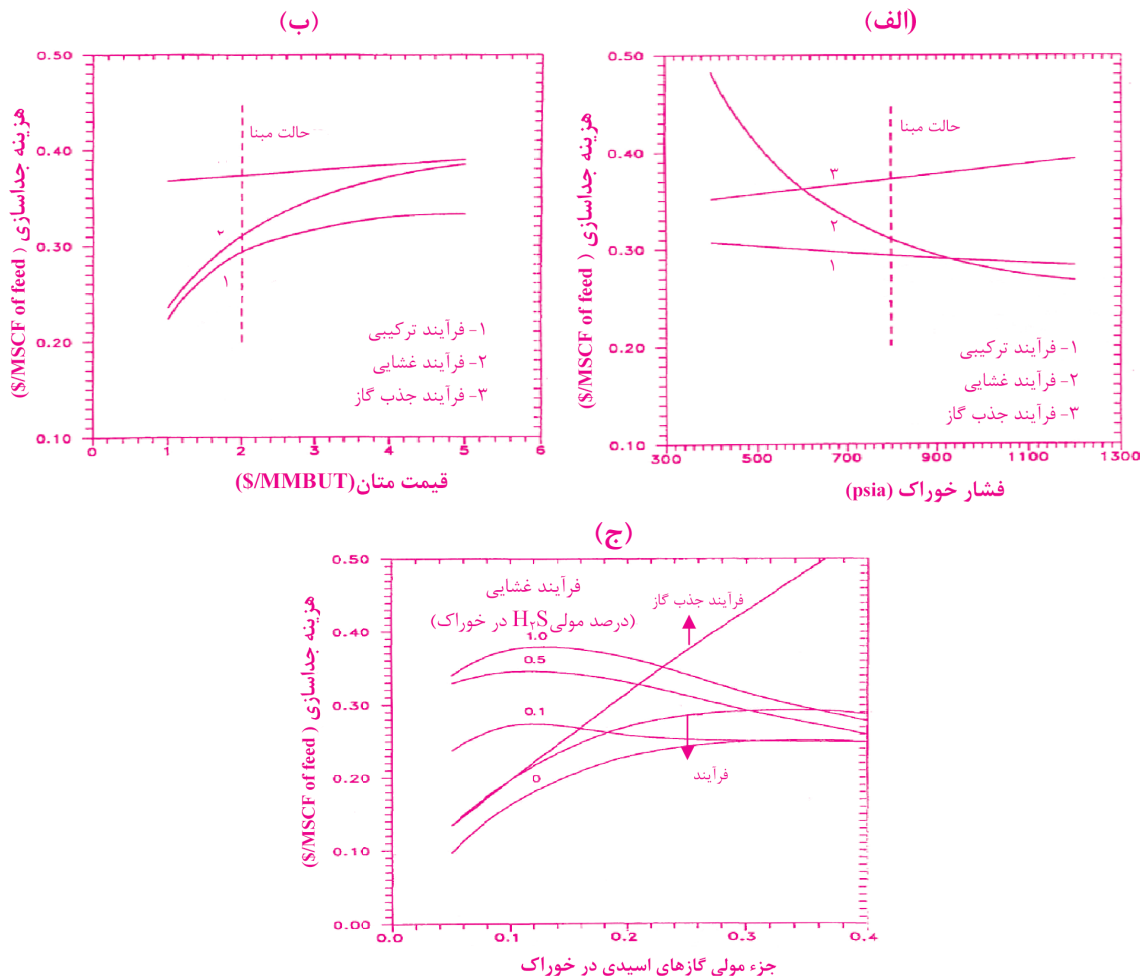
### ارزیابی اقتصادی روش‌های متداول شیرین‌سازی

روش‌های مختلفی برای شیرین‌سازی گاز طبیعی وجود دارد که محققان زیادی بخش اقتصادی این راه‌ها را مقایسه و بررسی کرده‌اند [۷ و ۵]. از آنجایی که فرآیند جذب در شیرین‌سازی گاز طبیعی متداول است؛ سه شیوه‌ی فرآیند غشایی، جذب با استفاده از محلول آمین، و فرآیند ترکیبی غشا- جذب مقایسه اقتصادی می‌شوند. فرض می‌شود که هر سه فرآیند می‌توانند غلظت گازهای اسیدی را به میزان مطلوب در خط

لوله برسانند.

