



دانشگاه صنعتی شیراز

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی شیمی (گرایش گاز)

بررسی تئوری فرآیند جداسازی دی اکسید کربن از متان
با استفاده از غشاهای پلی ایمیدی

بوسیله :

الهه منصوری

استاد راهنما :

دکتر فاطمه سبزی

بهمن ماه 1390

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

بسمه تعالی

بررسی تئوری فرایند جداسازی دی اکسید کربن از متان با استفاده از
غشاهای پلی ایمیدی

پایان نامه ارائه شده به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی

توسط:

الهه منصوری

برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

دانشگاه صنعتی شیراز

ارزیابی پایان نامه توسط هیات داوران با درجه : عالی

دکتر فاطمه سبزی، استادیار شیمی فیزیک (استاد راهنما).....

دکتر جعفر جوانمردی، دانشیار مهندسی شیمی (استاد مشاور).....

دکتر سونا رئیسی، استادیار مهندسی شیمی (استاد مدعو از دانشگاه شیراز).....

مدیر امور آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه: مهندس نصرت الله علی قنبری

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ی ایثار و از خود
گذشتن،

به پاس عاطفه ی سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در
این سردترین روزگاران، بهترین پشتیبان است،

به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و
ترس در پناهمشان به شجاعت می گراید،

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

سپاسگزاری

به مصداق "من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق" بس شایسته است از استاد فرهیخته سرکار خانم دکتر فاطمه سبزی، که با کرامت چون خورشید، سرزمین دل را روشن بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کارساز و سازنده بارور ساختند، تقدیر و تشکر نمایم.

از زحمات جناب آقای دکتر جعفر جوانمردی استاد مشاورم که در تمام مراحل این تحقیق مرا یاری نمودند کمال تشکر و سپاس را دارم.

از مسئولین نواندیش و حمایتگر واحد تحقیق و توسعه ی شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی که یاریگر و مشوق اینجانب در انتخاب، اتمام و حمایت مالی از این پروژه بودند، نیز صمیمانه تشکر می نمایم.

چکیده

بررسی تئوری فرآیند جداسازی دی اکسید کربن از متان با استفاده از غشاهای پلی ایمیدی

توسط

الهه منصوری

مدل جذب دوتایی، طی سالیان متمادی برای تخمین میزان جذب گازها بر روی پلیمرهای شیشه ای مورد مطالعه قرار گرفته است. یکی از ایرادات وارد بر این مدل، ضعف آن در تخمین میزان جذب آن دسته از موادی است که در منحنی جذب خود، دارای نقطه ی عطف می باشند. فنگ در سال 2007، با انجام اصلاحاتی بر روی این مدل به رابطه ی جدیدی دست یافت. در این گزارش، تعدادی از غشاهای پلی ایمیدی مورد استفاده در فرایند جداسازی دی اکسید کربن از گاز طبیعی را انتخاب کرده و به پیشگویی میزان جذب توسط هر دو مدل جذبی ذکر شده در بالا، پرداخته ایم. اتصالات عرضی نیز فاکتور مهمی در افزایش و یا کاهش میزان جذب در غشاهای پلیمری است. از این رو لازم بود تا مطالعه ای بر اثر اتصالات عرضی بر میزان جذب غشاهای پلی ایمیدی، نیز داشته باشیم. سپس با استفاده از رابطه ی بسط داده شده ی دوتایی، به بررسی میزان جذب مخلوط 50/50 از این دو ماده پرداختیم. از آنجا که مدل جذبی فنگ، برای تخمین میزان جذب مخلوط گازها، رابطه ای ارائه نداده بود، با انجام فرضیاتی توانستیم این مدل را برای مخلوط گازها بسط داده و نتایج حاصل از این دو رابطه را با یکدیگر مقایسه کنیم. پس از آن با محاسبه ی میزان همبستگی های ترمودینامیکی و سینتیکی میان مولکول های موجود در سیستم، صحت نتایج حاصل از پیشگویی مدل های جذبی بالا را بررسی کردیم. با محاسبه ی میزان تابع همبسته شدن، به امکان پذیری پدیده ی خوشه ای شدن در طی فرایند جداسازی غشایی پرداخته و نتایج را طی نمودارهایی ارائه کردیم. در نهایت میزان فاکتور غیرایده آلی را از تابع خوشه ای شدن محاسبه و آن را با فاکتور همبستگی ترمودینامیکی حاصل از این دو مدل جذبی، مقایسه نمودیم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1	فصل اول : مقدمه ای بر شیرین سازی گاز طبیعی
2	1-1- گاز طبیعی
2	2-1- فراورش گاز طبیعی
5	3-1- فرایندهای جداسازی گاز طبیعی
6	4-1- فرایندهای غشایی
6	1-4-1- غشا
7	2-4-1- مزایای استفاده از فرایندهای غشایی
9	3-4-1- معایب استفاده از فرایندهای غشایی
9	5-1- انواع غشاهای مورد استفاده در فرایندهای جداسازی گاز
10	1-5-1- دسته بندی غشاها بر اساس ساختار آنها
11	2-5-1- دسته بندی غشاها بر اساس نیروی محرکه
12	6-1- استفاده از پلی ایمیدها به عنوان غشاهای جداکننده ی گاز
13	1-6-1- غشای پلی ایمیدی 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 و 6FDA-DAM:DABA 2:1
15	7-1- ضرورت و هدف از انجام این تحقیق
18	فصل دوم : مروری بر تحقیقات گذشته
19	1-2- مقدمه
19	2-2- مطالعه ی تجربی انتقال گاز از درون پلیمرهای شیشه ای
20	3-2- فهرست مهمترین مطالعات انجام شده بر روی غشاهای پلی ایمیدی
25	فصل سوم : مدل ها و تئوری های جداسازی غشایی
26	1-3- مقدمه
26	2-3- مفاهیم کلی
26	1-2-3- رسوخ گاز خالص
27	2-2-3- حلالیت
27	3-2-3- گزینش پذیری

