



مجله مهندسی گاز ایران

سال اول / شماره اول
شهریور ۱۳۹۳





Journal of Gas Technology

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

مهندسی گاز ایران

مجله

سال اول . شماره اول . شهریور ۱۳۹۳

صاحب امتیاز: انجمن مهندسی گاز ایران
مدیر مسئول: دکتر علی وطنی
سر دبیر: دکتر رضا مسیبی بهبهانی



هیأت تحریریه:

دکتر سعید پاکسرشت (شرکت ملی گاز ایران)
دکتر سید رضا شادی زاده (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر سید حسام نجیبی (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر سید علیرضا طبایانی تژاد (دانشگاه صنعت تبریز)
دکتر منصور فرزاد (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر حسین گلشن (شرکت TransCanada - کانادا)
دکتر محمد جامی الاحمدی (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر ابوالقاسم امام زاده (دانشگاه آزاد - واحد علوم تحقیقات تهران)
دکتر رهبر رحیمی (دانشگاه سیستان و بلوچستان)
دکتر باقر انوری پور (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر ناصر تیموری خانه سری (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر هوشنگ جزایری راد (دانشگاه صنعت نفت)

نشانی انجمن مهندسی گاز ایران

تهران / خیابان بخارست / جنب بیمارستان آسیا
خیابان چهارم / شماره ۷ / طبقه ۳ / واحد ۵
کدپستی: ۴۶۹۱۱ - ۱۵۱۴۶



فهرست مطالب

- ◀ **سرمقاله**
- ۵ دکتر رضا مسیبی بهبهانی
- ◀ **فهرست فعالیت های جاری مطالعاتی و پژوهش های کاربردی انجمن مهندسی گاز ایران**
- ۶
- ◀ **مقالات**
- ۱۰ مکانیزم های جداسازی گازها توسط غشاء
حسین احدی، مریم میرزایی، مجتبی شریعتی نیاسر
- ۱۷ **بررسی خوردگی توأم با تنش (SSC) در ناحیه HAZ در خطوط انتقال گاز ترش**
دکتر جلیل جمالی، حسین اسماعیلی مزیدی، محمد عامل کاشی پز
- ۲۷ **بررسی پدیده نفوذ مولکولی در فرایند ذخیره سازی گاز طبیعی در یک مخزن نفتی تخلیه شده ی شکافدار**
یوسف کاظم زاده، مسعود ریاضی
- ۳۶ **شبیه سازی استاتیک و دینامیک واحد خالص سازی ۱ و ۳ بوتادین**
رهبر رحیمی، شیرین بولاقی
- ۴۶ **سولفور زدایی از جریان های گازی به کمک نانو ذرات اکسید روی**
مجتبی شریعتی نیاسر، معصومه عزتی، شیدا مرسلی
- ۵۳ **مطالعه حلال های فیزیکی مورد استفاده در فرایندهای حذف گازهای اسیدی از جریان های گازی**
سید علی طاهری، آفرین زارعی، کاظم کاشفی، نادیا حسن زاده
- ۶۰ **مدلسازی فرآیند اکسایش زوجی متان**
مهشید زرکش، حسین بریجانیان، ناصر رسولی، فاطمه جدا
- ◀ **سوابق علمی و اجرایی اعضای هیئت مدیره انجمن مهندسی گاز ایران**
- ۷۰
- ◀ **راهنمای نگارش مقالات در مجله علمی - ترویجی مهندسی گاز ایران**
- ۷۵



سرمقاله:



انجمن مهندسی گاز ایران در سال ۱۳۸۳ توسط بیست نفر از کارشناسان با تجربه صنعت نفت، گاز و اعضاء هیئت علمی دانشگاه ها تأسیس و بعد از طی مراحل و با اخذ مجوز وزارت علوم تحقیقات و فناوری و طبق ماده ۸ آیین نامه ثبت موسسات غیر تجاری در تاریخ ۱۳۸۴/۱۲/۱۵ تحت شماره ۱۹۴۷۳ در اداره ثبت شرکت ها تهران به ثبت رسید و اطلاعیه مربوطه در روزنامه رسمی شماره ۱۲/۶۹۰۳۲ مورخ ۱۳۸۴/۱۲/۱۷ به چاپ رسیده است.

همانطور که از فهرست فعالیتهای انجمن مهندسی گاز ایران که در پایگاه اینترنتی انجمن درج شده است مستفاد میگردد از بدو تأسیس، فعالیت های آموزشی و اطلاع رسانی و همچنین مطالعات و پژوهشهای کاربردی و راهبردی انجمن مهندسی گاز ایران با همکاری نزدیک و مؤثر دانشگاهها و مجامع علمی داخلی و بین المللی در کلیه بخش های اقتصادی، سیاسی- علمی و فنی بصورت بسیار گسترده و چشمگیر بوده است.

انجمن مهندسی گاز ایران بر مبنای مطالعات و فعالیت های مذکور عملاً در تصمیم گیری مسئولان مجلس شورای اسلامی و مسئولین وزارت نفت بزمیزان چشمگیری تأثیر گذار بوده است.

لازم به ذکر میباشد که تاکنون انجمن در جلسات متعددی که در کمیسیون انرژی مجلس شورای اسلامی، مجمع تشخیص مصلحت نظام، هیئت مدیره شرکت ملی نفت ایران، هیئت مدیره شرکت ملی گاز ایران، هیئت مدیره شرکت نفت و گاز پارس جنوبی، هیئت مدیره شرکت ملی صنایع پتروشیمی و شرکت مپنا داشته نتایج مطالعات پژوهشی را همراه با راهبردهای پیشنهادی ارائه نموده است و در نتیجه تعداد قابل ملاحظه ای از پیشنهادات انجمن به مرحله اجرائی نیز رسیده است.

لذا در راستای ارائه ی آخرین دستاورد های صنعت گاز

کشور و جهان و مقالات مرتبط با این عرصه و همچنین آشنایی بیشتر محققین و دست اندر کاران مرتبط با این صنعت با فعالیتهای انجمن مهندسی گاز ایران، تصمیم به انتشار مجله ای تحت عنوان مجله ی مهندسی گاز ایران، در خور مسئولیت بزرگ این انجمن گرفته شد و متعاقباً مجوز مربوطه توسط وزارت علوم، تحقیقات و فناوری اخذ گردید. با امید به خداوند منان، در نظر داریم بار این مسئولیت بزرگ را در راستای تحقق آرمان های انجمن مهندسی گاز ایران به دوش کشیده و این مجله را به صورت فصلی در اختیار محققان، مهندسان، دانشجویان و پیشکسوتان این رشته قرار دهیم.

در پایان از کلیه دوستان ارجمند و همکاران عزیزی که در این راه حامی و همکار اینجانبان بوده اند، کمال تشکر را دارم.

رضا مسیبی بهبهانی
سردبیر





فهرست فعالیت های جاری مطالعاتی و پژوهش های کاربردی انجمن مهندسی گاز ایران

- ۱- انجام مطالعات مبسوط و تهیه نقشه راه ارتقاء مدیریت بهره برداری و حداکثر سازی پتانسیل تولید نفت و گاز از مخازن کشور، نقشه راه مذکور شامل شناخت منابع و پتانسیل های بالقوه، تنگناهای موجود و ارائه راهبرد در جهت نیل به اهداف تعریف شده میباشد.
 - ۲- انجام مطالعات زمین شناسی و ژئوشیمی بمنظور شناسائی پتانسیل های شناخته نشده و جدید نفت و گاز کشور، در مناطق جنوب دریای خزر، البرز و ایران مرکز شرق، تا کنون بالغ بر ۲۰۰ نمونه از مناطق مذکور مورد آزمایش ژئوشیمی قرار گرفته است.
 - خاطر نشان میسازد که در جریان مطالعات مذکور یک چشمه نفتی در طیس نیز کشف شده است که از نظر زمین شناسی و اثبات پتانسیل وجود منابع هیدروکربوری در منطقه حائز اهمیت ویژه ای میباشد.
 - الحمدلله مطالعات فوق الذکر مثبت و امیدوار کننده تلقی میشود و بنابراین افق جدید و بسیار وسیعی را در بخش اکتشاف نفت و گاز در مناطق مذکور نوید میدهد.
 - ۳- بررسی های انجمن مهندسی گاز ایران در ارتباط با امکان سنجی ازدیاد برداشت از مخازن نفتی کشور نشان میدهد انجام تحقیقات و آزمایشات و در نتیجه سنتز آب هوشمند (smart water) با خواص شیمیائی و با غلظت یونهای مناسب میتواند " آب دوستی " سطح کربناته سنگ مخزن را بهبود ببخشد و جابجائی نفت را با آشام خود بخودی افزایش داده و موجب ازدیاد برداشت قابل ملاحظه (بالاتر از ۱۰ درصد) نفت در مخازن کربناته شکافدار کشور خواهد شد.
 - با توجه به اهمیت نتایج حاصله از مطالعات مذکور، انجمن مهندسی گاز ایران نسبت به تشکیل کمیته راهبردی با مشارکت کارشناسان ارشد مهندسی مخازن و زمین شناسی کشور، انستیتو نفت دانشگاه تهران، انجمن نفت ایران و مهندسان مشاور تهران انرژی اقدام و بعد از انجام مشاوره های فنی و حصول اطمینان از نتیجه بخش بودن ادامه تحقیقات بدو در تاریخ ۱۶ / ۵ / ۱۳۸۹ در جلسه ای با
- مدیریت پژوهش و توسعه شرکت نفت فلات قاره و متعاقباً بعد از انجام مطالعات بیشتر در تاریخ ۸ / ۱۳۹۰ در جلسه فنی با کارشناسان، مدیران شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب طرح مطالعاتی مورد نظر را ارائه و نهایتاً مقرر گردید پیشنهاد پروژه مطالعاتی شامل انجام آزمایشات در شرایط مخزن برای دو مخزن نمونه مناطق نفتخیز به شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب ارائه بشود.
- پیشنهاد مذکور طی نامه شماره ام گ / ۰۰۰ / ۹۱ / ۲۰۸۱ مورخ ۱۶ / ۲ / ۱۳۹۱ ارسال شده و بصورت اصولی از نظر فنی مورد قبول واقع شده است.
- طبق برنامه تنظیم شده انجمن مهندسی گاز ایران در جلسات فنی مورخ ۱۸ تیر ماه ۱۳۹۱ و ۱۱ / ۲ / ۱۳۹۲ موضوع اخذ تصویب نهائی طرح مطالعاتی مذکور را پیگیری نموده است.
- ۴- شورای هماهنگی و برنامه ریزی پژوهش و فناوری شرکت ملی گاز ایران در جلسه مورخ ۲۵ / ۱۰ / ۱۳۸۹ بر مبنای نتایج مطالعات انجمن مهندسی گاز ایران که تحت قرارداد شماره ۱۸۸۰۸۱ در سال ۱۳۸۹ انجام شده بود، مصوب نمود که فاز دوم انجام مطالعات بررسی پتانسیل افزایش تولید گاز از مخازن شمالشرق کشور نیز به انجمن مهندسی گاز ایران ارجاع بشود.
- شروع مطالعات فاز دوم منوط به دریافت نتایج فرآورش و تفسیر مجدد لرزه نگاری سه بعدی مناطق گنبدلی و خانگیران میباشد که توسط شرکت نفت مرکزی در حال انجام میباشد. بلافاصله بعد از دریافت گزارش مذکور انجمن مهندسی گاز نسبت به انجام مطالعات مربوطه اقدام خواهد نمود.
- ۵- مطالعه فنی و بررسی با هدف پیش بینی دقیقتر میزان ریزش حاصل از میعان معکوس در مخازن گاز میعانی با توجه به رژیم دو فازی در سنگ مخزن .
- ۶- مطالعات روش های کاربردی در جهت ازدیاد برداشت از مخازن گازی کشور - مطالعه و ارائه راهکارهای Infill Drilling و کاهش فشار ترک مخزن و در نتیجه ازدیاد برداشت از مخازن گازی کشور.



- ۷- مطالعه فنی و ارائه پیشنهاد اصلاح روش بهره برداری از مخازن گاز میعانی کشور با هدف ازدیاد برداشت میعانات گازی و پیشگیری از ایجاد محدودیت تولید چاههای گاز. نتایج اولیه از این مطالعه بسیار چشمگیر و اقتصادی میباشد. در صورت اجرای طرح پیشنهادی حاصل از این مطالعه، علاوه بر مزایای ازدیاد برداشت گاز و میعانات گازی از مخازن گاز میعانی کشور، امکان افزایش تولید و صادرات اتیلن بمیزان قابل ملاحظه بوجود خواهد آمد، از جمله نتایج بالقوه اجرای طرح پیشنهادی انجمن مهندسی گاز در مخزن پارس جنوبی، افزایش تولید ۳ میلیارد بشکه مایعات گازی و تولید ۱۱ میلیون تن اتیلن در سال میباشد.
- ۸- مطالعه و ارائه پیشنهاد بررسی و امکان سنجی استفاده از برشهای اتان و پروپان و تغییر خوراک واحدهای آروماتیک پتروشیمی با هدف استفاده اقتصادی تر از مایعات گازی.
- ۹- مطالعه در جهت تعیین و ارائه پیشنهاد اصلاح سبد بهینه سوخت بخش حمل و نقل کشور با هدف کاهش میزان آلاینده های سرطان زا در هوای شهرهای بزرگ کشور.
- ۱۰- مطالعه فنی، شبیه سازی و تهیه الگوی بهینه طراحی پالایشگاههای مایعات گازی.
- ۱۱- مطالعه و ارائه پیشنهاد امکان سنجی احداث بخشی از ظرفیت های جدید تولید نیرو در جوار مخزن گازی عسلویه، با توجه به اینکه مخزن عسلویه حاوی گاز شیرین با فشار نسبتاً پائین ولی فشار مذکور برای تولید برق مناسب میباشد و با عنایت به شبکه های موجود و در حال توسعه انتقال نیرو بین عسلویه و خوزستان و بین عسلویه و بندرعباس.
- ۱۲- مطالعه و ارائه پیشنهاد تولید و صادرات برق به کشور عراق با استفاده از بالغ بر ۴۰ میلیون متر مکعب گازهای همراه نفت تولیدی که در حال حاضر سوزانده میشود. بر مبنای مطالعات گسترده ای که در طی سال ۱۳۹۰ در انجمن مهندسی گاز انجام گرفته بود و نتایج حاصله در جلسه ای در تاریخ ۱۳۹۱/۲/۹ با جناب آقای دکتر علی آبادی مدیر عامل محترم شرکت مپنا و همکاران ایشان گزارش مشروحه ارائه و موافقت اصولی شرکت مپنا برای این اقدام تحصیل شد.
- ۱۳- مطالعه مخازن گازی تنگ بیجار، باباقیر و بانکول با هدف امکان سنجی تخلیه سیال مخازن باباقیر و بانکول و تزریق سیال مخازن مذکور به مخزن تنگ بیجار بمنظور جلوگیری از افت فشار در مخزن تنگ بیجار. توضیح اینکه سیال مخزن تنگ بیجار شرایطی مشابه مخزن سراجه دارد
- و چنانچه به تخلیه و افت فشار مخزن بدون تزریق گاز و یا بازگردانی گاز سبک شده ادامه داده بشود، در تنگ بیجار نیز مواجه با مشکلات مشابه سراجه خواهیم شد.
- ۱۴- بررسی بازار جهانی اتیلن و انجام بررسی های فنی و اقتصادی و در نتیجه امکان سنجی و ارائه پیشنهاد استفاده از گازهای غنی مخازن گاز میعانی کشور به منظور استحصال برش های اتان و بالاتر و بازگردانی گاز سبک شده به مخازن مربوطه و در نهایت افزایش ظرفیت تولید اتیلن و همچنین تولید بنزین و فرآورده های میان تقطیری.
- ۱۵- مطالعات فنی و امکان سنجی افزایش میزان برداشت گاز از مخازن تابناک، شانول و وراوی در مقاطع حداکثر مصرف و توسعه پالایشگاه گاز پارسین.
- ۱۶- انجمن مهندسی گاز ایران در راستای موازنه منطقی تولید و مصرف انرژی، مطالعات فنی در مورد فن آوری استفاده همزمان گاز طبیعی و نفت گاز در موتورهای سیکل دیزل در دست اقدام دارد. استفاده از این فن آوری که مبتنی بر استفاده از ۸۵٪ گاز طبیعی فشرده و ۱۵٪ گازوئیل و حفظ سیکل دیزل میباشد، باعث افزایش قدرت موتور نیز می گردد.
- انجمن مهندسی گاز ایران با عنایت به مراتب فوق الذکر پیشنهاد می نماید که نسبت به احداث جایگاه های CNG در محل های نزدیک به جایگاه های پلیس راه و گازسوز کردن خودروهای سنگین باربری و همچنین اتوبوس های بین شهری به منظور کاهش مصرف گازوئیل، بصورت سوخت دو گانه اقدام بشود.
- ۱۷- مطالعه فنی بمنظور ارائه پیشنهاد جهت احداث تأسیسات بمنظور استفاده از امکانات طبیعی با هدف تأمین آب پشت سد های محدوده شمال تهران بمنظور تداوم تأمین آب در مقاطع خشکسالی.
- ۱۸- مطالعه فنی و امکان سنجی استفاده بهینه از انرژی خروجی واحدهای توربین های گازی مورد استفاده در شرکت های تابعه وزارت نفت. لازم به ذکر میباشد که در حال حاضر متأسفانه حدود ۸۰ درصد انرژی در این توربین ها به هدر میرود.
- ۱۹- مطالعه در مورد روشهای استفاده توأم از انرژی ژئو ترمال (استقرار تانک آب در حدود سه متر زیر زمین) و پانل خورشیدی و گاز طبیعی، استفاده از عایق پلی یورتان و همچنین استفاده از سیستم های هوشمند بمنظور بهینه سازی مصرف سوخت در مشعل ها.



- ۲۰- مطالعه در مورد راندمان حرارتی نیروگاههای برق و میزان هرز رفت انرژی در شبکه های انتقال و توزیع برق بمنظور ارائه راهبرد و استاندارد کردن مصرف سوخت در برنامه های تولید و انتقال نیروی کشور.
- ۲۱- مطالعه در مورد انتخاب بهینه محل نیروگاه های جدید کشور با هدف بهینه سازی سیستم های انتقال گاز و برق.
- ۲۲- مطالعات انجمن مهندسی گاز ایران با توجه به ترکیب جمعیتی نشان میدهد که طی دو دهه آینده تعداد خانوارهای کشور و در نتیجه مراکز مصرف کننده انرژی در بخش خانگی به دو برابر افزایش خواهد یافت. این مطالعات نشان میدهد که طی دو دهه آینده بالغ بر ۱۷ میلیون واحد مسکونی جدید و به همین تعداد یخچال، اجاق گاز و دیگر وسائل انرژی بر خانگی میبایستی تولید بشود.
- با توجه به مراتب فوق الذکر انجمن مهندسی گاز ایران مطالعات مبسوطی را در رابطه با روشهای بهینه سازی راندمان در وسائل انرژی بر بخصوص وسائل گاز سوز شروع نموده و در نظر دارد که نتایج مطالعات مذکور را در اختیار سازمان پیشنهادی مدیریت مصرف بهینه انرژی قرار بدهد.
- ۲۳- مطالعه و تهیه پیشنهاد اصلاح طراحی و گستره فشار پیشنهادی مهندسان مشاور خارجی مخزن ذخیره گاز طبیعی سراج و اعلام آمادگی برای ارائه راه حل برای رفع مشکل سنگ مخزن که بدلیل طراحی مشاور طرح حادث شده است.
- ۲۴- مطالعه تولید دی متیل اتر (DME) از متانول و استفاده از مخلوط DME و LPG در موتورهای سیکل دیزل با هدف ارتقاء اقتصاد تولید متانول و جایگزینی و صادرات گازوئیل به خارج.
- ۲۵- مطالعه تولید " پلی آل (polye oil) " در کشور بمنظور تولید داخلی پلی یورتان برای عایق سازی ساختمانها با هدف بهینه سازی مصرف گاز طبیعی.
- ۲۶- مطالعه فنی/اقتصادی تزریق مقطعی گاز پارس جنوبی به مخازن نارو کنگان.
- ۲۷- مطالعه فنی/اقتصادی استفاده از منابع پراکنده تولید گاز همراه نفت برای تولید GTL.
- ۲۸- مطالعات بهینه سازی مصرف انرژی در پالایشگاهها گاز، نفت و واحدهای پتروشیمی کشور.
- ۲۹- مطالعه و تحقیق در مورد امکانات استفاده از سیال مخازن گازی کشور که حاوی بیش از ۶۰ درصد نیتروژن میباشد، در پروژه های ازدیاد برداشت از مخازن نفتی کشور و ارائه پیشنهادات مربوطه.
- ۳۰- مطالعه و تحقیق در روشهای ازدیاد برداشت مایعات گازی از مخازن گاز میعانی کشور و بطور اخص مطالعات تفصیلی و تهیه مدل کامپیوتری برای مخزن پارس جنوبی. گزارش نهائی این بخش از مطالعات تکمیل شده و در سایت انجمن مهندسی گاز ایران موجود میباشد.
- ۳۱- تشکیل جلسه با مسئولین شهرداری تهران و ارائه و توجیه فنی نتایج مطالعات مشترک انجمن مهندسی گاز ایران و انجمن نفت ایران در مورد راهکارهای افزایش سطح فضای آبی شهر تهران با هدف ایجاد جریان هوا در جهت کاهش میزان آلودگی هوا. با توجه به اهمیت موضوع، پیگیری ها در این مورد ادامه دارد.
- ۳۲- تشکیل شاخه دانشجویی و شرکت در جلسات پرسش و پاسخ با دانشجویان دانشگاه های کشور از جمله دانشکده فنی تهران و دانشگاه صنعت نفت اهواز.
- ۳۳- انجمن مهندسی گاز ایران تحت قرارداد شماره ۱۸۸۰۷۳ مورخ ۱۳۸۸ / ۷ / ۱، خدمات مدیریت و نظارت بر پروژه های پژوهشی " استفاده از گوگرد در کاربردهای مختلف و مدیریت مصرف آن " را با مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی گاز ایران بعهده داشته است. در این ارتباط خاطر نشان میگردد که:
- انجمن مهندسی گاز ایران در جریان انجام خدمات مدیریت و نظارت بر مطالعات پژوهشی پروژه فوق الذکر و بر مبنای نتایج مطالعات گسترده، پیشنهاد نمود که مبنای مطالعات پژوهشی با ملاحظات اقتصادی در جهت استفاده از گوگرد با هدف اصلاح pH خاکهای کشاورزی کشور تغییر جهت داده بشود.
- مطالعات انجمن مهندسی گاز ایران نشان میدهد که pH خاکهای کشاورزی ایران بدلیل کمبود بارندگی، بالاتر از استاندارد مطلوب (حدود ۶/۵) و در سطح بین ۷/۵ تا ۸/۵ میباشد و در نتیجه حدود ۹۰ درصد کودشیمیائی (با هزینه سالیانه بالغ بر دو میلیارد دلار) عملاً جذب گیاه نمیشود. کودهای نیترات جذب نشده باعث آلودگی آب های زیرزمینی و آشامیدنی شده و پس مانده کودهای فسفات و پتاسیم بصورت سنگریزه در خاک باقیمانده و باعث کاهش ۳۵ درصدی میزان برداشت کشاورزی کشور گردیده است.

- با استفاده از گوگرد به همراه باکتری های مناسب که خوشبختانه در وزارت کشاورزی در داخل کشور قابل تولید میباشد میتوان pH خاکهای کشاورزی تا حد pH مطلوب که برابر با ۶ میباشد کاهش داد.

در اینصورت میزان کودشیمیائی مصرفی سالیانه به حدود یک دهم کاهش داده خواهد شد و مضافاً ضمن ارتقاء چشمگیر کیفیت، میزان محصولات کشاورزی کشور نیز بدلیل حصول pH مطلوب، افزایش میزان چند برابری، ریز مغزی های موجود در خاک توسط گیاه جذب کامل کودشیمیائی و خاصیت گوگرد بعنوان خوراک (nourishment)؛ تا حدود دو برابر قابل افزایش میباشد.

- در صورت اجرای کامل طرح پیشنهادی انجمن های نفت و گاز ایران، علاوه بر ارتقاء چشمگیر کیفیت محصولات کشاورزی، افزایش میزان برداشت کشاورزی تا حد دو برابر و درآمد ناخالص کشور از این بابت تا حد ۲۴ میلیارد دلار در سال قابل افزایش میباشد.

مضافاً با کاهش میزان مصرف کودشیمیائی سالیانه حدود ۱/۵ میلیارد دلار صرفه جویی خواهد شد و از طرف دیگر از آلودگی آبهای زیر زمینی و آشامیدنی نیز پیش گیری بعمل خواهد آمد.

- بر مبنای پیشنهادات ارائه شده توسط انجمن های نفت و گاز ایران برای اجرای پروژه تحقیقاتی پیشنهادی جلسات متعددی تشکیل شده و نتیجه توافق شده است که پروژه مطالعاتی جدید با مدیریت پژوهشگاه صنعت نفت ایران بصورت مشترک با مؤسسه خاک و آب وزارت کشاورزی انجام پذیرد.

- بمنظور حصول اطمینان از تداوم مطالعات تفاهم نامه ای بین وزارت نفت و کشاورزی در اینمورد اختصاص شده است.

۳۴- انجمن مهندسی گاز ایران خدمات مدیریت و نظارت بر "مطالعات پژوهشی انتخاب مخازن مناسب ذخیره سازی در غرب کشور" را تحت قرارداد شماره ۱۸۸۰۰۵ با مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی گاز ایران انجام داده است و بر مبنای مطالعات مذکور پیشنهاد توسعه و استفاده توأم تزریق و برداشت از مخازن ویزنهار و هالوش را در دست بررسی دارد.

این پیشنهاد مبتنی بر این است که همزمان از مخازن مذکور برداشت گاز بمیزان بالاتر از سطح متداول در مقاطع

حداکثر مصرف و تزریق گاز در مقاطع غیر سرما، از تشکیل مایعات بدلیل پدیده "میعان معکوس" و تخریب مخزن پیش گیری بشود.

۳۵- مطالعات فنی و امکان سنجی افزایش میزان برداشت از مخازن آغار و دالان در مقاطع حداکثر مصرف.

۳۶- بررسی های انجمن مهندسی گاز ایران نشان می دهد که لایه شورچجه در میدان های خانگیران و گنبدلی برخلاف تصورات قبلی دارای پتانسیل قابل ملاحظه می باشد.

بر این مینا توصیه شده که نسبت به پردازش و تفسیر مجدد داده های لرزه نگاری سه بعدی و انتخاب محل مناسب و حفاری چاه های تحدیدی و همچنین چاه های جدید حسب توصیه گزارش لرزه نگاری سه بعدی اقدام بشود.

۳۷- بررسی و تهیه گزارش تصویری تغییرات آتی بازار جهانی انرژی - تا سال ۲۰۳۵ و ارائه راهبرد تثبیت موقعیت کشورمان در بازار جهانی انرژی.

۳۸- مطالعه فنی و امکان سنجی استفاده از فن آوری های جدید بمنظور افزایش راندمان و سائل عمده انرژی بر خلنگی.

۳۹- انجمن مهندسی گاز در جلسات توجیهی متعدد در هیئت مدیره محترم شرکت ملی گاز شورای عالی پژوهش شرکت ملی گاز - هیئت مدیره محترم شرکت ملی نفت ایران. کمیسیون انرژی مجلس شورای اسلامی با ارائه گزارش های تصویری نسبت به توجیه فنی / اقتصادی و پیگیری پیشنهادات ارائه شده توسط انجمن شرکت مینماید.

مکانیزم‌های جداسازی گازها توسط غشاء

حسین احدی^۱، مریم میرزایی^{۱*}، مجتبی شریعتی نیاسر^۱

۱- دانشگاه تهران، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه پدیده‌های انتقال و نانوفناوری

کد پستی ۴۵۶۳-۱۱۱۵۵ maryammirzaei@ut.ac.ir

چکیده:

فرآیندهای غشایی به علت پتانسیل بالا و عملکرد عالی طی چند دهه اخیر مورد توجه محققان بسیار زیادی قرار داشته است. از غشاهای در فرآیندهای متنوعی از جمله جداسازی گازها استفاده شده و همواره سعی بر بهبود و ارتقای آنها بوده تا به مرحله صنعتی برسند.

برای این منظور شناسایی مکانیزم‌های مختلفی که در جداسازی گازها توسط غشاء وجود دارد ضروری می‌باشد. بطور کلی می‌توان دو مکانیزم حلالیت-نفوذ و مکانیزم جریانی را برای غشاهای متصور بود. مکانیزم اول برای غشاهای غیر متخلخل کاربرد داشته و مکانیزم جریانی، که خود به چند مکانیزم قابل تقسیم است به غشاهای متخلخل مرتبط می‌شود. در این نوشته به معرفی و شرح این مکانیزم‌ها پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: جداسازی گازی غشاء، مکانیزم حلالیت-نفوذ، مکانیزم جریانی

۱- مقدمه:

قانون برای جداسازی ایزوتوپ‌های $U^{235}F_6$ و $U^{238}F_6$ توسط غشای فلزی در مقیاس صنعتی استفاده شد [۲]. کتاب‌ها و مقالات بسیاری در زمینه جداسازی گازها توسط غشاهای پلیمری منتشر شده است. مکانیزم‌های انتقال جرم در غشاهای با توجه به اندازه حفرات غشاء می‌تواند به دو دسته کلی حلالیت-نفوذ^۲ و مکانیزم جریانی^۳ تقسیم‌بندی کرد. این مکانیزم‌ها خود به مکانیزم‌های دیگری تقسیم می‌شوند که به آنها اشاره خواهد شد. البته استفاده توأم از حلال‌های شیمیایی و غشاهای متخلخل در جداسازی گازها نیز کاربرد فراوانی پیدا کرده است. در این خصوص می‌توان بطور ویژه به تماس‌دهنده‌های غشایی^۴ (MC) به شکل الیاف میان‌تهی^۵ که قابلیت زیادی برای صنعتی شدن دارند اشاره کرد [۷-۳]. هرچند این نوع غشاهای بیشتر بنام MC معروفاند اما می‌توان آنها را در دسته کلی تری، یعنی غشاهای مایع^۶، طبقه‌بندی کرد. مکانیزم جداسازی توسط این غشاهای به میزان حلالیت گاز در محلول، سینتیک واکنش شیمیایی محلول با گاز، نفوذ از حفرات غشاء و نفوذ از محلول بستگی دارد.

جداسازی مخلوط‌های گازی توسط غشاء در دهه‌های اخیر، از آزمایشگاه‌ها به صنایع رسیده و نقش مهمی در جایگزینی روش‌های سنتی و مرسوم ایفا می‌کند. اغلب غشاهای بکار رفته پلیمری و آلی هستند و گزینش‌پذیری قابل قبولی را فراهم می‌کنند. از غشاهای غیر آلی می‌توان به آلیاژهای پالادیوم، سرامیکی و زئولیت‌ها اشاره کرد. آلیاژ پالادیوم چند سالی است که در مقیاس صنعتی برای تولید هیدروژن با خلوص بالا استفاده می‌شود [۱].

