



دانشکده مهندسی شیمی

طراحی و شبیه سازی واحد نم زدایی از گاز طبیعی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی
در رشته مهندسی شیمی

مرتضی صفری (شماره دانشجویی: ۹۴۴۶۱۱۹۸)
محمد قاسم مشهدی جعفر (شماره دانشجویی: ۹۴۴۶۱۳۷۸)
امیر حسین علیوندلای (شماره دانشجویی: ۹۴۴۶۱۲۵۲)
مه سیما شمخالی (شماره دانشجویی: ۹۲۴۶۱۴۷۴)

استاد راهنما: دکتر شاه حسینی

مهر ماه ۱۳۹۸



تاییدیه ی هیئت داوران جلسه دفاع از پایان نامه

نام دانشکده: مهندسی شیمی، نفت و گاز

نام دانشجو: مرتضی صفری، محمد قاسم مشهدی جعفر، امیر حسین علیوندلای، مه
سیما شمخالی

عنوان پایان نامه: طراحی و شبیه سازی واحد نم زدایی از گاز طبیعی

تاریخ دفاع:

رشته: مهندسی شیمی

گرایش: مهندسی شیمی

ردیف	سمت	نام و نام خانوادگی استاد	مرتبه دانشگاهی	دانشگاه یا موسسه	امضا
1	استاد راهنما	شاهرخ شاه حسینی	استاد	علم و صنعت ایران	
2	استاد مدعو داخلی	محمد تقی صادقی	دانشیار	علم و صنعت ایران	

مجوز بهره برداری از پایان نامه

بهره برداری از این پایان نامه در چهارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که استاد راهنما به شرح زیر تعیین میشود، بلامانع است:

- بهره برداری از این پایان نامه برای همگان بلامانع است.
- بهره برداری از این پایان نامه با اخذ مجوز از استاد راهنما بلامانع است.
- بهره برداری از این پایان نامه تا تاریخ.....ممنوع است.

نام استاد راهنما: دکتر شاه حسینی

تاریخ:

امضا:

تشکر و قدردانی:

دادار بزرگ هستی را شاکریم از این که مجالی به بندگان ناچیز خود داد تا این پایان نامه را هر چند مختصر و ناقص به پایان برسانیم.

از زحمات استاد بزرگوار جناب آقای دکتر شاهرخ شاه حسینی که لطف بی شائبه ی خود را از شاگردان خود دریغ نکرده و از اندوخته ی علمی خویش ما را سیراب نمودند، قدردانی می کنیم.

چکیده:

با افزایش میزان تولید، انتقال، توزیع و مصرف گاز طبیعی، اهمیت تولید گازی عاری از انواع ناخالصیها افزایش می یابد. گاز طبیعی تولید شده از منابع مستقل گازی و یا از چاه های نفتی (گازهای همراه نفت) در حقیقت گاز طبیعی اشباع شده از آب و هیدروکربورهای سنگین می باشد. هر چه دمای گاز استحصالی از چاه بیشتر باشد به همان نسبت مقدار بخار آب موجود در گازها بیشتر است. انتقال این گازها، به علت اشباع بودن آن با بخار آب در سیستم های فراوری گاز، در مسیر شیرهای کنترل در ایستگاههای تقلیل فشار گاز و در شبکه های توزیع گاز و در فصل سرما با خطر بروز مشکلات زیادی همراه است، علاوه بر این، میعان آب در طول خطوط انتقال گاز، علاوه بر ایجاد افت فشار زیاد، باعث بروز ساییدگی مکانیکی و همچنین خوردگی شیمیایی داخلی در آنها می شود. از این رو واحد نم زدایی یک واحد بسیار مهم در صنعت گاز میباشد. این گروه سعی دارد با ارائه یک طرح برای واحد نم زدایی و بیان مشکلات آن پیشنهایی برای حل این چالش ها در صنعت مطرح کند.

در این رساله ابتدا با بررسی مطالب موجود در مراجع و مقالات مختلف معایب وجود رطوبت در گاز و پیامدهای آن به بررسی انواع روش های نم زدایی موجود پرداخته شده و از بین روشهای مختلف موجود، بهترین روش با ذکر دلیل های ارجحیت آن انتخاب شده و طراحی و شبیه سازی بر مبنای آن، انجام شده است.

نم زدایی از گاز طبیعی با روش جذب سطحی با استفاده از غربال های مولکولی یکی از روشهای جدید برای نم زدایی است که در ایران در پالایشگاه پارس جنوبی از آن استفاده میشود و در پالایشگاه های دیگر مثل خانگیران (شهید هاشمی نژاد سرخس) هنوز از گلایکول برای نم زدایی استفاده میکنند. استفاده از گلایکول علاوه بر بازدهی جذب رطوبت پایین تر نیازمند تجهیزات بیشتر و هزینه بالاتری است، بنابراین با آوردن فرایند به سمت جذب سطحی سرمایه های بیشتری برای واحد صنعتی ذخیره خواهد شد همچنین مقدار بازده واحد نیز افزایش خواهد یافت.

فهرست مطالب

فصل ۱: مقدمه.....	۱
فصل ۲: مروری بر منابع.....	۵
۲-۱ نحوه محاسبه مقدار رطوبت موجود در یک گاز.....	۶
۲-۲ لزوم جداسازی آب از نفت و گاز طبیعی.....	۸
۲-۳ هیدرات در سیستم های گاز طبیعی.....	۸
۲-۴ هیدرات چیست؟.....	۹
۲-۵ محاسبه نقطه شبنم آب در گاز طبیعی.....	۱۲
۲-۶ محاسبه نقطه شبنم هیدروکربوری در گازهای طبیعی.....	۱۶
۲-۷ محاسبه و تعیین نقطه ایجاد هیدرات.....	۱۷
۲-۷-۱ ملاحظات اولیه.....	۱۹
۲-۷-۲ ملاحظات ثانویه.....	۱۹
۲-۸ پیش بینی هیدرات برای گازهای حاوی CO_2/H_2S بالا.....	۲۰
۲-۹ جلوگیری از تشکیل هیدرات ها.....	۲۱
۲-۹-۱ بازدارنده های ترمودینامیکی.....	۲۱
۲-۹-۲ بازدارنده های سینتیکی.....	۲۳
۲-۹-۳ بازدارنده های با ایجاد محدودیت در اندازه.....	۲۴
فصل ۳: روش های نم زدایی از گاز طبیعی.....	۲۵
۳-۱ روش های بر پایه جذب.....	۲۶
۳-۲ روش های بر پایه جذب سطحی.....	۲۸
۳-۳ روش های بر پایه میعان.....	۳۰
۳-۴ مقایسه روش های موجود برای نم زدایی.....	۳۱

فصل ۴: جذب سطحی (مقدمه و معرفی فرآیند).....	۳۴
۴-۱ تاریخچه جاذب های زئولیتی و غربال های مولکولی.....	۳۵
۴-۲ انواع جاذب های صنعتی.....	۳۹
۴-۳ مکانیزم های جذب سطحی.....	۴۲
۴-۳-۱ جذب فیزیکی.....	۴۲
۴-۳-۲ جذب شیمیایی.....	۴۳
۴-۴ جذب سطحی در غربال های مولکولی.....	۴۳
۴-۵ انواع فرآیندهای جذب سطحی.....	۴۵
۴-۶ مروری بر تحقیقات در زمینه مدلسازی فرآیند جذب.....	۵۰
۴-۷ نتیجه گیری.....	۵۳
فصل ۵: طراحی و شبیه سازی فرآیند.....	۵۴
۵-۱ طراحی برج جذب و عوامل موثر در طراحی.....	۵۵
۵-۲ شبیه سازی فرآیند.....	۷۱
۵-۳ شرح فرآیند نم زدایی گاز طبیعی.....	۷۳
فصل ۶: ارزیابی اقتصادی.....	۷۴
۶-۱ امکان سنجی اقتصادی طرح.....	۷۵
۶-۱-۱ برآورد هزینه ی سرمایه گذاری.....	۷۵
۶-۱-۲ برآورد کل هزینه های محصول.....	۷۶
۶-۲ کل سرمایه گذاری.....	۷۷
۶-۳ برآورد حقوق و دستمزد.....	۸۰
۶-۴ برآورد آب و برق.....	۸۱
۶-۵ مواد اولیه.....	۸۲
۶-۶ هزینه های تعمیر و نگهداری.....	۸۲
۶-۷ هزینه های متفرقه و پیش بینی نشده تولید.....	۸۲
۶-۸ هزینه های توزیع و بازاریابی.....	۸۲
۶-۹ تامین منابع مالی.....	۸۲
۶-۱۰ بیمه.....	۸۲
۶-۱۱ هزینه های اضافی کارخانه.....	۸۳

۸۳.....	۶-۱۲ هزینه های آزمایشگاهی.....
۸۳.....	۶-۱۳ خدمات جانبی.....
۸۳.....	۶-۱۴ برآورد کل درآمد حاصل از فروش
۸۴.....	۶-۱۵ نقطه سر به سر.....
۸۵.....	پیوست ها.....
۸۶.....	پیوست ۱: مشخصات جریان ها و تجهیزات فرآیند در نرم افزار HYSYS
	پیوست ۲: مشخصات جریان ها و تجهیزات فرآیند در نرم افزار Aspen Adsims
۸۸.....
۹۰.....	مراجع.....