28	4-2-3- پلاستیکی شدن
31	3-3- مدل های جداسازی غشایی
31	1-3-3- مکانیسم ترمودینامیک برگشت پذیر
32	2-3-3- مکانیسم حلالیت- نفوذ
33	3-3-3- مکانیسم جذبی لوله موئین انتخابی
34	4-3- مروری بر تئوری های جذب
34	1-4-3- تئوری فلوری- هوگینز
35	2-4-3- مدل جذب دوتایی
36	1-2-4-3- جذب
38	3-4-3- مدل جذب فنگ
41	5-3- جداسازی مخلوط گاز طبیعی با استفاده از غشاهای پلی ایمیدی
41	1-5-3- محاسبه ی میزان جذب مخلوط گازها با استفاده از مدل جذب دوتایی
42	2-5-3- محاسبه ی میزان جذب مخلوط گازها با استفاده از مدل جذب فنگ
43	6-3- همبستگی های ترمودینامیکی و سینتیکی
43	1-6-3- همبستگی ترمودینامیکی
43	2-6-3- تعیین عناصر ماتریس ترمودینامیکی
44	3-6-3- محاسبه ی مشتقات جزئی
50	4-6-3- همبستگی سینتیکی
51	7-3- پدیده ی خوشه ای شدن
53	فصل چهارم : بحث و نتایج
54	1-4- مقدمه
54	1-1-4- پلیمر 6FpDA:DABA
55	2-1-4- پلیمر DAM:DABA
	2-4- تخمین میزان جذب دی اکسید کربن و متان به صورت خالص در غشاهای پلی ایمیدی
56	پلی ایمیدی با استفاده از دو مدل جذب دوتایی و فنگ
56	1-2-4- جذب دی اکسید کربن
57	1-1-2-4- پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1
59	2-1-2-4- پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1
61	3-1-2-4- پلیمر Cardioimide
63	4-1-2-4- پلیمر Matrimide
64	5-1-2-4- پلیمر 4 و 4'-اگزا دی فنیل پیرومیلیت ایمید (PI)