تاریخچه مطالعه در زمینه جداسازی گازها به توماس گراهام در دهه ۱۸۵۰ برمی‌گردد. گراهام حدود ۲۰ سال به اندازه‌گیری و مطالعه‌ی تراوش انواع مختلفی از گازها پرداخت و اولین بیان از مکانیزم حلالیت-نفوذ^۱ را ارائه داد. مطالعات او در زمینه غشاهای متخلخل نیز به تبیین قانون نفوذ گراهام منجر شد. طبق این قانون میزان عبور گاز در غشاهایی با تخلخل کوچکتر از حدود $1/0 \mu m$ با جذر وزن مولکولی نسبت عکس دارد (معیار دقیق‌تر برای اندازه حفره و صدق قانون گراهام در ادامه بیان می‌شود). این امر در جداسازی گازی که به روش‌های متداول بسیار سخت جدا می‌شوند، همانند ایزوتوپ‌ها، بسیار مهم و قابل توجه است. اولین بار در سال‌های ۱۹۴۳ تا ۱۹۴۵ از این

1- Solution-diffusion model

2- Solution-Diffusion
3- Pore flow mechanism
4- Membrane Contactors
5- Hollow fiber
6- Liquid Membrane



۲- مکانیزم حلالیت-نفوذ:

در جداسازی گازها توسط غشاهای پلیمری غیر متخلخل و غشاهای مایع مکانیزم حلالیت - نفوذ حاکم می‌باشد. جداسازی در فرآیندهایی مانند اسمز معکوس، نفوذ-تبخیر^۱ و جداسازی گازها توسط غشاهای متراکمی که فضای خالی بین زنجیرهای پلیمری آنها کمتر از 5 \AA است در این مکانیزم طبقه‌بندی می‌شوند [۸]. این اندازه در محدوده‌ی حرکت و لرزش‌های مولکولی است و فضاهای خالی در یک جای ثابت قرار ندارند. بر اساس این مکانیزم ذره‌ها ابتدا از لایه مرزی تشکیل شده بر روی سطح غشاء به سمت غشاء نفوذ کرده سپس عمل جذب اتفاق افتاده و بعد از نفوذ، از سمت دیگر غشاء جدا می‌شوند. نکته قابل توجهی که در این مدل وجود دارد این است که عمل جداسازی به دو علت، یعنی تفاوت در حلالیت و تفاوت در نفوذپذیری صورت می‌پذیرد. بنابراین می‌توان اجزایی را که از نظر اندازه تقریباً یکسان هستند ولی حلالیت متفاوتی دارند توسط این غشاها از هم جدا نمود. در صنعت معمولاً برای افزایش شار انتقال جرم از غشاهای ناهمگن که شامل یک لایه بسیار نازک متراکم بر روی یک لایه متخلخل است استفاده می‌کنند. لایه‌ی متخلخل بیشتر به منظور افزایش مقاومت مکانیکی غشاء استفاده می‌شود. باید توجه شود که در مورد غشاهای مایع ساکن^۲ (ILM) که فاز مایع درون حفرات غشاء را پر می‌کند، مکانیزم مشابهی حاکم است اما حلالیت و نفوذ اجزای گاز در فاز مایع اتفاق می‌افتد و غشاء به عنوان نگه‌دارنده می‌باشد. در حالیکه در مقالات منظور از مکانیزم حلالیت-نفوذ بیشتر مکانیزم انتقال جرم در غشاهای متراکم و غیر متخلخل می‌باشد.

با توجه به دو مرحله‌ی حلالیت و نفوذ گاز در پلیمر و تلفیق دو قانون هنری و فیک می‌توان شار جزء i گاز را با رابطه ۱ بیان کرد.

$$j_i = \frac{D_i K_i (P_{i,v} - P_{i,l})}{l} \quad (1)$$

در این رابطه j_i شار حجمی گاز بوده که با توجه به حجم استاندارد گاز (STP^3) بیان می‌شود.

D_i و K_i نیز ضریب نفوذ جز i از پلیمر و ضریب جذب (فشار. حجم پلیمر)/(حجم استاندارد گاز جذب شده) می‌باشد [۸].

1- pervaporation

2- Immobilize Liquid Membrane

۳- شرایط استاندارد دمای صفر درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر است. اما دمای $25^\circ C$ را در نظر می‌گیرند لذا باید به تعریف ارائه شده توسط محقق توجه شود

۳- مکانیزم جریانی

در مکانیزم جریانی به غشاهایی با اندازه حفرات بزرگتر از 10 \AA پرداخته می‌شود.

فرآیندهایی که به عنوان میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و جداسازی گازها با جریان نادسنی^۴ طبقه‌بندی می‌شوند را می‌توان توسط این مکانیزم بیان کرد. لازم به ذکر است که بین دو مکانیزم ذکر شده مرز مشخصی وجود ندارد. غشاهایی با اندازه حفرات بین $5-10 \text{ \AA}$ به عنوان حد واسط به حساب آمده و نمی‌توان آنها را بطور قطع توسط یکی از مکانیزم‌ها مدل کرد. به عنوان مثال می‌توان به نانوفیلتراسیون در این مورد اشاره کرد. مکانیزم جریانی که به نفوذ گاز از غشاهای متخلخل می‌پردازد، خود به مکانیزم‌های مختلفی تقسیم می‌شود. پارامتر اصلی که مکانیزم انتقال را معین می‌سازد عدد نادسن، Kn ، است (رابطه ۲).

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (2)$$

λ مسیر پویس آزاد مولکول در شرایط آزمایش و d_p قطر حفره (اندازه مشخصه) می‌باشد. در دمای T و فشار P مقدار λ را می‌توان از رابطه ۳ یافت [۹].

$$\lambda_i = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi P \sigma_i^2} \quad (3)$$

4- Permeability

5- Loeb-Sourirajan

6- knudsen flow-gas separation

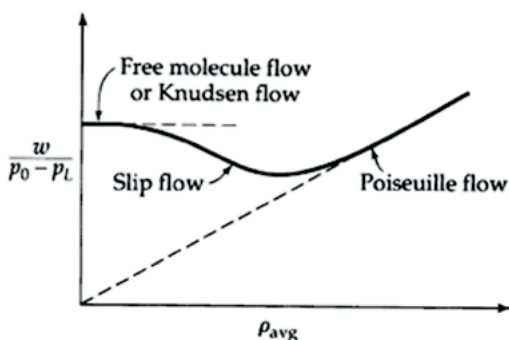
در این حالت فرض پیوستگی سیال صحیح نبوده و ویسکوزیته نیز معنایی نخواهد داشت. در این رژیم شار مولی گاز، j ، در غشاء با لوله‌های استوانه‌ای توسط رابطه ۶ بیان می‌شود [۸].

$$j = \frac{\varepsilon d_p}{3} \sqrt{\frac{\lambda RT}{\pi M_w}} \frac{P_0 - P_L}{\tau \delta RT} \quad (6)$$

در این رابطه R ثابت گازها و T دمای مطلق می‌باشد. همانطور که رابطه ۶ نشان می‌دهد شار گاز با جذر جرم مولکولی، M_w ، رابطه عکس دارد. بنابراین فاکتور جداسازی در جریان نادسنی از رابطه ۷ به دست می‌آید.

$$\alpha_K = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (7)$$

تغییرات دبی سیال که با اختلاف فشار دو طرف حفره نرمال شده است، بر حسب چگالی سیال در شکل ۱ ملاحظه می‌شود.



شکل ۱ روند رژیم جریان گاز درون لوله [۱۰]

یکی از پارامترهایی که در فرآیندهای غشایی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد نفوذپذیری غشاء^۵ است. در استفاده از این ضریب باید دقت کافی به عمل آید زیرا این پارامتر در مراجع و مقالات مختلف به صور گوناگونی مطرح شده است. برای غشاهای متراکم این ضریب طبق رابطه ۱ تعریف می‌شود [۸، ۱۱]. این درحالی است که برای میکروفیلتراسیون و دیگر مواردی که مکانیزم جریانی حاکم است شار عبوری از غشاء، توسط اغلب محققان بصورت رابطه ۸ بیان می‌شود [۱۲، ۱۳].

$$j_i = A_i (P_{i,0} - P_{i,L}) \quad (8)$$

5- Permeability

که k_B ثابت بولتزمن و σ_i قطر برخورد مولکول i می‌باشد. اگر باشد جریان توده‌ای حاکم بوده، به این معنی که برخورد مولکول‌ها با جداره حفرات نسبت به برخورد مولکول‌ها با یکدیگر قابل چشم‌پوشی بوده و فرض پیوستگی صادق خواهد بود.

لذا انتقال گاز را می‌توان طبق رابطه پواز^۱ توصیف کرد. این رابطه برای گازها (با توجه به تغییر فشار و دانسیته) به شکل رابطه ۴ نوشته می‌شود.

$$w = \frac{\pi (P_0 - P_L) d_p^3 \rho_{avg}}{128 \mu L} \quad (4)$$

که از معادله نویر-استوکس با شرط مرزی عدم لغزش بدست آمده است، w دبی جرمی، d_p قطر حفره و ρ_{avg} برابر دانسیته در فشار $(P_0 + P_L/2)$ می‌باشد. در این حالت جداسازی گازها صورت نمی‌پذیرد. با کاهش شعاع حفره به رژیمی بنام جریان لغزشی^۲ نزدیک می‌شویم. در این جریان معادله حاکم یعنی معادله اندازه حرکت به همراه شرط مرزی $\zeta = -dV/dr$ حل می‌شود $\zeta = \zeta_0/P$ ضریب لغزش نام دارد و ζ_0 یک ثابت تجربی است که در نهایت رابطه ۵ بدست می‌آید. در این رابطه P_{avg} متوسط حسابی فشار دو طرف حفره است [۱۰].

$$w = \frac{\pi (P_0 - P_L) d_p^3 \rho_{avg}}{128 \mu L} \left(1 + \frac{4\zeta_0}{P_{avg} d} \right) \quad (5)$$

باید توجه داشت که برای استفاده از دو رابطه اشاره شده برای غشاها باید آنها را در ε یا ضریب تخلخل ضرب کرد. در دو رابطه فوق می‌توان به جای L که طول حفره است عبارت $\tau \delta$ را جایگزین کرد که τ ضریب پیچ و δ و خم^۳ و غشاء می‌باشد. با کوچکتر شدن شعاع حفره‌ها و رسیدن به اندازه پویش آزاد مولکول‌های گاز (λ) که در فشار اتمسفر در حدود ۵۰-۲۰۰ nm است به جریان نادسنی^۴ می‌رسیم. برخورد مولکول‌های گاز با دیواره حفره‌ها بیشتر از برخورد با دیگر مولکول‌ها خواهد بود. در هر برخورد مولکول گاز توسط دیواره بصورت موقت جذب شده و سپس در جهت تصادفی رها می‌شود. برخورد مولکول‌ها با هم به ندرت اتفاق افتاده بنابراین حرکت مولکول‌ها مستقل از یکدیگر می‌باشد و اگر مخلوط گازی شامل اجزایی با سرعت متوسط متفاوت داشته باشیم جداسازی نسبی امکان‌پذیر خواهد بود.

1- Poiseuille
2- Slip flow
3- tortuosity factor
4- Knudsen flow

در این رابطه A_1 به عنوان ضریب نفوذپذیری غشاء معرفی می‌شود. حتی در برخی جداول و کتب نفوذپذیری به جای دی بکار رفته است لذا توجه به واحد ذکر شده توسط هر محقق ضروری است.

۴- بحث

در مطالب ذکر شده عامل انتقال گاز از غشاء، به طور کلاسیک، اختلاف فشار فرض شده است. اما باید توجه داشت که نیرو محرکه‌های متفاوتی می‌تواند در بحث جداسازی توسط غشا به کار گرفته شود.

به عنوان مثال از اختلاف دما در فرآیند تقطیر غشایی^۱ برای نمک‌زدایی از محلول‌ها استفاده می‌شود. در انتخاب نیرو محرکه‌ی مناسب توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی اجزای مخلوط و ساختار آنها حائز اهمیت است. از جمله نوین‌ترین نیرومحرکه‌ها، می‌توان به نیروی مغناطیسی اشاره کرد که در جداسازی اجزایی که خواص مغناطیسی متفاوتی دارند به کار می‌رود. در این زمینه می‌توان به جداسازی O_2 از N_2 اشاره کرد [۱۴] که با ایجاد میدان مغناطیسی ضریب جداسازی بهبود چشمگیری یافته است.

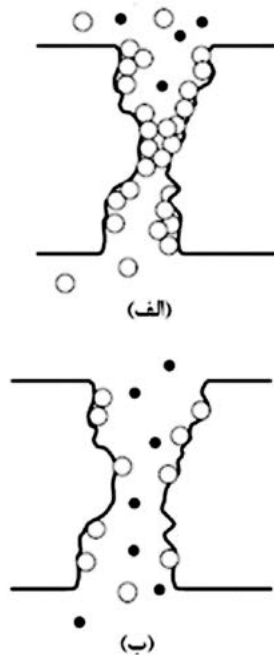
در غشاهای متخلخل اگر اندازه حفره خیلی کوچک، در حدود حفرات بین $10-5 \text{ \AA}$ باشد اجزای گاز توسط غربال مولکولی جدا می‌شوند [۱۸]. فرآیند انتقال از این غشاها پیچیده بوده و شامل نفوذ از فاز گاز و جذب سطحی بر دیواره حفرات (نفوذ سطحی) می‌باشد. پدیده جالبی که در این غشاها مشاهده شده این است که با توجه به سطح بالای دیواره در این حفرات ریز (حدود $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) اگر گاز قابل میعان باشد مقادیر زیادی از گاز بر روی دیواره جذب خواهد شد.

گاهی اوقات مقدار گاز جذب شده بیشتر از گاز جذب نشده می‌شود. این ذرات جذب شده متحرک بوده و طی فرآیند نفوذ سطحی بر طبق قانون فیک به سمت دیگر غشاء می‌روند. ضریب نفوذ سطحی در دمای اتاق در حدود m^2/s $10^{-7}-10^{-8}$ می‌باشد. با اینکه این مقدار کمتر از ضریب نفوذ گازهای غیرقابل جذب است اما نفوذ سطحی نقش قابل توجهی را در انتقال کلی ایفا می‌کند.

با افزایش میعان‌پذیری گاز این سهم بیشتر می‌شود. به عنوان مثال برای بوتان، ۸۰٪ از انتقال کلی توسط نفوذ سطحی صورت می‌پذیرد. پدیده‌ی بسیار جالبی که در این حین می‌تواند اتفاق بیفتد آن است که در مخلوط گازهای میعان‌پذیر و غیرقابل میعان ممکن است مسیر انتقال توسط مولکول‌های جذب شده محدود شده یا بطور کامل مسدود شود.

در این حالت فقط این مولکول‌ها (که می‌توانند بزرگتر نیز باشند) از غشاء عبور می‌کنند و مولکول‌های کوچکتر قادر به عبور از غشاء نخواهند بود (شکل ۲).

این پدیده اولین بار در مورد مخلوط سولفور دی‌اکسید و هیدروژن همراه با غشای کربنی دیده شد [۱۵].



شکل ۲ نفوذ مخلوط گازهای قابل میعان و غیر قابل میعان از غشای ریز متخلخل (الف) نفوذ سطحی و بسته شدن حفره توسط میعان مویبندی (ب) نفوذ نادرسی و نفوذ سطحی

۵- نتیجه گیری:

با توجه به اهمیت جداسازی گازها توسط غشاء شناسایی مکانیزم‌های انتقال جرم حاکم بر این نوع فرایند غشایی ضروری است.

بر اساس اندازه حفرات غشاها مکانیزم‌های انتقال جرم در این فرایند به دو دسته شامل مکانیزم حلالیت- نفوذ و مکانیزم جریانی طبقه‌بندی می‌شوند.

مکانیزم حلالیت - نفوذ که بر اساس تفاوت در حلالیت و نفوذ گاز درون غشا استوار است در رابطه با غشاهای غیرمتخلخل و متراکم می‌باشد. بر اساس این مکانیزم می‌توان اجزایی را که از نظر اندازه تقریباً یکسان ولی حلالیت متفاوتی دارند توسط این غشاها جدا کرد. در مکانیزم جریانی به غشاهایی با اندازه حفرات بزرگتر از 10 \AA یعنی غشاهای متخلخل پرداخته می‌شود. اکثر محققان وجود اختلاف فشار در دو طرف غشا را عامل شار نفوذی در این نوع غشاها و مکانیزم جریانی

Membrane Science, 355 (2010) p. 200

8. R.W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester 2004, Chapter 2

9. Khayet, M., "Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review". *Advances in colloid and interface science*, 164 (2011) p. 56

10. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot "Transport Phenomena" John Wiley & Sons, Inc. Second Edition (2002), p. 66

11. Marcel Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, 1996, p. 240, 310

12. Curcio E, Drioli E. "Membrane distillation and related operations: a review" *Sep. Purif. Rev.* 34 (2005) p. 35

13. Marcel Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, 1996, p. 286,298

14. S.S. Madaeni, E. Enayati, V. Vatanpour "Separation of nitrogen and oxygen gases by polymeric membrane embedded with magnetic nano-particle", *Polymers Advanced Technologies*, 22 (2011) p. 2556

15. R. Ash, R.M. Barrer and C.G. Pope, "Flow of Adsorbable Gases and Vapours in Microporous Medium", *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 271 (1963) p. 19

می‌دانند. هر چند که ایجاد میدان و نیروی مغناطیسی در دو سوی غشاء نیز قادر به ایجاد شار نفوذی و در نتیجه جداسازی گازی در این نوع غشاها می‌باشد.

فرآیندهایی که به عنوان میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون و جداسازی گازها با جریان نادرستی طبقه‌بندی می‌شوند را می‌توان توسط این مکانیزم بیان کرد. لازم به ذکر است که بین دو مکانیزم ذکر شده مرز مشخصی وجود ندارد.

غشاهایی با اندازه حفرات بین ۱۰-۵ Å به عنوان حد واسط به حساب آمده و نمی‌توان آنها را بطور قطع توسط یکی از مکانیزم‌ها مدل کرد.

در غشاهای ریز متخلخل با اندازه حفرات بین ۱۰-۵ Å جداسازی گازی از طریق غربال مولکولی صورت می‌گیرد. این نوع جداسازی شامل نفوذ از فاز گاز و جذب سطحی بر دیواره حفرات (نفوذ سطحی) می‌باشد. گازهای جذب شده نیز بر اساس قانون فیک به سمت دیگر غشا منتقل می‌شوند.

مراجع:

1. S.P. Nuns and K.V. Peinemann, "Membrane technology in the chemical industry", Second, Revised and extended edition, Copyright © 2006 Wiley-VCH, p. 53
2. R.W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester 2004, Chapter 8
3. Alan Gabelmana, Sun-Tak Hwang, "Hollow fiber membrane contactors", *J. Membrane Science*, 159 (1999) p. 61
4. V.Y. Dindorea, D.W.F. Brillmanb, G.F. Versteeg, "Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor" *J. Chemical Engineering Science*, 60 (2005) p. 467
5. Alan Gabelman, Sun-Tak Hwang b, William B. Krantz "Dense gas extraction using a hollow fiber membrane contactor: experimental results versus model predictions" *J. Membrane Science*, 257 (2005) p. 11
6. F. Porcheron, S.Drozd, "Hollow fiber membrane contactor transient experiments for the characterization of gas/liquid thermodynamics and mass transfer properties" *J. Chemical Engineering Science*, 64 (2009) p. 265
7. A. Mansourizadeh, A.F. Ismail, M.S. Abdullah, B.C. Ng "Preparation of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for CO₂ absorption using phase-inversion promoter additives" *J.*



Mechanisms of Gas Separation by Membrane

H. Ahadi^a, M. Mirzaei^{*a}, M. Shariaty-Niassar^a

a: University of Tehran, College of Engineering, School of Chem. Eng., Transport Phenomena and Nano Technology (TPNT) Laboratory, P.O.Box 11155-4563, I. R. Iran.

* maryammirzaei@ut.ac.ir

Abstract

During the last decades, membrane processes have been widely considered all over the world for their high potential and excellent performance in various applications such as gas separation. A large number of researchers have focused their efforts on developing and modifying a new generation of membranes to reach the industrial stage. For this purpose, it is essential to identify the various mechanisms in gas separation by membranes. In general, two mechanisms can be assumed for gas separation including solution- diffusion and pore flow mechanisms. The first mechanism is used for non-porous membranes and the other one, which can be divided into several mechanisms, is related to porous membranes. In this study these mechanisms will be introduced, described and discussed.

Keywords: Membrane gas separation, Solution- diffusion mechanism, Pore flow mechanism





بررسی خوردگی توأم با تنش (SSC) در ناحیه HAZ در خطوط انتقال گاز ترش

دکتر جلیل^۱ جمالی، حسین اسماعیلی مزیدی^{۲*}، محمد عامل کاشی پز^۳

۱- ایران - شوشتر دانشگاه آزاد اسلامی واحد شوشتر، دانشکده مکانیک

۲- ایران - دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم تحقیقات خمین

۳- ایران - بندر عسلویه، مجتمع گاز پارس جنوبی، پالایشگاه چهارم

Ja.ja230@yahoo.com

Hosein.esmaeili.m@gmail.com

چکیده:

در این تحقیق با هدف بررسی ترک های احتمالی بوجود آمده با استفاده از الکترودهای متفاوت و در نظر گرفتن متغیر های عملیاتی، با ساختن قطعات آزمایش طبق استانداردهای مربوطه و از جنس لوله های مورد استفاده در مسیر گازهای ترش که فولاد کربنی نوع L5 IPA و فولاد ضد زنگ آستنیتی نوع L613 می باشند، در پی یافتن میزان مقاومت به خوردگی تنشی و ترک های احتمالی به وجود آمده در ناحیه متأثر از حرارت جوش (ZAH) و در نتیجه یافتن راهکاری مناسب به منظور حداقل رساندن این پدیده هستیم.

بررسی های میکروسکوپی بر روی نمونه ها در ناحیه تأثیر گذار گرمایی نشان می دهد که اکثر نمونه ها در این ناحیه مستعد به تشکیل ترک های ناشی از خوردگی تنشی بوده و ترکیبی از دو حالت ترک های میان دانه ای و بین دانه ای هستند. همچنین با افزایش میزان سولفور موجود در گاز ترش، ترک های میان دانه ای بیشتر و تأثیر گذارتری در نمونه ها مشاهده شد. نتایج نشان می دهد که کمترین ترک ها در استفاده از الکترودهای همسان با فلز پایه از نظر ترکیبات شیمیایی و همچنین الکترودهای با درصد نیکل بالاتر نسبت به فلز پایه بوده است. همچنین تراکم ترک با توجه به مدت زمان آزمایش، ۲۱ روز، و میزان افزایش سولفور در بیشتر نمونه های تحت تنش افزایش یافته است.

کلمات کلیدی: خوردگی توأم با تنش (CSS)، تنش در ناحیه ZAH، خطوط انتقال گاز ترش، الکترودهوشکاری

۱- مقدمه

تنش خاص باشد، این نوع ترکها رخ نمی دهند. در واقع هر چه استحکام کششی افزایش یابد مقاومت به ترک های ناشی از خوردگی تنشی نیز بهبود می یابد.

در ترک های ناشی از خوردگی تنشی دو نوع ترک کلی دیده می شود که شامل ترک های بین دانه ای، که در طول مرز دانه ها حرکت می کند، و ترک های میان دانه ای، که از داخل آنها عبور می کنند، می باشد.

۲- طراحی و انجام آزمایش

همانطوری که قبلاً اشاره شد هدف اصلی، بررسی رشد ترک در نواحی جوش در خطوط لوله انتقال گاز ترش در پالایشگاه ها می باشد و با توجه به اینکه جنس این لوله ها طبق بررسی های به عمل آمده از منابع و نقشه های موجود از جنس فولاد کربنی نوع API 5L و فولاد آستنیتی نوع L 316 می باشد، بدیهی است که نمونه های انتخابی با توجه به فرضیه اصلی که جنس آلیاژ ثابت است باید از جنس فولاد با استاندارد NACE MR0175 و با همان خاصیت باشند.

نوع ترک بستگی به محیط خورنده و ساختمان فلز دارد. ترک خوردن معمولاً در جهت عمود بر تنش اعمال شده اتفاق می افتد. هر فلز جهت وقوع ترک های ناشی از خوردگی تنشی نیاز به یک حد تنش کششی خاص و محیط خورنده ویژه دارد، به گونه ای که اگر تنش کششی اعمالی زیر این حد

۱- استاد راهنما

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد ساخت و تولید

۳- مشاور صنعتی



Standard Practice for making and using U-Bend Stress Corrosion test Specimens

این استاندارد، دستور العمل ساخت و استفاده نمونه های خم U مانند را برای ارزیابی ترک های ناشی از خوردگی تنش در بین فلزات بیان می کند.

نمونه U معمولا یک تسمه مستطیل شکل با اندازه های مشخص استفاده شده است، که به میزان ۱۸۰ درجه دور یک جسم شعاعی مشخص خم گردیده و در هنگام آزمایش خوردگی تنشی به همین حالت کرنش ثابت باقی می ماند.

نمونه های تحت تنش سپس در محیط قرار داده شده و تا زمان ترک ایجاد شده بدین صورت قرار می گیرند. این نمونه های U مانند ممکن است که برای هر آلیاژ فلزی بکار روند منوط به اینکه به اندازه کافی خاصیت چکش خواری داشته باشند تا بتوان آنها را به شکل U بدون هیچ گونه ترک مکانیکی، در آورد. [۲]

در اکثر موارد جهت ساخت این نمونه ها از نوار یا ورق فلزی استفاده میکنند اما آنها میتوانند توسط مفتول ها، ورق های نازک فلزی و یا قطعات جوشکاری شده یا ماشینکاری شده نیز به کار روند. از مزیت های عمده این روش ساخت نمونه، ساده و اقتصادی بودن آنها می باشد و برای تشخیص اختلاف های بزرگ بین مقاومت ترک های ناشی از خوردگی تنشی از: الف) فلزات مختلف در محیط های یکسان، ب) یک فلز در شرایط متالورژیکی متفاوت در یک محیط یکسان، ج) یک فلز در چندین محیط، بسیار مفید و مناسب می باشد.

بنابراین پس از انتخاب نوع فولاد، موضوعی که مطرح است این است که بهترین راهکار و استاندارد جهت ساخت نمونه که بتواند نتایج قابل قبولی را ارائه نماید، متناسب با تحقیق و تأیید شده انجمن ASTM بوده و راه حلی بسیار خوب برای تحلیل ترک ناشی از خوردگی تنشی باشد. [۱]

با توجه به اینکه در این استاندارد ابعاد و دیگر مشخصه های طراحی به طور کامل توضیح داده شده، بنابراین تصمیم گرفته شد که طبق استاندارد فوق چندین نمونه از نمونه ها اندازه گرفته شده، برش زده و سایر عملیات ماشین کاری از قبیل سوراخکاری، جوشکاری، خم کاری و غیره بر روی آنها انجام گیرد. حال نمونه ها ساخته شده، جهت قرار گرفتن در محیط واقعی برای بررسی های بعدی آماده می شوند. جزئیات بیشتر نحوه ساخت نمونه ها و همچنین ترکیبات و نوع محیط در قسمت بعد توضیح داده خواهد شد.

۲-۱ نمونه آزمایش

پس از مشخص شدن نوع فولاد ها که همان فولاد کربنی نوع API 5L و فولاد آستنیتی نوع L 316 با ترکیبات شیمیایی طبق جدول شماره (۱) و شماره (۲) از جنس لوله و مخازن در شرایط واقعی می باشند، حال بررسی کار در شرایط آزمایشگاهی و تطابق آن با حالت واقعی، نمونه های آزمایشگاهی با استفاده از استاندارد ASTM – G30 تهیه گردیدند.

جدول ۱ درصد ترکیبات شیمیایی فولاد کربنی نوع API 5L

C	Mn	Si	P	Cr	Mo	Ni	CU	Grade	
0.16	0.40	0.32	0.013	0.02	0.001	0.01	0.01	API 5L	Min
0.20	0.55	0.75	0.045	0.10	0.001	0.08	0.02		Max

جدول ۲ درصد ترکیبات شیمیایی فولاد ضد زنگ آستنیتی نوع L 316

C	Mn	Si	P	Cr	Mo	Ni	N	Grade	
-	-	-	-	16	2	10	-	L 316	Min
0.03	2	0.75	0.045	18	3	14	0.1		Max

در اینجا قبل از آزمایش، خلاصه ای از تأثیر ترک با توجه به ظرفیت تحمل فشار در خطوط لوله انتقال گاز به صورت تئوریک نکاتی را یادآوری می نمایم.

ابتدا دو حالت ناشی از دو شکل عمق محدود و راه به در را بررسی می کنیم. نمودارهای ظرفیت تحمل فشار در خطوط لوله نفت و گاز بر حسب عوامل مختلف نشان دهنده تأثیر هر یک از این عوامل می باشد. حالات مختلف عبارتند از:

- ترک راه به در

فرض کنیم در راستای محور لوله یک ترک راه به در به طول $2C$ ایجاد شده است. فولیس (Folias) با تعریف پارامتری به نام ρ و با رابطه عددی بی بعد به دست آورد. [3]

$$\rho = \frac{c}{\sqrt{R_m t}}$$

که در این رابطه:

ρ : طول نرمالیزه شده ترک

C : نصف طول ترک

R_m : شعاع میانی سطح مقطع لوله (میانگین شعاع داخلی و شعاع خارجی)
 t : ضخامت دیواره لوله
 فولیس (Folias) سپس رابطه زیر را برای تحمل فشار ارائه نمود.

$$\frac{P_f R_m}{\sigma_y t} = \frac{1}{\sqrt{1+1.05\rho^2}}$$

که در آن:

P_f : فشار واماندگی خط لوله

y : تنش تسلیم می باشد.

یک سال بعد اردوگان (Erdogan) رابطه ای دیگر پیشنهاد نمود که تطابق خوبی با رابطه پیشنهادی فولیس (Folias) داشت:

$$\frac{P_f R_m}{\sigma_y t} = \frac{1}{0.614 + 0.87542\rho + 0.386e^{-2.275\rho}}$$

- ترک عمق محدود

حال فرض کنیم ترک حالت قبل راه به در نباشد، شکل شماره (۱)، بلکه عمقی به اندازه a داشته باشد. کارتر (Carter) پیشنهاد داد که ظرفیت تحمل فشار با رابطه زیر محاسبه گردد. [4]

$$P_f = \sigma_y \left[\frac{a}{R_i \psi} + \frac{R_i}{R_i + a} \ln \left(\frac{R_o}{R_i + a} \right) \right]$$

که عامل بی بعد Ψ از رابطه زیر بدست می آید:

$$\psi = \sqrt{1 + \frac{1.61c^2}{R_i a}}$$

در روابط بالا R_i و R_o به ترتیب شعاع های داخلی و خارجی لوله هستند. کارتر (Carter) بر خلاف روشی که فولیس (Folias) و اردوگان (Erdogan) به کار بردند عبارت سمت چپ تساوی را بر حسب کسر بیان نکرد، در حالیکه پیش از او اوینگ (Ewing)، ظرفیت تحمل فشار لوله دارای ترک عمق محدود را به صورت زیر بدست آورده بود:

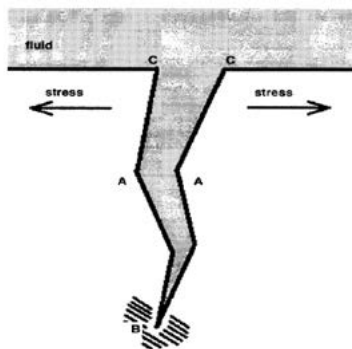
$$\frac{P_f R_m}{\sigma_y t} = 1 - \frac{a}{t} + \frac{a}{t\psi}$$

و یا به عبارت دیگر:

$$\frac{P_f R_m}{\sigma_y t} = 1 - \frac{a}{t} + \left(\frac{a}{t} \right) \frac{1}{\psi}$$

از اینجا پیداست که مفهوم Ψ که کارتر (Carter) در رابطه خود به کار برده، مفهومی جدید و ویژه رابطه او نبوده است.

شکل ۱





۲-۲ نحوه آزمایش و آزمایشات متالوگرافی

ابتدا طبق جدول استاندارد ASTM تعداد ۱۲ عدد تسمه فلزی از جنس فولاد کربنی نوع API 5L و فولاد آستنیتی ضد زنگ نوع L 316 تهیه نموده و دقیقاً در خط تقارن عرضی تسمه برش زده و باید آنرا به دو قسمت مساوی تقسیم نمود، هدف از این کار انجام جوشکاری بر روی محل برش تسمه، جهت اتصال مجدد دو نیمه به یکدیگر و همچنین موضوع دیگر در این محدوده از اتصال جوش باید تحقیق انجام پذیرد. نمونه‌ها توسط ۱۲ مدل الکترومد مختلف جوشکاری سپس تحت عملیات تنش زدایی PWHT قرار داده شدند. توسط پیچ و مهره نمونه‌ها تحت تنش نرمال قرار گرفتند تا شرایط یکسان تنش ثابت در خطوط لوله بر روی نمونه‌ها اعمال شود. جهت ادامه آزمایش ۶ عدد از نمونه‌های تحت تنش (۳ نمونه فولاد کربنی و ۳ نمونه فولاد آستنیتی) را در محیط کار و مسیر کمکی خط لوله گاز ترش با میزان سولفور PPM 2000 بصورت ثابت نصب کرده و شیر منتهی به این خط را مقداری باز نموده تا نمونه‌ها در معرض سیال هیدروکربنی قرار گیرند.

۶ نمونه دیگر (۳ نمونه فولاد کربنی و ۳ نمونه فولاد آستنیتی) در همان شرایط ولی با میزان سولفور PPM 500 تحت تنش در مسیر گاز ترش قرار گرفتند. تا پایان آزمایش که ۱۲۰ روز طول کشید، نمونه‌ها چهار بار مورد بررسی قرار داده شدند و مورد مقایسه گرفتند.