فهرست اشکال

فصل ۱

شکل (۱-۱) شماتیک یک پالایشگاه گاز..... ۳

فصل ۲

شکل (۲-۱): نمودار آب موثر ناشی از H_2S موجود در مخلوط گاز طبیعی در دما و فشار های مختلف..... ۶

شکل (۲-۲): نمودار آب موثر ناشی از CO_2 موجود در مخلوط گاز طبیعی در دما و فشار های مختلف..... ۷

شکل (۲-۳): انواع ساختار های مختلف هیدراتهای تشکیل شده در فرایند های مختلف گاز طبیعی..... ۱۰

شکل (۲-۴): شرایط تشکیل هیدرات در فشار و دمای مختلف برای گاز های مختلف..... ۱۱

شکل (۲-۵): نقطه شبنم گاز طبیعی در فشار های مختلف عملیاتی..... ۱۳

شکل (۲-۶): نقطه شبنم گاز طبیعی در فشار های مختلف عملیاتی..... ۱۴

شکل (۲-۷): نمودار تبدیل دمای نقطه شبنم در فشار های مختلف..... ۱۵

شکل (۲-۸): مقادیر ثابت تعادل برای گاز متان در دماهای مختلف..... ۱۸

شکل (۲-۹): مقادیر ثابت تعادل برای گاز اتان در دماهای مختلف..... ۱۸

شکل (۲-۱۰): شرایط تشکیل هیدرات برای گازهای سبک..... ۱۹

شکل (۲-۱۱): تاثیر ترکیب درصد گاز در تشکیل هیدرات آن..... ۲۰

شکل (۲-۱۲): شکل عمومی فرآیند تزریق گلایکول..... ۲۲

شکل (۱۳-۲): نمودار تغییرات نقطه انجماد محلول آبی گلیکول..... ۲۲

فصل ۳

شکل (۳-۱): شکل کلی فرآیند های بر پایه جذب..... ۲۷

شکل (۳-۲): شکل فرآیندهای بهبود یافته بر پایه برای جذب..... ۲۸

شکل (۳-۳): شکل کلی فرآیندهای بر پایه جذب سطحی..... ۲۹

شکل (۳-۴): شکل کلی فرآیندهای بر پایه میعان..... ۳۱

شکل (۳-۵): مقایسه نتایج برای روش های مختلف نم زدایی..... ۳۲

فصل ۴

شکل (۴-۱): زئولیت های نوع A و X ۳۹

شکل (۴-۲): نحوه شکل گیری پیوند واندروالسی..... ۴۳

شکل (۴-۳): جذب شیمیایی..... ۴۳

شکل (۴-۴): واحد جذب سطحی بصورت پیوسته با تغییر دما..... ۴۷

شکل (۴-۵): شماتیک ایزوترم یک ماده خالص در دماهای مختلف..... ۴۷

شکل (۴-۶): شماتیک ایزوترم یک ماده خالص در فشار های مختلف..... ۴۸

شکل (۴-۷): شماتیک واحد جذب سطحی با مکانیزم تغییر فشار..... ۴۹

شکل (۴-۸): ایزوترم های جذب روی آلومینای فعال و سیلیکاژل و غربال مولکولی..... ۵۶

شکل (۴-۹): شکل زمانی بستر ها در حالت ۳ برج (۲ برج جذب و یک برج دفع)..... ۵۷

شکل (۴-۱۰): لایه های نگهدارنده سرامیکی در برج های جذب..... ۵۸

شکل (۴-۱۱): نمودار تخمین ضخامت برج..... ۶۰

شکل (۴-۱۲): نمودار دمای گاز احیا در ورودی و خروجی برج جذب..... ۶۱

شکل (۴-۱۳): قسمت های مختلف برجهای جذب..... ۶۳

شکل (۴-۱۴): ظرفیت جذب ها در پایان سیکل جذب و دفع..... ۶۴

شکل (۴-۱۵): نحوه صحیح بارگذاری غربال مولکولی در بستر..... ۶۵

شکل (۴-۱۶): تخریب غربال های مولکولی در برج جذب در اثر وقوع پدیده رفلاکس..... ۶۹

شکل (۴-۱۷): پروفایل دما در بستر جذب که در آن پدیده رفلاکس به وقوع پیوسته..... ۶۹

شکل (۴-۱۸): دیاگرام فرآیندی واحد نم زدایی از گاز طبیعی..... ۷۲

فصل ۵

پیوست ها

- شکل پ(۱-۱): بخش شبیه سازی در نرم افزار HYSYS ۸۶
- شکل پ(۱-۲): بخش ابتدایی فرآیند شبیه سازی در نرم افزار HYSYS ۸۶
- شکل پ(۱-۳): بخش انتهایی فرآیند شبیه سازی در نرم افزار HYSYS ۸۷
- شکل پ(۱-۴): بخش جریان برگشتی فرآیند شبیه سازی در نرم افزار HYSYS ۸۷
- شکل پ(۲-۱): بخش برج جذب فرآیند شبیه سازی در نرم افزار Aspen Adsorb ۸۸
- شکل پ(۲-۲): مشخصات جریان خروجی از برج جذب در نرم افزار Aspen Adsorb ۸۸

فهرست جداول

فصل ۱

جدول (۱-۱) بازه درصدی برای اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی..... ۲

جدول (۱-۲) استاندارد حداکثر غلظت مجاز برای یک ناخالصی در یک ترکیب گازی..... ۴

فصل ۲

فصل ۳

فصل ۴

جدول (۴-۱): مهم ترین نتایج دانشمندان در کشف ساختارهای جدید غربال های مولکولی..... ۳۸

جدول (۴-۲): مشخصات مربوط به انواع جاذب های صنعتی..... ۴۰

جدول (۴-۳): مشخصات زئولیت های پرمصرف در پالایشگاه..... ۴۲

جدول (۴-۴): قطر برخی از مولکول ها..... ۴۴

جدول (۴-۵): قطبیت برخی از مولکولها..... ۴۵

جدول (۴-۶): نحوه چیدمان بستر ها در حالت ۳برج(۲برج جذب و یک برج دفع)..... ۵۷

جدول (۴-۷): ثابت تعادل واکنش تشکیل کربنیل سولفید در غربال های مولکولی 3A..... ۶۷

جدول (۴-۸): روشهای جلوگیری از وقوع پدیده رفلاکس..... ۷۰

جدول (۴-۹): مشخصات خوراک و محصول واحد نم زدایی..... ۷۲

جدول (۴-۱۰): ابعاد و مشخصات بستر نم زدایی از گاز..... ۷۳

فصل ۶

جدول (۶-۱): فاکتورهای نسبت برای برآورد عناصر سرمایه گذاری، بر مبنای قیمت تحویلی	
دستگاه.....	۷۸
جدول (۶-۲): تجهیزات به کار رفته در فرآیند و قیمت آن ها.....	۷۹
جدول (۶-۳): محاسبات انجام شده در سرمایه گذاری ثابت طبق جداول ۱-۶ و ۲-۶.....	۸۰
جدول (۶-۴): هزینه های مربوط به حقوق و دستمزد کارکنان.....	۸۱
جدول (۶-۵): هزینه های آب و برق.....	۸۱
جدول (۶-۶): نسبت مصرف مواد اولیه وارد شده به فرآیند به میزان گاز طبیعی ورودی و	
قیمت هر کدام	۸۲
جدول (۶-۷): فاکتورهای نسبت برای برآورد کل هزینه های محصول بر مبنای قیمت تولید در	
یک روز.....	۸۳
جدول (۶-۸): محصول تولیدی نسبت به ۶۷۴،۷۰۰ کیلوگرم گاز مرطوب ورودی در روز.....	۸۴

فهرست معادلات

فصل ۱

فصل ۲

معادله (۲-۱) محاسبه ی آب موجود در یک گاز ترش..... ۶

معادله (۲-۲) رابطه محاسبه نقطه شبنم هیدروکربنی گاز ۱۶

معادله (۲-۳) رابطه محاسبه ثابت تعادل..... ۱۶

معادله (۲-۴) رابطه محاسبه قابت تعادل بخار جامد..... ۱۷

معادله (۲-۵) رابطه محاسبه شرایط اولیه تشکیل هیدرات ۱۷

معادله (۲-۶) رابطه همراهیتم..... ۲۳

معادله (۲-۷) رابطه همراهیتم..... ۲۳

فصل ۳

فصل ۴

معادله (۴-۱): معادلات تولید گوگرد عنصری در اثر واکنش اکسیژن با ترکیبات گوگردی

موجود در گاز..... ۶۶

معادله (۴-۲): واکنش هیدروژن سولفید با کربن دی اکسید روی سطح غربال های مولکولی و

تشکیل کربنیل سولفید..... ۶۷

فصل ۶

معادله (۶-۱): معادله محاسبه نقطه سر به سر..... ۸۴

فهرست نمادها

نماد	نام	واحد
Zi	درصد مولی هر جز از کل حجم گاز	-
Yi	درصد مولی هر جز بصورت بخار	-
Ki	ثابت تعادل	-
Xs	درصد مولی هیدروکربور موجود در جامد	-
Kv-S	ثابت تعادل تشکیل هیدرات	-

علائم اختصاری در متن

علائم اختصاری	شرح
IZA	International Zeolite Association
LTA	Linde Type A Molecular Sieves
FAU	Faujasite Zeolites group

فصل اول

مقدمه

گاز طبیعی خام پس از استخراج از مخزن با گاز طبیعی مصرفی در شبکه شهری و تجاری کاملاً متفاوت است. گاز طبیعی دارای اجزای هیدروکربنی شامل متان، اتان، پروپان، بوتان، پنتان و ترکیبات سنگین تر و دارای ناخالصی های غیر هیدروکربنی نیز میباشد. محدوده ی ترکیب درصد حجمی این عناصر بطور معمول بصورت جدول زیر است:

جدول (۱-۱) بازه درصدی برای اجزای تشکیل دهنده گاز طبیعی

اجزاء	بازه حجمی (درصد)
متان	۷۰-۹۰
اتان	۰-۲۰
پروپان	
بوتان	
کربن دی اکسید	۰-۸
هیدروژن سولفاید	۰-۵
نیتروژن	۰-۵
اکسیژن	۰-۰,۲

گاز طبیعی در ابتدا و قبل از استخراج دارای ناخالصی های متفاوتی است از جمله:

* گاز های اسیدی^۱

* مرکاپتان ها^۲

* رطوبت^۳

گازهای اسیدی موجود در گاز طبیعی شامل مولکول های کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید میباشد. این گاز ها عامل اصلی آلودگی محیط زیست بوده و به شدت باعث خوردگی و فرسایش تجهیزات در سرویس-های عملیاتی پایین دستی میشوند. بنابراین در پالایشگاههای گازی در اولین مرحله گازهای اسیدی به منظور کاهش خطرات ناشی از مسمومیت (در صورت نشت گاز)، مسایل زیست محیطی و بالابردن ارزش حرارتی و صادراتی گاز حذف میشوند. طبق تعریف ، گازی که حاوی کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید به میزان غیر مجاز باشد گاز ترش و گازی که حاوی این ترکیبات در محدوده ی مجاز است گاز شیرین نامیده میشود . مرکاپتان های موجود در گاز طبیعی عمدتاً متیل مرکاپتان و اتیل مرکاپتان هستند که بسیار سمی بوده و دارای بوی بسیار نامطبوعی میباشد. مرکاپتان ها به