65	6-1-2-4- پلیمر پلی ایمید سولفونه شده (SPI)
67	2-2-4- جذب متان
67	6FDA-6FpDA:DABA 2:1- پلیمر 1-2-2-4
69	6FDA-DAM:DABA 2:1- پلیمر 2-2-2-4
	3-4- تخمین میزان جذب مخلوط 50/50 و 80/20 متان- دی اکسید کربن توسط
70	دو مدل جذب دوتایی و فنگ
71	6FDA-6FpDA:DABA 2:1- پلیمر 1-3-4
71	1-1-3-4- جذب دی اکسید کربن
72	2-1-3-4- جذب متان
74	6FDA-DAM:DABA 2:1- پلیمر 2-3-4
74	1-2-3-4- جذب دی اکسید کربن
75	2-2-3-4- جذب متان
77	4-4- همبستگی های ترمودینامیکی و سینتیکی
77	1-4-4- مدل جذب دوتایی
77	1-1-4-4- همبستگی ترمودینامیکی
80	2-1-4-4- همبستگی سینتیکی
82	2-4-4- مدل جذب فنگ
82	1-2-4-4- همبستگی ترمودینامیکی
84	2-2-4-4- همبستگی سینتیکی
86	5-4- تابع خوشه ای شدن
86	6FDA-6FpDA:DABA 2:1- پلیمر 1-5-4
87	6FDA-DAM:DABA 2:1- پلیمر 2-5-4
88	6-4- پارامتر غیرایده آلی ترمودینامیکی
88	6FDA-6FpDA:DABA 2:1- پلیمر 1-6-4
89	6FDA-DAM:DABA 2:1- پلیمر 2-6-4

91 فصل پنجم : نتیجه گیری

96 فصل ششم : پیشنهادات

98 فهرست منابع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
3	جدول (1-1) ترکیبات گاز طبیعی یافت شده در فرانسه
4	جدول (2-1) ترکیبات گاز طبیعی یافت شده از 15 حلقه چاه در خلیج تایلند
5	جدول (3-1) مشخصات ترکیبات گاز طبیعی بر طبق استانداردهای خط لوله در امریکا
11	جدول (4-1) فرایندهای جداسازی غشایی مختلف و نیروهای محرکه متناظر با هر کدام
31	جدول (1-3) مدل های مختلف انتقال در جداسازی های غشایی
58	جدول (1-4) ضرایب مدل جذبی دوتایی برای جذب CO ₂ روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 در دمای 35 درجه سانتیگراد
58	جدول (2-4) ضرایب مدل جذبی فنگ برای جذب CO ₂ روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 در دمای 35 درجه سانتیگراد
58	جدول (3-4) میزان خطای جذب محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ برای جذب CO ₂ بر روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1
60	جدول (4-4) ضرایب مدل جذبی دوتایی برای جذب CO ₂ روی غشای پلیمری 6FDA:DAM:DABA 2:1 در دمای 35 درجه سانتیگراد
60	جدول (5-4) ضرایب مدل جذبی فنگ برای جذب CO ₂ روی غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1 در دمای 35 درجه سانتیگراد
60	جدول (6-4) میزان خطای جذب محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ برای جذب CO ₂ بر روی غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1
62	جدول (7-4) ضرایب مدل جذبی دوتایی برای جذب CO ₂ روی غشای پلیمری Cardioimide در دمای 20 درجه سانتیگراد
62	جدول (8-4) ضرایب مدل جذبی فنگ برای جذب CO ₂ روی غشای پلیمری Cardioimide در دمای 20 درجه سانتیگراد
62	جدول (9-4) میزان خطای جذب محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ برای جذب CO ₂ بر روی غشای پلیمری Cardioimide
63	جدول (10-4) ضرایب مدل جذبی دوتایی برای جذب CO ₂ روی غشای پلیمری Matrimide در دمای 35 درجه سانتیگراد