بعد از اتمام مدت زمان در نظر گرفته شده، نمونه‌ها از سیال گازی خارج نموده و پس از شستشو هر نمونه را به ترتیب در محدوده متأثر از حرارت جوش و فلز جوش، توسط اهر، برش عرضی داده سپس نمونه‌ها جهت آزمایش متالوگرافی، علامت گذاری شده و تک تک در نواحی مورد نظر توسط سوهان‌های سایشی متفاوت (آج بزرگ و کوچک) تا سطح صاف و صیقلی سوهان کاری شدند. در مرحله بعد با استفاده از سنگ سنباده یا کاغذ سنباده سطوح را کاملاً صیقلی کرده، و در نهایت توسط پاشش محلول AL_2O_3 ، اکسید آلومنیوم با اندازه دانه $0.5 \mu m$ میکرون توسط دو محلول مخصوص بوسیله یک پارچه نرم صیقل داده شدند. و در پایان نمونه‌ها توسط الکل اتانول شستشو داده شدند و توسط میکروسکوپ در مقیاس‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند و عمل عکس برداری جهت بررسی ریز ساختارها و مرز دانه‌ها و ترک‌های احتمالی انجام گرفت.

۳- تجزیه و تحلیل

۳-۱ ریخت شناسی ترک

در این مطالعه و بررسی، تعدادی از ترک‌ها در سطح برش خورده نمونه‌های آزمایش U شکل در ناحیه متأثر از حرارت جوش انتشار پیدا کردند. تمامی عواملی را که برای تشکیل ترک ناشی از خوردگی تنشی لازم است، در این مطالعه مؤثر بوده‌اند. بعلاوه مشاهدات میکروسکوپی نشان می‌دهند که در این نمونه‌ها، ترک‌ها به دو صورت بین دانه‌ای و میان دانه‌ای گسترش یافته‌اند. شکل شماره (۲) نمایان‌گر این مطلب می‌باشد. اما از لحاظ کمی انتشار ترک‌های میان دانه‌ای بیشتر و وسیع‌تر بوده است مانند شکل (۳) که این دلیلی بر مستعد بودن اینگونه فولاد‌های زنگ‌نزن آستنیتی به ترک‌های میان دانه‌ای ناشی از خوردگی تنشی می‌باشد. ترک‌های میان دانه‌ای از روی مرز دانه‌ها و دانه‌ها عبور می‌کنند در صورتی که ترک‌های بین دانه‌ای در طول مرز دانه‌ها عبور می‌نمایند. شکل شماره (۴) ترک‌های بین دانه‌ای را نشان می‌دهد.

بعضی از ترک‌های میان دانه‌ای دارای یک نوک هستند و معمولاً از خود یک مسیر خوردگی مشهود در طول خط شکست نشان می‌دهند. به نظر می‌رسد که نسبت زمان تاخیر قبل از تشکیل ترک، با شروع حفره‌ها و مسیرهای خوردگی که قبلاً بوجود آمده وجود داشته است. همچنین بیشتر ترک‌ها دارای مسیرهای انشعابی بوده و از مسیر اصلی خود انحراف یافته‌اند.

یک تغییر محلی در ریز ساختار در جلوی نوک ترک می‌تواند باعث انحراف ترک گردد. زیرا تغییر مسیر و انحراف ترک به ساختار ریز دانه‌ای وابسته است، در دانه‌های آستنیتی ترک‌ها به هر دو صورت میان دانه‌ای و بین دانه‌ای رشد میکنند و یک تغییر مسیر در ریز ساختار، بعنوان مثال وجود یک ناحیه وسیع آستنیتی نسبت به یک ناحیه فریتی در جلوی نوک ترک باعث انحراف مسیر ترک می‌گردد.

۳-۲ پارامترهای جوشکاری

در نمونه‌های آزمایش مشخص گردید که همه آنها در ناحیه تأثیر پذیر گرمایی جوش (HAZ) مستعد به تشکیل ترک بوده و حتی حفره‌های متعدد نیز ایجاد شده است. لذا پارامترهای فوق در تشکیل این ترک‌ها مؤثر بوده‌اند، با توجه به این که همه این پارامترها برای نمونه‌ها یکسان در نظر گرفته شدند. استفاده از آلیاژهای کم کربن (شاخه

شده و همچنین احتمال تشکیل ترک های زیر جوشی و پای جوش را به حداقل میسراند، نیز استفاده گردید.

۳-۳ بررسی نقش الکتروود و ترکیبات آلیاژی

در این بررسی از ۱۲ نمونه الکتروود مختلف، طبق جداول شماره (۳) و (۴) در شاخه های فولادی آستنیتی و کربنی استفاده شده است که قطر این الکتروودها به نسبت ضخامت قطعه مناسب هستند (۲۵ میلی متر) و هر کدام با توجه به ترکیبات خاص خود تأثیر مفید و یا نامطلوب در عملکرد جوشکاری داشته اند.

(L) در الکتروود ها خطر حساس سازی را بوسیله کند کردن واکنش، و به حداقل رساندن رسوب کاربید، به حداقل می رساند. حتی تنشهای پسماند در ناحیه متأثر از حرارت نیز ممکن است باعث تشدید واکنش تشکیل رسوب گردد. [5] همچنین شکل گرده جوش به صورت محدب انتخاب گردید که در این روش احتمال تشکیل ترک در هنگام سرد شدن ناچیز و کمتر است. شکل شماره (۵) ساختار میکروسکوپی جوش را نشان می دهد. نسبت پهنا به عمق نیز ۲ به ۱ در نظر گرفته شد که این مقدار باعث تشکیل ترک در امتداد سطح نمی شود. در فرآیند جوشکاری از جریان جوش بالا و سرعت های جوش پایین که باعث کاهش میزان سردکاری

جدول ۳ نمونه الکتروود های تحت آزمایش فولاد کربنی

الکتروود	Mo	Ni	Cr	Si	Mn	C	P
E7010-PI	0.5	1.00	0.30	0.60	1.20	0.20	0.03
E7016-CIL	-	2.50	-	0.5	1.25	0.05	0.03
E7018-C2L	-	3.50	-	0.5	1.2	0.07	0.03
ER70S3	0.15	0.15	0.15	0.45-0.75	0.90-1.40	0.06-0.15	0.025
E8016-B2	0.40-0.65	-	1-1.50	0.60	0.90	0.05-0.12	0.03
E8018-C4	-	1.10-2	-	0.80	1.25	0.10	0.35

جدول ۴ نمونه الکتروود های تحت آزمایش فولاد آستنیتی

الکتروود	Mo	Ni	Cr	Si	Mn	C	Nb
E316L-15	2.7	11.5	18.5	0.4	1	0.025	-
E308L-16	-	10	19	0.9	0.8	0.025	-
E309L-15	-	12	24	0.5	1	0.025	-
E309L-16	-	13	24	0.9	0.7	0.025	-
E347-16	-	10	19	0.9	0.8	0.025	0.4
E310-15	-	20	25	0.5	3	0.10	-

عدم وجود فریت سبب حساس شدن جوش و ناحیه HAZ آن به ترک خوردن می گردد. معمولاً فلز جوش در فولادهای زنگ نزن آستنیتی یک ساختار ترد با ۲ الی ۱۰ درصد فریت در شبکه آستنیتی دارند. و در الکتروود E7010-PI بیشترین نوع ترک میان دانه ای و بین دانه ای مشاهده گردید، که دلیل اصلی آن مقاومت ضعیف این نوع الکتروود نسبت به تنش و میزان ترکیب زیاد کربن در آلیاژ این الکتروود نسبت به سایر الکتروودها می باشد. اشکال (۶) و (۷) نشانگر این

در جداول شماره (۵) و (۶) با توجه به نوع الکتروود ها در محیط های مختلف با میزان سولفور متفاوت در گاز ترش، مشخصات ترک های بوجود آمده نشان داده شده است به عنوان مثال الکتروود E310-15 که در دو نمونه آزمایشی از آن به عنوان فلز جوش استفاده شده است دارای درصد نیکل بیشتری در حدود ۲۰٪ نسبت به فلز پایه می باشد، در نتیجه جوش تولید شده به دلیل گرفتن نیکل از فلز جوش در اینجا محتوی هیچ فریتی در محل ریشه جوش نبوده، در نتیجه



مدعی است. کمترین ترک در نمونه با الکتروود E316L-15 به وجود آمده است که این می تواند به دلیل همخوانی بسیار نزدیک درصدی آلیاژی فلز جوش و فلز پایه باشد. این پدیده در مورد فولادهای شاخه ۳۰۴ نیز صادق است. زیرا در عمل اینگونه فولادها را با الکتروود آستنییتی E-308 جوشکاری می کنند. همچنین در نمونه جوشی با الکتروود E309L-16 در نمونه تنش ثابت، ترکهای کمتری مشاهده گردیده است و این می تواند به دلیل درصد نیکل و کروم بالای این الکتروود باشد. در هر حال بنظر میرسد که تطابق آلیاژی فلز پایه و

فلز جوش یکی از عوامل مؤثر بهبود در ترک های بوجود آمده ناشی از خوردگی تنشی باشد. همچنین درصد ترکیبات آلیاژی الکتروودها مانند مقدار نیکل بالا یا کربن پایین یکی از عوامل مهم در جلوگیری از ترکهای ناشی از خوردگی تنشی می باشد.

تنها نمونه ای که ترکی در آن مشاهده نگردید، نمونه جوشکاری شده با الکتروود ER-70S3 می باشد که بالاترین نوع مقاومت و بیشترین استحکام را تحت تنش در محیط خورنده از خود نشان داده است.

جدول ۵ مقایسه ترک ها و نوع آنها در نمونه سیال گاز ترش با سولفور PPM 500

نوع الکتروود	نمونه بدون ترک	ترک میان دانه ای	ترک بین دانه ای
E316L-15	خیر	+	+
E308L-16	خیر	+	-
E309L-15	خیر	+	+
E7010-PI	خیر	+	+
E7016-CIL	خیر	+	-
E7018-C2L	خیر	-	+

جدول ۶ مقایسه ترک ها و نوع آنها در نمونه سیال گاز ترش با سولفور PPM 2000

نوع الکتروود	نمونه بدون ترک	ترک میان دانه ای	ترک بین دانه ای
E309L-16	خیر	+	-
E347-16	خیر	+	-
E310-15	خیر	+	-
ER70S3	آری	-	-
E8016-B2	خیر	+	+
E8018-C4	خیر	-	+

علامت + نشانه وجود ترک و علامت - به معنی عدم وجود ترک می باشد.

۳-۴ تأثیر تنش و عوامل محیطی

در نمونه های آزمایش شده با توجه به ساختار ریز دانه های آنها می توان دریافت که با توجه به ترک های بوجود آمده سطح نمونه ها ظاهر ترد و شکننده به خود گرفته اند و در این هنگام یک حرکت و جابجایی در تعدادی از دانه ها اتفاق افتاده است. کم کردن نوسانات مقدار حد آستانه را برای شروع ترک کم کرده و باعث افزایش میل به این گونه ترک ها می شود. مشاهده شد که با افزایش سولفور موجود در گاز ترش در نمونه های مورد آزمایش، ترکهای ناشی از خوردگی تنش بسیار محسوس تر بودند. اما در نمونه های تحت تنش با میزان سولفور کمتر، سرعت رشد ترک به نسبت نمونه های دیگر کندتر و تابعی از زمان نیز بود. عوامل محیطی نیز از دیگر عوامل بروز ترک های ناشی از خوردگی تنش می باشد که با کمک تنش و ساختار آلیاژی این پدیده را تشدید می کنند. آب در نفت خام وجود دارد و حذف کامل آن مشکل است. آب به عنوان یک الکترولیت عمل نموده و باعث خوردگی می شود و همچنین آب باعث هیدرولیزه شدن مواد دیگر بویژه کلریدها شده بنابراین یک محیط اسیدی بوجود می آورد که با کمک تنش، عامل مخرب خواهد بود. [6]

موادی که در نمونه های مورد بررسی تأثیر گذار بودند، آب شور و کلرید ها، سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن و نیتروژن بوده است. ترک های ناشی از خوردگی تنش ناشی از سولفید هیدروژن موجود در گاز یک حالت ترکیبی از ترک میان دانه ای و بین دانه ای است. هیدروکربن های گازی محتوی مقدار خیلی زیادی آب شور و گوگرد در شکل مرکاپتان با فرمول R-SH بودند. هر چند که این دو عامل توسط فرآیند های شیمیایی مانند افزودن کاستیک سودا جهت حذف مرکاپتان و یا چند فازی کردن آب در دماهای مختلف جهت حذف آب شور به حداقل می رسند، اما به مقدار کم در گاز وجود دارند. که خود عاملی جهت بوجود آمدن خوردگی در مکان های مستعد می باشد

۴- نتیجه گیری

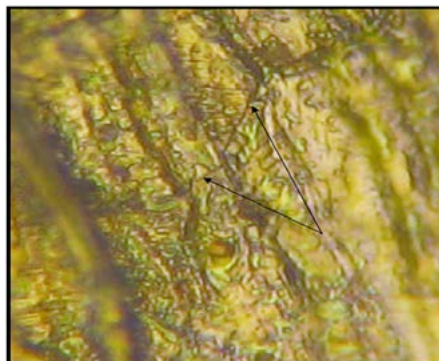
با توجه به مطالب و مطالعات انجام شده و مورد بررسی قرار گرفته میتوان دریافت که عوامل عمده پیدایش ترک های

ناشی از خوردگی تنش در ساختارهای فولادی، سه عامل مواد، تنش و محیط هستند. بنابراین شیوه ها و تکنیک های مهم که باعث به حداقل رساندن این پدیده می گردد باید بکار گرفته شوند. در این بررسی با استفاده از نمونه های استاندارد L شکل و انجام فرایند جوشکاری بر روی این نمونه ها با توجه به الکتروود های مختلف، تأثیر عوامل محیطی موجود در فرایند پالایشگاههای گاز ترش بر روی نواحی جوش خطوط لوله پایش و بررسی گردیدند. سیالات خورنده موجود در گاز از قبیل سولفید هیدروژن، مرکاپتانها و آب های شور مخلوط شده در گازهای منتقل شونده به کمک تنشهای موجود از عوامل مهم در ایجاد پدیده ترک های ناشی از خوردگی تنش در ناحیه ی متأثر از حرارت جوش می باشد. کمترین ترک ها در استفاده از الکتروودهای همسان با فلز پایه از نظر ترکیبات شیمیایی و همچنین درصد بالاتر نیکل الکتروودها نسبت به فلز پایه در ناحیه جوش نمونه های آزمایشی مشاهده است. اکثر ترک های بوجود آمده خصوصا در نمونه های تحت آزمایش در گاز ترش با میزان سولفور بیشتر، از نوع ترک های ناشی از خوردگی تنش میان دانه ای در ناحیه متأثر از حرارت جوش بوده اند. از آنجاییکه گرمای جوش غالبا در منطقه جوش متمرکز می شود، چنین استنباط می گردد که کرنش و تغییر شکل ایجاد شده در هنگام عملیات جوشکاری می تواند سبب شکست و یا ایجاد تنش پسماند شود، این تنش های پسماند در شروع تولید ترک حائز اهمیت می باشند. استفاده از آلیاژهای کم کربن شاخه L در الکتروودها، خطر حساس سازی را بوسیله کند کردن واکنش و به حداقل رساندن رسوب کاربیدهای غنی شده از کرم در راستای مرز دانه ها به حداقل می رساند، نتیجه اینکه باعث کند شدن مسیر رشد ترکهای ناشی از خوردگی تنش در منطقه تأثیر گذار گرمایی جوش می شوند. گرمای اعمالی و میزان سرد شدن در جوش دو پارامتر عمده تأثیر گذار بر روی مقاومت جوش در برابر ترکهای ناشی از خوردگی تنش و همچنین پدیده حفره دار شدن می باشد. حرارت اعمالی خیلی زیاد و میزان سرد شدن کم، سبب تفکیک عناصر آلیاژی و تشکیل مناطق خالی از کروم شده و باعث کاهش مقاومت نسبت به خوردگی موضعی می شود.



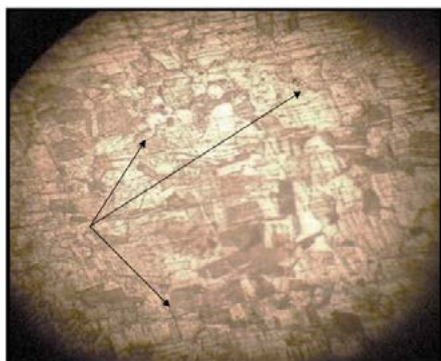


شکل شماره ۲ بزرگنمایی ۳۰۰



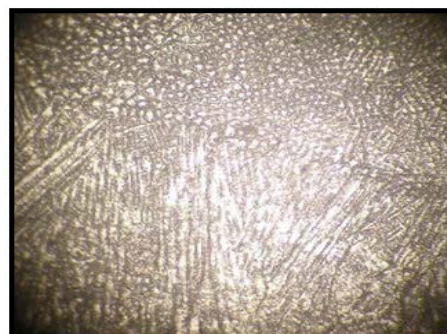
ترک میان دانه ای با بزرگنمایی ۳۰۰ برابر

شکل شماره ۳ بزرگنمایی ۳۰۰



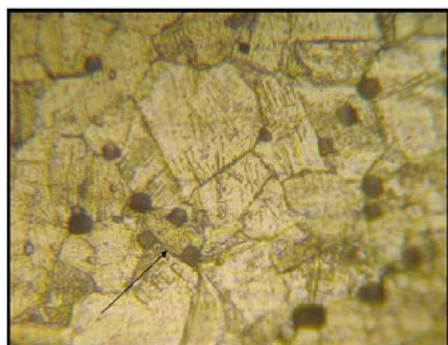
ترکیبی از ترک های بین دانه ای و میان دانه ای با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر

شکل شماره (۴) - بزرگنمایی ۲۵۰



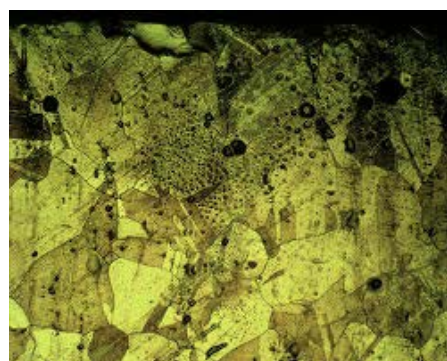
ساختار میکروسکوپی جوش بدون مشاهده ترک با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر

شکل شماره (۵) - بزرگنمایی ۲۰۰



ترک های بین دانه ای و حفره ها با بزرگنمایی ۲۵۰ برابر

شکل شماره ۶ بزرگنمایی ۲۵۰



شکل شماره ۷ بزرگنمایی ۲۰۰



[4] Sanchez, J., Fulla, J., Andrate, C., Alonso, C., (2007). Corrosion Science 9, 4069.

[5] Pal, S., Singh Raman, R. K., (2009). "Determination of Threshold Stress Intensity Factor for Stress Corrosion Cracking (KISSC) of Steel Heat Affected Zone," Corrosion Science, 51(2009) 2443- 2449.

[6] Nishimura, Rokuro, (2007). "Characterization and Perspective of Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels (type 304 & 316) in Acid Solutions using Constant Load Method," Corrosion Science 49(2007), 81-91.

مراجع:

[1] Zhanpeng Lu, Tetsuo Shoji, Yoichi Takeda, Yuzuru Ito, Akira Kai, Seiya Yamazaki, (2008). "Transient and steady state crack growth kinetics for stress corrosion cracking of a cold worked 316L stainless steel in oxygenated pure water at different temperatures," Corrosion Science 50 (2008) 561-575.

[2] Shahani, A., Mahdavi, R. E., Amidpour, M., (2009). "Fatigue Analysis of Crack Growing Rate and Stress Intensity Factor for Stress Corrosion Cracking in a Pipeline System," International Journal of Mathematical, Physical and Engineering Science 3:1 2009.

[3] Sato, T., Yonekura, K., Hongo, S., (2009). "Introduction of Repair/ Maintenance Technique for SSC in Primary Loop Recirculation System Piping," E- Journal of Advance Maintenance, Vol. 1, No. 1. May, 2009.



Sulfide Stress Corrosion with Crack (SSC) in Heat Affected Zone in Sour Gas pipelines

Jalil Jamali¹, Hosein Esmacili Mazidi^{2*}, Mohamad Amel Kashi³

1- Mechanical Institute, Shoshtar University, Shoshtar – IR

2- 4th Refinery , SPGC, Bandar Asaloyeh – IR

3- 4th Refinery , SPGC, Bandar Asaloyeh – IR

Hosein.esmaeili.m@gmail.com

Abstract

The aim of this survey is to check the probable formal cracks with the help of diverse Electrodes and also considering operational variables, by making the test parts in order to relevant standards and from the Pipes type which I used in Sour Gas pipeline which are Carbon Steel, type API5L and Austenite stainless Steel, type 316L so we are searching the resistance rate against Stress Corrosion and probable formed Cracks in heat affected zone (HAZ) and then finding a proper solution due to decreasing this phenomenon.

Microscopic researches on samples in Heat Affected Zone show that the most of samples in this zone have potential to form Cracks of Stress Corrosion are combination of two kind of Cracks, Inter granular Cracks and Tran granular Cracks, but samples with variable of Inter granular Cracks are more and more effective. The results show that the least Cracks are due to use of some Electrodes with base metal in accordance with Chemical combinations and also Electrodes with higher Ni ratio with base metal also combined Cracks due to test time ,120 days and more Sulfide in tension samples have increased.

Keywords: Stress Corrosion with Crack (SSC), HAZ, Sour Gas, pipe line, Welding Electrode



بررسی پدیده نفوذ مولکولی در فرایند ذخیره سازی گاز طبیعی در یک مخزن نفتی تخلیه شده ی شکافدار

یوسف کاظم زاده^۱، مسعود ریاضی^{۲*}

۱- دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشجوی کارشناسی ارشد بخش مهندسی نفت

۲- دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، استادیار بخش مهندسی نفت

mriazi@shirazu.ac.ir

Ja.ja230@yahoo.com

Hosein.esmaeili.m@gmail.com

چکیده

مخازن شکافدار بخش عمده ای از مخازن هیدرو کربوری کشور را تشکیل می دهند. عملکرد مخازن شکافدار با مخازن معمولی متفاوت می باشد. در مخازن شکافدار مکانیزم های زیادی به تولید کمک می نماید. یکی از مکانیزم های که به تولید کمک می کند پدیده نفوذ مولکولی (Diffusion) می باشد. این پدیده هنگامی که گاز در تماس با نفت قرار گیرد تاثیر خود را نمایان تر نشان می دهد. نفوذ مولکولی در مخازن شکاف دار بر خلاف مخازن معمولی می تواند به صورت موثر بر بازده تزریق گاز در مخازن نفتی و یا ذخیره سازی گاز طبیعی موثر باشد. ذخیره سازی گاز طبیعی در مخازن شکافدار دارای نفت با توجه با عدم امکان تخلیه کامل نفت موجود در فضای خالی، باعث می شود گاز تزریقی در تماس با نفت در جای مخزن قرار بگیرد، بنابراین مکانیزم نفوذ مولکولی در طولانی مدت خود را نشان دهد و میزان بازدهی ذخیره سازی را کنترل می نماید.

در این مطالعه ذخیره سازی گاز طبیعی درون یک مخزن شکافدار دارای نفت سنگین مورد بررسی قرار می گیرد. در این مقاله اثر پدیده نفوذ مولکولی سیالات بر میزان تولید نفت و گاز در برداشت اولیه نفت مخزن به منظور تخلیه، آماده سازی اولیه جهت تزریق گاز برای فرآیند ذخیره سازی و همچنین عملکرد مخزن حین حضور گازی غیر از گاز آزاد شده از نفت در طولانی مدت در حضور و عدم حضور مکانیزم نفوذ مولکولی تجزیه و تحلیل می شود. طبق مطالعه انجام شده نفوذ مولکولی هر چند به مقدار اندک اما در فرایند ذخیره سازی گاز طبیعی در مخازن تخلیه شده ی نفتی به دلیل حضور هم جوار نفت و گاز میزان بازدهی فرایند را تحت تاثیر قرار می دهد. به دلیل حضور گازی با ترکیبات متفاوت از گاز مخزن، عملکرد مخزن چه از نظر تولید و چه از نظر تزریق پذیری تغییر می کند.

کلمات کلیدی: نفوذ مولکولی، مخازن شکافدار، ذخیره سازی گاز طبیعی، شبیه سازی، مخازن نفتی تخلیه شده،

۱- مقدمه

یک مخزن معمولی تطبیق داد. به طور تقریبی می توان با چند برابر کردن میزان سیال در جای یک مخزن معمولی به رفتاری مشابه یک مخزن شکافدار رسید [1]. اما این تقریب تنها در شرایط خاصی معتبر است. بنابراین باید تفاوت های مخازن شکافدار و معمولی چه از لحاظ ساختار و چه از لحاظ مکانیزم های تولید مورد بررسی و مطالعه قرار گیرند. در حالت استاتیک (قبل از تولید) سطوح تماس فازهای

مخازن شکافدار بخش عمده ای از مخازن هیدروکربوری کشور را تشکیل می دهند. مهندسان مخزن اغلب تلاش می کنند تا با بررسی تاریخچه و تقریب هایی از مخازن معمولی عملکرد آینده یک مخزن شکافدار را پیش بینی نمایند. اما تفاوت مخازن شکافدار و معمولی آنچنان زیاد است که رفتار واقعی یک مخزن شکافدار را به سختی می توان با رفتار





مختلف در مخازن شکافدار به صورت خطی، کاملاً مجزا و افقی هستند. به عبارت دیگر هیچ ناحیه گذاری وجود ندارد و نواحی مخزن از بالا به پایین به سه ناحیه گاز، نفت، آب تقسیم بندی می شوند. در حالت دینامیک (در زمان تولید) فشار مخزن به زیر فشار نقطه حباب می افتد. باید توجه داشت که به علت درجه اشباع مختلف سیالات در ماتریس و شکاف، مکانیزم های متفاوتی در هر یک از نواحی فعال می باشد [1].

معمولاً در مطالعات مربوط به جریان غیر امتزاجی گاز و نفت در یک محیط متخلخل، فرایند نفوذ مولکولی در نظر گرفته نمی شود. این بدان دلیل است که در یک سیستم بزرگ مانند یک مخزن، فرایند نفوذ غیرتعدالی گاز یا گاز محلول در نفت که حاوی حجم متفاوتی از گاز محلول می باشد بسیار طولانی و زمان بر است. بنابراین می توان مشاهده کرد که تغییرات ترکیب سیال اغلب بسیار بیشتر از حالتی است که بر اثر پدیده نفوذ مولکولی در طول یک دوره مشخص از زمان به وقوع می پیوندد. از سوی دیگر در مخازن نیمه شکافدار تا کاملاً شکافدار که نفت درون شکاف های عمودی بر اثر گرادیان دمایی دچار همرفت می گردد، فرایند نفوذ مولکولی نقش مهمی را بازی می کند. در اثر این فرایند با کاهش فشار مخزن، حجم زیادی از گاز از بلوک ماتریکس و از درون منطقه نفتی به سمت کلاهک گازی جابجا می شود. به عکس با افزایش فشار مخزن این فرایند باعث انتقال گاز کلاهک گازی به بلوک های ماتریکس می گردد.

هنگامی که در یک مخزن شکافدار پدیده نفوذ مولکولی به وقوع می پیوندد، با کاهش فشار مخزن، حجم زیادی از گاز موجود در ستون نفتی به کلاهک گازی منتقل می گردد و بالعکس. این امر باعث کاهش فشار حباب اولیه نفت موجود در بلوک های ماتریکس و کوچک تر شدن ناحیه گاز زده در مخزن می گردد. بنابراین برای در دست داشتن یک تحلیل مناسب از یک مخزن مخصوصاً بر حسب بازدهی جابجایی گاز و نفت، موقعیت چنین حجم گازی تاثیر مهمی در نتایج تحلیل (راندمان جابجایی ها) خواهد داشت [1].

بررسی نفوذ مولکولی اولین بار در سال ۱۹۸۶ توسط ارتکین^۱ و همکاران به جامعه علمی ارائه شد [2]. این گروه یک الگو را به منظور مشخص نمودن اهمیت هر کدام از دو عامل تولید سیال (داری و فیک) را برای مخازن معمولی پیشنهاد داد. اما از آنجایی که کار این گروه در مخازن معمولی با تراوایی بسیار پایین (در حد ۰/۰۱ میلی داری) کاربرد داشت و این

مخازن نیز به ندرت یافت می شوند کار ارتکین و همکاران در آن سال ها چندان مورد استقبال مهندسان نفت واقع نشد. در سال ۲۰۰۵ آیالا^۲ در تز دکترای خود به راهنمایی ارتکین در دانشگاه پنسیلوانیا بر روی موضوع مکانیزم های چندتایی مخازن گاز میعانی شکاف دار مطالعه نمود [3]. در اهمیت این موضوع همین بس که در فرآیند تزریق گاز طبیعی در یک مخزن شکاف دار با تراوایی ماتریس خیلی کم، شبیه سازی که در آن نفوذ مولکولی در نظر گرفته نشده است تزریق در فشار بالاتر را پیشنهاد می کند در حالی که براساس مدل ورن و روت^۳ [4] آنچه در عمل مشاهده می شود این است که تزریق در فشار بالا، علاوه بر بالا بردن هزینه تزریق، میان شکنی زود هنگام گاز تزریقی را هم به دنبال خواهد داشت. برعکس مدل سازی که در محاسبات خود نفوذ مولکولی را در نظر می گیرد، تزریق با فشار بالا را پیشنهاد نمی کند چرا که در مخازن شکاف دار با تراوایی خیلی کم بلوک های ماتریس عملاً گرادیان فشاری سهم زیادی در تولید هیدروکربن نخواهد داشت و عمده هیدروکربن تولید شده به دلیل پدیده نفوذ مولکولی می باشد [5]. پدیده نفوذ مولکولی هم در حالت تک فازی و هم در حالت دو فازی در مخزن اتفاق می افتد که در حالت دو فازی مخازن شکاف دار از اهمیت بیشتری برخوردار است.

وقتی دو فاز گاز و مایع در تماس با همدیگر قرار می گیرند، سه مرحله انتقال جرمی مختلف اتفاق می افتد: ابتدا گاز به سمت مرز گاز-مایع حرکت می کند سپس درون مرز نفوذ کرده و نهایتاً وارد فاز مایع میگردد. انتقال جرم گاز در نفت خام باعث می شود برخی خصوصیات مرزی بین گاز و مایع تغییر کند. گذشته مطالعات زیادی صورت گرفته است تا پارامترهای انتقال جرمی را ارزیابی نماید [6-8]. این پژوهش ها را می توان به طور کلی به دو دسته ی روش های مستقیم و غیر مستقیم تقسیم کرد. در همه روش ها گاز در تماس با مایع قرار گرفته و در یک شرایط دمایی ثابت، داده های اندازه گیری شده در یک مدل انتقال جرمی قرار داده می شوند تا ضریب نفوذ گاز را در مایع محاسبه کنند. در فرایند ذخیره سازی گاز طبیعی همواره بحث نفوذ و ضریب نفوذ اهمیت دارد، به خصوص هنگامی که مخزن مورد مطالعه از نوع تخلیه شده ی نفتی باشد.

در فرایند ذخیره سازی گاز طبیعی، پیش بینی میزان تزریق پذیری و همچنین میزان تولید مخزن بسیار حائز اهمیت است. ساختار مورد مطالعه یک مخزن هیدروکربوری دارای نفت سنگین می باشد.

2. Ayala

3. Warren & Root

1. Ertekin



بعد از تخلیه شدن نیمی از مخزن برای یک دوره ی بلند مدت ۲ تا ۷ ساله فرایند ذخیره سازی در مخزن انجام می شود. در فرایند ذخیره سازی، نفت و گاز چه در حین تزریق و چه پس از آن (در چرخه های تولید و تزریق) برای مدت طولانی در مجاور یکدیگر قرار خواهند گرفت، لذا باید پیش بینی تغییرات دبی تزریق و تولید همچنین فشار متوسط مخزن را تحت تاثیر پدیده نفوذ مورد مطالعه قرار داد. نادیده گرفتن میزان تغییرات ناشی از پدیده نفوذ باعث تخمین پایین میزان تزریق پذیری گاز و تخمین بالای فشار تزریق می شود که این خود احتمال شکست پوش سنگ را به همراه خواهد آورد. در تولید از مخزن نیز نادیده گرفتن پدیده نفوذ باعث پیش بینی نادرست دبی تولید و فشار متوسط مخزن می شود.