1.acid gas
2.mercaptans
3.moisture

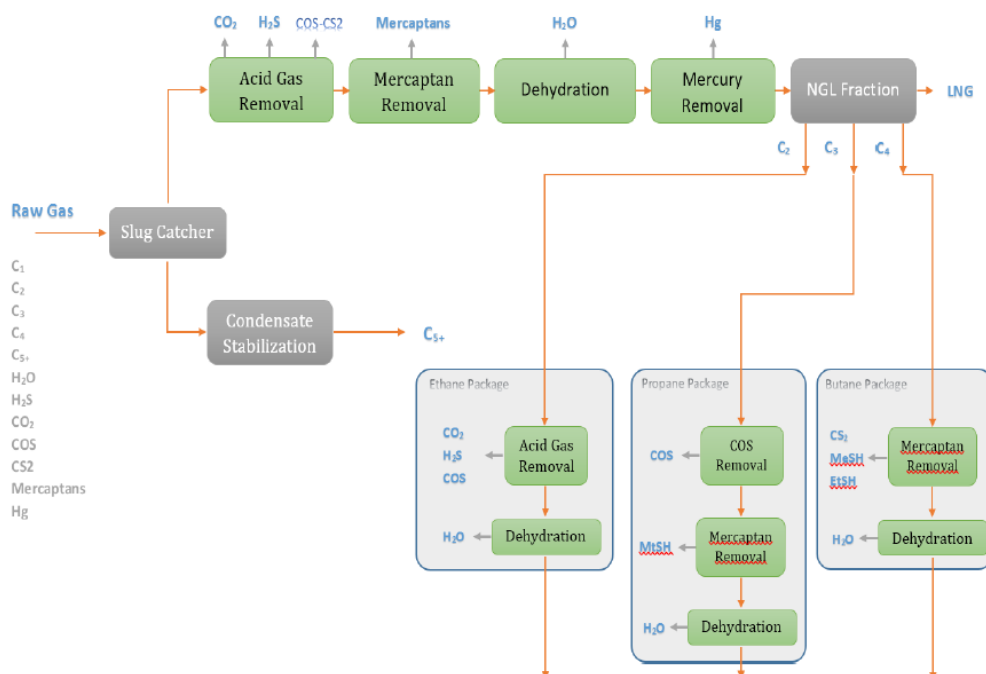
دلیل وزن مولکولی بالا در برش های سنگین گاز طبیعی (معمولا فاز مایع) تجمع کرده و موجب کاهش ارزش حرارتی، قیمت و افزایش مشکلات زیست محیطی میگردد. به طور کلی، رطوبت بیشترین ناخالصی موجود در گاز طبیعی است. مشکلات ناشی از وجود رطوبت عبارتند از:

* خوردگی و فرسایش شدید در خط لوله انتقال گاز

* تشکیل هیدرات گازی و به تبع آن انسداد خط لوله و افت فشار در خط لوله و سیستمهای سرمایشی پایین دست

* افزایش حجم گاز و کاهش ارزش حرارتی آن

فرآورش گاز طبیعی شامل مجموعه ای پیچیده از فرآیندهایی است که به قسمت تصفیه گاز طبیعی و جداسازی تقسیم میشود. کل قسمت تصفیه پالایشگاه از تجهیزات متفاوتی جهت حذف گازهای اسیدی، مرکاپتانها، رطوبت و ترکیبات گوگردی و جیوه تشکیل شده است. گاز پس از طی مراحل تصفیه وارد قسمت جداسازی شده و در دمای پایین و با استفاده از روش تقطیر اجزای ارزشمند آن شامل اتان، پروپان و بوتان از جریان اصلی متان جدا میگردد.



شکل (۱-۱) شماتیک یک پالایشگاه گاز

حذف ناخالصی های مختل مانند ترکیبات گوگردی و کربن دی اکسید از جریان گازی موسوم به شیرین سازی گاز طبیعی می باشد که روش های شیمیایی و فیزیکی مانند جذب شیمیایی

با استفاده از محلول های آمین و جذب فیزیکی با استفاده از فرآیند جذب سطحی برای آن مورد استفاده قرار گرفته است. جداسازی آب همراه گاز طبیعی توسط روشهای جداسازی فیزیکی ساده در سر چاه یا در نزدیکی آن برای رسیدن به یک کیفیت مطلوب انجام میشود اما حذف بخار آب موجود در گاز طبیعی طی فرآیندهای پیچیده تری تحت عنوان عملیات نم زدایی از گاز طبیعی صورت میگیرد.

برای تشخیص کیفیت گاز از نظر خلوص استاندارد هایی وجود دارد که حداکثر غلظت مجاز یک ناخالصی را در یک ترکیب گازی گزارش میکنند. در جدول زیر یکی از این موارد آورده شده است:

جدول (۱-۲) استاندارد حداکثر غلظت مجاز برای یک ناخالصی در یک ترکیب گازی

ناخالصی	حداکثر (درصد)
کربن دی اکسید	۲-۸ %
هیدروژن سولفاید (ppmv)	< ۴
رطوبت (ppmv)	۵
جیوه ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	< ۰/۰۱

با استفاده از معیار هایی همچون جدول بالا برای یک نمونه خوراک صنعتی شرایط مورد نیاز در خروجی بدست آورده شده و طراحی ها و شبیه سازی ها بر مبنای آن محصول شکل گرفته است.

در فصل دوم روش های اصلی مورد استفاده در صنعت برای نم زدایی بررسی خواهد شد. در فصل سوم به اصول نم زدایی بر اساس روش جذب سطحی پرداخته شده و فرضیات در نظر گرفته شده در طراحی و شبیه سازی شرح داده میشود.

در اخر نیز نتایج و پیشنهادات اعضای گروه برای رفع چالش های فرایندی موجود و هم چنین ارزیابی اقتصادی روش مذکور مورد بررسی قرار خواهد گرفت که این مطالب در فصول چهار، پنج و شش رساله آورده شده است.

فصل دوم:
مروری بر منابع

در این فصل به مضرات وجود رطوبت در گاز طبیعی و ضرورت جداسازی آن میپردازیم. در این بخش با استفاده از منابع مختلفی که در زمینه نم زدایی وجود دارد، تئوری نم زدایی و روشهایی که برای تخمین آب یک نمونه گاز وجود دارد بررسی میشود. در قسمت های دیگر این فصل به معرفی و اهمیت هیدرات و راههای جلوگیری از تشکیل آن در مخلوط های گازی پرداختیم.

و در پایان فصل روشهای متداول مورد استفاده در صنعت برای نم زدایی را بررسی کردیم و با بیان مزایا و معایب هر کدام در نهایت یک روش از بین روشهای موجود انتخاب کرده و طراحی و شبیه سازی را بر مبنای آن انجام داده ایم.

۱-۲ نحوه محاسبه مقدار رطوبت موجود در یک گاز:

رطوبت موجود در یک ترکیب گازی هیدروکربنی از سه منبع ناشی میشود که عبارتند از:

*رطوبت موثر موجود در ترکیب هیدروکربنی

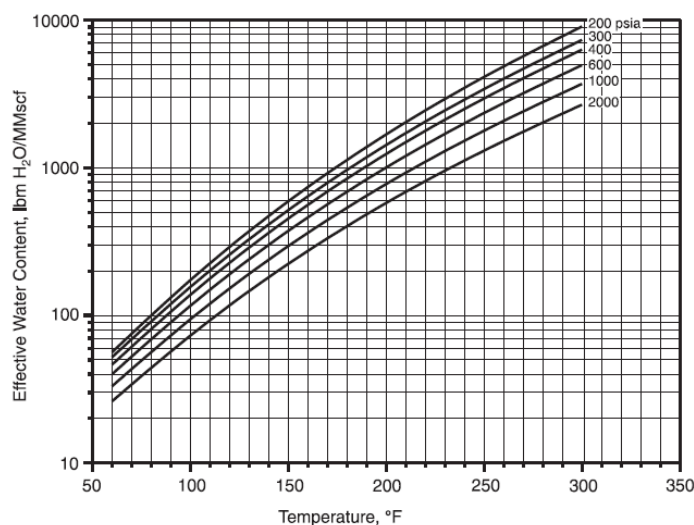
*رطوبت موثر موجود در گاز H_2S

*رطوبت موثر موجود در گاز CO_2

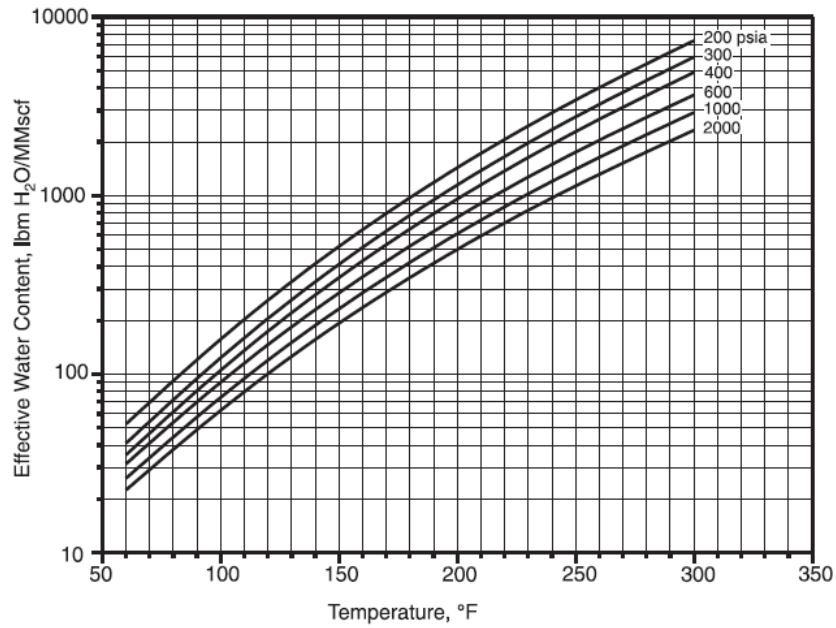
از این رو برای محاسبه ی آب موجود در یک گاز ترش از رابطه ی زیر استفاده میشود:

$$W = y_{HC} W_{HC} + y_{CO_2} W_{CO_2} + y_{H_2S} W_{H_2S} \quad \text{معادله (۲-۱)}$$

برای محاسبه ی آب موثر هر جز از نمودار های مربوط به آن استفاده میشود:



شکل (۲-۱): نمودار آب موثر ناشی از H_2S موجود در مخلوط گاز طبیعی در دما و فشار های مختلف [1]



شکل (۲-۲): نمودار آب موثر ناشی از CO_2 موجود در مخلوط گاز طبیعی در دما و فشار های مختلف [1].

چندین ابزار و روش تجاری نیز برای نظارت بر محتوای آب براساس اصول دیگر وجود دارد. اندازه گیری محتوای آب کمتر از 20 ppmw یا تعیین نقطه شبنم در کمتر از 40 درجه فارنهایت می تواند بسیار دشوار باشد. این روشها شامل روش سرد کردن با شیر فشار شکن (در صورتی که ضریب ژول تامسول مخلوط گازی مثبت باشد) و استفاده از کبالت برومید می باشد. تغییرات رنگ کبالت برومید در حدود 25 تا 30 ppmw رخ می دهد [1].