غشاهای سلولز استات از اولین غشاهای استفاده‌شده برای شیرین‌سازی گاز طبیعی محسوب می‌شوند که برای ارزیابی از آنها استفاده شده است. محلول ۳۰٪ وزنی دی‌اتانول آمین محلولی است که برای برج جذب به کار رفته است. دبی خوراک MMSCF ۳۵، فشار آن ۸۰۰ psia و ترکیب آن به صورت ۷۳٪ مولی متان، ۲۴/۵٪ مولی دی‌اکسیدکربن، ۰/۵٪ مولی (۵۰۰۰ ppm) سولفید هیدروژن، ۱٪ مولی نیتروژن، ۱٪ مولی اتان است. هزینه‌های کلی جداسازی گازهای اسیدی برای هر سه فرآیند در جدول (۳) دیده می‌شود [۲].

براساس جدول (۳) فرآیند ترکیبی کم‌ترین هزینه جداسازی را دارد. هزینه‌ی سرمایه‌گذاری کل برای فرآیند ترکیبی به شکل قابل توجهی کمتر از فرآیند جذب است. زیرا در فرآیند ترکیبی ابتدا درصد قابل توجهی از گازهای اسیدی به وسیله‌ی غشا جداسازی می‌شوند و در نتیجه در برج جذب، نرخ جریان برگشتی حلال و ظرفیت برج جذب و دفع و میزان حلال مصرفی و در نتیجه هزینه‌ها کاهش می‌یابد [۸]. نتایج حاصل نشان می‌دهد که اقتصادی‌ترین فرآیند در شرایط خوراک ذکر شده، فرآیند ترکیبی است. حتی اگر تأثیر تغییر پارامترهای دیگری چون ترکیب خوراک، فشار خوراک و قیمت متان بر اقتصاد سه فرآیند بررسی شود، باز هم در بیش‌تر موارد فرآیند ترکیبی غشا- جذب اقتصادی‌ترین فرآیند است که توضیحات



شکل ۸- تأثیر ترکیب خوراک، فشار خوراک و قیمت متان بر هزینه‌های جداسازی سه فرآیند غشا، جذب و ترکیبی غشا- جذب [۲]

نیز بیش‌تر می‌شود. بر اساس واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر بین گازهای اسیدی و محلول آمین فرآیند جذب صورت می‌گیرد. ظرفیت محلول آمین برای جذب گازهای اسیدی با افزایش فشار تغییری نمی‌کند. پس در کل، هزینه‌های فرآیند جذب افزایش می‌یابد [۳۱ و ۳۲]. با افزایش فشار هزینه‌ی فرآیند ترکیبی به شکل نامحسوسی کاهش می‌یابد، زیرا کاهش هزینه‌های غشایی در این فرآیند بیش‌تر از افزایش هزینه‌های برج جذب است.

با توجه به شکل (۸) نتیجه گرفته می‌شود که در فشارهای تا ۹۰۰ psia فرآیند ترکیبی اقتصادی‌تر است، ولی در فشارهای خیلی بالا فرآیند غشایی بهتر از دو فرآیند دیگر است، زیرا نیروی محرکه‌ی فرآیند غشایی اختلاف فشار است و هرچه فشار بالاتر

کامل در ادامه آورده می‌شود [۳۱ و ۳۲]. تأثیر این پارامترها در شکل (۸) نشان داده شده است.

شکل (۸- الف) نمودار تأثیر فشار خوراک بر هزینه‌های جداسازی است. با افزایش فشار، هزینه‌های فرآیند غشایی به مقدار خیلی زیاد کاهش می‌یابد که دلیل آن افزایش نیروی محرکه یعنی افزایش اختلاف فشار گازهای اسیدی در دو طرف غشا است. این امر سبب می‌شود که سطح غشای مورد نیاز، هدر رفتن متان و در نتیجه هزینه‌ی کل کمتر می‌شود. با افزایش فشار، هزینه‌ی فرآیند جذب زیاد می‌شود. زیرا هزینه‌ی سرمایه‌گذاری اولیه‌ی فرآیند و هزینه‌ی بازیافت آمین به دلیل افزایش فشار طراحی برج جذب زیادتر می‌شود. هدر رفتن متان

سولفید هیدروژن به کمتر از ۴ppm می‌رسد. مشاهده می‌شود که در این حالت نیز فرآیند ترکیبی در میان سه فرآیند کم‌ترین هزینه را دارد [۲]. پس در شرایط مختلف خوراک نیز فرآیند ترکیبی غشا- جذب اقتصادی‌ترین فرآیند است. نتایج بررسی‌ها نشان داده‌است که اگر در فرآیند ترکیبی ابتدا سیستم غشایی حدود ۶۸٪ گازهای اسیدی را جدا کند و بقیه به برج جذب فرستاده شود، هزینه‌ها از نظر اقتصادی کم‌ترین حالت را پیدا می‌کند [۲]. باید به این نکته توجه داشت که در محاسبات اقتصادی فوق از غشاهای سلولز استات استفاده شده است. حال اگر از غشایی با انتخاب‌گری بهتری نسبت به این غشاها استفاده شود مسلماً نتایج اقتصادی بهتری برای فرآیندهای غشایی و ترکیبی به دست می‌آید. امروزه استفاده از غشاهای سلولز استات برای شیرین‌سازی گاز طبیعی منسوخ شده‌است و همان‌گونه که اشاره شد غشاهای هیبریدی تحول چشمگیری در این زمینه ایجاد کرده‌اند.