۲- روش انجام کار

این مطالعه بر روی یکی از ساختارهای زمین شناسی واقع در استان فارس انجام شده است. ساختار مورد نظر دارای افق های زمین شناسی مختلفی می باشد و از بین گروه های

مختلف زمین شناسی، گروه های بنگستان، خامی، کازرون و دهرم دارای پتانسیل ذخیره سازی گاز طبیعی می باشد. از بین گروه های ذکر شده گروه بنگستان دارای نفت سنگین می باشد که در صورت تخلیه نفت این گروه و ایجاد فضای متخلخل مناسب جهت قرار گیری گاز طبیعی درون ساختار می تواند گزینه مناسبی جهت ذخیره سازی گاز طبیعی باشد [9]. گروه خامی این ساختار غالباً از آب اشباع [10] و گروه های کازرون و دهرم نیز عمدتاً حاوی گاز نیتروژن می باشد [11]. همانطور که ذکر شد گروه بنگستان دارای نفت سنگین بوده و با توجه به وسعت زیاد این ساختار و ضخامت زیاد، دارای نفت درجای بسیار زیادی می باشد که تخلیه کامل نفت موجود در گروه زمین شناسی بنگستان بصورت عملی میسر نیست. لذا در این مطالعه فرض می شود ۵۰ درصد نفت با استفاده از تکنیک های مخصوص برداشت از مخازن نفت سنگین تولید می شود و سناریو تزریق گاز جهت ذخیره سازی از این زمان آغاز می شود. خصوصیات نفت درجا و گاز تزریقی که از خط لوله سراسری که از مجاور ساختار عبور می نماید در جداول ۱ و ۲ آورده شده است.

جدول ۱ ترکیب نفت درجای مخزن [12]

Component	Mole percent
CO ₂	1/4050
C ₁	44/489
C ₂	8/0272
C ₃	5/4935
iC ₄	1/8427
nC ₄	4/5837
iC ₅	1/8427
nC ₅	1/9809
C ₆ ⁺	30/335

جدول ۲ ترکیب گاز تزریق به مخزن [11]

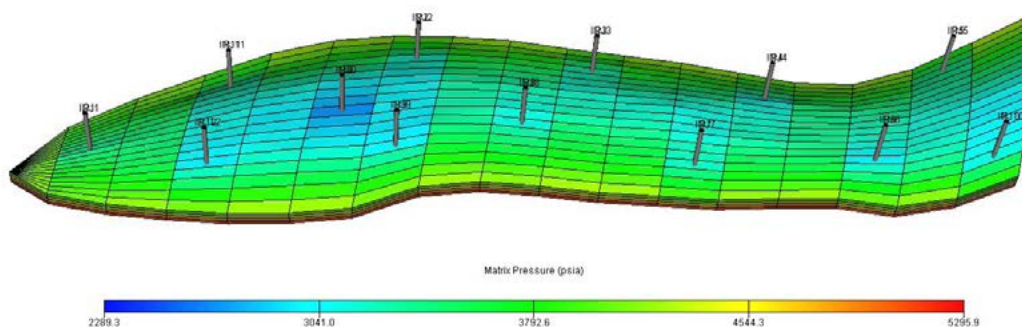
Component	Mole percent	Component	Mole percent
CO ₂	0/8659	iC5	0/00701
H ₂ S	0/0003	C5	0/00194
H ₂ O	0/0032	C6	0/00009
N ₂	3/5500	C7	0/01630
C1	87/000	C8	0/00707
C2	5/5614	C9	0/00082
C3	2/0487	C10	0/00009
iC4	0/3686	C11	0/00001

پس از ساخت مدل PVT به وسیله نرم افزار PVTi خواص سیالات مخزن جهت استفاده وارد شبیه ساز اکلیپس شد. برای بررسی دقیق مخزن، نیاز به ساخت مدل استاتیک می باشد. از نقشه های زمین شناسی موجود برای تکمیل مدل استاتیک استفاده شد. مدل استاتیک با استفاده از نقشه های در دسترس به وسیله نرم افزار پترل ساخته شده است. برای شبیه سازی تولید و تزریق مخزن نیاز به اطلاعات پتروفیزیکی می باشد که از نمودارهای چاه پیمایی برداشت شده و پس از بررسی T تجزیه و تحلیل وارد مدل استاتیک گردید. در سناریو تعریف شده در این مطالعه برای تزریق یا تولید از مخزن از یک الگوی تقریباً منظم ۱۳ حلقه چاه درون مدل استاتیک استفاده گردید. خصوصیات کلی و پتروفیزیکی مخزن مورد مطالعه در جدول ۳ آورده شده است. مدل استاتیک و موقعیت مکانی چاه ها نیز در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۳ خصوصیات کلی و پتروفیزیکی مدل طراحی شده برای مخزن مورد مطالعه [12]

Properties	Values
Porosity (%)	10
Permeability x,y (mD)	5
Permeability z (mD)	0/5
Inter porosity coefficient (-)	0/01
Datum Depth (ft)	6561
Pressure(psia)	4600
WOC Depth (ft)	7500
Number of wells (-)	13





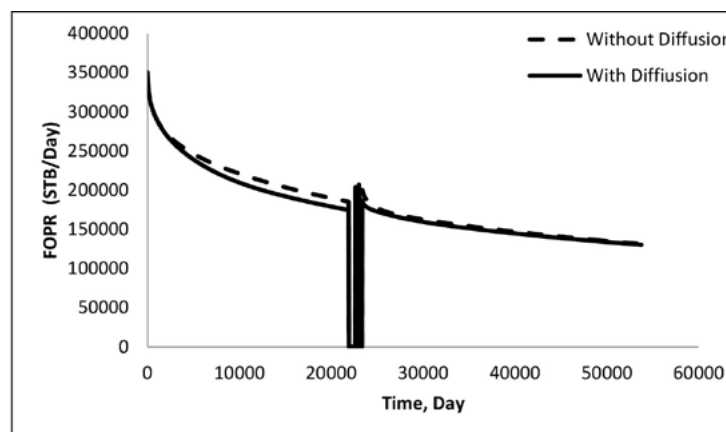
شکل ۱ موقعیت مکانی چاه ها و توزیع فشار در مدل استاتیک ساخته شده در این مطالعه

پدیده نفوذ مولکولی مورد بررسی قرار می گیرد. بررسی عملکرد مخزن در ۴ بازه ی زمانی بررسی می شود. بازه ی اول شامل برداشت طولانی مدت از نفت موجود در مخزن به منظور تخلیه نیمی از فضای خالی جهت قرارگیری گاز تزریقی می باشد. بازه ی دوم آماده سازی مخزن جهت ذخیره سازی می باشد که به مدت زمانی مشخص به طور پیوسته گاز تزریق می شود تا فضایی از مخزن پر از گاز بالشتکی جهت مصرف در چرخه های تولید و تزریق شود. بازه ی سوم چرخه های تولید و تزریق می باشد که در این بازه چاه ها به طور متوالی در چرخه های تولید و یا تزریق ۶ ماهه قرار می گیرند. بازه ی چهارم زمانی صرفاً جهت بررسی عملکرد مخزن و پدیده نفوذ حین حضور گازی غیر از گاز آزاد شده از نفت مخزن می باشد. این بازه نیز در مدت زمان طولانی بررسی می شود تا پدیده نفوذ مولکولی بهتر نمایان شود. شکل ۲ میزان تولید نفت میدان را بر حسب زمان نشان می دهد.

فشار اولیه مخزن در عمق مینا (۶۵۶۱ فوت) برابر ۴۶۰۰ پام در نظر گرفته شده است و با توجه به گرادیان سیال موجود در مخزن، در کل مخزن توزیع شده است (شکل ۱). ضریب نفوذ ترکیبات مختلف نفت درجا براساس داده های منابع تعیین شده است [2] و ضریب نفوذ اجزای گاز تزریقی در نفت نیز ۱۰۰ برابر ضریب نفوذ اجزای موجود در نفت در گاز در نظر گرفته شده است. در زمان تولید کنترل بر فشار ته چاهی می باشد بدین صورت که هر گاه فشار ته چاهی به ۱۰۰۰ پام برسد تولید از چاه مربوطه قطع می شود. در زمان تزریق نیز کنترل بر دبی بوده و میزان تزریق ۳ میلیون فوت مکعب در روز به ازای هر چاه در نظر گرفته شده است.

۳- آنالیز نتایج

بعد از طراحی مدل استاتیک و دینامیک مخزن، میزان تولید نفت و گاز در هر کدام از سناریو های وجود یا عدم وجود



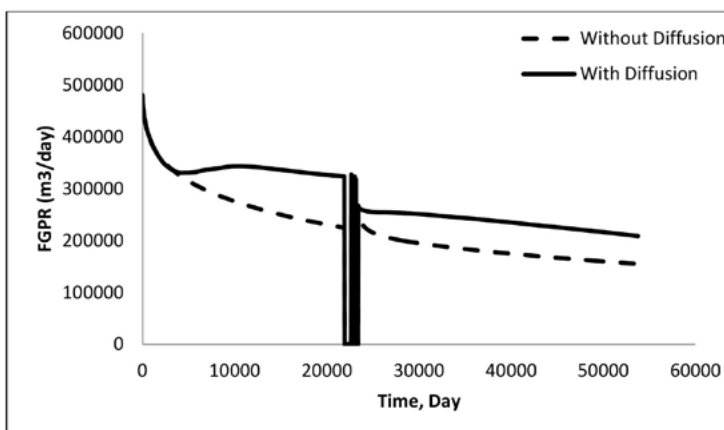
شکل ۲ دبی تولید نفت میدان در حضور (نمودار ممتد) و عدم حضور (خط منقطع) پدیده نفوذ مولکولی بر حسب زمان.





تفاوت را می توان در حرکت آسان تر گاز در مقایسه با نفت و در نتیجه تولید بیشتر گاز دانست. اما پس از تزریق گاز طبیعی به مدت ۲ سال و قرار گیری در چرخه های تولید و تزریق این مخزن برای بررسی اثر پدیده نفوذ مولکولی در حضور گازی غیر از گاز آزاد شده از نفت درجا در یک دوره طولانی مدت با کنترل بر فشار ته چاهی ثابت (فشار ۱۰۰۰ پام ته چاهی) برداشت دوباره صورت می پذیرد. اما این بار وجود پدیده نفوذ مولکولی باعث می شود که با شیب بیشتری (شیب کمتر افت) نفت تولید شود.

شکل ۳ دبی گاز تولیدی را بر حسب زمان برای هر دو حالت وجود و عدم وجود مکانیزم نفوذ مولکولی در مخزن شکافدار مورد نظر را نشان می دهد.

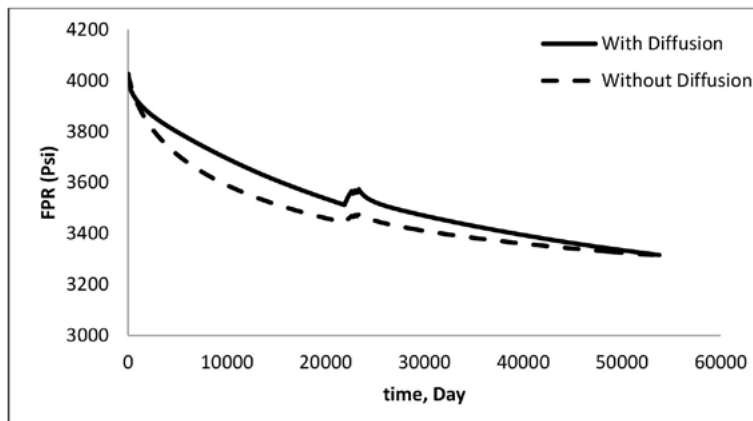


شکل ۳ دبی گاز تولیدی میدان در حضور (نمودار ممتد) و عدم حضور (خط منقطع) پدیده نفوذ مولکولی بر حسب زمان .

عملکرد مخزن در برداشت دوباره قرار گرفت که همانطور که مشاهده می شود همچنان میزان دبی گاز تولیدی در حالتی که نفوذ مولکولی فعال است بالاتر می باشد، اما نتایج این قسمت از شبیه سازی نشان می دهد که هر دو سناریوی وجود و عدم وجود پدیده نفوذ مولکولی در بازه ی زمانی تولید دوم تاثیر چندانی بر تغییر شیب دبی گاز ندارد. شکل ۴ فشار متوسط مخزن را بر حسب زمان نشان می دهد برای حالتی که نفوذ مولکولی در نظر گرفته شده است و برای حالتی که نفوذ مولکولی در نظر گرفته نشده است.

همانطور که شکل ۲ نشان می دهد ابتدا در یک دوره ی طولانی برداشت نفت از مخزن مورد نظر صورت می پذیرد تا تقریباً ۵۰ درصد از فضای مورد نظر جهت ذخیره سازی گاز طبیعی تخلیه گردد سپس گاز خط لوله سراسری چهارم به مدت ۲ سال با دبی ثابت ۳ میلیون فوت مکعب در روز (MMscf/day) تزریق می شود. این گاز تزریقی ضمن تامین گاز در چرخه های تولیدی و گاز بالشتکی مورد نظر، فشار مخزن را نیز بالا می برد و افت فشار صورت گرفته در دوره ی طولانی مدت برداشت نفت را جبران می کند. نکته ای دیگر که از شکل ۲ بر می آید این است که در دوره ی اولیه برداشت، فعال بودن و در نظر گرفتن مکانیزم نفوذ مولکولی (نمودار با خط ممتد) هر چند به مقدار اندک باعث می شود که مقدار برداشت نفت کمتر شود. دلیل این

همانطور که شکل ۳ نشان می دهد در برداشت اولیه جهت تخلیه کردن مخزن به دلیل فعال بودن پدیده نفوذ مولکولی دبی گاز تولیدی (نمودار با خطوط ممتد)، نسبت به حالتی که نفوذ مولکولی فعال نمی باشد (نمودار با خطوط منقطع) ، بعد از زمان مشخصی به طور چشم گیری بیشتر می باشد. دلیل این افزایش حرکت آسان گازها به دلیل ضریب نفوذ بالای اجزای تشکیل دهنده ی آن ها و به تبع راهیابی آسان تر به چاه های تولیدی می باشد. اما پس از آماده سازی اولیه به وسیله تزریق گازی غیر از گاز آزاد شده از نفت درجا و قرار گیری در چرخه های تولید و تزریق جهت نمایان نمودن

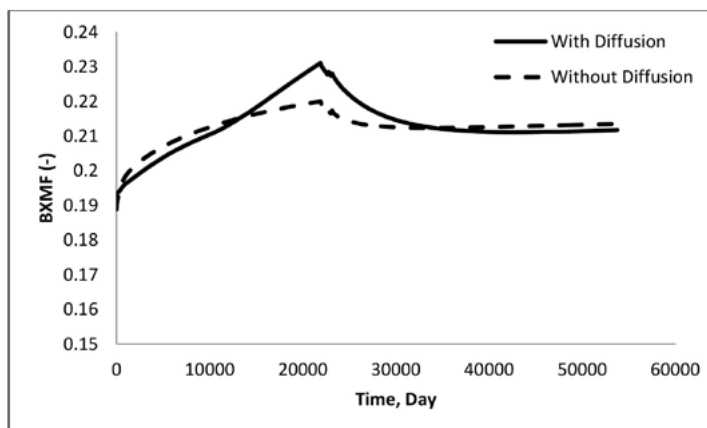


شکل ۴ فشار متوسط مخزن در حضور (نمودار ممتد) و عدم حضور (خط منقطع) پدیده نفوذ مولکولی بر حسب زمان .

شکل ۵ میزان درجه اشباع نفت موجود در بلوک مورد نظر را بر حسب زمان نشان می دهد. طبق شکل ۵ هنگامی که مکانیزم نفوذ مولکولی فعال می باشد (نمودار - با خط ممتد) در ابتدای برداشت اولیه مقدار مایعات موجود در بلوک مورد نظر کمتر می باشد اما پس از تولید مقدار زیادی از گاز در این مکانیزم (با توجه به شکل ۳) در صد گاز مورد نظر کم شده در نتیجه میزان مایعات به نسبت افزایش می یابد. اما پس از این که به مدت ۲ سال گاز خط لوله سراسری چهارم که با ترکیبات گاز در جای موجود در نفت مخزن متفاوت می باشد تزریق می گردد مقدار مایعات در موقع فعال بودن مکانیزم نفوذ مولکولی با شیب بیشتری افت می کند تا اینکه مقدار مایعات موجود در این بلوک در هر دو سناریو برابر می شود. دلیل این نیز می تواند این باشد که در برداشت دوم (برداشت بعد از آماده سازی اولیه و سپس قرارگیری در چرخه های تولید و تزریق) مقدار تولید گاز در هر دو سناریو با شیب یکسان افت می کند و تولید نفت به مقدار بسیار اندکی بیشتر می باشد پس قاعدتا میزان مایعات (نفت) موجد در بلوک نیز تقریبا ثابت بوده و در موقعی که مکانیزم نفوذ مولکولی فعال است به مقدار بسیار اندکی، به دلیل تولید بیشتر نفت، کمتر می باشد.

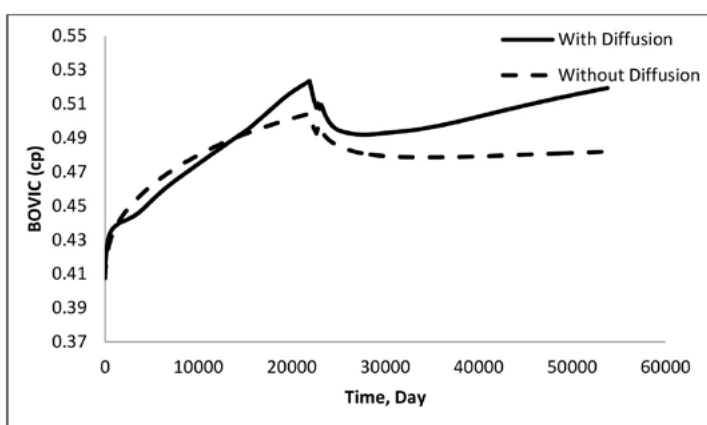
طبق شکل ۴ افت فشار در مخزن متأثر از میزان تولید نفت و گاز می باشد در اینجا تقابل دو سیال در برداشت بسیار مهم می باشد، به این صورت که هر چند در برداشت طولانی مدت اولیه میزان تولید نفت در زمانیکه مکانیزم نفوذ مولکولی فعال می باشد (نمودار با خطوط ممتد)، از زمانی که مکانیزم نفوذ مولکولی فعال نمی باشد (نمودار با خطوط منقطع) کمتر می باشد، اما میزان تولید گاز در هنگام فعال بودن مکانیزم نفوذ مولکولی بیشتر می باشد. در نتیجه، تقابل تولید این دو سیال بر شیب و میزان افت فشار متوسط مخزن تاثیر می گذارد. همانطور که شکل ۴ نشان می دهد، در حالتیکه پدیده نفوذ مولکولی حضور ندارد به دلیل تخلیه بیشتر نفت فشار کمتر خواهد بود. ولی پس از اتمام فرایند آماده سازی و چرخه های تولید و تزریق تولید گاز که با شیب ثابتی در هر دو سناریو انجام می شود و تولید نفت و گاز در وجود مکانیزم نفوذ مولکولی بیشتر می باشد لذا افت فشار نیز در این حالت بیشتر می باشد. تا جایی که در انتهای بازه تولیدی دوم مقدار فشارها برابر می گردند. جهت بررسی دقیق تر مکانیزم نفوذ مولکولی، یکی از بلوک های این میدان واقع در نزدیکی چاه موجود در وسط یال بزرگتر از نظر میزان نفت و گاز موجود در آن و هم چنین چگالی سیالات موجود مورد ارزیابی قرار گرفته می شود.





شکل ۵ کسر مولی مایعات موجود در یک بلوک مشخص در حضور (نمودار ممتد) و عدم حضور (خط منقطع) پدیده نفوذ مولکولی بر حسب زمان .

برای تسهیل بیان ویسکوزیته نفت موجود در بلوک مورد نظر بلوک مورد نظر بر حسب زمان نشان می دهد. مورد بررسی قرار می گیرد. شکل ۶ ویسکوزیته نفت را در



شکل ۶ ویسکوزیته نفت موجود در بلوک مشخص شده در حضور (نمودار ممتد) و عدم حضور (خط منقطع) پدیده نفوذ مولکولی بر حسب زمان .

۴- جمع بندی و نتیجه گیری

ذخیره سازی گاز طبیعی در مخازن تخلیه شده ی نفتی باعث می شود که گازی غیر از گاز محلول در نفت درجا در مخزن در طولانی مدت حضور یابد. وجود این گاز باعث می شود که مکانیزم نفوذ مولکولی بازده فرایند ذخیره سازی چه از نظر میزان تزریق پذیری و چه از نظر میزان گاز تولیدی تحت تاثیر قرار گیرد. مکانیزم نفوذ مولکولی در مخازن شکافدار هر چند به مقدار اندک ولی در طولانی مدت بر میزان تولید نفت و گاز تاثیر می گذارد. نفوذ مولکولی سیالات موجود در مخزن در فرایند ذخیره سازی در مخازن نفتی تخلیه شده تحت تاثیر عوامل زیادی می باشد. از جمله اینکه تفاوت گاز تزریقی و گاز آزاد شده از نفت درجای مخزن، میزان تولید نفت و گاز را به واسطه پدیده نفوذ مولکولی تحت تاثیر قرار

شکل ۶ نشان می دهد در ابتدا ویسکوزیته نفت در هر دو سناریو یکسان می باشد اما هنگامی که تولید نفت از مخزن شروع می شود در سناریویی که مکانیزم نفوذ مولکولی فعال می باشد گاز به سهولت بیشتری حرکت می کند گاز بیشتری تولید می شود (شکل ۳). تولید گاز بیشتر باعث می شود که نفت سنگین تر شود و همانطور که قسمت ابتدایی شکل ۶ نشان می دهد (از روز ۴۰۰ تا روز ۲۰۰۰) ویسکوزیته نفت با شیب بیشتری افزایش یابد. پس از تزریق ۲ ساله گاز و قرار گیری در سیکل تولید و تزریق همچنان تولید گاز در سناریویی که مکانیزم نفوذ مولکولی فعال می باشد بیشتر بوده و در نتیجه میزان گاز موجود در بلوک کمتر می باشد و این باعث بیشتر بودن ویسکوزیته نفت در این سناریو می شود.

۵- تشکر و قدردانی

می دهد. وجود شکاف و فعال شدن پدیده نفوذ مولکولی در مخزن باعث می شود که میزان تولید گاز به طور قابل ملاحظه ای افزایش یابد و تولید گاز باعث می شود که چگالی نفت موجود در مخزن افزایش یابد که با توجه به وجود نفت سنگین در مخزن مورد مطالعه تولید باقی مانده نفت درجا را با مشکلاتی بیشتر، مواجه خواهد شد.

این مطالعه با همکاری تیم ذخیره سازی گاز طبیعی دانشگاه شیراز صورت پذیرفته است لذا از همه کسانی که در انجام این امر همکاری نموده اند تقدیر و تشکر می شود. از آقایان دکتر مهدی اسکروچی، مهندس آرمین عبداللهی و مهندس مصطفی تک بند و خانم مهندس حدیثه باغویی جهت مشاوره های ارزشمند در انجام هر چه بهتر این مطالعه نهایت تشکر را داریم.





مراجع:

- [1] علی شاه محمد، بررسی مکانیزم های تولید در مخازن شکافتار طبیعی، اکتشاف و تولید نشریه فنی و تخصصی شرکت ملی نفت ایران، شماره ۳۶.
- [2] Ertekin T., King, G, & Schwerer, F., Dynamic as slippage: A Unique dual mechanism approach to the flow of gas in tight formations, SPE Paper 2045, pp. 43, 1986.
- [3] Ayala L.F., Compositional modeling of naturally-fractured reservoirs in multi-mechanistic flow domains, PhD dissertation. Penn. State U., University Park, Pennsylvania, 2005.
- [4] Warren R.B. & Root P.J, The Behavior of naturally fractured reservoirs, SPE Journal, pp. 245-255, Trans. AIME, V. 234, 1963.
- [5] ابوالقاسم کاظمی نیاکرانی، شهاب گرامی، سیروس قطبی و عبدالنسی هاشمی، مدلسازی ترکیبی پدیده نفوذ ملکولی در تزریق گاز طبیعی به مخازن گازی و گاز میعانی شکاف دار کم تراوا - مدل تک بلوکی، پژوهش نفت، شماره ۶۵، صفحه ۳-۱۷، ۱۳۹۰.
- [6] Yang, D., Gu, Y., "Determination of diffusion coefficients and interface mass transfer coefficients of the crude oil-CO₂ system by analysis of the dynamic and equilibrium interfacial tensions". Industrial and Chemical Research Journal, Vol. 47, 5447-5455, 2008.
- [7] Yang, D., Gu, Y., "A new experimental technique for studing gas mass transfer in crude oil by analysis of the measures dynamic and equilibrium interfacial tension." , Proceedings of the SPE Annual Technical Conference, San Antonio, Texas, U.S.A., 24-27 September, 2006.
- [8] Saboorian-Jooybari, H., "A novel methodology for simultaneous estimation of gas diffusivity and solubility in bitumens and heavy oils". Proceedings of the SPE Heavy Oil Conference Canada, Calgary, Alberta, Canada, 12-14 June 2012
- [9] یوسف کاظم زاده، مسعود ریاضی، سید شهاب الدین آیت الهی، بررسی تاثیر پارامترهای موثر بر IPR (عملکرد مخزن)، TPR (عملکرد چاه) و دبی بهینه تزریق در سیستم ذخیره سازی گاز یکی از مخازن ایران، کنفرانس و نمایشگاه تخصصی نفت، ۲۴-۲۶ اردیبهشت ۱۳۹۲.
- [10] آرمین عبداللهی، مسعود ریاضی، سید شهاب الدین آیت الهی، امکان سنجی ذخیره سازی گاز طبیعی در یکی از سازندهای آبی ایران، کنفرانس و نمایشگاه تخصصی نفت، ۲۴-۲۶ اردیبهشت ۱۳۹۲.
- [11] امیر گل پرور، یوسف کاظم زاده، مسعود ریاضی، سید شهاب الدین آیت الهی، مطالعه و شبیه سازی میدانی فرآیند ذخیره سازی گاز در یکی از سازندهای حاوی آب واقع در یکی از مخازن جنوب ایران، کنفرانس و نمایشگاه تخصصی نفت، 24-26 اردیبهشت 1392.
- [12] گزارشات مهندسی نفت شرکت ذخیره سازی گاز طبیعی ایران 1384.

Investigating the Impact of Molecular Diffusion in Natural Gas Storage Process in an Iranian Depleted Fractured Oil Reservoir

Yousef Kazemzadeh¹, Masoud Riazi^{2*}

1- Shiraz University, school of chemical, petroleum and gas engineering,
MSc student of petroleum engineering department

2- Shiraz University, school of chemical, petroleum and gas engineering,
Assistant Professor of petroleum engineering department

*mriazi@shirazu.ac.ir

Abstract

Iranian oil reservoirs are mainly fractured. Performance of such reservoirs could be significantly different from the conventional reservoirs. That is mainly due to some additional flow displacement mechanisms, which take place in fractured reservoir. One of these mechanisms is molecular diffusion, which could play a key role on oil production. The impact of molecular diffusion on flow displacement during gas injection for either displacement or storage purposes would be more pronounced in a fractured reservoir compared to that in a conventional reservoir. It is mainly because of different oil trapping types and huge difference between contact area of the in situ oil and the injected gas phase in these two kinds of reservoir.

In this study, the process of natural gas storage in an Iranian heavy oil fractured reservoir is investigated. In this paper, specifically the impact of molecular diffusion on the primary oil production and different stages of gas storage process are studied using a commercial simulator. The results of this study show that molecular diffusion could play an important role on injection/production rates as well as the average reservoir pressure during injection process. This impact would be more pronounced when a gas with different composition compared to that in the reservoir is used for storage purposes.

Keywords: molecular diffusion, fractured reservoir, natural gas storage, simulation, depleted oil reservoir.



شبیه سازی استاتیک و دینامیک واحد خالص سازی ۱ و ۳ بوتادین

رهبر رحیمی^{۱*}، شیرین بولاچی^۲

۱- ایران، زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، استاد گروه مهندسی شیمی

۲- ایران، زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

rahimi@hamoon.usb.ac.ir

چکیده

پارامترهای فرآیندی صنایع پتروشیمی و پالایشگاهی دارای شرایط دینامیکی پیچیده ای هستند، یکی از روشهای مناسب برای پاسخ به تغییرات و اغتشاشات ورودی به سیستم های فرآیندی، طراحی واحد در حالت دینامیکی است. در شبیه سازی دینامیکی، همزمان با طراحی، اثر پارامترهای مختلف در نظر گرفته می شود و در صورت نیاز کنترل می گردند.

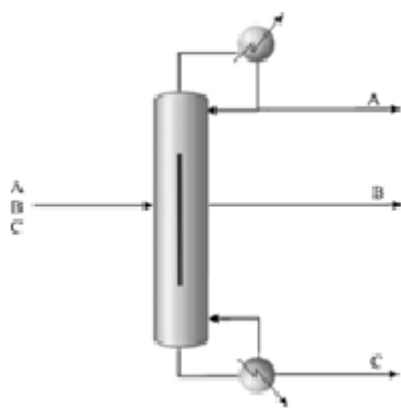
در این تحقیق شبیه سازی استاتیک و دینامیکی واحد خالص سازی ۱ و ۳ بوتادین مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه ی بررسی رفتاری سیستم در برابر تغییرات پارامترهای ورودی می تواند در طراحی برج های تقطیر دیوار میانی مورد استفاده قرار گیرد. ابتدا واحد در حالت استاتیک شبیه سازی شد. معادله ی پنگ رابینسون نزدیک ترین نتایج به داده های طراحی را به همراه دارد. نتایج حاصل از حالت استاتیک به عنوان نقطه ی شروع برای شبیه سازی دینامیکی مورد استفاده قرار گرفت، در نهایت به بررسی نتایج رفتار دینامیکی واحد در برابر اغتشاشات ایجاد شده، پرداخته شد.

کلمات کلیدی: تقطیر، شبیه سازی استاتیک، معادله ی حالت، شبیه سازی دینامیکی، ۱ و ۳ بوتادین، برج دیوار میانی

۱- مقدمه

پایین با هم برابر شود چون در این حالت بار حرارتی جوش آور به کمترین مقدار خود می رسد. عدم تقارن، انرژی مصرفی را افزایش می دهد [۲]. نمای کلی این برج ها در شکل ۱ آمده است.

شکل ۱ نمایی از برج دیوار میانی [۲]



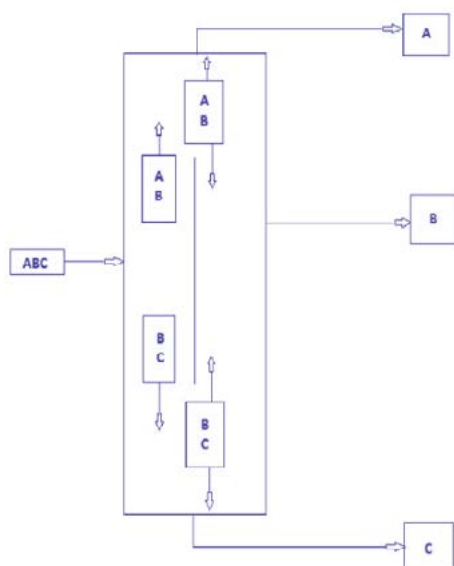
1. Dividing Wall Column

فرایندهای تقطیر ۳٪ از مصرف انرژی جهان را در بر می گیرد [۱] به همین دلیل طراحی مجدد برج های تقطیر برای بهینه سازی انرژی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. یکی از بهترین روش ها این است که در جداسازی های سه یا چهار جزئی، برج های تقطیر معمولی را با برجهای تقطیر دیوار میانی^۱ (DWC) جایگزین کنیم. به این ترتیب یک کندانسور و یک جوش آور از سیستم حذف و در هزینه های ساخت و تولید صرفه جویی می شود [۱].

برجهای تقطیر دیوار میانی برای نخستین بار در سالهای ۱۹۳۰ و ۱۹۴۰ به عنوان یک اختراع مطرح شد. ویژگی منحصر به فرد این برج وجود دیواری است که فضای داخلی برج را به دو قسمت خوراک و جریان جانبی تقسیم می کند این دیواره از اختلاط طرف خوراک و جریان جانبی جلوگیری می کند [۲]. پس از بررسی های صورت گرفته، موقعیت دیواره بهتر است طوری باشد که تعداد مراحل بالا و



شکل ۲ جداسازی اجزاء خوراک سه جزئی در برج دیوار میانی



مطالعات نظری نشان داده است که به طور متوسط حدود ۳۰ الی ۵۰٪ کاهش هزینه انرژی درمقایسه با چینش های معمولی داریم [۴]. کاربرد برج دیوار میانی نه تنها باعث کاهش هزینه های عملیاتی و سرمایه گذاری اولیه شده بلکه به دلیل نیاز کمتر به سوخت های فسیلی، نشر گازهای گلخانه ای کاهش می یابد، ضمن این که در نتیجه کاهش دما نیاز به آب خنک کننده در چگالنده نیز کمتری شود [۴]. این برج ها به دو صورت سینی دار و آکنده موجوداند. اما استفاده از نمونه آکنده دار آن متداول تر است. ساخت برج های سینی دار پیچیده تر و جوش دادن دیواره میانی مشکل تر است. امروزه برج دیوار میانی تکنولوژی پذیرفته شده ای است و هم اینک تعداد بالغ بر ۱۰۰ نمونه از آن در سراسر دنیا نصب شده است. در آینده ای نزدیک برج دیوار میانی در صنایع فرایند شیمیایی به عنوان یک تقطیر استاندارد معرفی خواهد شد [۵] هر چند کنترل مایع برگشتی و بخار افزایشی در آنها چالش آور است.