۲-۲ لزوم جداسازی آب از نفت و گاز طبیعی

گاز طبیعی تولید شده از منابع مستقل گازی یا از چاه های نفت و میعانات همراهشان معمولاً به هنگام استخراج از منابع به صورت اشباع از آب و همچنین دارای مقادیری از CO_2 و H_2S هستند. مقادیر گازهای هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید موجود در طی عملیات شیرین سازی گاز از آن جدا می شوند. بر طبق محاسبات مهندسی و تجربه عملیاتی حاصل از عملکرد صنایع نفت و گاز، ثابت شده است که برای تامین امنیت در مراحل عملیاتی و همچنین انتقال، کاهش و کنترل میزان آب موجود در گاز ضروری است. آب موجود در طی فرآیندهای نم زدایی از گازهای مربوطه جداسازی می شود. دلایل اصلی برای لزوم جداسازی آب به شرح زیر است: [1]

۱. در شرایط درست (به ویژه در فصول سرما) ممکن است تا با میعان آب موجود و تشکیل هیدرات ها، در مسیر شیرهای کنترل موجود در ایستگاه های تقلیل فشار گاز و همچنین خطوط انتقال، یخ تشکیل شود و در این مسیرها گرفتگی خطوط بوجود آید.

۲. آب می تواند با میعان در این مسیرها باعث بوجود آمدن ساییدگی مکانیکی و خوردگی شیمیایی شود.

۳. اگر در سیستم بخار آب وجود داشته باشد، باعث افزایش حجم و همچنین کاهش گرمای ویژه گاز می شود.

۴. قراردادهای فروش گاز و همچنین مشخصات ارائه شده برای خطوط لوله به طور اغلب برای گازهای با حداکثر میزان آب $7 \text{ lb H}_2\text{O per MMscf}$ در گاز تنظیم و ارائه می شوند. به طور معمول برای جداسازی از دستگاه های جداسازی چند مرحله ای استفاده می شود، اما جداسازی بخار آب موجود در گاز طبیعی نیازمند عملیات پیچیده تری برای جداسازی است. عملیات مورد استفاده برای گاز طبیعی، رطوبت زدایی نام دارد که در واقع با کاهش دمای شبنم گاز و به طور متعاقب میعان و خروج بخار آب موجود در گاز همراه است. [1]

۲-۳ هیدرات^۱ در سیستم های گاز طبیعی

در مخازن زیرزمینی گاز طبیعی و نفت خام با آب در تماس قرار دارند. مولکول های آب بدلیل داشتن پیوند هیدروژنی قوی، ساختارهایی حفره دار (در واقع یک ساختمان شبکه ای) تشکیل می دهند که با نام شبکه ی هیدرات شناخته می شوند. این ساختمان، ناپایدار است ولی در حضور اجزای گاز طبیعی (که قطر مولکولی کوچکتر از قطر حفره ها دارند)، به یک

ساختار پایدار تبدیل می شوند. به این ماده ی کریستالی و شبه یخ، هیدرات گاز طبیعی گفته می شود. [1]

فرمول عمومی هیدرات ها به صورت M_nH_2O (M : مولکول تشکیل دهنده هیدرات) است. هیدرات های گاز طبیعی در صورت تشکیل در فرآیندهای موجود در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی می تواند باعث گرفتگی خطوط لوله و دستگاه ها و یا انفجار در پشت شیرهای کنترل شود. [1]

وجود بخار آب در گاز طبیعی، عامل مزاحمت در اندازه گیری و انتقال گاز است و در صورت مایع شدن و انجماد مایع ایجاد شده در سیستم، می تواند باعث قطعی سیستم شود. ماده ی جامد حاصله در ظاهر شبیه برفک است و در اثر حرکت گاز در خطوط لوله، در نقاط پست و کوتاه لوله، جمع و فشرده می شود و در نهایت تمام خطوط لوله را مسدود می کند. این انجماد معمولاً در دماهای زیر صفر انجام می شود. البته می تواند در دماهای بالای صفر نیز به صورت ترکیبی همراه با نوسانات فشار انجام شود. [1]

۴-۲ هیدرات چیست؟

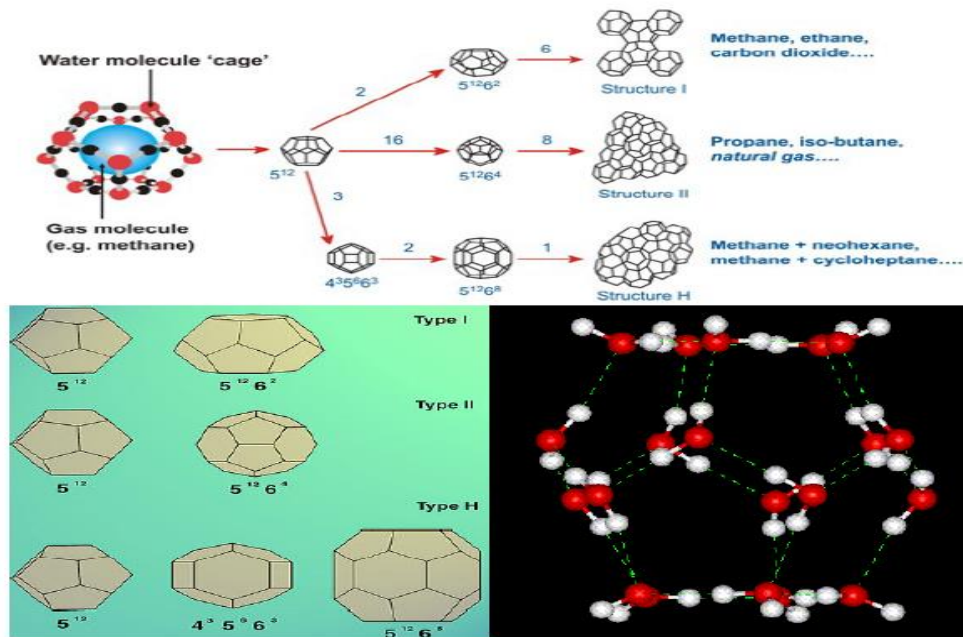
هیدرات یک ترکیب فیزیکی از آب و دیگر مولکول های کوچک است که بصورت جامد ظاهر میشود که شکل آن "شبه یخ" است اما دارای ساختار متفاوتی از یخ است. شکل گیری آن ها در سیستم های گاز می تواند خطوط لوله را مسدود و یاد منجر به، محدود کردن یا قطع کردن ابزار و تجهیزات شود. [1]

سه ساختار کریستالی شناخته شده برای هیدرات ها وجود دارد که در هر دو، مولکول های آب و هیدروکربن ها، نیتروژن، CO_2 و H_2S شبکه را اشغال میکنند.

مولکول های کوچکتر مثل (H_2S , CH_4 , C_2H_6 , CO_2) که مرکز بدنه مکعبی را تشکیل میدهند، همان ساختار نوع اول هیدرات های گازی هستند.

مولکول های بزرگتر مثل (C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, $n-C_4H_{10}$) یک شبکه به شکل الماس را تشکیل میدهند که همان ساختار نوع دوم هیدرات های گازی هستند.

مولکول های پارافین جامد بزرگتر از $n-C_4H_{10}$ ، ساختار I و II هیدرات را تشکیل نمی دهند چون برای محکم کردن شبکه بسیار بزرگ هستند. با این حال، برخی از ایزوپارافین ها و سیکلوالکانهای بزرگتر از پنتن به تشکیل ساختار H هیدرات مشهور هستند. نکته مهم در تعیین نوع ساختار هیدرات این است که در بررسی نوع ساختار هیدراتها این ترکیب گازها است که نوع ساختار را تعیین می کند. [1]

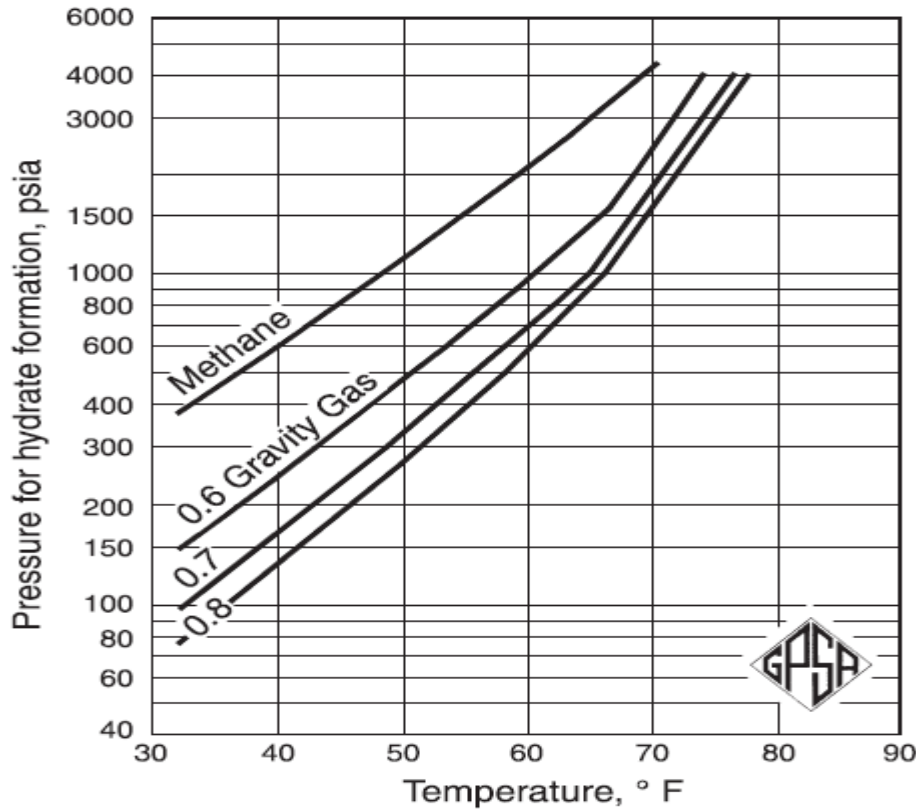


شکل (۲-۳): انواع ساختارهای مختلف هیدراتهای تشکیل شده در فرایند های مختلف گاز طبیعی [2]

مطابق آنچه که گفته شد هیدرات ها از هیدروکربن های پارافینی (متان، اتان، پروپان، ایزوبوتان) تشکیل می شوند. از بین این هیدروکربن ها، آن هایی که جرم مولکولی بالاتری دارند، هیدرات پایدارتری تشکیل می دهند: [1]

مقایسه پایداری هیدرات تشکیل شده از: ایزوبوتان < پروپان < اتان < متان
 فشار بالای گاز، وجود بخار آب و دمای پایین گاز از عوامل ایجاد هیدرات و یخ زدگی سیستم های گاز طبیعی هستند. هیدرات ها همانند برف، فشرده، بسیار سبک و متخلخل هستند و اگر در هوای آزاد قرار بگیرد، حجم زیادی از گاز طبیعی از خود متصاعد می کند. هیدرات ها بسیار اشتعال پذیر هستند. از دیدگاه عملی، نوع ساختار، ظاهر، خواص و یا مشکلات ناشی از هیدرات را تحت تاثیر قرار نمی دهد اما با این حال، تاثیر قابل توجهی بر فشار و دمایی دارد که در آن هیدرات شکل می گیرد. ساختار هیدرات ساختار II پایدارتر از ساختار I است. به همین دلیل است که گازهای حاوی C₃H₈ و i-C₄H₁₀ در دماهای بالاتر از مخلوطهای گازی که حاوی این ترکیبات نیستند هیدرات تشکیل خواهند داد. [1]

شرایط تشکیل هیدرات در شکل زیر نشان داده شده است:



شکل (۴-۲): شرایط تشکیل هیدرات در فشار و دمای مختلف برای گاز های مختلف [1]

حضور H_2S در مخلوط های گازی طبیعی منجر به دمای تشکیل هیدرات گرم تر در فشار داده شده می شود. CO_2 به طور کلی تاثیر بسیار کمتری دارد و اغلب دمای تشکیل هیدرات را در فشار ثابت برای مخلوط گاز هیدروکربن کاهش می دهد. [1]

البته هیدراتها همیشه نامطلوب نیستند و کاربرد های صنعتی نیز دارند، از جمله: [1]

۱. در شیرین کردن آب دریا
۲. در جداسازی گاز های دو جزئی یا چند جزئی و مخلوط های مایع
۳. در ذخیره سازی گاز ها

سرعت های بالای جریان گازی، نوسانات فشار و تلقیح یک کریستال کوچک از عواملی هستند که تشکیل هیدرات ها را سرعت می بخشند.