### نتیجه‌گیری

فرآیندهای غشایی از جدیدترین روش‌های جداسازی هستند که در سال‌های اخیر برای جایگزینی با فرآیندهای جذب مطرح شده‌اند. از آن جایی که فرآیندهای غشایی نسبت به فرآیندهای جذب مزایای عمده‌ای دارند؛ ساخت و ارزیابی توانمندی غشاهایی که در شیرین‌سازی گاز طبیعی عملکرد مناسبی داشته باشند، ضرورتی اجتناب‌ناپذیر است.

از مقایسه‌ی نتایج آزمایشات انجام‌شده و خواص غشاهای مختلف، دو نوع غشای پلی فسفازین، یک نوع غشای پلی اتر اورتان اوره و غشاهای پباکس ۱۰۷۴ و پباکس ۴۰۱۱ به‌عنوان مناسب‌ترین غشاها برای شیرین‌سازی گاز طبیعی پیشنهاد می‌شوند. این غشاها عبارتند از:

پلی [۲- (۲- متوکسی اتوکسی) اتانول] (۴- متوکسی فنوکسی) (۲- آلایل فنوکسی) فسفازین [با ترکیب درصدی ۷۴٪ گروه ۲- (۲- متوکسی اتوکسی) اتانول، ۲۴٪ گروه ۴- متوکسی فنوکسی و ۲٪ گروه ۲- آلایل فنوکسی که دارای مشخصات  $H_2S/CH_4$  Selectivity = ۷۸٫۸ و  $P(H_2S) = ۱۱۰۳$  Barrer است.

باشد، کارایی فرآیند غشایی بیش‌تر است. البته باید در این حالت هزینه‌ی تأمین فشار بالا نیز لحاظ شود [۲ و ۳۱].

شکل (۸- ب) تأثیر تغییرات قیمت متان را بر هزینه‌های جداسازی در هر سه فرآیند نشان می‌دهد. در فرآیندهای غشایی هدر رفتن متان زیاد است. درصد قابل توجهی از هزینه‌های جداسازی شامل هزینه‌ی هدر رفتن متان است. با افزایش قیمت خوراک، هزینه‌ی هدر رفتن متان نیز افزایش یافته و در نتیجه هزینه‌ی فرآیندهای غشایی به شدت بالا می‌رود. در فرآیند جذب، هدر رفتن متان کم است پس هزینه‌های جداسازی خیلی متأثر از هزینه‌ی خوراک نیست و کمی هزینه‌ها افزایش می‌یابد. مشاهده می‌شود که در این شرایط نیز فرآیند ترکیبی اقتصادی‌تر از دو فرآیند دیگر است [۲ و ۳۱].

حال تأثیر ترکیب خوراک بررسی می‌شود. با توجه به شکل (۸- ج) در فرآیند جذب با افزایش غلظت گازهای اسیدی هزینه‌ها به شکل خطی زیاد می‌شوند زیرا میزان حلال مصرفی افزایش می‌یابد. هزینه‌ها برای فرآیند ترکیبی و غشا تا غلظت حدود ۳۵٪ گازهای اسیدی افزایش و پس از آن دوباره کاهش می‌یابد.

افزایش و کاهش هزینه‌ها به این دلیل است که وقتی غلظت گازهای اسیدی افزایش می‌یابد سطح غشای بیش‌تری برای رساندن میزان این گازها به حد استاندارد لازم است و میزان هدر رفتن متان نیز بیش‌تر می‌شود که در نتیجه هزینه بالا می‌رود. اما با بیشتر شدن گازهای اسیدی در خوراک گازی درصد جزئی که از غشا عبور می‌کند (گازهای اسیدی) افزایش می‌یابد پس عبوردهی آن نیز زیاد می‌شود؛ در نتیجه سطح غشای لازم و هدر رفتن متان و در نهایت هزینه‌ها کاهش می‌یابد.