- جدول (4-11) ضرایب مدل جذبی فنگ برای جذب CO₂ روی غشای پلیمری Matrimide در دمای 35 درجه سانتیگراد
63
- جدول (4-12) میزان خطای جذب محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ برای جذب CO₂ بر روی غشای پلیمری Matrimide
64
- جدول (4-13) ضرایب مدل جذبی دوتایی برای جذب CO₂ روی غشای پلیمری PI در دمای 25 درجه سانتیگراد
64
- جدول (4-14) ضرایب مدل جذبی فنگ برای جذب CO₂ روی غشای پلیمری PI در دمای 25 درجه سانتیگراد
65
- جدول (4-15) میزان خطای جذب محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ برای جذب CO₂ بر روی غشای پلیمری PI
65
- جدول (4-16) ضرایب مدل جذبی دوتایی برای جذب CO₂ روی غشای پلیمری SPI در دمای 35 درجه سانتیگراد
66
- جدول (4-17) ضرایب مدل جذبی فنگ برای جذب CO₂ روی غشای پلیمری SPI در دمای 35 درجه سانتیگراد
66
- جدول (4-18) میزان خطای جذب محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ برای جذب CO₂ بر روی غشای پلیمری SPI
66
- جدول (4-19) ضرایب مدل جذبی دوتایی برای جذب CH₄ روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 در دمای 35 درجه سانتیگراد
58
- جدول (4-20) ضرایب مدل جذبی فنگ برای جذب CH₄ روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 در دمای 35 درجه سانتیگراد
58
- جدول (4-21) میزان خطای جذب محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ برای جذب CH₄ بر روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1
58
- جدول (4-22) ضرایب مدل جذبی دوتایی برای جذب CH₄ روی غشای پلیمری 6FDA:DAM:DABA 2:1 در دمای 35 درجه سانتیگراد
60
- جدول (4-23) ضرایب مدل جذبی فنگ برای جذب CH₄ روی غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1 در دمای 35 درجه سانتیگراد
60
- جدول (4-24) میزان خطای جذب محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ برای جذب CH₄ بر روی غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1
60

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
8	شکل (1-1) فضای اشغال شده توسط واحد جداسازی غشایی در مقایسه با واحد فرآورش به کمک حلال آمین
10	شکل (2-1) نمایی از پلیمر متخلخل و غیرمتخلخل
12	شکل (3-1) تعداد تحقیقات انجام شده در رابطه با پلی ایمیدها از دهه 1970
13	شکل (4-1) ساختار مونومرهای پلی ایمیدهای مورد مطالعه
14	شکل (5-1) ساختار دو نمونه از پلی ایمیدهای مورد مطالعه
14	شکل (6-1) اتصالات عرضی استفاده شده در غشاهای پلی ایمیدی
15	شکل (7-1) شمایی از اتصال دار شدن شبکه ی پلیمری با جرم مولی پایین و جرم مولکولی بالا
29	شکل (1-3) اثر پلاستیکی شدن بر گزینش پذیری غشا
29	شکل (2-3) منحنی هم دمای رسوخ دی اکسید کربن در 6FDA-DAM 2:1 در دمای 35 درجه سانتیگراد
30	شکل (3-3) شمای توصیفی اثرات پلاستیکی شدن بر روی ضریب حلالیت با زیاد شدن فشار ماده ی پلاستیکی کننده
30	شکل (4-3) واکنش پلیمرهای شیشه ای به راهکارهای ممانعت از پلاستیکی شدن
32	شکل (5-3) نمایش توصیفی قطر و قابلیت میعان پذیری برخی اجزای گاز طبیعی
33	شکل (6-3) نمایی توصیفی از فرایند جداسازی دی اکسید کربن از گاز طبیعی در یک غشای پلیمری چگال
37	شکل (7-3) شمایی از مدل جذبی دوتایی در پلیمرهای شیشه ای
38	شکل (8-3) سه نوع عمده از جذب هم دمای بخار در پلیمرهای شیشه ای
40	شکل (9-3) نمایی از اثر پارامتر k' بر C
40	شکل (10-3) نمایی از مدل جذبی فنگ
55	شکل (1-4) اثر ایجاد اتصال عرضی بر میزان رسوخ پذیری دی اکسید کربن خالص در غشای 6FDA:6FpDA در 35 درجه سانتیگراد
56	شکل (2-4) اثر ایجاد اتصال عرضی بر میزان رسوخ پذیری دی اکسید کربن خالص در غشای 6FDA:DAM در 35 درجه سانتیگراد