حالت خاصی از هیدرات های ترکیبی موسوم به هیدرات های دوگانه، نوعی از هیدرات ها هستند که ماده تشکیل دهنده شان، یک گاز منفرد نیست و بلکه مخلوطی از گازها و یا مایعات آلی فرار است و در طی فرآیند ذوب، ترکیب آن تغییر می کند.

هیدرات های اعماق زمین به عنوان منابع انرژی آینده مورد مطالعه قرار می گیرند. منابع هیدروکربنی زیادی به دلیل دما و فشار بالای لایه های زیرزمینی به صورت هیدرات موجود

هستند. مقدار متان موجود در یک واحد حجم از هیدرات متان، ۱۶۴ برابر مقدار متان موجود در همان حجم از گاز متان است. [1]

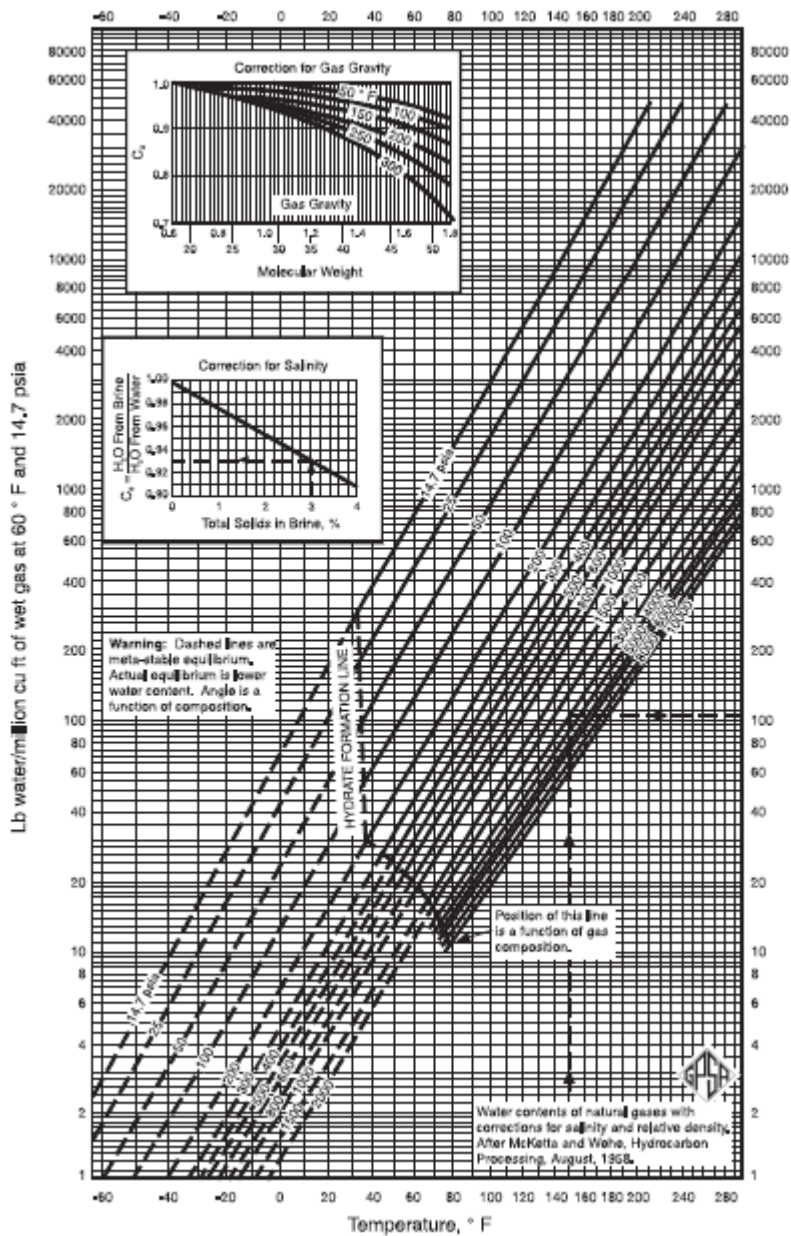
۵-۲ محاسبه نقطه شبنم^۱ آب در گاز طبیعی

نقطه شبنم آب در گاز طبیعی، دمایی است که در آن اولین ذره آب تشکیل می شود. در یک مخلوط هیدروکربن های گازی با بخار آب، فشار جزئی با درصد حجمی (مولی) برای آن جزء متناسب است و فشار کل برای مخلوط به صورت مجموع فشار جزئی تک تک اجزاء تعریف می شود. ذرات آب در فضای میان هر یک از اجزای هیدروکربنی تبخیر می شوند تا آنکه فشار جزئی آنها با فشار بخار آب در حالت اشباع برابر شود؛ در واقع در یک گاز اشباع با آب، فشار جزئی آب با فشار بخار آب در دمای مخلوط برابر است. همچنین با کاهش دما و یا افزایش فشار در گاز اشباع، قطرات آب تقطیر می شوند. [1]

دستگاه های اندازه گیری نقطه شبنم آب، شامل امکاناتی برای خشک کردن گاز (از جمله یخ خشک و یا پروپان) هستند و اولین ذره آب تشکیل شده بر روی آینه را مبنا قرار می دهند. دماسنج های مورد استفاده معمولن در محدوده دمایی ۱۰۰- تا ۵۰+ درجه سانتیگراد کار میکنند و دمای نقطه شبنم را در فشار مشخص و ثابتی اندازه می گیرند. [1]

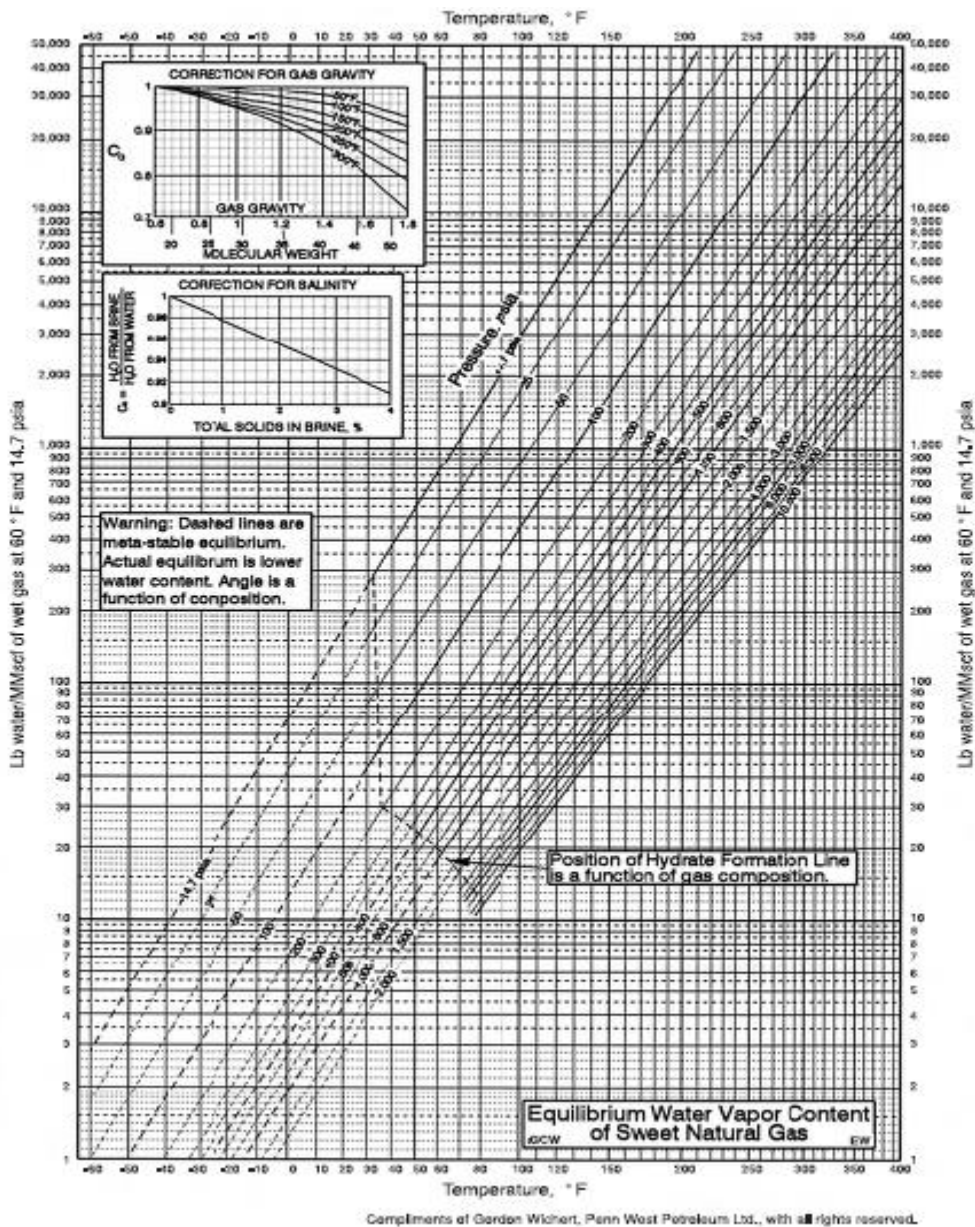
میزان آب اشباع در گاز به دما، فشار و ترکیبات گاز وابسته است که البته اثر ترکیبات، همراه با فشار افزایش می یابد؛ حضور کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید، اثر ترکیبات را مهم تر از دیگر عوامل می کنند. [1]

برای گاز های طبیعی شیرین که شامل بیش از ۷۰٪ متان و مقادیر کمتری از هیدروکربن های سنگین هستند، می توان از روابط تعمیم یافته دما - فشار استفاده کرد، از جمله شکل زیر که برای اولین بار در سال ۱۹۵۸ و بر اساس داده های تجربی در آن بازه زمانی بدست آمد و تا سالیان سال به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. [1]



شکل (۵-۲): نقطه شبنم گاز طبیعی در فشار های مختلف عملیاتی [1]

بر اساس داده های دما بالای منتشر شده توسط اولدس^۱ تعمیمی بر شکل قبل در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه فارنهایت صورت گرفته است.