جداسازی مخلوط سه جزئی در برج تقطیر دیوار میانی با توجه به شکل ۲ به این صورت است که در اطراف سینی خوراک، برج با بکار بردن یک دیواره عمودی به دو قسمت تقسیم می شود. در جریان پایینی سینی خوراک مقدار سازنده A و در جریان بالای سینی خوراک مقدار سازنده C خیلی کم است. به طوری که انتقال جرم بین A و B به سمت بالای برج، و B و C به سمت پایین برج است. در قسمت پایین برج بعد از اینکه دیواره به پایین می رسد B اجازه می یابد در طرف دیگر به سمت بالا حرکت کند. بعد از جدا شدن سازنده B، سازنده C از پایین خارج می شود. به طور مشابه در بالای سینی خوراک نبودن دیواره باعث می شود سازنده B به سمت پایین حرکت کند و بعد از جداسازی سازنده A می تواند از قسمت بالای برج خارج شود و سازنده B به عنوان محصول جانبی از قسمت میانی برج اصلی خارج می شود [۶].

اما برای جایگزینی برج های نصب شده معمولی با برج های دیوار میانی نیاز به شناخت دقیق عملکرد فرآیند است. از جمله موارد شناختی چگونگی برقراری مدل ترمودینامیکی فرایند است. مدل ترمودینامیکی حاکم بر فرآیند را می شود با استفاده از نرم افزار شبیه ساز در حالت استاتیک مشخص نمود. و سپس با استفاده از نرم افزار شبیه ساز در حالت دینامیک اغتشاشات سیستم مورد بررسی قرار داد. برای کنترل اغتشاشات از کنترل کننده های مختلف استفاده شده تا بهترین حالت ممکن تعیین شود.

۳۱ بوتادین در صنایع پلیمری و لاستیک سازی کاربرد وسیعی دارد [۷]. خوراک فرآیند خالص سازی این ترکیب شبه سه جزئی تلقی شده و جدا سازی آن در صنعت با دو برج تقطیر انجام می شود. به این ترتیب جایگزینی آن با برج های دیوار میانی قابل توجه است. در تحقیقات گذشته مدل ترمودینامیکی برای برج اول معادله ی پنگ رابینسون-تاوو و برای برج دوم معادله ی پنگ رابینسون پیشنهاد شده است [۸]. در این تحقیق برای شبیه سازی هم زمان دو برج تقطیر موجود در واحد خالص سازی ۳ بوتادین معادلات B-K10, Chao-Seader و Peng-Robinson مورد بررسی قرار گرفتند [۹]. مشاهده شد که نتایج به دست آمده از معادله ی پنگ رابینسون برای دما، فشار و درصد جرمی اجزاء، در جریان های بالا و پایین برج های تقطیر، به داده





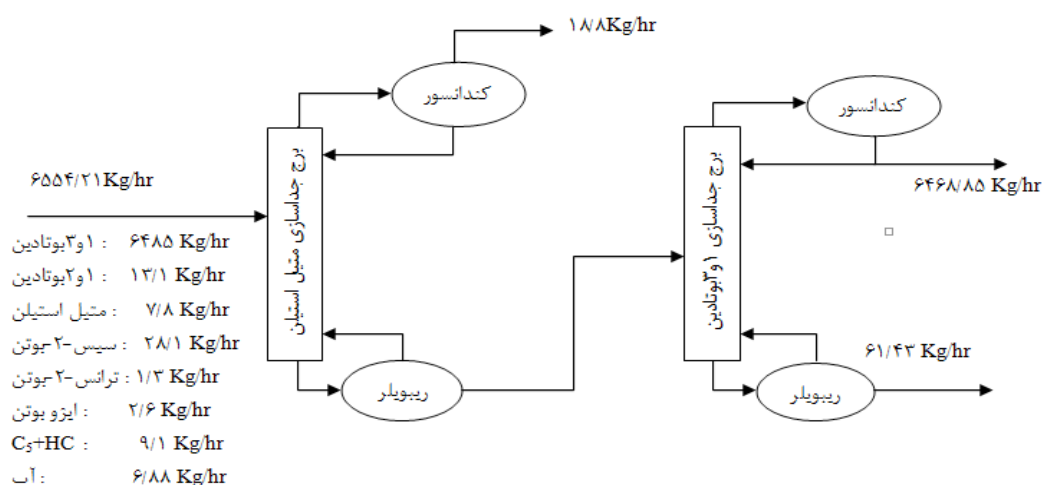
عنوان فاز سبک جدا می شود. این برج دارای ۶۰ سینی می باشد. جریان خروجی از پایین برج وارد سینی ۳۵ برج دوم می شود. برج دوم دارای ۶۸ سینی بوده و محصول نهایی آن ۳ و بوتادین غنی شده با درصد خلوص ۹۹/۷۱٪ از بالای برج خارج می شود. خوراک مشتمل بر ۸ جزء است که به میزان $6554/21 \text{ kg/h}$ وارد برج اول میشود. آهنگ ورود هریک از اجزاء در شکل ۳ نشان داده شده است. این اجزاء معادل یک سیستم سه جزیی بوده که میتوان جدا سازی آن ها را بر مبنای برج های دیوار میانی به انجام رساند. طبق شکل ۲ برای واحد مورد بررسی، اجزای A و B و C به ترتیب عبارتند از: متیل استیلن، ۱ و ۳ بوتادین و ۱ و ۲ بوتادین.

های طراحی بسیار نزدیک تر است. در ادامه، بررسی های این تحقیق نشان داد که بهتر است در شبیه سازی دینامیکی برای کنترل مناسب اغتشاشات از کنترل کننده ی فشار و سطح در بالای دو برج و از کنترل کننده ی سطح در پایین برج، استفاده شود.

۲- شرح فرآیند

نمودار جعبه ای فرایند در شکل ۳ نشان داده شده است. جریان خوراک شامل ۹۸/۹۵ درصد جرمی ۱ و ۳ بوتادین، ۰/۱۲ درصد جرمی متیل استیلن و ۰/۲ درصد جرمی ۱ و ۲ بوتادین در دمای ۴۳/۵ درجه سلسیوس و فشار ۷/۱ بار وارد سینی ۱۵ برج اول شده و از قسمت بالای این برج متیل استیلن به

شکل ۳ نمودار جعبه ای واحد خالص سازی ۱ و ۳ بوتادین



مدل های ترمودینامیکی پنگ-رابینسون، بی-ک-۱۰ و چاوو-سیدر بررسی شدند که نتایج آنها در جدول های ۱ و ۲ برای شبیه سازی حالت استاتیک برج های اول و دوم آمده است.

۳- شبیه سازی در حالت استاتیک و انتخاب معادله ی حالت مناسب

برای شبیه سازی واحد خالص سازی ۱ و ۳ بوتادین با توجه به غیر قطبی و هیدروکربنی بودن مواد موجود در خوراک،

- 1.Flow Driven
- 2.Pressure Driven

جدول ۱ مقایسه ی نتایج جریان بالای برج اول از معادلات ترمودینامیکی در حالت استاتیک

مدل ترمودینامیکی			داده های طراحی	پارامترها
Chao-Sea	B-K10	Peng-R		
۶/۸۳	۳۹/۳۴	۴۷/۰۴	۴۱/۴	دما (°C)
۶/۹۹	۶/۹۹	۶/۹۹	۷	فشار (bar)
۱	۱	۱	۱	Vapor Frac
۷/۸۰	۷/۸۰	۷/۳۸	۸/۰	(kg/hr) Methyl Acetylene
۰/۰۱	۰/۰۰	۰/۰۱	Trace	(kg/hr) I-BUTENE
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	Trace	(kg/hr) TRANS-01
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	Trace	(kg/hr) CIS-2-01
۳/۶۲	۳/۶۳	۱۰/۹۲	۱۰/۸	(kg/hr) 3_1 BUTADIENE
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	Trace	(kg/hr) 1-2 BUTADIENE
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۰۰	Trace	(kg/hr) C5+HC
۶/۸۸	۶/۸۸	۰/۰۰	Trace	(kg/hr) WATER
۱۸/۳۱	۱۸/۳۱	۱۸/۳۱	۱۸/۸	جریان کل (kg/hr)

جدول ۲ مقایسه ی نتایج جریان بالای برج دوم برای معادلات از معادلات ترمودینامیکی در حالت استاتیک

Chao-Seader	B-K10	Peng-R	داده های طراحی	پارامترها
۹۱/۴۲	۲۸/۴۵	۴۱/۲۶	۴۱/۷	دما (°C)
۴۹/۴	۵۰/۴	۴/۴۹	۴/۵	فشار (bar)
۰	۰	۰	۰	Vapor Frac
۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۴۲	Trace	(kg/hr) Methyl Acetylene
۵۹/۲	۵۹/۲	۲/۵۹	۲/۹	(kg/hr) I-BUTENE
۸۶/۰	۱/۰۶	۰/۹۲	۱/۴	(kg/hr) TRANS-01
۳۹/۱۰	۵۷/۱۲	۱۰/۴۵	۱۴/۳	(kg/hr) CIS-2-01
۶۶/۶۴۵۳	۵۸/۶۴۵۲	۳۰/۶۴۵۴	۶۴۴۹/۴	(kg/hr) 3_1 BUTADIENE
۴۱/۱	۱۲/۰	۰/۲۳	۰/۱	(kg/hr) 1-2 BUTADIENE
۰۰/۰	۰۰/۰	۰۰/۰	۰/۱	(kg/hr) C5+HC
۰۰/۰	۰۰/۰	۰۰/۰	۰/۳۳	(kg/hr) WATER
۹۲/۶۴۶۸	۹۳/۶۴۶۸	۶۴۶۸/۹۲	۶۴۶۸/۵۴	جریان کل (kg/hr)

برخی از شبیه سازی ها برای تعیین دبی و فشار جریان های خروجی، باید فشار و جریان دستگاه های پایین دستی فرآیند نیز در نظر گرفته شود و شبیه سازی دینامیکی بر اساس فشار^۲ این قابلیت را فراهم می نماید [۱۰].

در ابتدا شبیه سازی دینامیکی واحد خالص سازی ۱ و ۳ بوتادین با هر دو روش انجام شد. در شبیه سازی دینامیکی بر اساس فشار نیاز به قرار دادن تعداد زیادی پمپ، شیر کنترل و کمپرسور می باشد و در نتیجه حجم محاسبات به دلیل افزایش تعداد پارامترها و متغیرها بالا می رود و از طرفی چون تفاوت چندانی بین نتایج حاصل از این دو شبیه سازی وجود ندارد، برای انجام ادامه ی شبیه سازی واحد مورد مطالعه از شبیه سازی دینامیکی بر اساس جریان استفاده شده است [۱۱].

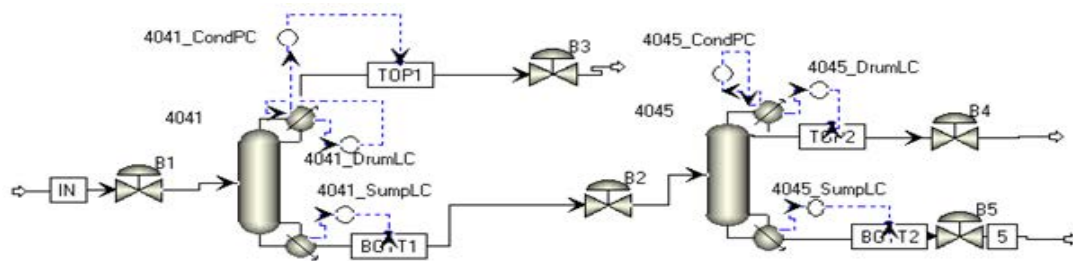
طرح شبیه سازی دینامیکی برج در شکل ۴ نشان داده شده است. کنترل های استفاده شده در شکل عبارتند از: کنترل کننده ی فشار و سطح در بالای دو برج و کنترل کننده ی سطح در پایین هر یک از دو برج.

جداول ۱ و ۲ نشان می دهند که نتایج به دست آمده از معادله ی چاوو - سیدر برای دمای بالای برج اول خطای ۸۳/۵٪ را به همراه دارد که قابل قبول نیست. نتایج حاصل از معادلات پنگ - رابینسون و بی-ک ۱۰ برای جریان بالای برج اول درصد خطای کمتری دارند. در جریان بالای برج دوم که محصول نهایی است، مقدار خطای به دست آمده برای دما، از طریق معادله ی پنگ - رابینسون ۱٪ و از طریق معادله ی بی-ک ۱۰/۸٪ می باشد. در نتیجه به طور کلی نتایج حاصل از استفاده معادله ی پنگ - رابینسون در شبیه سازی به مقادیر واقعی نزدیک تر بوده و در انجام شبیه سازی های واحد خالص سازی ۱ و ۳ بوتادین از معادله ی پنگ - رابینسون استفاده می شود.

۴- شبیه سازی در حالت دینامیک و قرار دادن کنترل کننده ها

شبیه سازی دینامیکی بر اساس فشار یا جریان انجام می گیرد. در شبیه سازی دینامیکی بر اساس جریان^۱، دبی و فشار جریان های خروجی از یک دستگاه تعیین شده و تحت جریان ورودی و مشخصات خود دستگاه تعیین شده و تحت تأثیر سایر تجهیزات پایین دستی فرآیند نمی باشد. در

شکل ۴ نمای کلی شبیه سازی دینامیک و کنترل کننده های اعمالی



یک از شش کنترل کننده ی اعمال شده در شکل ۴ پرداخته می شود.

در برج اول برای کنترل کننده ی سطح بالای برج سیگنال ورودی، سطح مایع روی سینی شماره ی ۱، و سیگنال خروجی نسبت جریان برگشتی چگالنده است. برای کنترل کننده ی فشار برج اول، سیگنال ورودی فشار روی سینی اول و سیگنال خروجی جریان جرمی کل خروجی از بالای برج است. در برج دوم برای کنترل کننده سطح بالای برج

با بررسی کنترل کننده های مختلف، پس از اعمال کنترل کننده ی فشار و سطح در بالای دو برج و کنترل کننده ی سطح در پایین، که از نوع کنترل کننده های تناسبی^۱ می باشند، به نتایج بسیار مشابه واقعیت می رسیم. هر کنترل کننده یک سیگنال ورودی و یک سیگنال خروجی دارد. سیگنال ورودی مربوط به متغیری است که باید کنترل شود و سیگنال خروجی نیز مربوط به متغیری است که با اعمال تغییرات در آن باید مقدار ورودی کنترل شود. در ادامه به بیان ورودی ها و خروجی های هر

1. PIDincr

سیگنال ورودی مربوط به سطح مایع روی سینی اول و خروجی مربوط به جریان جرمی کل خروجی از بالای برج می باشد. ورودی به کنترل کننده ی فشار برج دوم نیز فشار روی سینی اول، و خروجی، حرارت گرفته شده در چگالنده می باشد. ورودی و خروجی کنترل کننده ی سطح پایین هر دو برج اول و دوم نیز به ترتیب عبارتند از: مقدار کل مایع ورودی به جوش آور و مقدار مایع خروجی از پایین هر یک از برج ها. نتایج به دست آمده از شبیه سازی دینامیکی برای جریان بالای برج اول و بالای برج دوم، با استفاده از کنترل کننده های ذکر شده در بالا، به ترتیب در جدول های ۳ و ۴ آورده شده اند.

جدول ۳ داده های طراحی و نتایج شبیه سازی دینامیکی برای محصول خروجی از بالای برج اول

پارامترها	داده های حاصل از شبیه سازی دینامیکی	داده های طراحی
دما (°C)	۴۷/۰۳	۲/۴۷
فشار (bar)	۶/۹۹	۷
(kg/hr)Methyl Acetylene	۳۹/۷	۸/۰
(kg/hr) I-BUTENE	۰/۰۱	Trace
(kg/hr)TRANS-01	۰/۰۰	Trace
(kg/hr) CIS-2-01	۰/۰۰	Trace
(kg/hr) 3_1 BUTADIENE	۱۰/۹۱	۱۰/۸
(kg/hr)1-2 BUTADIENE	۰/۰۰	Trace
(kg/hr)C5+HC	۰/۰۰	Trace
(kg/hr) WATER	۰/۰۰	Trace
جریان کل (kg/hr)	۱۸/۳۱	۱۸/۸

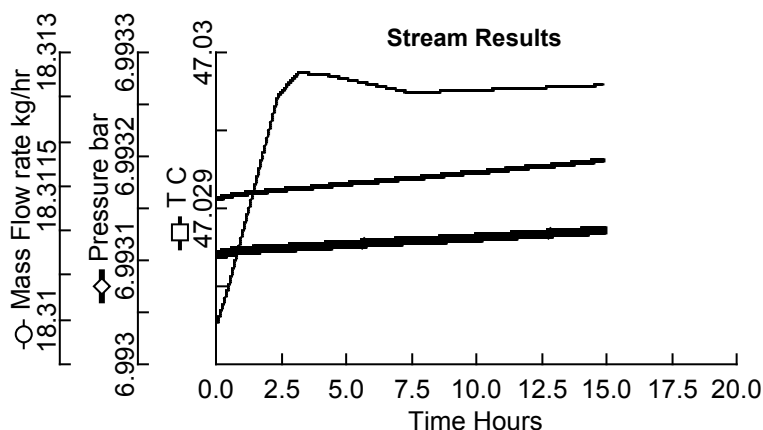
جدول ۴ داده های طراحی و نتایج شبیه سازی دینامیکی برای محصول ۱ بوتادین غنی شده ی خروجی از برج دوم

پارامترها	داده های حاصل از شبیه سازی دینامیکی	داده های طراحی
دما (°C)	۲۶/۴۱	۷/۴۱
فشار (bar)	۵/۴	۵/۴
(kg/hr)Methyl Acetylene	۴۱/۰	
(kg/hr) I-BUTENE	۵۹/۲	۹/۲
(kg/hr)TRANS-01	۹۴/۰	۴/۱
(kg/hr) CIS-2-01	۵۸/۱۰	۳/۱۴
(kg/hr) 3_1 BUTADIENE	۱۷/۶۴۵۴	۴/۶۴۴۹
(kg/hr)1-2 BUTADIENE	۰/۲۲	۱/۰
(kg/hr)C5+HC	۰/۰۰	۱/۰
(kg/hr) WATER	۰/۰۰	۳۳/۰
جریان کل (kg/hr)	۹۲/۶۴۶۸	۵۳/۶۴۶۸





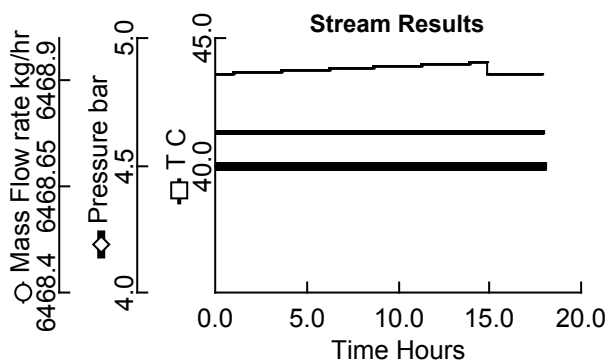
در ادامه در شکل های ۵ و ۶ نمودار های دما، فشار و مقدار جرمی کل جریان های اصلی واحد خالص سازی ۳ و ۱ بوتادین، یعنی جریان خروجی از بالای برج اول و جریان خروجی از بالای برج دوم (جریان یا محصول نهایی ۳ و ۱ بوتادین غنی شده) نسبت به زمان رسم شده اند. این نمودارها زمان رسیدن به تعادل و ثابت شدن مقادیر دما، فشار و مقدار جرمی کل جریان ها را نشان می دهند.



شکل ۵ منحنی تغییرات جریان جرمی بالا، فشار و دمای برج اول با زمان

در شکل ۵ مشاهده می کنیم که در برج اول تغییرات جریان جرمی بالای برج بیشتر از بقیه موارد در دید است، جرم ورودی تا زمان ۵ ساعت افزایش می یابد و به بیشترین مقدار خود می رسد و بعد از کاهشی اندک در زمان ۷ ساعت به بعد

به حالت ثابت خود می رسد. اما شکل ۶ که منحنی تغییرات جریان برج دوم است، تغییراتی نسبتاً ثابت و با شیب کمی خطی افزایش را نشان می دهد.



شکل ۶ منحنی تغییرات جریان جرمی بالا، فشار و دمای برج دوم با زمان

بیشترین و مهمترین تغییراتی که می تواند در واحد مورد نظر ایجاد شود تغییرات دبی خوراک ورودی به برج اول است [14]. برای بررسی اینکه آیا کنترل کننده های اعمال شده در دو دبی ۶۷۰۰ kg/hr و ۸۰۰۰ kg/hr جوابگو هستند یا نه، نتایج این دو مورد در حالت استاتیک و دینامیک بررسی شدند. جدول ۵ نتایج را برای جریان غنی شده از ۳ و ۱ بوتادین نشان می دهد. جدول ۵ دما را ثابت و تغییرات درصد خلوص محصول را ناچیز با تغییر دبی خوراک نشان میدهد.

جدول ۵ نتایج ایجاد تغییرات خوراک در حالت دینامیک

دبی خوراک ورودی kg/hr	دما (C)	درصد جرمی ۳ بوتادین خروجی
۶۵۵۰/۸۸	۴۱/۲۶	۹۹/۷۷
۶۷۰۰	۴۱/۲۶	۹۹/۷۸
۸۰۰۰	۴۱/۲۵	۹۹/۷۶

۵- بحث

دینامیک، اعمال کنترل کننده ی فشار و سطح در بالای دو برج و کنترل کننده ی سطح در پایین، که از نوع PIDincr می باشند، بهترین حالت انتخاب شد و نتایج به دست آمده بسیار مشابه واقعیت بودند.

۷- تشکر و قدردانی

در این جا از ریاست محترم واحد تحقیق و توسعه، واحد فرآیند و بهره برداری تولید ۱ و ۳ بوتادین پتروشیمی امیرکبیر که در ارائه دادهای واحد تقطیر همراهی نمودند، تشکر و قدردانی می گردد.

مراجع:

- [1]- Rangaiah et al., Retrofitting conventional column system to dividing wall column, Chem. Eng. Res. Des. 2009, vol.87, pp.47-60.
- [2]-Petlyuk F.B, Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units, Cambridge series in chemical engineering, 1978.
- [3]- Laszlo, Szabo, Miklos Balaton, Sandor Nemeth, Analysing Divided Wall Column, Springer-Verlag, 2011.
- [4]-Barroso-Muñoz, F.O., et al., Experimental study on pressure drops in a dividing wall distillation column. Chem. Eng. Proc.: Process Intensification, 2010. 49(2), pp 177-182.
- [5]-Yildirim, O., Kiss, A. A., Kenig, E. Y., Dividing wall columns in Chemical Process Industry: A review on current activities. Separation and Purification Tech., 2011. 80(3): p. 403-417.
- [۶]- رحیمی ر، البرزی ا، سودمند م. ح، زیودار م، ماهنامه فرآیند نو، تابستان ۹۱، شماره ۳۸، صفحه ۶۹ تا ۷۹
- [7]-Montz, Dividing Wall-pak, Montz Equipment Supplier. www.Montz.de/pics/sevice/download/catalog/English/dividing wall column/S.48-51.pdf

با انجام شبیه سازی استاتیک، معادله ی پنگ - رابینسون به عنوان بهترین معادله ترمودینامیکی سیستم تعیین گردید. این معادله برای ترکیبات غیر قطبی و هیدروکربنی معادله ی مناسبی است. به ویژه مقدار کم آب موجود در خوراک قابل چشم پوشی است. چون در برج دیوار میانی فشار دو طرف دیوار یکسان است، استفاده از یک معادله حالت مناسب است در حالی که دو معادله حالت نیز گزارش شده است [۸]. در شبیه سازی دینامیک کنترل کننده های مناسب که عبارتند از کنترل کننده ی فشار و سطح در بالای دو برج و کنترل کننده ی سطح در پایین، انتخاب شدند. شبیه سازی دینامیک انجام شده، برای دو دبی (۶۷۰۰ kg/hr و ۸۰۰۰ kg/hr) خوراکی که در واحد معمول است نیز امتحان شدند و نتیجه ی مطلوبی به دست آمد. بدین صورت که با تغییر دبی خوراک، دما و درصد جرمی ۱ و ۳ بوتادین، که همان اهداف نهایی واحد هستند، تغییر چندانی نکردند. باید در نظر داشت که فشار دو ناحیه برج های دیوار میانی یکسان بوده و تعداد سینی های برابری نیز دارند. اما در دو برج صنعتی مورد مطالعه فشار برج اول ۹۹/۶ bar و در برج دوم ۴/۵ bar است.

۶- نتیجه گیری

با بررسی معادلات حالت چاو-سیدر ، بی-ک ۱۰ و پنگ - رابینسون برای شبیه سازی واحد خالص سازی ۱ و ۳ بوتادین نشان داد که داده های حاصل از معادله ی چاوو- سیدر برای دمای بالای برج اول با داده های طراحی بسیار متفاوت است. در ادامه با بررسی دو معادله ی دیگر مشاهده شد نتایج معادله ی پنگ - رابینسون نسبت به بی- ک ۱۰ برای دمای بالای برج دوم که هدف نهایی شبیه سازی است به داده های طراحی نزدیک تر است و به طور کلی نیز برای واحد مورد نظر صادق است.

با بررسی کنترل کننده های مختلف در شبیه سازی

دیوار میانی؛ پروژه کارشناسی ارشد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، ۱۳۹۱

[13]- B. Kaibel, H.J., E. Zich, Ž. Oluji, Unfixed dividing wall technology for packed and tray distillation columns in *Distillation & Absorption* IChemE, 2006, vol. 23, pp. 252-266.

[14]- Amirkabir Petrochemical Company, Design Document, personal communication.

[۸]- رحیمی ر.، موسویان م. ع.، صدرزاده مقدم ف.، شبیه سازی برج های تقطیر خالص سازی ۱ و ۳ بوتادین، چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران، ۱۳۹۱

[۹]- گوهررخی م.، ترابی م.، گلعداری ف.، اکبری ف.، مقدمه ای بر شبیه سازی فرآیندهای شیمیایی پایا با نرم افزار As-pen Plus2008، انتشارات دانشگران صنعت پروژه، ۱۳۸۸

[۱۰]- ویلیام ال. لویین، طراحی و کنترل ستون های تقطیر با استفاده از شبیه سازی نرم افزار Aspen، ترجمه ی: موسوی حجازی ا. س.، سعادت عاکفی آ.، شاهشوند ا.، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۸۹

[۱۱]- بولاچی ش.، شبیه سازی دینامیکی واحد خالص سازی ۱ و ۳ بوتادین؛ پروژه کارشناسی ارشد، دانشگاه سیستان و بلوچستان، ۱۳۹۲

[۱۲]- سودمند م. ح.، مدلسازی و شبیه سازی برج تقطیر



Static and Dynamic Simulation of 1, 3 Butadien Distillation Unit

Rahbar Rahimi^{1*}, Shirin Bulaghi¹

1- Department of Chemical Engineering- University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

Abstract

Dynamic behaviour of chemical, petrochemical and refinery's process parameters are very complex. Considerations of system dynamic behaviour with respect to the system disturbances are necessary for proper design of such processes. The study leads to the selection or justification of installing process control system.

In the present research a dynamic and static simulation of 1, 3 butadien separation distillation trains were scrutinized with the aim of retrofitting the existing unit with the divided wall columns. Attention on the selection of thermodynamic model revealed that the use of Peng- Robinson thermodynamic model is appropriate. The dynamic behaviour showed insensivity of purified butadien stream to the feed flow rate.

Keywords: Distillation, static simulation, dynamic simulation, DWC, 1, 3 butadien, thermodynamic model



سولفورزدایی از جریان های گازی به کمک نانو ذرات اکسید روی

مجتبی شریعتی نیاسر^۱، معصومه عزتی^۲، شیدا مرسلی^۲

۱-ایران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی

۲-ایران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی

۳-ایران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی

maryammirzaei@ut.ac.ir

mshariat@ut.ac.ir

چکیده

حذف اجزا اسیدی گازی جهت کنترل خوردگی، جلوگیری از سمی شدن کاتالیزور در فرایندهای پایین دستی و رعایت استاندارد-های محیط زیست در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی بسیارمورد اهمیت می باشد. این عملیات در برج های جذب H_2S ، کاتالیست-های متداول صنعتی، حسگرهای گازی و جذب سولفیدها در محیط های حفاری به کار می رود. اکسید روی در حذف سولفید هیدروژن به علت داشتن ثابت تعادل بالای خود در فرایندهایی چون سولفورزدایی از گاز سنتز بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. این فرایندها از جریان های گازی جهت جذب گوگرد از جریان های گازی خارج شده از فرایند گازی کردن زغال سنگ با بخار، هیدروژن و اکسیژن به منظور تولید گاز سنتز و طبیعی به کار برده می شوند. در این فرایندها، مواد گوگرد دار زغال سنگ به سولفید هیدروژن تبدیل شده و به دلیل دمای بالای جریان خروجی، از بستر جاذب اکسید روی استفاده می شود.

کلمات کلیدی: سولفورزدایی، جریان های گازی، نانو ذرات اکسید روی.

۱- مقدمه

ذرات به علت خواص ضدمیکروبی شان، به عنوان گندزداهای آلی به کار می روند.

امروزه فناوری نانو به عنوان یک چالش اصلی علمی و صنعتی پیش روی جهانیان است. فناوری نانو به تحقیقات و توسعه صنعتی در سطوح اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی اشاره دارد. این تحقیقات با هدف ایجاد و بهره برداری از ساختارها و سیستم هایی صورت می گیرند که به واسطه اندازه کوچک خود دارای خواص و کاربردهای منحصر به فرد می باشند. به دلیل افزایش فعالیت های جهانی در حیطه صنایع بالا دستی نفت و گاز، تولید انرژی در آینده همراه با افزایش ضایعات بیش تری خواهد بود. فناوری نانو در حفظ محیط زیست در فعالیت های صنایع بالا دستی نفت و گاز با استفاده از نانو مواد نقش بسزایی دارد. از جمله نانو مواد پر کاربرد، نانوذرات اکسید فلزی هستند. این مواد دارای ویژگیهای فیزیکی-شیمیایی منحصر به فردی هستند که ناشی از تاثیر اندازه کوانتومی و سطح مؤثر وسیع آن ها می باشد، به طوری که با حالت توده آن ها متفاوت است. از جمله پرمصرف ترین نانوذرات اکسید فلزی، نانوذرات اکسید روی هستند. این

۲- بحث

۲-۱- کاربرد نانوذرات اکسید روی در حذف آلاینده H_2S از جریان های گازی
سولفید هیدروژن (H_2S) یک ترکیب سمی، بدبو و غیرمطلوب در مخازن گازی است که علاوه بر کاهش سهم اقتصادی هیدروکربن های با ارزش مخازن گازی، دارای اثرات سمیت نیز می باشد و باعث خوردگی تجهیزات بهره برداری مخازن می گردد. مهمترین عامل تولید H_2S احیا سولفات توسط باکتریهای بی هوازی^۱ می باشد. در این پژوهش سعی بر آن است که چند روش جهت حذف H_2S از جریان های گازی به کمک نانو ذرات اکسید روی ارائه شود.