- 79 شکل (3-4) هم دمای جذب CO_2 بر روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 به صورت بدون اتصال و با اتصال اتیلن گلایکل در 35 درجه سانتیگراد
- 59 شکل (4-4) هم دمای جذب CO_2 بر روی غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1 به صورت بدون اتصال و با اتصال بوتیلن گلایکل در 35 درجه سانتیگراد
- 61 شکل (5-4) هم دمای جذب CO_2 بر روی غشای پلیمری Cardoimide به صورت بدون اتصال و اتصال دار شده توسط گروه سولفونی در 20 درجه سانتیگراد
- 63 شکل (6-4) هم دمای جذب CO_2 بر روی غشای پلیمری Matrimide
- 64 شکل (7-4) هم دمای جذب CO_2 بر روی غشای پلیمری 4 و 4'-اگری دی فنیل پیرومیلیت ایمید در دمای 25 درجه سانتیگراد
- 65 شکل (8-4) هم دمای جذب CO_2 بر روی غشای پلیمری SPI در 25 درجه سانتیگراد
- 67 شکل (9-4) هم دمای جذب CH_4 بر روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 به صورت بدون و با اتصال اتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد
- 69 شکل (10-4) هم دمای جذب CH_4 بر روی غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1 به صورت بدون و با اتصال بوتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد
- 71 شکل (11-4) هم دمای جذب CO_2 موجود در مخلوط 50/50 و 80/20 متان - دی اکسید کربن بر روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی، محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ
- 71 شکل (12-4) هم دمای جذب CO_2 موجود در مخلوط 50/50 و 80/20 متان - دی اکسید کربن بر روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 با اتصال اتیلن گلایکل، محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ
- 72 شکل (13-4) هم دمای جذب CH_4 موجود در مخلوط 50/50 و 80/20 متان - دی اکسید کربن بر روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی، محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ
- 72 شکل (14-4) هم دمای جذب CH_4 موجود در مخلوط 50/50 و 80/20 متان - دی اکسید کربن بر روی غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 با اتصال اتیلن گلایکل، محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ
- 73 شکل (15-4) هم دمای فاکتور جداسازی CO_2/CH_4 غشای پلیمری 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 بدون اتصال و با اتصال اتیلن گلایکل در تماس با مخلوط 50/50 و 80/20 متان - دی اکسید کربن در 35 درجه سانتیگراد
- 74 شکل (16-4) هم دمای جذب CO_2 موجود در مخلوط 50/50 و 80/20 متان - دی اکسید کربن بر روی غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی، محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ

- 74 شکل (17-4) هم دمای جذب CO_2 موجود در مخلوط 50/50 و 80/20 متان - دی اکسید کربن بر روی غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1 با اتصال بوتیلن گلایکل، محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ
- 75 شکل (18-4) هم دمای جذب CH_4 موجود در مخلوط 50/50 و 80/20 متان - دی اکسید کربن بر روی غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی، محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ
- 75 شکل (19-4) هم دمای جذب CH_4 موجود در مخلوط 50/50 و 80/20 متان - دی اکسید کربن بر روی غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1 با اتصال اتیلن گلایکل، محاسبه شده توسط دو مدل جذبی دوتایی و فنگ
- 76 شکل (20-4) هم دمای فاکتور جداسازی CO_2/CH_4 غشای پلیمری 6FDA-DAM:DABA 2:1 بدون اتصال و با اتصال اتیلن گلایکل در تماس با مخلوط 50/50 و 80/20 متان - دی اکسید کربن در 35 درجه سانتیگراد
- 77 شکل (21-4) همبستگی ترمودینامیکی در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل دوتایی)
- 78 شکل (22-4) همبستگی ترمودینامیکی در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط اتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل دوتایی)
- 78 شکل (23-4) همبستگی ترمودینامیکی در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل دوتایی)
- 79 شکل (24-4) همبستگی ترمودینامیکی در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط بوتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل دوتایی)
- 80 شکل (25-4) همبستگی سینتیکی در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل دوتایی)
- 80 شکل (26-4) همبستگی سینتیکی در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط اتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل دوتایی)
- 81 شکل (27-4) همبستگی سینتیکی در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل دوتایی)
- 81 شکل (28-4) همبستگی سینتیکی در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط بوتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل دوتایی)
- 82 شکل (29-4) همبستگی ترمودینامیکی در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل فنگ)
- 83 شکل (30-4) همبستگی ترمودینامیکی در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط اتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل فنگ)