شکل (۶-۲): نقطه شبنم گاز طبیعی در فشار های مختلف عملیاتی [1]

- نتایج حاصل از این نمودارها و دیگر نمودارهای مخلوط گازهای طبیعی بدین شرح است: [1]
۱. مقدار آب اشباع موجود در کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید بسیار بیشتر از گاز طبیعی است (به خصوص در فشارهای بالای ۷۰۰ psia در دماهای طبیعی)
 ۲. اگر گازی حاوی بیش از ۵٪ کربن دی اکسید و یا هیدروژن سولفید در خود باشد، باید اصلاحاتی در میزان آب حاصل از نمودارها ایجاد شود، که با افزایش غلظت و فشار، این اصلاحات نیز تغییرات بیشتری ایجاد می کنند.
 ۳. اضافه کردن مقادیر اندکی متان و یا نیتروژن به گاز ترش می تواند باعث کاهش توانایی انحلال آب در گاز طبیعی شود.

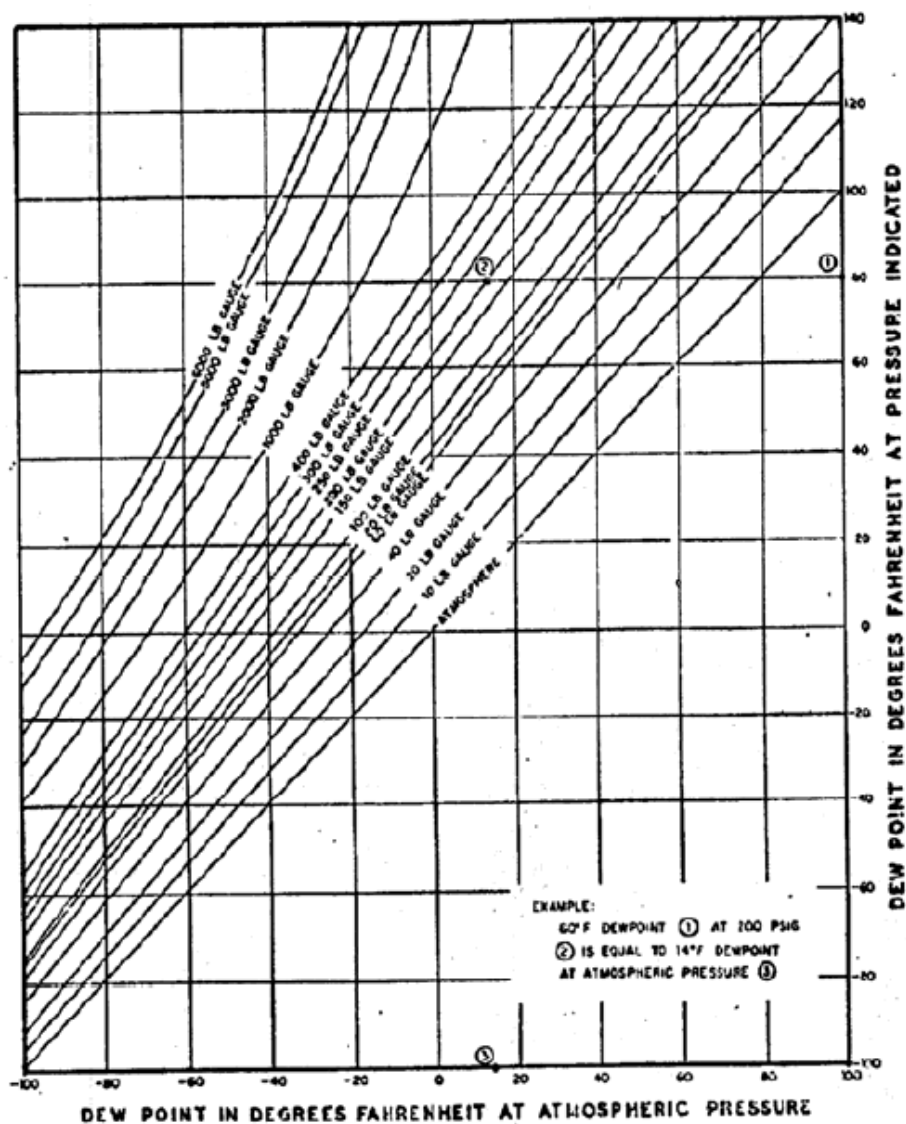
میزان آب موجود در گازهای اسیدی، موضوعی پیچیده و شدیداً وابسته به ترکیبات موجود در آن است و داده های موجود در شکل های قبلی، همه بر اساس آزمایشات تجربی هستند و

نباید از آن ها به عنوان داده نهایی استفاده کرد، بلکه این داده ها باید با داده های حاصل از معادلات حالت مختلف مقایسه و تایید شوند.[1]

در صورتیکه میزان اجزای اسیدی گاز، زیر ۴۰٪ باشد، برای تخمین می توان از نمودارهای، (۲-۵) و (۲-۴) همچنین معادله ۱-۲ استفاده کرد.[1]

نمودار (۲-۸)، چگونگی تبدیل نقطه شبنم گازهای طبیعی را در فشار و دماهای مختلف نسبت به یکدیگر نشان داده است، در این نمودار مشخص شده است که گازهای طبیعی را (که کاملاً خشک و یا کاملاً اشباع نباشند) هر چه متراکم تر نمائیم (مثلاً در کمپرسور خانه ها). نقطه شبنم آن پائین می آید. هرچه فشار گازهای طبیعی با مقدار بخار آب مشخصی را پائین تر بیاوریم (مثلاً در ایستگاههای تقلیل فشار گاز)، نقطه شبنم آب آن بالاتر می رود.[1]

برآورد نقطه شبنم در گازهای ترش به مراتب از گازهای شیرین پیچیده تر می باشد. چون گازهای CO₂ به مقدار زیادی تمایل حلالیت در آب را دارا می باشند.



شکل (۲-۷): نمودار تبدیل دمای نقطه شبنم در فشار های مختلف [1]

۶-۲ محاسبه نقطه شبنم هیدروکربوری در گازهای طبیعی

برای محاسبه این نقطه، از محاسباتی موسوم به محاسبات فلش استفاده می شود، امروزه محاسبات مذکور براحتی با در دست داشتن نرم افزارهای با قابلیت بالا، قابل محاسبه است، وقتی که تمام حجم گازها به جز یک ذره کوچک میعانات هیدروکربوری در حالت بخار وجود داشته باشند، در این وضعیت گاز در نقطه شبنم هیدروکربوری خود قرار دارد. به عبارت دیگر اگر گاز طبیعی را آنقدر خنک کنیم که اولین ذره مایع هیدروکربوری از آن تشکیل شود به "نقطه شبنم هیدروکربوری گاز" می رسیم. در حالت یاد شده مجموعه اجزاء تشکیل دهنده سیستم برابر با مجموعه کلی اجزاء بصورت بخار می باشند (در سیستم فاز مایع وجود ندارد):

[1]

$$\sum (Y_i / K_i) = \sum (Z_i / K_i = 1.0)$$

معادله (۲-۲)

که در آن :

Z_i : درصد مولی هر جز از کل حجم گاز

Y_i : درصد مولی هر جز بصورت بخار

X_i : درصد مولی هر جز در حالت مایع

K_i : ثابت تعادل که برابر است با:

$$K_i = Y_i / X_i$$

معادله (۲-۳)

در تئوری فرض می شود که گازهای خروجی از واحدهای تفکیک سر چاه در نقطه شبنم خود قرار دارند.

در عمل، واحدهای تفکیک برای کار در حدود ۱۰ درجه کمتر از نقطه شبنم طراحی می شوند تا مایعات خروجی در نقطه جوش خود باشند. در محاسبات مربوط به نقطه شبنم هیدروکربنی، هیدروکربن های سنگین تر از هپتان، تاثیر بیشتری در محاسبات دارند. [1]

۲-۷ محاسبه و تعیین نقطه ایجاد هیدرات:

همانطور که پیشتر گفته شد هیدرات در واقع مخلوطی از هیدروکربورهای محلول در کریستالهای منجمد شده است. چگالی گازهای متصاعد شده از هیدرات در حین آب شدن آن مرتبا افزایش می یابد. لذا هیدرات مشابهت زیادی به محلول جامد می تواند داشته باشد. مشابه با حالات تعادل مایع و بخار، ولکاکس^۱ و کاتز^۲ نتیجه گرفتند که شرایط ایجاد هیدرات با استفاده ثابت تعادل بین بخار جامد قابل محاسبه می باشد. ثابت تعادل بخار جامد طبق رابطه زیر تعریف می شود. در این فرمول Y درصد مولی هیدروکربور موجود در گاز بدون در نظر گرفتن آب و X_s درصد مولی هیدروکربور موجود در جامد بدون در نظر گرفتن آب می باشد. [7]

$$K_{V-S} = Y/X_s$$

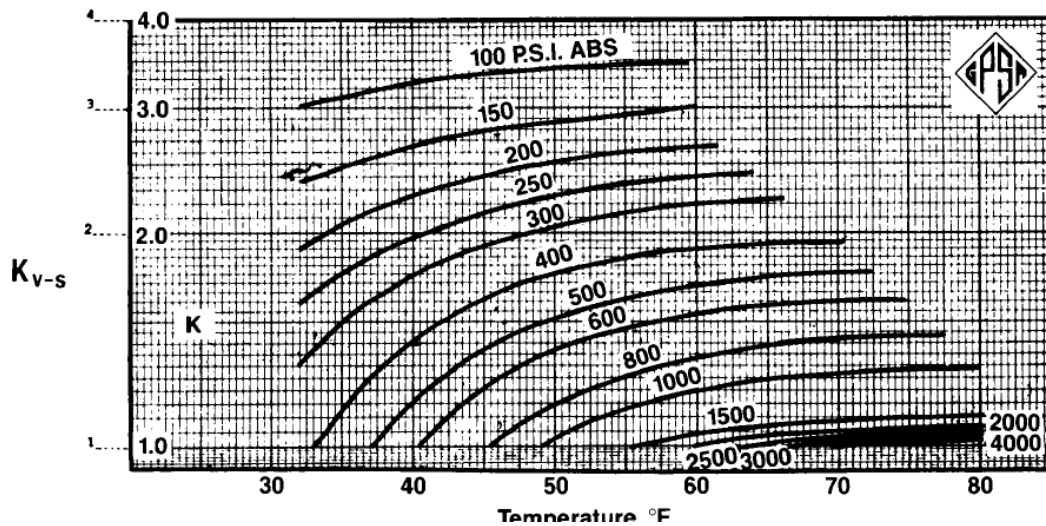
معادله (۲-۴)