1. Desulfovibrio Desulfuricans

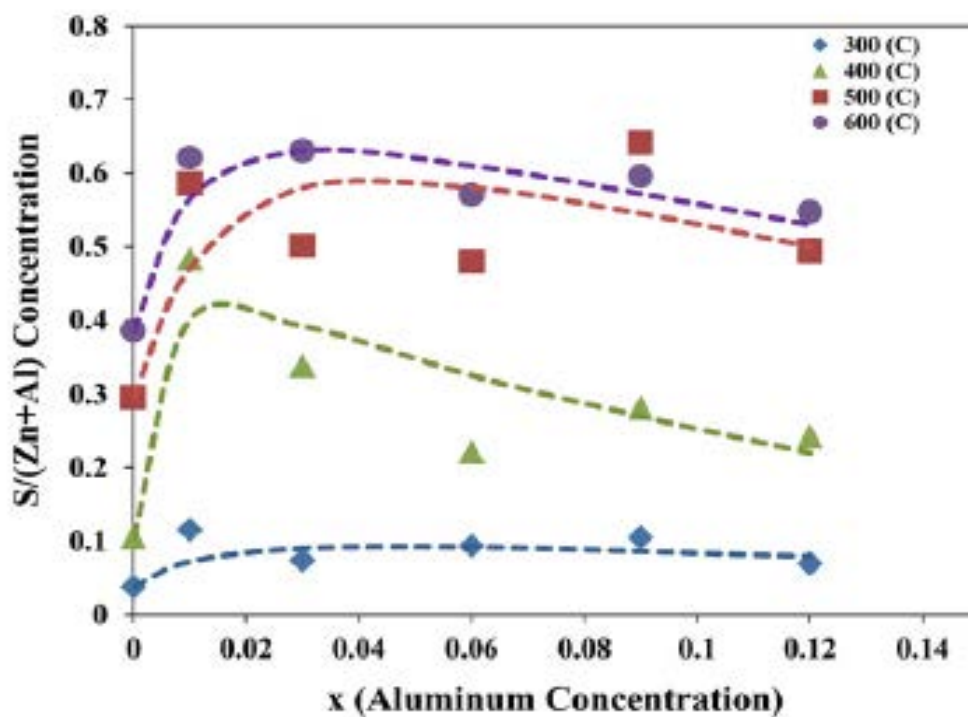


۱-۲- حذف H₂S به کمک نانو ذرات دوپ (تقویت) شده با آلومینیوم

یکی از رایج ترین روشهای جذب H₂S استفاده از اکسید روی به عنوان جاذب می باشد [۱]. در این روش، گاز از درون یک راکتور که حاوی نانو ذرات اکسید روی در درجه حرارت حدود ۷۰۰ درجه سانتی گراد می باشد، عبور داده می شود. جهت ایجاد جریان مناسب، گاز آرگون به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار میگیرد. طی این فرایند H₂S موجود در گاز با نانو ذرات اکسید روی واکنش داده و منجر به تولید ZnS و آب می شود [۲]. پرهوده و همکاران [۳] خاصیت جذب نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده با آلومینیوم را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیقات نرخ جذب H₂S توسط اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم در غلظت های مختلف آلومینیوم و در دماهای مختلف اندازه گیری شده و با نتایج حاصل از نرخ جذب H₂S توسط نانو اکسید روی خالص مورد مقایسه قرار گرفته اند. شکل ۱ نشان می دهد که با افزایش دما میزان جذب افزایش می یابد. همچنین در شکل ۱ مشخص است که میزان جذب H₂S توسط نانوذرات اکسید روی با حضور غلظت یک درصدی Al حتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد از میزان جذب H₂S توسط نانو ذرات خالص اکسید روی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد بیش تر است. توانایی جذب H₂S توسط نانو ذرات اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم، با اندازه گیری میزان گوگرد جریان، قبل و بعد از تماس گاز با ذرات دوپ شده، توسط تصاویر XRD سنجیده شده است. در این روش در واقع با قرار دادن اتم Al در کریستال اکسید روی، نظم شبکه تا حدودی به هم خورده می شود. به این ترتیب، استحکام شبکه کریستالی کمتر شده و این ترکیب به انرژی کمتری جهت واکنش با H₂S نیاز دارد. لازم به ذکر است که یون آلومینیوم دارای الکترون اضافی است که می تواند به شکستن H₂S کمک کند و باعث ایجاد واکنش ساده تر بین H₂S و نانو ذرات اکسید روی شود. هم چنین این اتم ها به دلیل داشتن شعاع یونی کوچک تر از نانو ذرات اکسید روی، زمانی که در شبکه قرار می گیرند باعث کوچکتر شدن سایز و پارامترهای شبکه می شوند [۴]. با وجود اینکه افزایش غلظت Al منجر به افزایش میزان جذب در تمامی نمونه ها شده، اما این کار با محدودیت هایی نیز همراه است، از جمله گران تر بودن Al نسبت به نانو ذرات اکسید روی و اینکه افزایش بیش از حد Al منجر به افزایش سایز نانوذرات اکسید روی دوپ شده می شود. در واقع با افزایش سایز، نسبت سطح به حجم این

ذرات که مهم ترین عامل در جذب H₂S می باشد، افزایش می یابد و در نتیجه میزان جذب کاهش می یابد. استرومال^۱ و همکاران [۵] نشان داده اند که حلالیت یک ناخالصی در پلی کریستال با کاهش اندازه آن ها افزایش می یابد، چون ناخالصی ها نه تنها در بخش عمده ای از بلور بلکه در مرز دانه ها نیز حل می شوند [۵، ۶]. ضخامت لایه های مرزی ایجاد شده به شدت به غلظت دوپ کننده بستگی دارد. از آنجا که نمونه دوپ شده با غلظت ۰,۰۱ Al دارای کوچک ترین سایز و بیش ترین نسبت سطح به حجم می باشد در نتیجه بیش ترین میزان جذب در این غلظت صورت می گیرد. دلیل نزول میزان جذب برای غلظت های بیش از ۰,۰۱ Al در دماهای مختلف، افزایش اندازه ذرات و کاهش نسبت سطح به حجم آن ها می باشد. البته لازم به ذکر است که حتی برای نمونه با غلظت ۰,۱۲ Al نیز اندازه ذرات به طور متوسط کوچک تر از اندازه ذرات اکسید روی خالص بوده و به همین دلیل میزان جذب آن بیش تر است [۳].

1. Straumal



شکل ۱ تغییرات میزان جذب نسبی گوگرد (S) برحسب غلظت آلومینیوم

شده است، فعالیت کاتالیستی بیشتری جهت حذف H₂S در مقایسه با سولفورزادهای تجاری نشان داده است. ماده جاذب آماده شده دارای تعداد زیادی ریزحفره و نانوحفره می باشد که موجب ظرفیت بالای جذب H₂S می گردد. عامل بحرانی دیگر توزیع موزون و متعادل فاز فعال درون ماده مزو متخلخل می باشد. واکنش سولفورزدایی عمدتاً در ریزحفره ها رخ می دهد و محصولات واکنش در کانال های ریزحفره و بر سطح مواد جاذب تجمع می یابند. تصاویر TEM S/Z^۱ قبل و بعد از سولفورزدایی در شکل ۲ نشان داده شده است.

چهارچوب ستونی ماده SBA-15 مشاهده شده برای S/Z^۱ نشان می دهد که ساختار اصلی بعد از اصلاح نانوذرات ZnO (شکل ۲، b) حفظ شده است. تصاویر S/Z^۱ برخی انحرافات (شکستگی ها) را در فضای بین کانال ها نشان می دهد. ذرات (سایه های سیاه) و مزوحفره ها (ستون های سفید) در شکل مشاهده می شوند. این شکل ها نشان می دهند که نانوذرات ZnO درون ریزحفره ها توزیع شده اند. همچنین تصویر S/Z-E^۲ (شکل ۲، b) نشان می دهد که ذرات درون ریزحفره ها می توانند به خوبی در کانال های مزو متخلخل مواد توزیع شوند که این شاید محصول واکنش سولفورزدایی باشد.

1- ZnO/SBA-15

2- The Exhausted Sample After Desulphurization

۲-۱-۲- حذف کاتالیستی H₂S از جریان گاز به کمک ماده SAB-15 بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی همانطور که می دانیم توانایی جذب H₂S به تخلخل [۱۰] و سطح شیمیایی [۱۱] جاذب بستگی دارد. به علاوه، جایگزینی عناصر در چهارچوب، اشباع اجزای فعال و بی حرکتی گونه های فعال با ساختار از قبل تعیین شده می تواند سایت هایی منفرد با خواصی بی نظیر را فراهم کند. بنابراین یک روش مناسب برای بهبود ظرفیت سولفورزدایی فاز فعال در مواد مزو متخلخل می باشد. بارگیری جامدات مزو متخلخل با اکسید فلزات، توسط رطوبت اشباع اولیه اکسید فلز و روش اولتراسونیک قابل اجرا می باشد. روش اولتراسونیک یک راه موثر برای پخش همگن ذرات مهمان درون حفرات میزبان است. سایت های میزبان SBA-15 که نانو ذرات ZnO درون آن قرار می گیرند، ریزحفره ها و نانو حفره ها می باشند. اکسید فلز روی ثابت تعادل بالایی جهت حذف H₂S در دمای محیط دارد.

در این بررسی [۱۲] یک جاذب جدید H₂S شامل SBA-15 که توسط نانو ذرات ZnO پوشیده شده، مورد مطالعه قرار گرفته است. این مواد به طور موثری H₂S را از بخارات گاز حذف می کنند. SBA-15 که با ۳/۰۴٪ روی بارگذاری

بنابراین می توان نتیجه گرفت که نانوذرات ZnO به خوبی در ماده توزیع می شوند و روش اولتراسونیک، یک روش موثر جهت پراکنده ساختن همگن ذرات مهمان بر سطح میزبان و جذب H₂S از جریان گاز می باشد [۱۳].

۲-۱-۳- جذب شیمیایی هیدروژن سولفید با اکسید روی اصلاح شده با Al-SBA-15

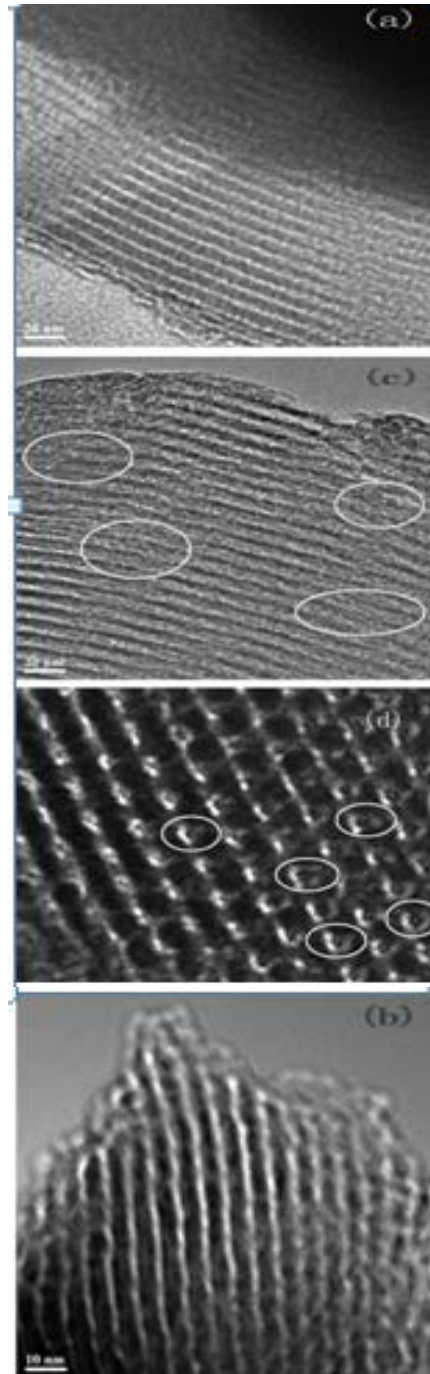
گرفتن H₂S توسط Al-SBA-15 بارگذاری شده با نانوذرات ZnO در دمای اتاق طی واکنش گاز-جامد در یک شبکه هیدراته نازک از اکسید فلزات انجام می شود. این واکنش به تولید سولفید می انجامد:



SBA-15 دارای دیواره های حفره ای ضخیم تر، حفره های پهن تر و پایداری حرارتی و هیدرو حرارتی بالاتری نسبت به سایر سیلیس های مزو متخلخل دارد [۱۴]. در میان جاذب های H₂S در دمای پایین، ZnO ثابت تعادل بالایی دارد و می تواند H₂S را تا غلظت کمتر از ۱ ppm حذف کند. بنابراین نانوذرات ZnO را می توان به عنوان گونه های فعال انتخاب نمود.

پس از بررسی تاثیرات شیمیایی و طبیعت ماده افزودنی ZnO و خواص آن بر ظرفیت سولفورزدایی، آنالیزها نشان دادند که مواد سنتز شده AS^۱ ریزحفره های شش گوشه و نانو حفره های فراوانی دارند [۱۵]. نانوذرات ZnO نیز به خوبی دیسپرس شده و درون کانال ها و دیواره های سیلیس مزومتخلخل جای می گیرند. ریزحفره ها و به خصوص نانو حفره ها هر دو سایت هایی فعال برای گرفتن H₂S از جریان های گازی هستند. افزایش ظرفیت حذف H₂S از جریان گازی به دلیل ادغام ساختار حفره ای مواد مزو متخلخل و خواص سولفورزدایی نانوذرات ZnO می باشد. بنابراین ZnO/Al-SBA-15 می تواند یک گزینه موثر برای حذف H₂S از جریان های گازی باشد.

از جدول ۱ می توان دریافت که سطح و حجم میکرو حفره ASZ-2 تقریباً با سطح و حجم حفره ASZ-1 برابر است، اما برای سایر ASZ (3,4,5) ها با افزایش میزان Zn این مقادیر به سرعت کاهش می یابند دلیل این رفتار را شاید بتوان این گونه بیان کرد که به دلیل رفتار میکروویو، نانوذرات ZnO وارد میکرو حفره های روی دیواره AS می شوند. بنابراین، میزان Zn نقشی کلیدی در کنترل تخلخل مواد بازی می کند.



شکل ۲ تصاویر TEM از SBA-15(a)، S/Z (b) و S/Z-E گرفته شده از مسیر عمودی (c) و افقی (d) بر محور کانال ها

1 - Al-SBA-15

2 - Al-SBA-15 بارگذاری شده با ZnO را با ASZ-1,5 که نشان دهنده مقادیر متفاوتی از Zn می باشد نمایش می دهیم.

جدول ۱ خواص ساختاری نمونه های مختلف تعیین شده با جذب سطحی N_2 [۱۵]

Sample	RFT Surface area (cm ² /g)	Micropore area (cm ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	RJH desorption average pore diameter (nm)
S	686.7	234.6	0.10	1.64	8.2
AS	453.6	57.1	20.0	0.64	5.4
ASZ-1	445.8	6.04	0.01	0.65	5.1
ASZ-2	434.0	39.8	0.01	0.69	5.9
ASZ-2E	427.0	40.1	0.02	0.72	6.3
ASZ-3	322.7	25.4	0.01	0.56	5.8
ASZ-4	327A	19.7	0.01	0.55	5.8
ASZ-5	222.3	19.8	0.01	0.45	6.6

مراجع:

- [1] Davidson JM, Lawrie CH, Sohail K. Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide. *Ind Eng Chem Res* 1995; 34:2981-9.
- [2] Wang Xiaohui, Sun Tonghua, Yang Ji, Zhao Ling, Jia Jinping. Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. *Chem Eng J* 2008; 142:48-55.
- [3] S. Parhoodeh, M. Zargar Shoushtari, M. Farbod, Efficient absorption of H₂S by aluminum doped zinc oxide nanoparticles, *Materials Letters* 78 (2012) 188-191.
- [4] M. Farbod, M. Zargar Shoushtari, S. Parhoodeh, Fabrication and characterization of Zn_{1-x}Al_xO nanoparticles by DC arc plasma. *Physica B: Condens Matter* 2011; 406:205-10.
- [5] Straumal Boris, Baretzky Brigitte, Mazilkin Andrei, Protasova Svetlana, Myatiev Ata, Straumal Petr. Increase of Mn solubility with decreasing grain size in ZnO. *J Eur Ceram Soc* 2009; 29:1963-70.
- [6] Straumal BB, Mazilkin AA, Protasova SG, Myatiev AA, Straumal PB, Baretzky B. Increase of Co solubility with decreasing grain size in ZnO. *Acta Mater* 2008; 56:6246-56.

در نهایت می توان گفت که مواد مزو ساختار یک فعالیت کاتالیستی برای پاکسازی گازها در دمای اتاق ارائه می دهند. این رفتار کاربرد مواد مزو متخلخل را برای جداسازی و خالص سازی جریان های گازی گسترش می دهد.

۳- نتیجه گیری

سولفید هیدروژن گازی بی رنگ، سمی، با بوی قابل احساس در غلظت های بسیار کم است. مهمترین عامل تولید H₂S احیا سولفات توسط باکتری های بی هوازی می باشد. از جمله معمول ترین روش هایی که جهت حذف این ترکیب از جریان های گازی به کار می رود، می توان به استفاده از نانو ذرات اکسید روی اشاره کرد. تحقیقات نشان داده در صورتی که نانو ذرات اکسید روی با مواد دیگری مانند الومینیوم، SAB-15، Al-SBA-15 دوپ (تقویت) شوند راندمان فرایند سولفور زدایی در دماهای پایین تر به میزان قابل توجهی افزایش می یابد.



200240, PR China.

[13] D.N. Thanh, K. Block, T.J. Bandosz, Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron, *Chemosphere* 59 (2005) 343–353.

[14] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.

[15] Xiaohui Wang, Jinping Jia, Ling Zhao, Tonghua Sun, "Chemisorption of hydrogen sulphide on zinc oxide modified aluminum-substituted SBA-15", School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai 200240, PR China.

[7] M. Steijns, P. Koopman, B. Nieuwenhuijse, P. Mars, The mechanism of the catalytic oxidation of hydrogen sulfide. III. An electron spin resonance study of the sulfur catalyzed oxidation of hydrogen sulfide, *J. Catal.* 42(1976) 96–106.

[8] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H₂S removal by activated carbons, *J. Colloid Interf. Sci.* 216 (1999) 360–369.

[9] X. Wang, T. Sun, J. Yang, L. Zhao, J. Jia, Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 142 (2008) 48–55.

[10] M.A. Daley, C.L. Mangun, J.A.D. Barr, S. Riha, A. Lizzio, G. Donnals, J. Economy, Adsorption of SO₂ onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACFs), *Carbon* 35 (1997) 411–417.

[11] A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, T.J. Bandosz, Desulfurization of digester gas: prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide, *Catal. Today* 99 (2005) 329–337.

[12] Xiaohui Wang, Tonghua Sun, Ji Yang, Ling Zhao, Jinping Jia, "Low-temperature H₂S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles", School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai



Gas Desulfurization Process Using ZnO Nanoparticles

M. Shariaty Niassar¹, M. Ezati¹, Sh. Morsaly¹

1- Iran, Tehran, Tehran University, Department of Chemical Engineering

mshariat@ut.ac.ir

Abstract

Removal of acid gas components for corrosion control, prevent catalysts poisoning in downstream processes and environmental standards in oil, gas and petrochemical much is important. The operation of H₂S absorption towers, common industrial catalysts, gas sensors and absorbed sulfide is used in drilling environments. The removal of hydrogen sulfide, zinc oxide, due to its high equilibrium constant of the process, such as the desulfurization of synthesis gas is heavily used. In these processes, hydrogen sulfide is converted to sulfur coal output current due to the high temperature of the adsorbent bed of zinc oxide used.

Keywords: Desulfurization, Gas stream, Zinc Oxide Nanoparticles.



مطالعه حلال‌های فیزیکی مورد استفاده در فرایندهای حذف گازهای اسیدی از جریان‌های گازی

سید علی طاهری^{۱*}، آفرین زارعی^۲، کاظم کاشفی^۱، نادیا حسن زاده^۳

۱- پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

۳- مرکز ایده پردازان جوان، پژوهشگاه صنعت نفت

Taherisa@ripi.ir

afarin.zarei@gmail.com

Kashefik@ripi.ir

nana_hasanzadeh@yahoo.com

چکیده

امروزه حذف گازهای اسیدی از جریان‌های گازی با استفاده از حلال‌های فیزیکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. تا به حال هشت فرایند با استفاده از هفت حلال فیزیکی شناخته شده است که در این مطالعه به بررسی فنی-اقتصادی فرایندهای حلال‌های فیزیکی توسعه داده شده، مزایا و معایب و نوع کاربرد هر فرایند برای گرفتن گازهای اسیدی از یک جریان گازی پرداخته شده است. فرایندهای تجاری شده حلال‌های فیزیکی در سرتاسر جهان نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در انتها نتیجه گیری می‌شود که حلال‌های فیزیکی برای فرایندهای با فشار عملیاتی بالا و غلظت بالای گازهای اسیدی مناسب هستند و در مقایسه با حلال‌های شیمیایی انرژی کمتری مصرف می‌کنند و تخریب کمتری دارند.

کلمات کلیدی: گاز گلخانه‌ای، گاز اسیدی، آلودگی هوا، گرفتن، حلال فیزیکی.

۱- مقدمه

گازهای اسیدی عموماً به ترکیبات گوگردی و دی‌اکسیدکربن موجود در جریان گازی اطلاق می‌شود. بخشی از این مواد در فرایند تولید مواد شیمیایی و به عنوان محصول جانبی تولید می‌شوند، در حالی که بیشتر تولید گازهای اسیدی ناشی از سوزاندن سوخت‌های فسیلی در فرایند تولید برق است. گاز طبیعی نیز به عنوان یکی از منابع اصلی این گازها به شمار می‌رود که قبل از مصرف خانگی و یا صنعتی به منظور انتقال از طریق خط لوله باید از این مواد عاری شود.

به طور کلی روش‌های گرفتن گازهای اسیدی را به دو روش فیزیکی و شیمیایی می‌توان تقسیم کرد. مهمترین عامل اقتصادی بودن فرایند جذب شیمیایی برای جداسازی گازهای اسیدی از گازهای احتراق، پایین بودن فشار بخار گازهای اسیدی (۰/۰۳ تا ۰/۱۵ اتمسفر) است [۱]. با گذشت زمان محققین پی بردند که برای جداسازی دی‌اکسیدکربن می‌توان از

با افزایش تولید دی‌اکسید کربن نگرانی‌های مجامع بین‌المللی در مورد گرم شدن کره زمین رو به افزایش است. نتایج مطالعات اخیر آژانس بین‌المللی انرژی^۱ نشان می‌دهد بدون اعمال سیاست‌های بازدارنده، نقش زغال سنگ و سایر سوخت‌های فسیلی در تأمین انرژی مورد نیاز بشر افزایش خواهد یافت [۱]. از سوی دیگر کشورهای جهان می‌توانند با به کار گیری تکنولوژی‌های ذخیره و نگهداری CO₂ (CCS)^۲ همچنان از این منابع ارزشمند انرژی استفاده کنند، در حالی که انتشار گازهای گلخانه‌ای و به خصوص دی‌اکسیدکربن را کاهش می‌دهند. در مورد سولفید هیدروژن نیز اقدامات بسیار جدی در سطح بین‌المللی انجام گرفته است تا میزان انتشارات این ماده سمی و خطرناک را به حداقل برسانند.

1. International Energy Agency (IEA)
2. Carbon Capture and Storage





روش پیش احتراق استفاده کرد. بدین ترتیب که قبل از احتراق سوخت، گازهای اسیدی از گاز سنتز^۱ جدا می شوند. غلظت بالای گازهای اسیدی در گاز سنتز گزینه های دیگری را برای جداسازی این مواد مانند حلال های فیزیکی ملزوم می کند. در فشار های پایین ظرفیت جذب حلال های فیزیکی پایین است، اما در فشارهای بالا حلال های فیزیکی ظرفیت جذب بالایی دارند و می توانند یکی از گزینه های محتمل برای استفاده در فرایند جداسازی باشند [۲-۳].

به دلیل حلالیت پایین H_2S و CO_2 در آب، تلاش های اولیه برای استفاده از آب به عنوان حلال فیزیکی موفقیت چندانی نداشتند. اولین فرایند تجاری با استفاده از یک حلال فیزیکی (متانول)، فرایند رکتیسول^۲ بود، که برای تصفیه ی گاز سنتز و جداسازی سایر ناخالصی ها علاوه بر H_2S و CO_2 و تولید گاز محتوی تنها چند ppm از H_2S و CO_2 طراحی شده بود. این فرایند در دهه های خیلی پایین (۱۰۰-۱- فارنهایت) عمل می کند، و در مقایسه با سایر فرایندهای حلال فیزیکی، پیچیده تر است [۴]. تمایل به استفاده از فرایندهای حلال فیزیکی در دهه ی ۱۹۶۰، با معرفی فرایند حلال فلور^۳، سلکسول^۴ و چند فرایند دیگر شتاب بیشتری گرفت. اخیراً، دسته ی دیگری از فرایندها با استفاده از جاذب ترکیبی^۵ شامل حلال فیزیکی و شیمیایی، مورد توجه قرار گرفته و به صورت تجاری در آمده است [۴].

در این مطالعه فرایندهای فیزیکی گرفتن گازهای اسیدی از یک جریان گازی که به صورت تحقیقاتی و یا تجاری توسعه یافته است، مورد بررسی قرار می گیرد. با نگاهی کلی به فرایند جذب گازهای اسیدی با استفاده از حلال های فیزیکی، مزایا و معایب این فرایندها در مقایسه با فرایندهای جذب شیمیایی و نوع کاربرد هر فرایند شرح داده می شود.

۲- کلیاتی در مورد فرایندهای جداسازی با استفاده از حلال فیزیکی

ساده ترین فرایند حلال فیزیکی شامل احیاء حلال به وسیله ی فلش در محیط اتمسفری یا خلأ و یا به وسیله دفع با گاز خالص انجام می شود. این فرایند، گاز تصفیه شده ای را تولید می کند که مقادیری از گاز اسیدی را با خود به همراه دارد. در صورتی که مقدار H_2S در گاز خروجی ناچیز باشد و یا وجود نداشته باشد، و غلظت CO_2 نیز بین ۲ تا ۳ درصد

تغییر کند، طراحی فرایند عملی است. در صورتی که مقادیر بالایی از H_2S در گاز خروجی موجود باشد، علاوه بر عملیات فوق استفاده از احیاء حرارتی نیز برای رسیدن به ترکیب درصد مطلوب از گاز خروجی ضروری است [۵]. گرمای مورد نیاز برای فرایند حلال فیزیکی در مقایسه با حلال شیمیایی مانند آمین بسیار کمتر است که این به دلیل ناچیز بودن گرمای دفع حلال های فیزیکی است. نرخ گردش حلال به خصوص هنگامی که فشار جزئی دی اکسید کربن بالا باشد، نیز در این حالت پایین است [۶].

حلال های فیزیکی اصولاً برای جداسازی CO_2 از هیدروژن خام و گازهای سنتز آمونیاک تولید شده به وسیله ی اکسیداسیون جزئی یا رفرمیگ بخار و یا برای جداسازی گازهای اسیدی از گاز طبیعی مورد استفاده قرار می گیرند. از آنجا که جداسازی دی اکسید کربن در فشارهای بالا به نحو مطلوبی انجام می پذیرد، جریان خروجی از ریفورمر^۶ نیز به منظور دستیابی به فشار مورد نظر - همانند گاز خروجی از فرایند سنتز آمونیاک یا هیدروکراکینگ - باید پس از فشرده سازی وارد واحد بازیافت CO_2 شود. در این شرایط، وزن مولکولی جریان گازی حاوی مقادیر زیادی از دی اکسید کربن، بالاست و بنابراین استفاده از کمپرسورهای سانتریفوژ ارزان برای فشرده سازی جریان گاز کافی است.

حلالیت هیدروژن سولفید نسبت به دی اکسید کربن در اکثر حلال های آلی، به طور قابل ملاحظه ای بیشتر است و امکان حذف انتخابی H_2S ^۷ به منظور دستیابی به خلوص بالا، وجود دارد [۵]. این خصوصیت به ویژه در حالتی که نسبت CO_2 به H_2S در گاز ورودی آنقدر زیاد است که گاز اسیدی خروجی نمی تواند در فرایند بازیافت سولفور کلاوس^۸ مورد استفاده قرار گیرد، اهمیت زیادی پیدا می کند. با حذف تقریباً تمام هیدروژن سولفید و تنها بخشی از دی اکسید کربن، گاز اسیدی خارج شده می تواند در فرایند کلاوس مورد استفاده قرار گیرد.

سایر ناخالصی ها مانند کربونیل سولفید، کربن دی سولفید و مرکاپتان ها، که به مقدار ناچیزی در جریان گازی وجود دارند، تقریباً در تمامی حلال های آلی انحلال پذیرند و همراه با سایر گازهای اسیدی و به آسانی جدا می شوند. حلالیت هیدروکربن ها در حلال های آلی، با افزایش وزن مولکولی هیدروکربن ها افزایش می یابد. در نتیجه، هیدروکربن های سنگین تر از اتان، به مقدار زیادی در حلال حل شده، و در

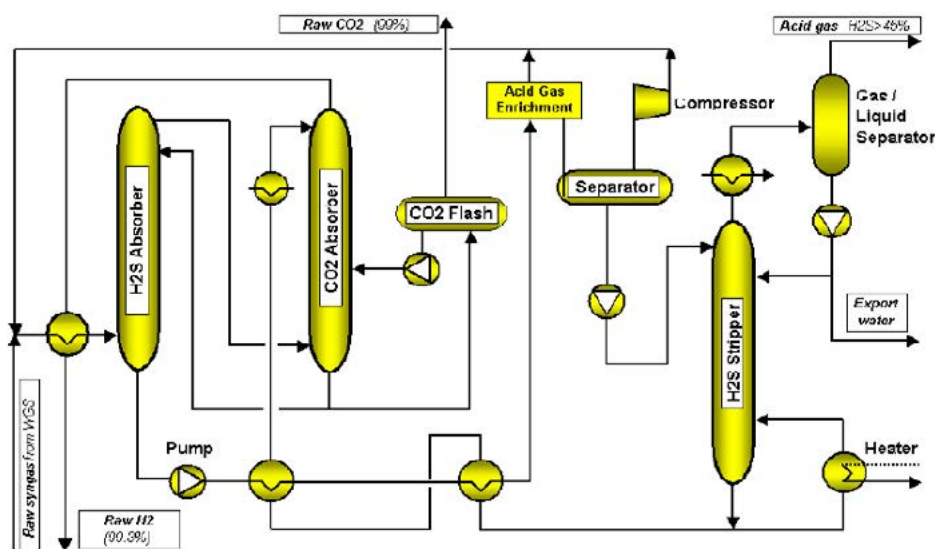
6. Reformer
7. Selective removal
8. Claus sulfur recovery

1. Syngas
2. Rectisol
3. Fluor
4. Selexol
5. Mixed absorbent



- تانک‌های فلش، همراه با گاز اسیدی از حلال جدا می‌شوند. اگرچه طراحی‌های خاصی برای این حالت در نظر گرفته شده است، اما عموماً فرایندهای حلال فیزیکی برای پالایش جریان‌های حاوی مقادیر قابل توجهی از هیدروکربن‌های پنج کربنه و بیشتر اقتصادی نیستند. به دلیل حالیت بالای ترکیبات آروماتیکی و تمایل بالای آنها به تجمع در حلال‌های فیزیکی، حتی در صورت وجود مقادیر کم از این مواد، جداسازی آنها از حلال به دلیل ایجاد مشکلات فرایندی ضروری است [۴].
- به طور کلی به منظور انتخاب فرایند مناسب از بین حلال‌های فیزیکی باید پارامترهای زیر را در نظر گرفت:
- ۱- کارایی فرایند در مورد خلوص گاز پالایش شده و ترکیب گاز اسیدی حاصل
 - ۲- اتلاف هیدروکربن‌های سبک و سنگین (یا سایر ترکیبات با ارزش)
 - ۳- تجربه و مهارت مجری طرح جهت تطبیق فرایند با شرایط مورد نظر
 - ۴- توانایی و روش بکار رفته جهت حذف ناخالصی‌های احتمالی مانند NH_3 ، COS ، هیدروکربن‌های آروماتیک و ...
 - ۵- مهارت در مقابله با خوردگی، کف‌کنندگی یا سایر مشکلات عملیاتی
 - ۶- هزینه تزریق اولیه حلال
 - ۷- هزینه تعویض حلال (که تابعی از دماهای عملیاتی، فشار بخار حلال، پایداری حلال و ناپایداری حلال است).
 - ۸- مقدار انرژی و در صورت لزوم میزان گاز جداکننده مصرفی
 - ۹- هزینه حق لیسانس فرایند
- در زیر نمودار جریانی فرایند یک حلال فیزیکی (سلکسول) برای جداسازی دی‌اکسیدکربن و سولفید هیدروژن از جریان گاز سنتز آمده است.

شکل ۱ نمودار جریانی فرایند سلکسول واحد آمونیاک فارملند - ترکیب درصد گاز ورودی H_2 ۵۰٪ و CO_2 ۴۰٪ است [۷]



۳- معرفی حلال‌های فیزیکی

باشند. همچنین، این مواد باید ویسکوزیته پایینی داشته و بتوانند آب را به خوبی جذب کنند. آنها باید غیر خورنده، واکنش‌ناپذیر با تمام اجزاء موجود در گاز، در دسترس با قیمت مناسب و ترجیحاً در دمای محیط فشار بخار کمی داشته باشند.

فهرست کاملی از فرایندهای خالص سازی با استفاده از حلال فیزیکی به همراه حلال مورد استفاده در هر فرایند که در



گذشته یا اخیراً به صورت تجاری درآمده‌اند در جدول ۱ آورده شده است. در گذشته حلال‌های زیادی برای استفاده در فرایند خالص سازی گاز طبیعی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، و بررسی‌ها برای یافتن حلال‌های مناسب برای این فرایند، همچنان ادامه دارد.