- 83 شکل (31-4) همبستگی ترمودینامیکی در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل فنگ)
- 83 شکل (32-4) همبستگی ترمودینامیکی در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط بوتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل فنگ)
- 84 شکل (33-4) همبستگی سینتیکی در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل فنگ)
- 84 شکل (34-4) همبستگی سینتیکی در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط اتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل فنگ)
- 85 شکل (35-4) همبستگی سینتیکی در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل فنگ)
- 85 شکل (36-4) همبستگی سینتیکی در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط بوتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد (مدل فنگ)
- 86 شکل (37-4) نمودار تابع خوشه ای شدن مولکول های دی اکسید کربن بر حسب فعالیت در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی
- 86 شکل (38-4) نمودار تابع خوشه ای شدن مولکول های دی اکسید کربن بر حسب فعالیت در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط اتیلن گلایکل
- 87 شکل (39-4) نمودار تابع خوشه ای شدن مولکول های دی اکسید کربن بر حسب فعالیت در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی
- 87 شکل (40-4) نمودار تابع خوشه ای شدن مولکول های دی اکسید کربن بر حسب فعالیت در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط بوتیلن گلایکل
- 88 شکل (41-4) نمودار فاکتور غیرایده آلیت ترمودینامیکی دی اکسید کربن بر حسب فشار در فعالیت در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی
- 88 شکل (42-4) نمودار فاکتور غیرایده آلیت ترمودینامیکی دی اکسید کربن بر حسب فشار در فعالیت در پلیمر 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط اتیلن گلایکل
- 89 شکل (43-4) نمودار فاکتور غیرایده آلیت ترمودینامیکی دی اکسید کربن بر حسب فشار در فعالیت در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 بدون اتصال عرضی
- 89 شکل (44-4) نمودار فاکتور غیرایده آلیت ترمودینامیکی دی اکسید کربن بر حسب فشار در فعالیت در پلیمر 6FDA-DAM:DABA 2:1 اتصال دار شده توسط بوتیلن گلایکل
- 90 شکل (45-4) نمودار ضریب نفوذ دی اکسید کربن در غشای 6FDA-6FpDA:DABA 2:1 در حالت بدون اتصال و با اتصال اتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد
- 90 شکل (46-4) نمودار ضریب نفوذ دی اکسید کربن در غشای 6FDA-DAM:DABA 2:1 در حالت بدون اتصال و با اتصال بوتیلن گلایکل در دمای 35 درجه سانتیگراد

فهرست نشان های اختصاری

b ثابت یکنواختی حفره

B همبستگی سینتیکی

C_D غلظت گاز جذب شده طبق قانون هنری

C_H غلظت گاز جذب شده طبق قانون هنری

C_P ظرفیت پلیمر در جذب بخار

D ضریب نفوذپذیری

k_D ثابت هنری

p_i فشار جزئی گاز

T دما

x_i کسر مولی در بالادست غشا

y_i کسر مولی در بالادست غشا

α گزینش پذیری ایده آل

γ همبستگی ترمودینامیکی

فصل اول

مقدمه ای بر شیرین سازی گاز طبیعی

1-1- گاز طبیعی:

با افزایش تقاضای جهان به استفاده از انواع انرژی و کاهش منابع سوخت های فسیلی مایع، گاز طبیعی بیش از پیش مورد توجه بشر قرار گرفته است. تا چند دهه پیش گاز طبیعی که به همراه نفت خام از مخازن استخراج می گردید، به دلیل عدم وجود دانش و تجهیزات کافی سوزانده می شد. با پیشرفت علم بشر و ساخت تجهیزات، گاز طبیعی توانست سهم تولیدی معادل 23 درصد از انرژی جهان را از آن خود کند [1].

منابع گاز طبیعی از 95 تریلیون فوت مکعب در سال 2003 به 182 تریلیون فوت مکعب در سال 2030 خواهد رسید که بیانگر قابلیت جایگزینی آن با سایر منابع انرژی است. گاز طبیعی به عنوان یک سوخت تمیز و پربازده در صنایع شیمیایی، خوراکی بنیادی محسوب می شود. به گونه ای که میزان آلودگی زیست محیطی حاصل از سوختن گاز طبیعی و تولید دی اکسید کربن نصف سوختن همان مقدار زغال سنگ و یک چهارم سوختن همان میزان نفت است [2].

2-1- فراورش گاز طبیعی:

اجزا و فشار گاز طبیعی بسته به موقعیت جغرافیایی آن متفاوت است. گاز طبیعی که در اختیار مصرف کننده قرار می گیرد به طور کامل با گاز استخراج شده از مخازن زیر زمینی متفاوت است. ترکیبات گاز طبیعی خام بسته به فرآیند پالایشی انجام شده بر روی آن، از منبعی به منبع دیگر متفاوت می شود. در جداول 1-1 و 2-1 نمونه ای از ترکیبات گازی موجود در مخازن زیرزمینی گاز طبیعی در فرانسه و خلیج تایلند را مشاهده می کنید [2].