مقادیر ثابت تعادل بین بخار و جامد برای متان، اتان، پروپان و ایزوبوتان توسط کارسون^۳ و کاتز محاسبه شده است. در تحقیقات بعدی ثابت تعادل بین جامد و گاز برای مخلوطی از گازهای متان و دی اکسید کربن، آب و متان، H_2S و آب محاسبه گردید. این ثابت های تعادل در نمودار برای متان نمایش داده شده است، مشابه این نمودارها برای گازهای سولفید هیدروژن، دی اکسید کربن، آب و پروپان و بوتان وجود دارد، در مخلوط هیدروکربور های سبک و برای نرمال بوتان با درصد حجمی پائین، می توان ثابت تعادل را برابر با ثابت تعادل اتان گرفت. برای نیتروژن و هیدروکربورهای سنگین تر از بوتان ثابت تعادل برابر با بینهایت گرفته می شود، چون آنها به سختی با هیدرات مخلوط می شوند. فرض می شود که ثابت تعادل تابعی از درجه حرارت و فشار می باشد ولی در عمل به ترکیب هیدروکربور نیز در مقدار آن تأثیرگذار می باشد. شرایط اولیه ایجاد هیدرات از رابطه زیر بدست می آید [7]:

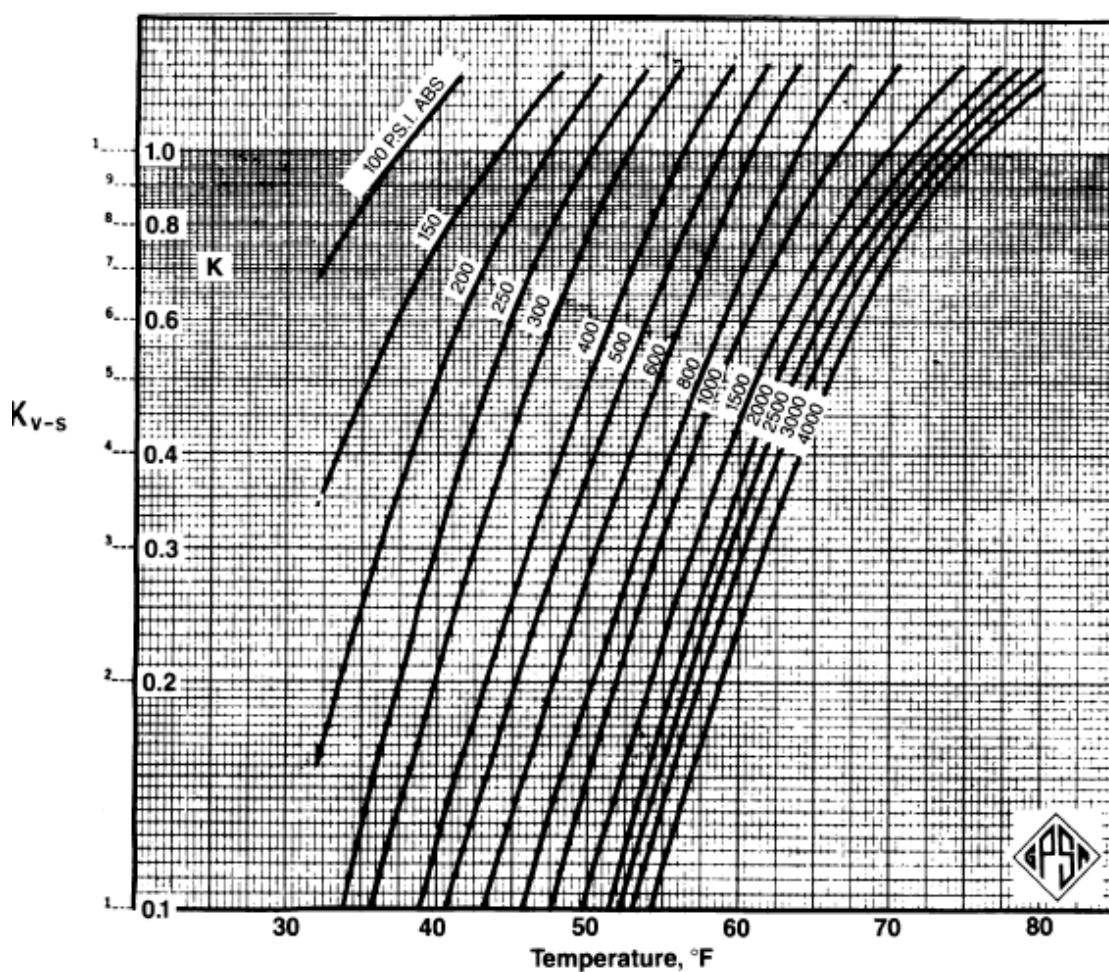
$$\sum \frac{Y}{K_{V-S}} = 1.0$$

معادله (۲-۵)

1.wlcox
2.katz
3.carson



شکل (۲-۸): مقادیر ثابت تعادل برای گاز متان در دماهای مختلف



شکل (۲-۹): مقادیر ثابت تعادل برای گاز اتان در دماهای مختلف [7]

شرایطی که تشکیل هیدرات را تحت تاثیر قرار می دهند عبارتند از:

۲-۷-۱ ملاحظات اولیه :

* گاز یا مایع باید در نقطه شبنم یا پایین تر از نقطه شبنم خود باشد.

* دما

* فشار

* ترکیب اجزا

۲-۷-۲ ملاحظات ثانویه :

* مخلوط کردن

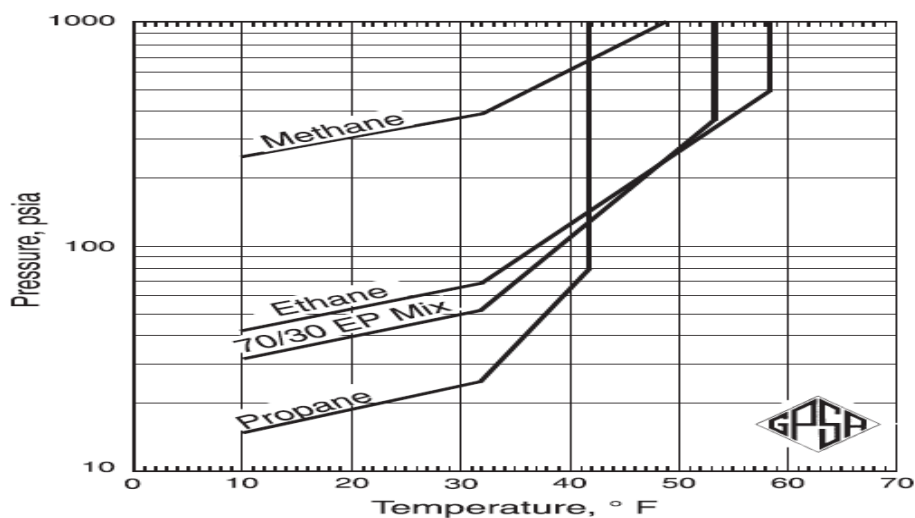
* سینتیک

* محل فیزیکی برای تشکیل کریستال و تراکم

* شوری گاز

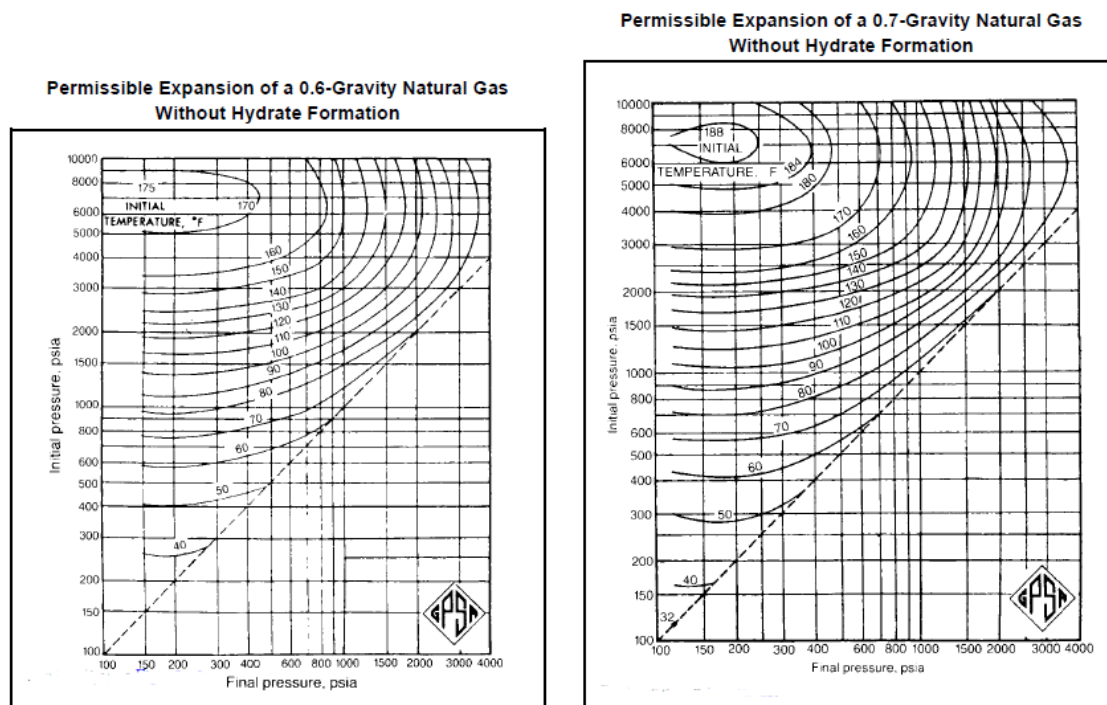
* پیش بینی شرایط تشکیل هیدرات در گاز شیرین

براساس داده های تجربی، منحنی تعادل دما - دما برای متان خالص، اتان، پروپان و برای یک مخلوط ۷۰ درصد اتان ۳۰ درصد پروپان بصورت زیر است



شکل (۲-۱۰): شرایط تشکیل هیدرات برای گازهای سبک [7]