به دلیل این دو روند متضاد، سطح غشای لازم و میزان هدر رفتن متان و در نتیجه هزینه‌های اقتصادی از مقدار ماکزیمم عبور می‌کند و سپس کاهش می‌یابد [۲ و ۳۱]. هزینه‌ی فرآیند غشایی با افزایش درصد سولفید هیدروژن بالا می‌رود. اما حضور سولفید هیدروژن در غلظت‌های بالای دی‌اکسیدکربن در خوراک، تأثیری بر هزینه‌ی فرآیند غشایی ندارد. زیرا قبل از این که غلظت دی‌اکسیدکربن به ۲٪ مولی برسد، غلظت

مقایسه‌ی اقتصادی بین روش‌های مختلف شیرین‌سازی نشان داد که در میان فرآیندهای مختلف شیرین‌سازی، اقتصادی‌ترین فرآیند تقریباً در همه حالات فرآیند ترکیبی غشا- جذب است. قابل ذکر است که در بحث‌های اقتصادی انجام‌شده، از غشاهای سلولز استات استفاده شده است. در صورت استفاده از غشایی با انتخاب‌گری و عبوردهی بهتر از این غشاها (مانند غشاهای پلی فسفازین، غشاهای پلی اتر اورتان اوره و یا غشاهای کپولیمیر پلی‌اثر-پلی‌آمید)، مسلماً نتایج اقتصادی بهتری برای فرآیندهای غشایی و ترکیبی به دست می‌آید و آن‌گاه با قاطعیت کامل می‌توان گفت که روش شیرین‌سازی گاز با آمین دیگر مطلوب نیست و فرآیندهای غشایی جایگزین مناسبی برای این فرآیند می‌توانند باشند.

پلی (۲-۲) (۲-متوکسی اتوکسی) اتانول (۴-متوکسی فنوکسی) (۲-آلیل فنوکسی) فسفازین [با ترکیب درصد‌های جانشینی ۴۸٪ گروه ۲-۲ (۲-متوکسی اتوکسی) اتانول، ۴۸٪ گروه ۴-متوکسی فنوکسی و ۴٪ گروه ۲-آلیل فنوکسی که دارای مشخصات  $H_2S/CH_4$  Selectivity = ۶۲,۵ و  $P(H_2S) = ۵۸۷,۶$  Barrer است. پی‌یو ۴ که دارای مشخصات  $P(H_2S) = ۲۲۳$  Barrer و  $H_2S/CH_4$  Selectivity = ۶۶ است. پی‌باکس ۱۰۷۴ که دارای مشخصات  $P(H_2S) = ۵۵۳$  Barrer و  $H_2S/CH_4$  Selectivity = ۵۴ است. پی‌باکس ۴۰۱۱ که دارای مشخصات  $P(H_2S) = ۶۲۱$  Barrer و  $H_2S/CH_4$  Selectivity = ۴۶ است.

### منابع

۱. امیر فخری، جواد. مطالعه و بررسی کاهش غلظت  $H_2S$  در گاز طبیعی به طریق بیولوژیکی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۳.
2. Bhide B.D, Voskericyan A., Stern S.A., Hybrid Processes for the Removal of Acid Gases from Natural Gas, Membr J. Sci. 140,1998.
۳. همتی محمودی، محمد رضا. بررسی مسأله DGA CARRY OVER در برج شیرین‌سازی گاز پالایشگاه اصفهان، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۴.
4. Geoffrey Q. Miller, George Stöcker, Selection of a Hydrogen Separation Process, 1999 UOP LLC.
5. Robert W. Spillman, Grace W.R Co., Economics of Gas Separation Membranes, J. Chemical Engineering Progress, Vol. 85, 1989.
6. Steve B Heinemann, Boral Energy Resources LTD & Colin Woodward, ICI Catalog, Natural gas Sweetening by Combination of Semi-permeable Membranes and Fixed Bed Chemical Absorbents, The 1th Offshore South East Asia Conference World Trade Centre, Singapore , 1996.
7. Babcock R.E., Spillman R.W., Goddin C.S, Cooley T.E., Natural Gas Cleanup: A Comparison of Membrane and Amine Treatment Processes, J. Energy Progress, Vol. 8, No. 3, 1988.
8. Abdulreza Tabe-Mohammadi, A Review of the Applications of Membrane Separation Technology in Natural Gas Treatment, J. Separation. , Science and Technology, 1999.
9. Scott K. , Handbook of Industrial Membranes, First Edition, Elsevier Science Publishers Ltd., UK, 1995.
10. Cardew P.T., Le, M.S., Membrane Processes: A Technology Guide, Athenaum Press Ltd., Gate Shead, Tyne and Wear, UK, 1998.
11. Cheryan M. , Ph.D., Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, University of Illinois, USA., Technomic Publishing Company, 1998.
۱۲. مدائنی، سید سیاوش. غشاها و فرآیندهای غشایی. انتشارات طاق بستان، ۱۳۸۱.