همانطور که از جداول مشخص است، متان عمده ترین جزء گاز طبیعی به شمار می رود، که به همراه آن سایر هیدروکربن ها مانند اتان، پروپان و بوتان به مقدار کمتری موجودند. از دیگر ترکیبات گاز می توان به مقدار بسیار ناچیزی از هیدروکربن های پنج کربنه و بالاتر و ناخالصی هایی چون: آب (H_2O)، دی اکسید کربن (CO_2)، نیتروژن (N_2)، هیدروژن سولفید (H_2S)، آرگون (Ar) و هلیوم (He) اشاره کرد. فراوری گاز طبیعی شامل جداسازی تمام هیدروکربن ها و مایعات مختلف از گاز طبیعی است. هدف از این فراوری، تولید گاز با کیفیت استاندارد است، زیرا خطوط لوله اصلی انتقال گاز، اغلب دارای استانداردهایی هستند که بر اساس آن گاز طبیعی هنگام انتقال در خطوط لوله باید کیفیت و ترکیبات خاصی داشته باشد. میزان مجاز این ناخالصی ها در استاندارد مصوب امریکا در جدول 3-1 گزارش شده است [3].

این بدین معناست که قبل از انتقال، گاز باید مورد تصفیه قرار گیرد. فراورش مورد نیاز گاز می تواند در سر چاه و یا بسیار دورتر از مخزن گاز انجام گردد. فرآیند کامل فراوری گاز طبیعی به گاز طبیعی استاندارد، می تواند بسیار پیچیده باشد، اما معمولاً شامل سه فراوری اصلی است: جداسازی آب، جداسازی میعانات گازی و جداسازی دی اکسید کربن و گازهای گوگرد دار.

از دی اکسید کربن معمولاً به عنوان فراوان ترین ناخالصی در گاز طبیعی نام برده می شود. بنابراین زدایش آن از گاز طبیعی از مهم ترین فرآیندهای تصفیه ی گاز می باشد. حضور آب و گازهای اسیدی مانند CO_2 و H_2S در ترکیب گاز طبیعی باعث ایجاد خوردگی در لوله های انتقال گاز خواهد شد که برای رفع این مشکل یا باید میزان این ماده را در گاز طبیعی کاهش داده و یا از مواد مقاوم در برابر خوردگی در ساخت لوله های انتقال بهره گیریم. علاوه بر مشکل خوردگی، وجود گازهایی چون دی اکسید کربن و نیتروژن مقدار انرژی حرارتی سوخت را کاهش، حجم گاز انتقالی را افزایش و محیط زیست را آلوده می کنند. همچنین وجود دی اکسید کربن و آب در گاز، سبب تشکیل کریستال های بسیار محکمی در مسیرهای سردسیر عبور خط لوله گردیده بطوری که آنها را مسدود می کند. این مورد مهمترین دلیل پالایش گاز طبیعی می باشد [4].

همان طور که می دانید، یکی از مهمترین واحدهای فرآورش گاز، واحد جداسازی گازهای سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن است که موضوع این پایان نامه می باشد.

جدول (1-1) ترکیبات گاز طبیعی یافت شده در فرانسه [2].

ترکیبات	درصد حجمی
C_1	69/1
C_2	2/8
C_3	0/8
C_4	1/5
C_{5+}	0/6
H_2S	15/4
CO_2	9/7
N_2	-
He	-
Ar	-

جدول (2-1) ترکیبات گاز طبیعی یافت شده از 15 حلقه چاه در خلیج تایلند [2].

ترکیبات	درصد مولی
CO ₂	32/79
N ₂	2/89
C ₁	48/46
C ₂	8/22
C ₃	4/45
iC ₄	1/22
nC ₄	1/04
iC ₅	0/40
nC ₅	0/23
C ₆ + benzene	0/18
C ₇ + toluene	0/095
C ₈ + xylenes	0/012
C ₉	0/002
C ₁₀	0/001
C ₁₁	0/0009
C ₁₂	0/0011
C ₁₃	0/0001
C ₁₄	0/0001
C ₁₅₊	0/0002