از میان هفت حلال فیزیکی مورد استفاده در فرایندهای حلال فیزیکی، متانول، DMEPG، پروپیلن کربنات و NMP خواص مناسب‌تری را برای جذب گازهای اسیدی در فرایندهای مربوطه از خود نشان داده‌اند، از این رو فرایندهای

تجاری شده با استفاده از این حلال‌های فیزیکی کارایی بالاتری دارند. برخی از خواص این حلال‌ها در جدول ۲ آورده شده است. متانول دارای بیشترین فشاربخار است به همین علت دمای عملیاتی مورد نیاز این حلال بسیار پایین است. حلال NMP نسبت به DMPEG، PC و یا MPE دارای فشار بخار بیشتری است و برای کاهش اتلاف حلال از جریان گاز خروجی نیاز به واحد شستشو با آب می‌باشد. در حالی که فرایندهای Selexol، Fluor و Sepasolve MPE نیازی به واحد شستشو با آب ندارند.

جدول ۱ فرایندهای حلال فیزیکی

نام فرایند	حلال
فلور	پروپیلن کربنات (PC)
سلکسول	دی‌متیل‌اتر پلی‌اتیلن گلایکول (DMEPG)
سپاسولف ^۱ MPE	متیل ایزوپروپیل اتر پلی‌اتیلن گلایکول (MPE)
پوریسول ^۲	N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP)
رکتیسول	متانول
ایفیکسول ^۳	متانول
استاسلوان ^۴	تری‌بوتیل فسفات
متیل سیانو استات ^۵	متیل سیانو استات

حلال Selexol بالاترین ویسکوزیته را دارد و این مسئله در صورت کاهش دمای حلال تاثیر زیادی روی انتقال جرم و حرارت می‌گذارد. اگرچه دمای عملیاتی فرایند Selexol تا 175°C می‌تواند افزایش یابد، ولی برای حفظ پایداری حلال Fluor دمای عملیاتی ماکزیمم حدود 65°C است. در جدول ۳ خلالت برخی ترکیبات مهم در این چهار حلال آمده است. داده‌های ارائه شده در دمای یکسان، برای سه حلال ظرفیت جذب یکسانی را برای CO_2 نشان می‌دهد. در حالی که ظرفیت جذب Selexol و Purisol برای H_2S سه برابر حلال Fluor است.

به همین علت واضح است در مواردی که خوراک ورودی دارای مقادیر قابل توجه H_2S و یا مواردی که حذف انتخابی H_2S مد نظر می‌باشد، روش‌های Selexol و Purisol نسبت به روش Flour برتری دارد. اما زمانی که طراحی بر مبنای CO_2 است مانند مواردی که میزان H_2S بسیار ناچیز باشد، فرایند Flour به علت جذب کمتر هیدروکربن‌ها از دو فرایند دیگر بهتر است.

کارایی چهار فرایند اصلی حلال فیزیکی برای جداسازی دی‌اکسیدکربن در جدول ۴ به اختصار آورده شده است.

جدول ۲ اطلاعات مقایسه‌ای حلالها [۸]

حلال	DEPG	PC	NMP	MeOH
نام فرایند	Selexol	Fluor Solvent	Purisol	Rectisol
25 °C در (cP) ویسکوزیته	8/5	3	65/1	6/0
25 °C در (kg/m ³) گرانروی ویژه	1030	1195	1027	785
وزن مولکولی	280	102	99	32
فشاربخار در 25°C (mmHg)	00073/0	085/0	40/0	125
(°C) نقطه انجماد	-28	-48	-24	-92
760 mmHg در (°C) نقطه جوش	275	240	202	65
هدایت گرمایی (Btu/hr.ft.°F)	11/0	12/0	095/0	122/0
(°C) بیشترین دمای عملیاتی	175	65	-	-
گرمای مخصوص در 25 °C	49/0	339/0	40/0	566/0
25°C در (ft ³ /U.S. gal) CO ₂ حلالیت	485/0	455/0	477/0	425/0

جدول ۳ اطلاعات مربوط به حلالیت گاز در حلال‌های Selexol, Purisol, Rectisol و Fluor نسبت به CO_۲ [۸]

حلالیت در ۲۵°C (برای رکتیسول در ۲۵°C -)				
اجزاء سازنده گاز	سلکسول	فلور	پوریسول	رکتیسول
هیدروژن	013/0	0078/0	0064/0	0054/0
نیتروژن	020/0	0084/0	-	012/0
اکسیژن	-	026/0	035/0	020/0
متان	066/0	038/0	072/0	051/0
اتان	42/0	17/0	38/0	42/0
اتیلن	47/0	35/0	55/0	46/0
دیاکسید کربن	0/1	0/1	0/1	0/1
پروپان	01/1	51/0	07/1	35/2
n- بوتان	37/2	75/1	48/3	-
کربونیل سولفید	30/2	88/1	72/2	92/3
سولفید هیدروژن	82/8	29/3	2/10	06/7
n- هگزان	0/11	5/13	7/42	-
n- هپتان	7/23	2/29	0/50	-
آب	730	300	4000	-

جدول ۴ کارایی فرایندهای حلال فیزیکی برای حذف دی‌اکسیدکربن و ترکیبات گوگردی

نام فرایند	حذف CO ₂	حذف ترکیبات گوگردی	اتلاف هیدروکربن
فلور	بسیار مناسب	نامناسب	کم
سلکسول	بسیار مناسب	مناسب	متوسط
رکتیسول	بسیار مناسب	مناسب	زیاد
پوریسول	بسیار مناسب	بسیار مناسب	زیاد

جدول ۵ آخرین اطلاعات مربوط به فرایندهای حلال فیزیکی را ارائه می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، لیسانس فرایندهای استاسلوان، سپاسولف و متیل سیانو استات در حال حاضر ارائه نمی‌شود. البته فرایندهای استاسلوان و متیل سیانو استات هیچ‌گاه به صورت تجاری درنیامده‌اند.

جدول ۵ اطلاعات تجاری فرایندهای حلال فیزیکی

نام فرایند	دارنده‌ی لیسانس فرایند	وضعیت ارائه‌ی لیسانس	تعداد واحدهای تجاری [6]
فلور	Fluor Daniel	ارائه می‌شود	14
سلکسول	UOP	ارائه می‌شود	57
سپاسولف MPE	Badische (BASF)	ارائه نمی‌شود	4
پوریسول	Lurgi	ارائه می‌شود	7
رکتیسول	Lurgi and Linde AG	ارائه می‌شود	>100
ایفپکسول	Institut Français du Pétrole (IFP)	ارائه می‌شود	15
استاسلوان	IFP/Uhde	ارائه نمی‌شود	صفر
متیل سیانو استات	Unocal	ارائه نمی‌شود	صفر

۴- نتیجه‌گیری

با آب است. مثلاً متانول و پوریسول نیاز به شستشو با آب دارند ولی سلکسول و فلور به دلیل فشار بخار پایین، نیازی به شستشو با آب ندارند.

۲- دمای عملیاتی؛ در دماهای بالا حلالیت گازهای اسیدی کمتر است در نتیجه نیاز به حلال بیشتری است پس نرخ مایع در حال گردش افزایش مییابد و هزینه‌های عملیاتی افزایش مییابد.

۳- حضور هیدروکربنهای سنگین در جریان گاز؛ اگر غلظت هیدروکربنهای سنگین زیاد باشد، حلال فیزیکی مناسب نیست زیرا حلالهای فیزیکی، هیدروکربنهای سنگین به

باتوجه به مطالب گفته شده، فشار بخار حلال، دمای عملیاتی، مقدار هیدروکربن‌های سنگین و آب در خوراک، ویسکوزیته و واکنش‌پذیری حلال از جمله مهمترین پارامترهای تأثیرگذار بر طراحی فرایند جداسازی دی‌اکسیدکربن با استفاده از حلال فیزیکی هستند. اثر هر یک از این پارامترها بر فرایندهای اصلی حلال‌های فیزیکی به اختصار در زیر آمده است.

۱- فشاربخار حلال؛ اگر حلالی فشار بخار بالایی داشته باشد، اتلاف حلال زیاد است و برای بازیابی حلال نیاز به شستشو



خصوص پنتان را نیز جذب فیزیکی میکند. پس حلالی مناسب تر است که حلالیت هیدروکربنهای سنگین در آن کمتر است.

۴- جریان بازگشتی گاز؛ اگر حلالیت متان در حلال مورد نظر زیاد باشد، توان مصرفی کمپرسور برای بازگرداندن گاز فله شده به منظور محدود کردن اتلاف متان زیاد میشود.

۵- تجهیزات مورد نیاز؛ فرایند با متانول بیشترین تعداد تجهیزات را نیاز دارد ولی سائز مبدل ها و کمپرسورها بصورت قابل توجهی کوچکتر از تجهیزات مشابه در فرایند با دیگر حلال ها است. و به واسطه دمای پایین، کمترین توان تجهیزات و سرعت مایع در حال گردش را نیاز دارد. بار حرارتی کل مبدل برای PC بواسطه بار کم خنک کننده و اینکه به ریویلو کندانسور نیازی نیست از بقیه حلالها کمتر است.

۶- اتلاف حلال؛ در کل درحلال های فیزیکی اتلاف حلال کم است، و هرچه فشار بخار حلال پایینتر باشد و حلالیت هیدروکربنهای سنگین در حلال کمتر باشد، اتلاف کمتر است و در نتیجه هزینه های مربوط به احیا حلال کمتر میشود. ویسکوزیته حلال؛ اگر ویسکوزیته حلال زیاد باشد، میزان انتقال حرارت و جرم کاهش یافته و نیاز به تعداد سینی و آکنه بیشتر است در نتیجه هزینه های عملیاتی افزایش می یابد. آب در گاز خوراک؛ گاز خوراک شامل آب است و مهمترین ایراد حضور آب هزینه های اضافی پمپاژ است.

۷- واکنش پذیری حلال؛ در انتخاب حلال عدم واکنش پذیری حلال با اجزائی که در گاز خوراک هستند، مهم است. از عوامل دیگر می توان به اهداف پروژه، قیمت حلال، دسترسی به حلال و پایداری گرمایی است. از میان فرایندهای موجود، سلکسول و رکتیسول به عنوان پرکاربردترین فرایند جداسازی که امروزه نیز مورد توجه اند، شناخته می شوند. این فرایندها قابلیت جداسازی کلیه ترکیبات گوگردی را همراه با دی اکسیدکربن دارند که البته هریک با توجه به مشکلات فرایندی مربوط به خود، در دما و ترکیب درصد مشخصی از خوراک به کار می روند. فرایند حلال پوریسول نیز که توسط شرکت Lurgi برای رقابت با فرایند حلال سلکسول UOP ارائه شده است، پیشرفت قابل ملاحظه ای در سالهای اخیر داشته است، و می تواند به عنوان یکی از گزینه ها برای جداسازی دی اکسیدکربن در نظر گرفته شود. فشار بخار سلکسول پایین تر از پوریسول است درحالی که ویسکوزیته ی بالاتری دارد. این تفاوتها می تواند بر انتخاب هریک از این دو فرایند تاثیر گذار باشد. فرایند حلال فلور نیز بیشتر برای

جداسازی دی اکسیدکربن از جریان گازی حاوی مقادیر کمی هیدروژن سولفید به کار می رود. فرایند ایفیکسول نیز یکی از جدیدترین فرایندهای حلال فیزیکی است که همانند فرایند رکتیسول از حلال متانول استفاده می کند با این تفاوت که میزان جداسازی گازهای اسیدی با استفاده از این فرایند بیشتر از رکتیسول است. به طور کلی تمامی حلال های فیزیکی برای استفاده در فرایندهای جداسازی دی اکسیدکربن و به منظور حذف کلی CO₂ مناسبند [۸]. با داشتن ترکیب درصد، فشار کل و غلظت CO₂ در خوراک ورودی، و با در نظر گرفتن هریک از پارامترهای تاثیرگذار بر فرایندهای حلال فیزیکی می توان به درستی پربازده ترین و اقتصادی ترین فرایند را برای خوراک موجود انتخاب کرد.

مراجع:

- [1] IEA, "Prospects for CO₂ Capture and Storage," OECD/IEA, Paris 2004.
- [2] B. Burr and L. Lyddon, "Which physical solvent is best for acid gas removal?," Hydrocarbon Processing, pp. 43-50, January 2009.
- [3] H. Herzog, "Assessing the Feasibility of Capturing CO₂ from the Air," Massachusetts Institute of Technology 2003.
- [4] A. Kohl and R. Nielsen, Gas Purification, fifth ed.: Gulf Publishing Company, 1997.
- [5] S. A. Ebenezer, "REMOVAL OF CARBON DIOXIDE FROM NATURAL GAS FOR LNG PRODUCTION," Norwegian University of Science and Technology 2005.
- [6] SFA Pacific Worldwide Gasification Database," 2004.
- [7] P. Luby and M. R. Susta, "ZERO CARBON POWER GENERATION: IGCC AS THE PREMIUM OPTION," Powergen international, 2003.
- [8] B. Burr and L. Lyddon, "A COMPARISON OF PHYSICAL SOLVENTS FOR ACID GAS REMOVAL," Bryan Research & Engineering, Inc. 2008.

Study of Physical Solvents Suitable for Acid Gas Removal Processes from Gas Streams

Sayyed Ali Taheri¹, Afarin Zarei², Kazem Kashefi¹, Nadia Hasanzadeh³

1- Gas Institute, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

2- Chemical Engineering Department, Tehran-North Branch, Islamic Azad University

3- Idea Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

Taherisa@ripi.ir

afarin.zarei@gmail.com

Kashefik@ripi.ir

nana_hasanzadeh@yahoo.com

Abstract

Nowadays acid gas removal from gas streams using physical solvents is very common. Till now eight processes that use seven different physical solvents has been developed. In this study economic-technical investigation of physical solvent processes, advantages, disadvantages and application of every process for capture of acid gas from a gas stream has examined. Also commercialized processes all over the world have investigated. It was found that physical solvents are appropriate for high pressure and concentrated acid gas streams and they use less energy and have higher degradation time compared to chemical solvents.

Keywords: Greenhouse Gas, Acid Gas, Air Pollution, Capture, Physical Solvent.



مدلسازی فرآیند اکسایش زوجی متان

مهشید زرکش^۱، حسین بریجانیان^۱، ناصر رسولی^۱، فاطمه جدا^۱

۱: ایران - تهران - پژوهشگاه صنعت نفت

صندوق پستی ۱۳۷ - ۱۴۶۶۵

zarkeshm@ripi.ir

چکیده

در نگرش متداول از آن جهت که قادر به بیان تغییرات درجات آزادی حاکم در سیستم در نقاط مختلف نمی باشیم، چاره ای جز آزمایش برای دستیابی به ارتباط موجود در پارامترهای مختلف حاکم بر طراحی سیستم نیست. روابط تجربی بدست آمده از آزمایشات در محدوده ای از سیستم معتبر است که متغیرها در آنجا اندازه گیری شده اند، لذا جوابگوی تمام نیازها نمی باشند.

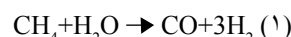
در استفاده از روش مکانیک سیالات محاسباتی تغییرات تمام درجات آزادی در هر نقطه و زمانی قابل دسترسی است. این امکان از آن جهت حاصل می شود که معادلات بقا در قسمت‌های بسیار کوچکی از سیستم اعمال و به صورت هم زمان حل می شود.

کلمات کلیدی: اکسایش زوجی متان، مدلسازی، اتیلن، درصد تبدیل

۱- مقدمه

قابلیت تجاری شدن را دارد مطرح می باشد. تحقیقات اولیه بر روی این فرآیند توسط کلر^۲ و بهزین^۳ در سال ۱۹۸۲ میلادی آغاز شده [۱] و توسط سایر محققین (برن^۴ ۱۹۸۳، هین سن^۵ ۱۹۸۴، چن^۶ و سایرین) پیگیری و توسعه یافته است. این فرآیند اغلب در فشار اتمسفریک و در محدوده دمایی °C ۹۰۰-۱۱۰۰ با استفاده از کاتالیستهای ترکیبات فلزات قلیایی و قلیایی خاکی صورت می گیرد. با ادامه تحقیقات بر روی این فرآیند در چند سال اخیر مشخص شده است که با تغییر شرایط عملیاتی فرآیند O.C.M می تواند در فاز گازی (در غیاب کاتالیست) نیز انجام شود که راندمان آن قابل مقایسه با فرآیند کاتالیستی است. [۱ و ۲].

معمولاً در صنعت با استفاده از فرآیندهای تبدیل غیر مستقیم و تبدیل مستقیم متان میتوان محصولات با ارزش تولید کرد. فرآیندهایی که از روش غیر مستقیم استفاده می کنند مرحله اول یکسانی دارند و آن تولید گاز سنتز بعنوان محصول واکنش ریفرمینگ توسط بخار^۱ است که بشدت گرماگیر می باشد:



در این فرآیند از کاتالیست نیکل استفاده می شود. دما در حدود °C ۹۰۰ و فشار نزدیک به ۲۰ بار است. هیدروژن تولید شده از واکنش را می توان برای تولید آمونیاک استفاده نمود که آمونیاک مصرف عمده ای در صنایع تولید کود شیمیایی دارد. تحقیقات با هدف شناسایی فرآیندهای جدید برای تبدیل مستقیم متان و اجتناب از تولید گاز سنتز بعنوان محصول واسطه عمدتاً از دهه هشتاد میلادی توسعه یافته است. فرآیندهای تبدیل مستقیم متان عبارتند از اکسیداسیون جزئی متان، زوج شدن حرارتی متان، فرایندهای دیگری که به نام - فرآیندهای BASF, Huls معروف هستند. فرآیند O.C.M بعنوان یکی از روشهای تبدیل مستقیم متان به محصولات با ارزشتر است و بعنوان یکی از فرآیندهایی که

۲- فرآیند اکسایش زوجی متان

اتیلن سبکترین هیدروکربن اولفینی است که بی رنگ و قابل اشتعال بوده، بوئی نسبتاً مطبوع دارد. وجود باند دو گانه در مولکول شرکت در واکنشهایی نظیر بسپارش^۷ و واکنشهای تولید هیدروکربنهای اشباع و مشتقات آنها را ممکن می سازد.

- 2 - Keller
- 3 - Bhasin
- 4 - Baern
- 5 - Hinsin
- 6 - Hinsin
- 7 - polimerization

1 - Steam Reforming





هندسه اتیلن نسبتاً ساده است و هر شش اتم در یک صفحه قرار دارند. اتیلن در آب و الکل بمقدار کم حل می شود و در اتر محلول است [۳].

در بین مواد شیمیایی آلی بیشترین حجم تولیدی مربوط به اتیلن است. این ماده عمدتاً توسط شکست مولکولی هیدروکربنها به کمک بخار آب تولید می شود. اتیلن مهمترین خوراک صنایع پتروشیمی است که می تواند به محصولات حد واسط بسیار زیادی تبدیل شود [۴] که از جمله آنها ترکیبات بسپارشی نظیر پلاستیکها، رزینها، الیاف مصنوعی، الاستومرها و نیز دیگر محصولات نظیر حلالها، نرم

کننده ها، پوشش دهنده ها و ضدیخ و الکلها می باشند [۵]. در فرآیند اکسایش زوجی متان فرآیند متان و اکسیژن همزمان وارد سیستم واکنشی می شوند و واکنش در مجاورت کاتالیستهای جامد صورت می پذیرد. محصولات مطلوب این فرآیند اتیلن و اتان می باشند که در کنار آنها بمقدار جزئی استیلن و هیدروکربنهای سنگینتر نیز تولید می شود. در این فرآیند واکنشهای اکسیداسیون کامل و پیرولیز هم وجود دارند که منجر به تولید مقادیر قابل توجهی H_2 , H_2O , CO , CO_2 می گردند.

جدول ۱ واکنشهای موجود در فرایند OCM و ثوابت سینتیک هر واکنش مطابق با رابطه ارنیوس

شماره واکنش	واکنش	A	E_{oct}
(1)	$*O_2 + 2* = 2O$	E-3 2/6	-11/8
(2)	$*CH_4 + O* = CH_3 + OH$	E9 1/9	123/1
(3)	$*C_2H_6 + O* = C_2H_5 + OH$	E9 1/4	108/1
(4)	$*C_2H_4 + O* = C_2H_3 + OH$	E9 1/4	127/8
(t5)	$* + *2OH* = H_2O + O$	E9 6/9	152/7
(6)	$*CH_3 + O* = CH_3O$	E6 3/6	0.00
(7)	$*2CH_3O* + 5O* = 2CO_2 + 3H_2O + 7$	0.00	0.00
(8)	$* + CO + O* = CO_2$	E9 1/9	93/7
(9)	$*CO_2 + * = CO_2$	E-5 5	-108/4
(10)	$4HO_2 = 3O_2 + 2H_2O$	1E-2	0.00

در این تحقیق از مکانیزم های شیمیایی ارائه شده توسط ایل-رایدل که نسبت به مکانیزمهای دیگر متداولتر میباشد استفاده شده است. مراحل واکنشهای ابتدائی کاتالیستی که در این مدل برای کاتالیست Sn/Li/MgO در نظر گرفته شده، در جدول ۱ آمده است (واکنشهای ۱-۱۰) که مهمترین مرحله هستند که بر روی کاتالیست صورت میگیرند.

واکنش اول مربوط به فعال شدن اکسیژن از طریق جذب سطحی تفکیکی می باشد. در واکنش دوم هیدروژن مولکول متان توسط گونه های اکسیژنی که جذب سطحی شده اند جدا شده و رادیکال متیل تولید می شود. با توجه به اینکه کاتالیست توانسته است یک اتم هیدروژن از متان بگیرد پس میتواند اتم هیدروژن را از مولکول اتان هم بگیرد زیرا قدرت باند C-H در اتان نسبت به متان 20 KJ/mol کمتر است.

جذب هیدروژن از متان یک واکنش مطلوب محسوب می شود زیرا منجر به تشکیل رادیکال اتیل می گردد که رادیکال اتیل از طریق واکنشهای فاز گازی به اتیلن تبدیل می شود. در واکنش چهارم یک اتم هیدروژن از اتیلن گرفته شده است. قدرت باند C-H در اتیلن نسبت به متان KJ/mol ۵ بیشتر است، با این حال انجام این واکنش امکانپذیر است. واکنش چهارم یک واکنش نامطلوب است زیرا منجر به تشکیل رادیکالهای وینیل می گردد که یک منبع مهم برای تشکیل منوکسیدکربن توسط واکنشهای فاز گازی می باشد. واکنش پنجم احیای سایت فعال را نشان می دهد که توام با آزاد شدن آب است. واکنشهای ۶ و ۷ تشکیل مستقیم دی اکسید کربن بر روی کاتالیست را نشان می دهد. واکنش ۷ ابتدائی نیست و شامل سلسله مرحله بر روی کاتالیست است که نهایتاً منجر به

تشکیل CO_x میشود. در واکنش ۸، CO با استفاده از اکسیژن فعال سطحی به CO_2 تبدیل می شود. بررسیهای تجربی نشان می دهد که CO_2 اثر بسیار ممانعت کننده ای بر میزان تبدیل متان و اکسیژن دارد. این اثر ممکن است بدلیل تشکیل کربناتها بر روی سطح کاتالیست باشد که منجر به کاهش تعداد سایتهای فعال می گردد که اثر ممانعت کنندگی آن توسط واکنش شماره ۹ لحاظ شده است که CO_2^* نمایانگر یک کربنات است. واکنش ۱۰ محتمل ترین مرحله پایانی هتروژن روی سطح اکسید فلزی است که یک مرحله ابتدائی نمیباشد. پس بطور کلی واکنشهای ۴-۲ و واکنشهای شروع هتروژن هستند.

۱-۲ معادلات سرعت و پارامترهای سینتیکی

همانگونه که قبلا عنوان شد، کسری از سایتهای فعال کاتالیست توسط CO ، CO_2 اشغال گردیده است که جذب این گونه ها بر روی سایتهای فعال کاتالیست در رقابت با جذب مولکول متان می باشد و موجب ایجاد اثر ممانعت کنندگی برای تشکیل رادیکال متیل می گردد. بدلیل اثر ممانعت کنندگی اکسیژن و CO_2 برای عبارت سرعت این واکنشها از معادله هویگن- واتسون^۱ استفاده می شود. برای واکنش مرحله دوم و با فرض جذب سطحی رقابتی اکسیژن و CO_2 معادله سرعت بقرار زیر است:

$$r_2 = \frac{K_{O_2} e^{-\frac{E_{a,O_2}}{RT}} (K_{CO_2} e^{-\frac{\Delta H_{ad,O_2}}{RT}} P_{O_2})^{n_2} P_{CH_4}}{\left[1 + (K_{O_2} e^{-\frac{\Delta H_{ad,O_2}}{RT}} P_{O_2})^n + K_{J,CO_2} e^{-\frac{\Delta H_{ad,CO_2}}{RT}} P_{CO_2} \right]^2} \quad (2)$$

مشاهده می شود که سرعت واکنش تابع خطی از فشار جزئی متان است.

از آنجایی که برای سایر واکنشهای اکسیداسیون نظیر اکسیداسیون اتان اتیلن و منوکسید کربن اثر ممانعت کنندگی اکسیژن وجود ندارد از معادله ساده شده هویگن- واتسون استفاده میشود که تنها اثر ممانعت کنندگی دی اکسیدکربن را لحاظ کرده است:

$$r_j = \frac{K_{0,j} e^{-\frac{E_{aj}}{RT}} P_c^{m_j} P_{O_2}^{n_j}}{\left(1 + K_{J,CO_2} e^{-\frac{\Delta H_{ad,CO_2}}{RT}} P_{CO_2} \right)^n} \quad (3)$$

1 -Hougen- Watson

مراحل ۶-۳، ۱، $j =$

برای واکنشهای دهیدروژناسیون حرارتی، ریفرمینگ توسط بخار اتیلن و واکنش شیفت آب- گاز از معادلات سرعت توانی استفاده شده است (معادلات ۴ الی ۷):

$$r_7 = K_{0,7} e^{-\frac{E_{a,7}}{R}} P_{C_2H_6}^{n_7} \quad (4)$$

$$r_8 = K_{0,8} e^{-\frac{E_{a,8}}{R}} P_{C_2H_4}^{m_3} P_{H_2O}^{n_8} \quad (5)$$

$$r_9 = K_{0,9} e^{-\frac{E_{a,9}}{R}} P_{O_2}^{m_9} P_{H_2O}^{n_9} \quad (6)$$

$$r_{10} = K_{0,10} e^{-\frac{E_{a,10}}{R}} P_{O_2}^{m_{10}} P_{H_2}^{n_{10}} \quad (7)$$

پارامترهای سینتیکی مورد استفاده در معادلات ۲ الی ۷ در مرجع [۸ و ۷] آمده است.

۲-۲ شرایط عملیاتی تاثیر گذار بر روی عملکرد

فرآیند OCM

مهمترین شرایط عملیاتی تاثیر گذار بر روی عملکرد فرآیند O.C.M را می توان بصورت زیر تقسیم نمود.

الف- فشار جزئی واکنشگرها:

افزایش فشار جزئی اکسیژن منجر به افزایش میزان تبدیل متان و کاهش گزینش پذیری محصولات مطلوب میگردد که این روند کلی برای همه کاتالیستها وجود دارد ولی میزان حساسیت به فشار جزئی اکسیژن بسته به نوع کاتالیست متفاوت است.

ب- اثر دما:

اثر دما در تمامی کاتالیستهای مورد بررسی یکسان است. با افزایش دما گزینش پذیری و راندمان محصولات مطلوب از





یک مقدار حداکثری عبور می نماید. دمایی که در آن گزینش پذیری محصولات مطلوب حداکثر است برای هر کاتالیست منحصر بفرد می باشد.

ج- اثر فشار کل:

فشار کل سیستم از اهمیت زیادی برخوردار است زیرا یک عامل مهم در تعیین اندازه راکتور و کار کمپرسورها در بخش جداسازی می باشد. با افزایش فشار اهمیت واکنشهای فاز گازی افزایش چشمگیری می یابد. همچنین افزایش فشار منجر به افزایش میزان تبدیل و واکنشگرهای اولیه می گردد ولی گزینش پذیری محصولات مطلوب تا حدودی کاهش می یابد.

۳- مدلسازی و نتایج

در این تحقیق برای تهیه مدل راکتور بستر ثابت فرآیند اکسایش زوجی متان و بررسی متغیرهای درصد تبدیل متان ، اکسیژن ، گزینش پذیری و بازده راکتور از نرم افزار فلونتت استفاده شد. معادلات پیوستگی، اندازه حرکت و معادلات واکنشی همزمان حل گردید. حل ایزوترم انجام شد و نتایج آن با نتایج کد نوشته شده توسط نرم افزار مطلب مقایسه و صحت جوابها بررسی شد.

لازم به ذکر است که چون معادلات پیوستگی؛ اندازه حرکت؛ انتقال اجزاء؛ واکنشهای شیمیایی؛ اثرات محیط متخلخل بایستی به طور همزمان وکوپل حل شوند و بدلیل وجود تعداد زیاد اجزاء شیمیایی (۹ جزء شیمیایی در طول راکتور بایستی حل گردند، CH_4 , O_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2O , H_2 , CO_2 , CO , N_2)، فرآیند حل طولانی است. با توجه به اینکه ۸ واکنش متفاوت درون راکتور انجام می شود و واکنشها از نوع Stiff هستند امکان حل معادلات به صورت جدا از هم وجود ندارد چرا که باعث واگرایی حل می گردد بنابراین از روش کوپل و متد حل معادلات Stiff در نرم افزار فلونتت ۶/۱ استفاده شده است. برای کاهش زمان حل ابتدا معادلات پیوستگی اندازه حرکت اثرات محیط متخلخل، انتقال اجزا متان و اکسیژن را حل کرده پس از اطمینان از رسیدن به همگرایی لازم معادلات مربوط به واکنشها حل می گردند. حل هر حالت به طور متوسط با کامپیوتر Dual-Core AMD Opteron(tm) Processor ۲۴۰۰ ، ۷۵ ساعت طول می کشد در واقع مرحله اول که حل بدون واکنش می باشد ۱۸ ساعت و حل کامل پس از همگرایی مرحله اول ۵۸ ساعت به طول می

انجامد. با توجه به کم بودن تعداد هسته های پردازش و استفاده از روش پردازش موازی shred، تفاوت چندانی بین cpu time و زمان فیزیکیال نبوده است. در واقع به دلیل کمبود ترافیک شبکه و المانهای استفاده شده، نزدیکی این دو زمان به هم قابل قبول است.

سه نوع مش با تعداد المانهای مختلف برای این مسئله حل شد و نتایج مسئله نسبت به تغییر مستقل بوده است. شرط همگرایی در مرحله اول هر حالت برابری دبی جرمی ورودی و خروجی و صفر بودن مجموع شارهای حرارتی ورودی و خروجی به محدوده حل می باشد. برای حل کامل نیز برابری دبی های ورودی و خروجی و ثابت ماندن حد اکثر دمای درون راکتور و دمای متوسط خروجی نسبت به تکرارهای متوالی شرط همگرایی حل است .

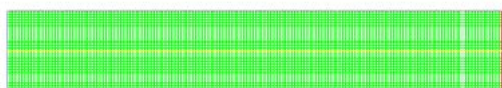
از آنجا که راکتور مورد بررسی کوچک میباشد میتوان ثابت بودن دما در طول راکتور را فرض مناسبی دانست. دمای درون راکتور ثابت می باشد و در نواحی مختلف بستگی به نرخ واکنش و یا متغیرهای دیگر ندارد. جهت تاثیر دما بر راندمان راکتور، مدلسازی در دماهای ۱۰۷۳ و ۱۱۲۳ درجه کلون (محدوده بیشترین بازده واکنش) انجام شد.

۱-۳ هندسه و المان بندی

مدل مساله لوله ای است به قطر ۲۹/۵ میلیمتر و طول ۱۶۵ میلیمتر که در نرم افزار gambit 2.0 به شکل نمایش داده شده در شکل ۱ مشبندی شده است. چون مساله از تقارن محوری برخوردار است بنابراین می توانیم مساله را به صورت متقارن حل کنیم .

از آنجا که درون لوله از مواد کاتالیستی پر می شود و لازم است که محیط را متخلخل در نظر بگیریم، از اعمال المان بندی لایه مرزی بر روی دیواره خودداری می کنیم.

شکل ۱ هندسه راکتور با المانهای مربعی





۳-۲ شرایط مرزی

ثابت رسیده، دوباره مقدار آن کمی کاهش می یابد در حالیکه اتیلن همواره در حال تولید است و مقدار آن در انتهای راکتور به بیشترین مقدار خود می رسد. چرا که اتان پس از تولید با اکسیژن واکنش داده، به اتیلن و بخار آب تبدیل می شود بنابراین اتان کاهش و اتیلن افزایش می یابد. این موضوع در نمودار نرخهای واکنش در شکل‌های ۱۰، ۱۱ و ۱۲ مشاهده می شود. واکنش اول و دوم نسبت به بقیه واکنشها از شدت بیشتری برخوردار هستند شدت واکنش اول در طول راکتور به خاطر کاهش اکسیژن و متان کاهش می یابد ولی واکنش دوم به خاطر افزایش اتان تولیدی که واکنشگر واکنش دوم است، افزایش می یابد. بقیه واکنشها از درجه اهمیت کمتری برخوردار هستند و چون بعضی از واکنشگرها خود جزو محصولات واکنش دیگر هستند واکنشها نیز به صورت کوپل عمل می کنند.