13. Stewart F.F, Harrup M.K., Luther T.A., Orme C.J, Lash R.P., Formation of Pre evaporation Membranes from Polyphosphazenes Having Hydrophilic and Hydrophobic Pendant Groups: Synthesis and Characterization, *J. Applied Polymer Science*, Vol. 80,2001.
14. Christopher J. Orme, Frederick F. Stewart, Mixed Gas Hydrogen Sulfide Permeability and Separation using Supported Polyphosphazene Membranes, *J. Membr. Sci.* ,2005.
15. Robert E. Singler, Nathaniel S. Schneider, Gary L. Hagnauer, Polyphosphazenes: Synthesis – Properties – Applications, *J. Polymer Engineering and Science*, Vol. 15, No. 5,1975.
16. Christopher J. Orme, John R. Klaehn, Frederick F. Stewart, Gas Permeability and Ideal Selectivity of Poly[bis-(phenoxy)-phosphazene], Poly[bis-(4-tert-butylphenoxy) phosphazene], and Poly[bis-(3,5-di-tert-butylphenoxy)<sub>1,2</sub>(chloro)<sub>0,8</sub> phosphazene], *J. Membr. Sci.* ,2004.
17. Chatterjee G., Houde A.A., Stern S.A., Poly(Ether Urethane) and Poly(Ether Urethane Urea) Membranes with High H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> Selectivity, *J. Membr. Sci.*, 1997.
۱۸. سقنریکلانی، سید عباس. بررسی ساخت غشاهای پلیمری به منظور جداسازی گازها. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۰.
19. Final Report by Membrane Technology and Research, Low-Quality Natural Gas Sulfur Removal/ Recovery, 1998.
20. Deshmukh S.P., Li K., Effect of Ethanol Composition in Water Coagulation Bath on Morphology of PVDF Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, 1998.
21. Li K., Kong J.F., Dongliang Wang, Teo W.K., Tailor-made Asymmetric PVDF Hollow Fibers for Soluble Gas Removal, *AIChE Journal* , Volume 45, No. 6, 1999.
22. Dongliang Wang, Tea W.K., Li K., Selective Removal of Trace H<sub>2</sub>S from Gas Streams Containing CO<sub>2</sub> Using Hollow Fiber Membrane Modules/Contractors, *J. Separation and Purification Technology* ,2004.
23. Dongliang Wang, Tea W.K.,Li K., Removal of H<sub>2</sub>S to Ultra-low Concentrations Using an Asymmetric Hollow Fiber Membrane Module, *J. Separation and Purification Technology* ,2002.
24. Orme C.J., Harrup M.K., Luther T.A., Lash R.P., Houston K.S., Weinkauff D.H., Stewart F.F., Characterization of Gas Transport in Selected Rubbery Amorphous Polyphosphazene Membranes, *J. Membr. Sci.* ,2001.
25. Merkel T.C., Gupta R.P., Turk B.S., Freeman B.D., Mixed-gas Permeation of Syngas Components in Poly(Dimethylsiloxane) and Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) at Elevated Temperatures, *J. Membr. Sci*, 2001.
26. Liu L., Chakma A., Feng X., A Novel Method of Preparing Ultra Thin Poly(Ether block amide) Membranes, *Journal of Membrane Science*, 2004.
27. Legge N.R., Holden G., Schroeder H.E. Editors. Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review, 1st edition. New York: Hanser Publishers, 1987.
28. Sheth J., Jiannong XU. , Wilkes L., Solid State Structure–Property Behavior of Semicrystalline Poly(Ether-block-amide) “PEBAX” Thermoplastic Elastomers, *Polymer* 44 ,2003.
29. Boulares A., Tessier M., Marechal E., Synthesis and Characterization of Poly (Copolyethers-block-polyamides), Characterization and Properties of the Multiblock Copolymers, *Polymer* 41 ,2000.
30. Kim J.H., Ha S.Y., Le L.M., Gas Permeation of Poly(Amide-6-b-ethylene oxide) copolymer, *J. Membr. Sci.* , 2001.
31. Bhide B.D., Stern S.A., Membrane Processes for the Removal of Acid Gases from Natural Gas., Part II., Effects of Operating Conditions, Economic Parameters, and Membrane Properties, *J. Membr. Sci.*, 1993.