در این مدل چهار شرط مرزی داریم که عبارتند از: مرز ورودی جریان: برای این مرز از شرط Mass Flow Inlet استفاده می کنیم. در ضمن فرض شده است نسبت مولی متان به اکسیژن برابر ۴ بوده، دمای مخلوط ورودی برابر ۱۱۲۳ درجه کلوین باشد. مرز خروجی جریان: برای خروجی جریان از شرط Pres-sure Outlet استفاده می کنیم بطوریکه جریان خروجی وارد محیط با فشار جو شود.

دیواره: دیواره را عایق در نظر می گیریم این کار را با انتخاب شار حرارتی صفر بر روی دیواره اعمال می کنیم. محور تقارن: این مرز را به عنوان Axis تعریف می کنیم.

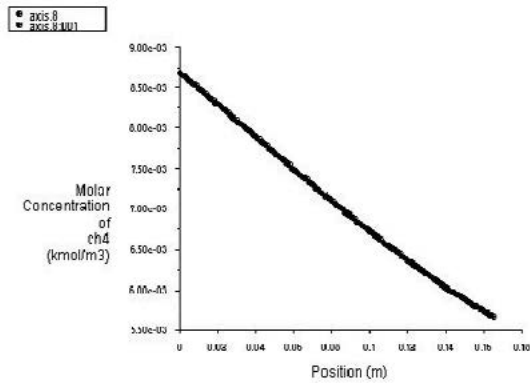
۳-۳ خواص مواد و واکنشها

برای مقادیر گرانی، ظرفیت گرمایی ویژه و... از رابطه میانگین خواص مخلوط گازها استفاده شده است و برای چگالی از رابطه گاز ایده ال استفاده گردید. واکنشهای موجود چنانکه در جدول ۱ مشاهده می شود شامل هشت واکنش یک طرفه است و همانگونه که در بخش معادلات توضیح داده شد برای هر واکنش لازم است که ضرایب ثابت نرخ آرنیوس مطابق با داده های ارائه شده در جدول ۱ وارد گردد. برای محیط متخلخل نیز ضرایب تعریف شده در بخش معادلات حاکم بایستی وارد نرم افزار شود در ضمن خواص فیزیکی محیط متخلخل در قسمت مواد با استفاده از خواص کاتالیست معین شده اند

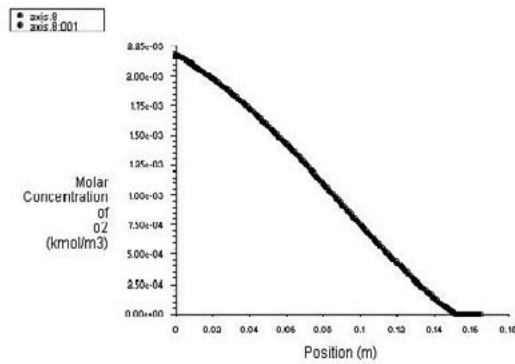
۴- نتایج مدلسازی

با توجه به اینکه حل معادلات به صورت همدم است، دما به میزان ۱۱۲۳ درجه کلوین فرض شده بود و در نمودارهای مرتبط با نحوه تولید یا مصرف اجزاء بر اساس طول راکتور، رسم شده است. توجه به این نکته ضروری است که مقدار دما در نحوه تغییر پارامترهای مورد بررسی در این نمودارها موثر می باشد.

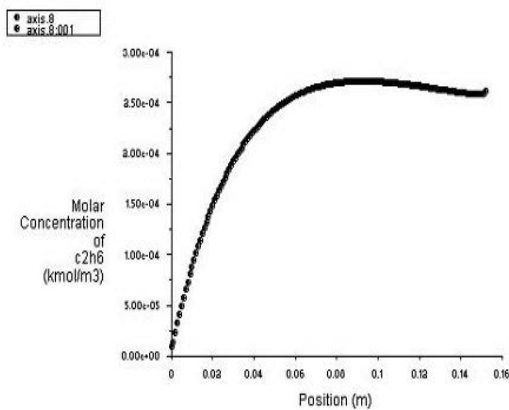
اکسیژن و متان در حضور کاتالیست بر اساس نرخهای تعریف شده واکنش می دهند و در طول راکتور متان و اکسیژن مصرف می شوند، بطوریکه برای حالت دمای ۱۱۲۳ درجه، تمام اکسیژن قبل از انتهای راکتور مصرف می شود. اگر به شکل ۴ و شکل ۵ دقت کنیم، متوجه می شویم که اتان در ابتدای راکتور تولید میشود و سپس به یک مقدار



شکل ۲ تغییرات غلظت مولی متان در طول راکتور

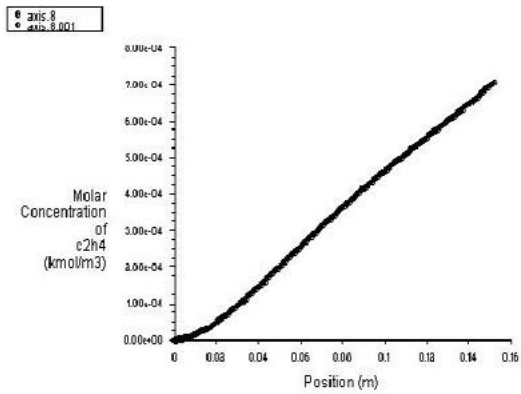


شکل ۳ تغییرات غلظت مولی اکسیژن در طول راکتور

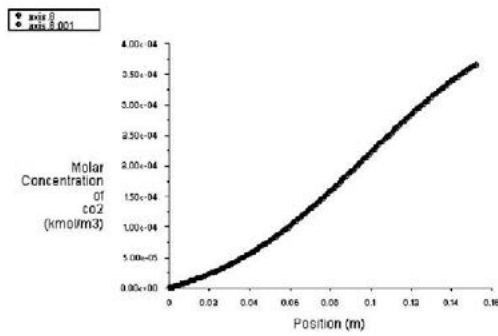


شکل ۴ تغییرات غلظت مولی اتان در طول راکتور

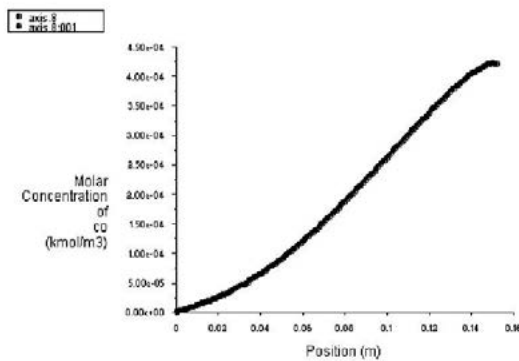




شکل ۵ تغییرات غلظت مولی اتیلن در طول راکتور

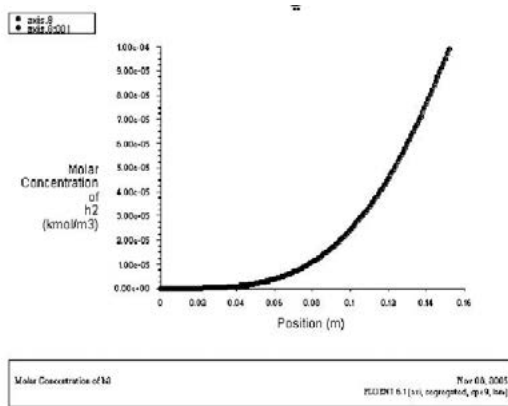


شکل ۶ تغییرات غلظت مولی دی اکسید کربن در طول

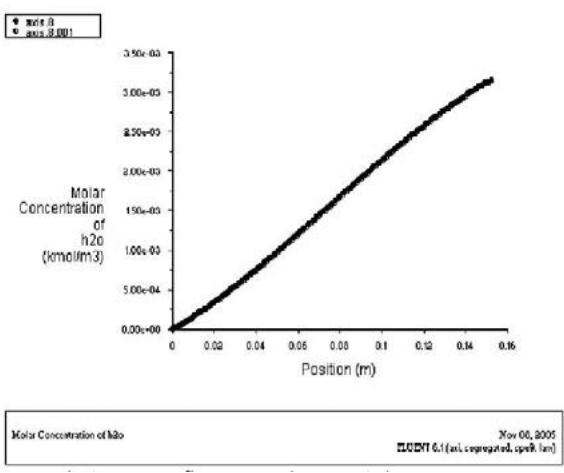


شکل ۷ تغییرات غلظت مولی منو اکسید کربن در طول راکتور

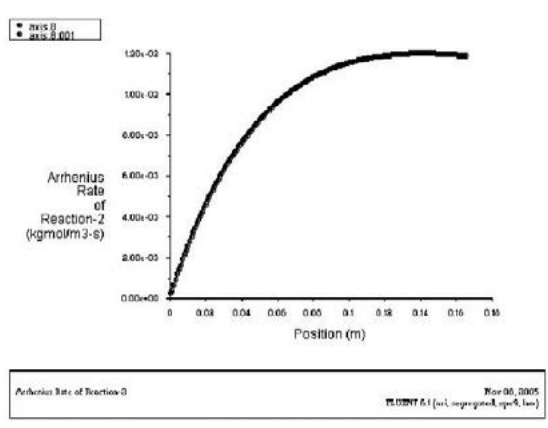




شکل ۸ تغییرات غلظت مولی هیدروژن در طول راکتور

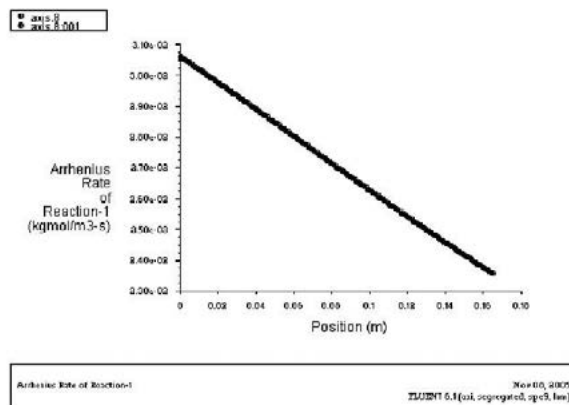


شکل ۹ تغییرات غلظت مولی بخار آب در طول راکتور



شکل ۱۰ تغییرات نرخ واکنش دوم در طول راکتور





شکل ۱۱ تغییرات نرخ واکنش اول در طول راکتور

برای اطمینان از صحت جوابهای بدست آمده، نتایج با کد نوشته شده توسط نرم افزار مطلب مقایسه گردید. در این بررسی متغیرهای درصد تبدیل متان، اکسیژن، گزینش پذیری و بازده راکتور در دو حالت مقایسه شدند، که نتایج آن در جداول زیر آورده شده است.

جدول ۲ نسبت مولی متان به اکسیژن برابر ۴ و دمای راکتور برابر ۱۱۲۳ درجه کلوین

خطا	کد نوشته شده	نرم افزار Fluent	
٪۴/۴	۳۱/۶۵	۳۳/۱۴	درصد تبدیل متان
٪۰/۰	۱۰۰	۱۰۰	درصد تبدیل اکسیژن
٪۰/۰۴	۷۱/۰۷	۷۱/۰۴	گزینش پذیری
٪۴/۴	۲۲/۵	۲۳/۵۴	بازده

جدول ۳ نسبت مولی متان به اکسیژن برابر ۱۶ و دمای راکتور برابر ۱۰۷۳ درجه کلوین

خطا (fluent - Code) Fluent*100	کد نوشته شده	نرم افزار Fluent	
٪۴/۷	۱۱/۶۹	۱۲/۲۷	درصد تبدیل متان
٪۰/۰	۱۰۰	۱۰۰	درصد تبدیل اکسیژن
٪۰/۴۲	۸۷/۳۲	۸۷/۷۶	گزینش پذیری
٪۵/۰۵	۱۰/۲۲	۱۰/۷۶	بازده

۵- نتیجه گیری

با توجه به اینکه واکنش های فرآیند OCM فوق العاده گرمازا می باشد، مدلسازی راکتور این واکنش بسیار مهم می باشد. بوسیله این مدلسازی رفتار های مختلف راکتور در هر نقطه معین گردید که برای افزایش مقیاس این فرآیند بسیار مورد نیاز بود.

در این مقاله یک راکتور لوله ایی که واکنش اکسیداسیون جزئی متان در آن صورت می گرفت با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی به صورت مدل دو بعدی انجام و نشان داده شد که با استفاده از CFD میتوان با دقت بسیار بالای روند مصرف و تولید اجزاء ورودی و تولیدی به راکتور را در طول راکتور رصد کرد. طوریکه میتوان بهترین طول راکتور برای میزان تولید مورد نظر از اتیلن به ازای مقدار مشخصی از متان تخمین زد.

همانگونه که مشاهده می شود نتایج از دقت مطلوبی برخوردارند.

مراجع:

- [1]-Keller,G.E. and Bhasin.M.M. ,”Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane., J.Catal., 1982,73,9-19.
- [2]-Baerns ,M.,”Basic Solids as Catalysts for the oxidative Coupling of Methane”. Chapter 11 in Methane Conversion by Oxidative Process (Wolf,E.E.,ed.)Van Nostrand Reinhold, New York,1992,382-402
- [3]- Billad F.G; Gueret, C.P. and Baronnet.F., ”Thermal Coupling of Metthane in tubular Flow Reactor:Experimental Setup and Influence of Temperature” ,Ind. Eng. Res., 1992, 31,2748-2753.
- [4] - Keller,G.E. and Bhasin.M.M. ,”Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane., J.Catal., 1982,73,9-19.
- [5]- Baerns ,M.,”Basic Solids as Catalysts for the oxidative Coupling of Methane”. Chapter 11 in Methane Conversion by Oxidative Process(Wolf,E.E.,ed.)Van Nostrand Reinhold, New York,1992,382-402.
- [6]-Dautzenberg, F.M; Schlatter. J.C.; Fox, J.M.; Rostrup - Nielsen, J.R . and Chirstainsen., “Catalysts and Reactor Requirement for the Oxidative Coupling of Methane.”, Catal Today, 1992,13,503-509.



The Modeling of the Oxidative Coupling of Methane

M.Zarkesh, H.Brijanian, N.R.Rasouli, F.Joda

Abstract

In the conventional view, since we are not able to express the system degrees of freedom variations at different locations, there exists no option, other than doing experiments, to access the relations among the system ruling parameters. Experimental correlations so obtained are valid, only within the boundaries of measured parameters, hence cannot over all requirements.

Using the computational fluid dynamics (CFD), the degrees of freedom variations at all locations and all times are accessible. This ability results from the simultaneous solution of the continuity equations, applied on small region of the system. In this investigation, the oxidative coupling of Methane modeling, which is one of the direct methane conversion processes, is studied.

The desirable product of this process is Ethylene. By simultaneous solution of reaction equations, using the FLUENT software, the temperature effects on the Methane percent conversion, the Oxygen percent conversion and the reaction selectivity were investigated. The aforementioned solution was fulfilled at 1073 and 1123 degrees of Kelvin, which have maximum reaction efficiencies.

Keywords: Oxidating coupling of Methane, Modeling, Ethylene, conversion percent



مهندس منصور دفتریان:



- ۱- رئیس هیئت مدیره انجمن مهندسی گاز ایران
- ۲- نایب رئیس هیئت مدیره انجمن نفت ایران
- ۳- همکاری با کنگره جهانی نفت طی ۱۵ سال گذشته بعنوان عضو کمیته علمی، عضو کمیته برنامه ریزی و رئیس جلسات بصورت مکرر و در دوره های متوالی
- ۴- رئیس کمیته گاز انجمن نفت ایران
- ۵- رئیس طرحهای پالایش گاز
- ۶- رئیس طرح سرخس / نکا
- ۷- رئیس طرح پالایشگاه گاز خانگیران
- ۸- رئیس سرویس های مهندسی آبادان و مناطق نفتخیز
- ۹- رئیس سرویس های ساختمانی - مناطق نفتخیز جنوب



دکتر رضامسیبی بهبهانی:



- ۱- فارغ التحصیل رتبه اول دانشکده نفت در رشته مهندسی شیمی
- ۲- اخذ مدرک دکتری از دانشگاه SURREY انگلستان در آبان ماه ۱۳۸۲
- ۳- مدیر گروه مهندسی گاز دانشکده نفت اهواز از دیماه ۸۲ تا مهر ماه ۸۹
- ۴- معاون طرح و برنامه دانشگاه صنعت نفت از آبانماه ۸۷ تا خرداد ماه ۹۱
- ۵- پژوهشگر برتر استان خوزستان در زمینه مهندسی گاز در سال ۱۳۸۵
- ۶- پژوهشگر برتر دانشگاه صنعت نفت در سال ۱۳۸۶
- ۷- پژوهشگر برتر دانشگاه صنعت نفت در سال ۱۳۹۰
- ۸- پژوهشگر برتر وزارت نفت در سال ۱۳۹۱
- ۹- تدریس طراحی و شبیه سازی فرآیندهای صنعت گاز به کمک کامپیوتر در مقطع کارشناسی ارشد و دکتری
- ۱۰- تدریس دروس ترمودینامیک، انتقال جرم، انتقال حرارت، سینتیک و طراحی راکتور و فرآیندهای پتروشیمیایی (۱) و (۲) در مقطع کارشناسی
- ۱۱- سرپرستی ۸ پروژه تحقیقاتی مربوط به صنایع نفت، گاز و پتروشیمی
- ۱۲- انتشار ۵ کتاب به زبان انگلیسی و فارسی و ارائه ۸۲ مقاله تحقیقاتی در نشریات معتبر بین المللی و کنگره های پژوهشی داخل و خارج از کشور
- ۱۳- راه اندازی رشته های مهندسی صنایع گاز و مهندسی تولید و جمع آوری گاز در مقطع کارشناسی
- ۱۴- راه اندازی رشته مهندسی فرآوری و انتقال گاز در مقطع کارشناسی و کارشناسی ارشد
- ۱۵- راه اندازی دوره دکترای پدیده های انتقال و فرآیندهای جداسازی برای اولین بار پس از ۷۰ سال سابقه دانشگاه.
- ۱۶- نصب و راه اندازی بیش از ۳۰ دستگاه آزمایشگاهی و تحقیقاتی از جمله دستگاههای جذب گاز، غشاء، راکتور شیمیایی، میکرو راکتور تبدیل متانول به پروپیلن، احتراق و هیدراتهای گازی.
- ۱۷- راه اندازی مرکز تحقیقات مهندسی گاز، مرکز سیمولاتورهای مهندسی گاز و کارگاه نرم افزارهای مهندسی گاز.
- ۱۸- تأسیس شاخه دانشجویی انجمن مهندسی گاز ایران.
- ۱۹- تدوین برنامه راهبردی ۵ ساله دانشگاه.
- ۲۰- تدوین طرح جامع مرکز تحقیقات نفت و گاز دانشگاه و اخذ مجوز هیئت مدیره محترم شرکت ملی نفت ایران در خصوص تأسیس مرکز مذکور با بودجه ۲۰ میلیارد تومان.



دکتر محمد رضا امید خواه :



- ۱- دانشیار دانشگاه تربیت مدرس تهران.
- ۲- ریاست واحد پژوهش و فناوری اطلاعات شرکت ملی پالایش و پخش ایران.
- ۳- مدیر کل توسعه فناوری وزارت صنعت و معدن.
- ۴- مدیر امور بین الملل موسسه مطالعات بین المللی انرژی.
- ۵- مدیر کل UNIDO در تهران.
- ۶- معاون وزیر صنعت در بخش تحقیقات و آموزش.
- ۷- معاون امور آموزشی دانشگاه خواجه نصیر الدین طوسی.
- ۸- رئیس بخش فنی شرکت ملی نفت ایران در مدیریت اطلاعات و مرکز کامپیوتر.
- ۹- ریاست IACHe.
- ۱۰- هیئت تحریریه Petroleum Reseach Journal و Farayandno Journal و Iranian Energy و Iranian Journal of Chemical Engineering و Iranian journal of Industry & Development و Economics Journal.
- ۱۱- مشاور وزیر صنعت و معدن.
- ۱۲- مشاور شرکت ملی صنایع پتروشیمی ایران.
- ۱۳- مشاور شرکت ملی نفت ایران.
- ۱۴- عضویت در IACHe و IPI و Gas Engineering Association و Energy Association و IIES و IAEE و World Energy Council و TPI.
- ۱۵- رئیس هیئت مدیره TPI.
- ۱۶- دارای ۶۲ مقاله در مجلات معتبر ISI و ۴۴ مقاله در کنفرانس های داخلی و خارجی.



مهندس حسین ثمری:



- ۱- معاون عملیات شرکت ملی گاز ایران و عضو اصلی هیات مدیره
- ۲- عضو هیأت مدیره انجمن مهندسی گاز ایران
- ۳- مدیر بهره برداری شرکت پتروپارس سالهای ۸۷ تا ۹۰.
- ۴- مدیرعامل شرکت ذخیره سازی گاز طبیعی در سال ۸۶.
- ۵- مدیر ذخیره سازی گاز طبیعی در سالهای ۸۴ تا ۸۶.
- ۶- مدیر عملیات (پالایش و انتقال) و عضو اصلی هیأت مدیره شرکت ملی گاز ایران در سالهای ۷۴ تا ۸۴
- ۷- معاون مدیر امور پالایشگاهها و مناطق عملیاتی شرکت ملی گاز ایران در سالهای ۷۲ تا ۷۴
- ۸- معاون پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد در سال ۶۹.
- ۹- مامور به شرکت ملی گاز ایران در سالهای ۵۹ تا ۶۲.
- ۱۰- مهندس بهره برداری منطقه آغاچاری، مهندسی فرآیند اهواز در مناطق نفت خیز جنوب در سالهای ۵۷ تا ۶۰.
- ۱۱- سرپرست بهره برداری کرنج و پارسی در منطقه آغاچاری مناطق نفت خیز جنوب در سال ۵۴ تا ۵۷.
- ۱۲- رئیس سمینار دی اتانول آمین در مشهد در سال ۱۳۶۷
- ۱۳- اجرای طرح افزایش ظرفیت در پالایشگاههای گاز کشور
- ۱۴- اجرای پروژه های امانی انتقال گاز شامل شش ایستگاه تقویت فشار گاز و حدود ۲۰۰ کیلومتر خطوط انتقال گاز از ۳۶ تا ۵۶
- ۱۵- عضو JMC در فازهای ۲، ۳، ۴ و ۵ پارس جنوبی
- ۱۶- عضو هیأت مدیره شرکت نفت و گاز پارس
- ۱۷- رئیس اولین سمینار تولید و مصرف گوگرد در کشور
- ۱۸- ارائه طرح دیسپچینگ ملی و اجرای این پروژه توسط معاون اجرایی مدیریت عملیات



دکتر سید حسام نجیبی:



- ۱- مهندس طراح پالایشگاه ماهشهر - دپارتمان گاز و گاز مایع در سال ۶۶.
- ۲- ریاست گروه مهندسی شیمی در مرکز تحقیقات جهاد سازندگی شیراز در سال های ۶۶ تا ۶۹.
- ۳- مدیریت R&D در شرکت ملی گاز ایران در سال های ۷۹ تا ۸۳.
- ۴- ریاست مرکز تحقیقات دانشکده صنعت نفت اهواز در سال های ۸۷ تا ۹۱.
- ۵- معاونت پژوهشی دانشکده نفت اهواز از سال ۹۱ تا کنون.
- ۶- هیئت علمی دانشگاه صنعت نفت از سال ۷۱ تا کنون.
- ۷- انجام ۵ پروژه صنعتی برای شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب، نفت مرکزی و ...
- ۸- دارای ۵۲ مقاله در مجلات معتبر ISI.



راهنمای نگارش مقالات در مجله علمی - ترویجی مهندسی گاز ایران

رهبر رحیمی^۱، رضا مسیبی بهبهانی^{۲*}، محمد جامی الاحمدی^۲

۱- ایران، زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۹۸۱۶۷

۲- ایران، اهواز، دانشگاه صنعت نفت، گروه مهندسی گاز، کد پستی

چکیده: در این راهنما چگونگی تنظیم مقالات جهت مجله انجمن گاز شرح داده شده است. رعایت آن در تسریع امر چاپ موثر است.

کلمات کلیدی: راهنما، گاز، فونت، B NINAZAN، فارسی

۱- **مقدمه:** انجمن مهندسی گاز ایران با هدف افزایش تبادلات علمی و تحقیقاتی جامعه مهندسی شیمی، نفت و گاز و،

گسترش روحیه ابتکار، ابداع و نوآوری مهندسان و محققان و تقویت ارتباطات همه جانبه صنعت با دانشگاه و جامعه مجله علمی - ترویجی مهندسی گاز ایران را در زمینه های تازه های مهندسی گاز، معرفی صنایع مرتبط، آموزش در مهندسی گاز، نفت، پتروشیمی و شیمی، معرفی نوآوری ها و فن آوری های نوین صنعتی و اخبار جامعه مهندسی گاز را منتشر می کند.

۳- **صفحه آرایی:** حاشیه بالای صفحه اول ۵ سانتیمتر (۲ اینچ) و در صفحات دیگر ۲/۵ سانتیمتر (۱ اینچ) باشد. فاصله خطوط به صورت Single و متن از سمت راست و چپ Justify تنظیم شود.

۴ **بخش های هر مقاله به ترتیب زیر است:**

۴-۱ **عنوان مقاله:** کوتاه و معرف محتوی مقاله باشد و از ۵۱ کلمه تجاوز نکند. (بی-نازنین ۸۱ سیاه)

۴-۲ **اسم یا اسامی و عناوین علمی نویسندگان:** عهده دار مکاتبات با علامت * مشخص گردد. (قلم بی-نازنین ۶۱)

۴-۳ **آدرس نویسندگان:** بی - نازنین ۴۱ نازک و در زیر آن آدرس الکترونیکی عهده دار مکاتبات درج می شود.

۴-۴ **کلمات کلیدی:** حداکثر ۵ یا ۷ کلمه (بی - نازنین ۲۱ ایتالیک).

۲- **شرح نوشتار:** از نویسندگان محترم تقاضا می شود به هنگام تهیه مقاله دستورالعمل زیر را رعایت نمایند:

۲-۱ عهده دار مکاتبات می تواند از اعضای هیأت علمی و یا شاغل در سایر مؤسسات باشد و وابستگی شغلی وی مشخص باشد.

۲-۲ همراه مقاله نام ۳ نفر داور پیشنهادی را با ذکر تلفن و نشانی کامل پستی و الکترونیکی و تخصص مربوط ارسال نمایند

۵- **چکیده:** متن چکیده در حداکثر ۰۵۱ کلمه، به صورت تک ستونی و حاوی نکات اصلی و نتایج مقاله باشد. (بی- نازنین ۲۱ ایتالیک). داشتن قسمتهای ۱ تا ۵ به انگلیسی در انتهای مقاله نیز ضروری می باشد.

۲-۳ مقالات با نرم افزار Word 2007 روی کاغذ A4 به صورت تک ستونی و تک رویه تایپ شود. برای بخش فارسی مقالات از قلم B نازنین ۱۱ و متن لاتین آن از قلم ۱۰ Time New Roman استفاده شود.

۶- **متن اصلی:** با مقدمه آغاز و با نتیجه گیری پایان می یابد. کمینه و بیشینه صفحات مقاله به ترتیب ۴ تا ۶۱ صفحه است. **چاپ بیشتر از ۶۱ صفحه مشمول هزینه چاپ می شود.** به رعایت املاء و دستور نگارش زبان فارسی توجه شود.

جدول، نمودارها و شکل ها داخل متن و به صورت فارسی باشند. در صورت استفاده از نرم افزار حتماً باید مرجع آن مشخص شود. از معادل فارسی کلمات انگلیسی در متن استفاده شود. معادل لاتین داخل متن در صورتی که کمتر از ۵۱ کلمه باشند به صورت Footnote آورده شود. بیشتر



بسته به نوع اثر، مقاله دارای بخش های نظری، شرح دستگاه، روش آزمایش، روش حل، یا محاسبه و نتایج است که به صورت تک ستونی با قلم B-نازنین ۱۱ نازک و ۱۰ Times New Roman نازک و فواصل بین خطوط به صورت single برای رسیدگی واریه به داوران نگارش می شود. تیترهای متن مقاله شماره گذاری و با قلم بی-نازنین ۲۱ سیاه می باشد.

جدول ها و شکل ها و معادلات به ترتیب، شماره گذاری و عناوین جدول ها در بالای هر جدول و عناوین شکل ها در

۸- نتیجه گیری

۹- تشکر و قدردانی: در صورت نیاز

۱۰- **مراجع:** منابع مورد استفاده در متن به ترتیب شماره در داخل کروشه [] مشخص و فهرست آنها مطابق با شماره ای که در متن مشخص شده است و به ترتیب نام نویسنده یا نویسندگان، نام اثر، نام مجله و یا عنوان کتاب و تاریخ نشر با مراعات استانداردهای رایج در ارائه مراجع در بخش مراجع آورده شود.

ارسال مقالات:

از کلیه نویسندگان درخواست می شود، فایل Dox و Pdf مقالات خود را از طریق آدرس پست الکترونیکی مجله مهندسی گاز ارسال نمایند. کلیه مقالات توسط داوران تعیین شده از طرف هیئت تحریریه در مدت زمانی کمتر از ۶ هفته ارزشیابی و نتیجه به اطلاع نویسنده عهده دار مکاتبات می رسد. مجله در پذیرش، ویرایش، اصلاح و یا کوتاه کردن مقالات با رعایت امانت در ارائه مطالب نوشتاری برای چاپ آزاد است. مقالات ارسالی مسترد نمی شوند. چاپ و نشر مقالات پس از دریافت تعهد نامه تایید شده توسط کلیه نویسندگان مبنی بر اصالت اثر نویسندگان امکان پذیر می شود. رعایت قوانین مربوط به سرقت ادبی-علمی به عهده نویسندگان است. نویسندگان مقالات مسؤول نوشته ها و نظرات خود هستند، آراء و نظریات آنها لزوماً نظر مدیر مسؤول، سردبیر و اعضای هیأت تحریریه مجله نیست.

شرح حال نویسندگان در حدود ۵۰ کلمه شامل نام و نام خانوادگی، تاریخ و محل تولد، آخرین مدرک تحصیلی همراه با گرایش یا تخصص، سوابق و نشان علمی، اختراع و ابتکارات و عضویت در شرکتهای و انجمنهای علمی با عکس پرسنلی نویسندگان در انتهای مقاله در صفحاتی جداگانه آورده شود.

برای ارسال مقالات به سایت انجمن مهندسی گاز ایران
به نشانی (www.irangi.org) مراجعه فرمایید.



۵ **سرمقاله**
دکتر رضامسیبی بهبهانی (سر دبیر نشریه انجمن مهندسی گاز ایران)

فهرست فعالیت های جاری مطالعاتی و پژوهش های

۶ **کاربردی انجمن مهندسی گاز ایران**

مقالات

۱۰ مکانیزم های جداسازی گازها توسط غشاء
حسین احدی، مریم میرزایی، مجتبی شریعتی نیاسر

۱۷ بررسی خوردگی توأم با تنش (SSC) در ناحیه HAZ
در خطوط انتقال گاز ترش
دکتر جلیل جمالی، حسین اسماعیلی مزیدی، محمد عامل کاشی پز

۲۷ بررسی پدیده نفوذ مولکولی در فرایند ذخیره سازی گاز طبیعی
در یک مخزن نفتی تخلیه شده ی شکافدار
یوسف کاظم زاده، مسعود ریاضی

۳۶ شبیه سازی استاتیک و دینامیک واحد خالص سازی
۱ و ۳ بوتادین
رهبان رحیمی، شیرین بولاقتی

۴۶ سولفور زدایی از جریان های گازی به کمک
نانو ذرات اکسید روی
مجتبی شریعتی نیاسر، معصومه عزتی، شیدا مرسلی

۵۳ مطالعه حلال های فیزیکی مورد استفاده در فرایندهای حذف
گازهای اسیدی از جریان های گازی
سید علی طاهری، آفرین زارعی، کاظم کاشفی، نادیا حسن زاده

۶۰ مدلسازی فرآیند اکسایش زوجی متان
مهشید زرکش، حسین بریجانیان، ناصر رسولی، فاطمه جدا

۷۰ سوابق علمی و اجرایی اعضای هیئت مدیره انجمن
مهندسی گاز ایران

۷۵ راهنمای نگارش مقالات در مجله علمی - ترویجی
مهندسی گاز ایران