شکل های زیر بر اساس جاذبه گازی، ممکن است برای اولین تقریب شرایط تشکیل هیدرات و تخمین انبساط مجاز گازهای طبیعی شیرین بدون تشکیل هیدرات بکار روند. با توجه به مطالب گفته شده و نمودارهای بالا نتیجه ای که حاصل میشود این است که شرایط تشکیل هیدرات شدیداً به ترکیب درصد گاز وابسته است:



شکل (۱۱-۲): تاثیر ترکیب درصد گاز در تشکیل هیدرات آن [7]

۸-۲ پیش بینی های هیدرات برای گازهای حاوی CO_2/H_2S بالا

روش کاتز برای پیش بینی دمای تشکیل هیدرات، نتایج معقولی برای گازهای هیدروکربن شیرین ارائه میکند اما از روش کاتز نباید برای گازهای حاوی مقادیر قابل توجه CO_2/H_2S استفاده شود، با وجود این واقعیت که مقادیر Kv-s برای این مولفه ها در دسترس هستند. شرایط تشکیل هیدرات برای گازهای CO_2/H_2S بالا می تواند به طور قابل توجهی از آنهایی که تنها از هیدروکربن ها ساخته شده اند متفاوت باشد. اضافه شدن H_2S به یک مخلوط گاز طبیعی شیرین به طور کلی دمای تشکیل هیدرات را در فشار ثابت افزایش می دهد. [7]

۹-۲ جلوگیری از تشکیل هیدرات ها

برای جلوگیری از تشکیل هیدرات ها معمولا از یکی از سه دسته از مواد زیر استفاده می شود:

۱. بازدارنده های ترمودینامیکی

۲. بازدارنده های سینتیکی

۳. بازدارندگی با استفاده از کنترل اندازه هیدرات

مورد اول برای تغییر دمای تشکیل هیدرات استفاده می شود؛ ولی دو مورد دیگر نه، به طوریکه از مورد دوم برای کاهش نرخ تشکیل و از مورد سوم برای محدود کردن اندازه هیدرات های ایجاد شده به ابعاد میلی متری استفاده می شود.[7]

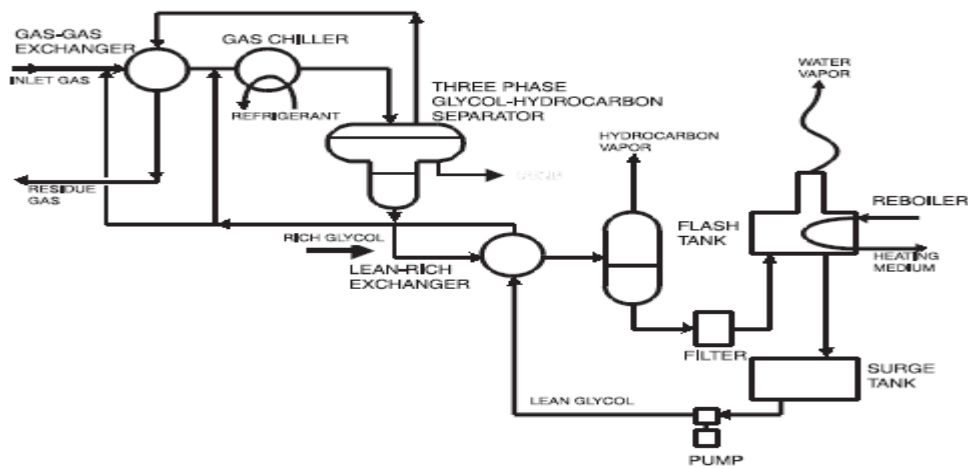
۱-۹-۲ بازدارنده های ترمودینامیکی

این مواد به طور عمده یکی از انواع گلیکول ها و یا متانول هستند که برای استفاده به داخل جریان، تزریق می شوند تا با فاز آبی مایع شده ترکیب شوند و دمای تشکیل هیدرات ها را کاهش دهند.[7]

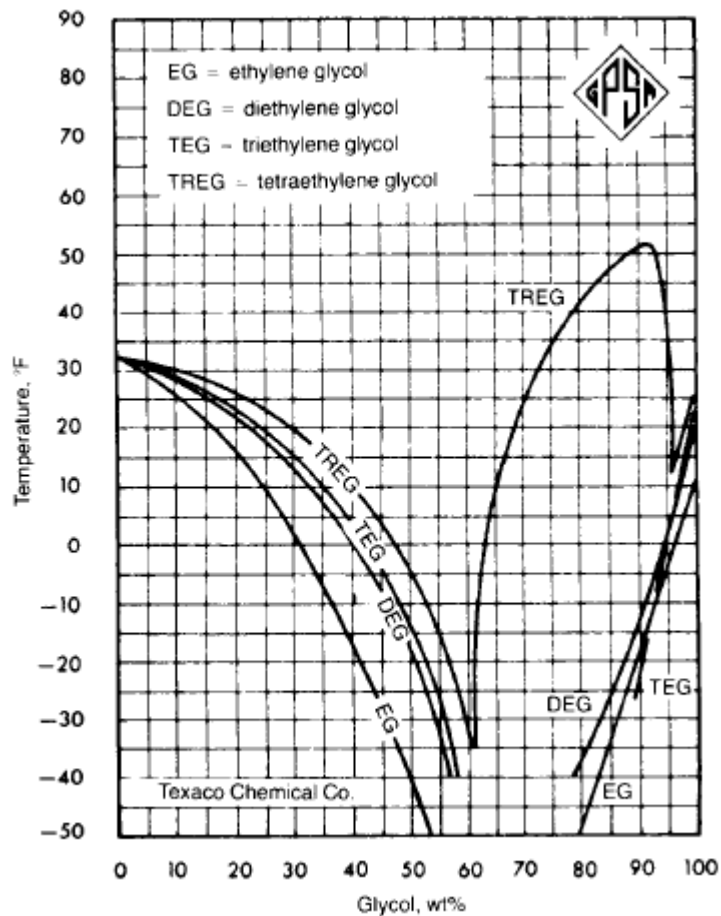
در شرایط بالای ۴۰- درجه سانتیگراد استفاده از یکی از انواع گلیکول ها (مونواتیلن گلیکول، دی اتیلن گلیکول و تری اتیلن گلیکول) به لحاظ اقتصادی مناسب تر است زیرا می توان با عمل تقطیر جداسازی آنها از مخلوط را انجام داد.[7]

اما در شرایط زیر ۴۰- درجه سانتیگراد متانول، عامل مناسب تری است؛ زیرا ویسکوزیته پایین گلیکول ها در این دما، جداسازی را مشکل می کند.

برای بهره وری بیشتر باید این یازدارنده ها در نقطه ای که گاز خیس در حال خنک شدن تا دمای تشکیل هیدرات خود است، حضور داشته باشند. برای مثال در تجهیزات سردسازی، معمولن بازدارنده های گلیکولی را در بخش لوله ی مبادله کننده های گازی اسپری می کنند تا بتواند با گاز در داخل لوله ها جریان داشته باشد. در ادامه که آب موجود در گاز در حال میعان است، بازدارنده ها آنجا حاضر هستند تا با آن ها مخلوط شده و از تشکیل هیدرات جلوگیری کنند. مخلوط آب مایع شده و بازدارنده را می توان با استفاده از یک جداکننده از جریان هیدروکربن مایع، جدا کرد. در این نقطه، دمای جداسازی همان دمای شبنم آب است. اگر بتوان از یک طرح جداسازی با دقت بالا استفاده کرد، تقریبا به طور کامل می توان گلیکول رقیق شده را برای تزریق دوباره، بازیابی کرد.[7]



شکل (۲-۱۲): شکل عمومی فرآیند تزریق گلیکول [1]



شکل (۲-۱۳): نمودار تغییرات نقطه انجماد محلول آبی گلیکول [1]

بازتولیدکننده های گلايکول برای تزریق باید طوری عمل کنند تا محلول گلايکولی با دمای انجماد پایین تر از حداقل دمایی که در سیستم به آن می رسیم به وجود آورند. به همین دلیل، معمولا بازیابی با درصد جرمی ۷۵-۸۰٪ جرمی انجام می شود. برای تخمین حداقل غلظت بازدارنده در فاز آب خالص از معادله همراشمیت استفاده می شود:

$$d = \frac{K_H X_I}{MW_I (1 - X_I)}$$

معادله (۲-۶)

$$X_I = \frac{dMW_I}{K_H + dMW_I}$$

معادله (۲-۷)

مزایای استفاده از این مواد نسبت به دیگر بازدارنده ها: [1]

۱. غلظت مورد نیاز کمتر
۲. هدررفت کمتر (از راه هایی مانند تبخیر که برای متانول اتفاق می افتد)
۳. کاهش هزینه های اولیه (از طریق کاهش انبار کردن مواد شیمیایی، کاهش نرخ تزریق مواد لازم، عدم نیاز به بازتولید)
۴. کاهش هزینه های عملیاتی
۵. افزایش نرخ تولید
۶. سمیت کمتر

۲-۹-۲ بازدارنده های سینتیکی

این مواد برای بازدارندگی از تشکیل هیدرات ها در شرایط زیردریایی ویا محیط های با آب و هوای سرد طراحی شده اند. ساختار شیمیایی منحصر بفرد آنها باعث کاهش نرخ هسته زایی و رشد هیدرات ها در شرایط ایده آل آن ها می شود. (با ثابت ماندن دما و فشار) [1]

در مقایسه میان این بازدارنده ها با متانول ویا گلايکول ها می توان گفت که این مواد از تشکیل هیدرات در بازه غلظتی ۰,۱-۱,۰ درصد جرمی پلیمر در آب جلوگیری می کنند در حالیکه از متانول و گلايکول ها برای تغییر دمای تشکیل هیدرات در بازه غلظتی ۲۰-۵۰ درصد جرمی استفاده می شود. [1]

۳-۹-۲ بازدارندگی با ایجاد محدودیت در اندازه:

این دسته از مواد برخلاف مورد قبلی، که تشکیل هیدرات ها را به تاخیر می انداختند، اجازه تشکیل ذرات بزرگتر را نمی دهند و برای سیستم هایی که در آن ها هیدروکربن مایع موجود است، مناسب اند. [1]

مکانیسم پراکندگی در اینجا به صورت استفاده از این مواد به عنوان عامل امولسیون^۱ است.

فصل سوم:
روش های نم زدایی از
گاز طبیعی

روش های نم زدایی از گاز طبیعی:

مفهوم نم زدایی از گاز طبیعی ارتباط زیادی با انبار کردن گاز طبیعی دارد. دو دلیل عمده برای چرایی جالب بودن ایده انبار کردن گاز طبیعی وجود دارد:

۱. می تواند وابستگی به تولیدی های تازه را از بین ببرد.
۲. می تواند باعث افزایش ظرفیت در استفاده از خطوط توزیع شود.

به طور معمول گاز طبیعی در تابستان ها که درخواست کمتری دارد، انبار می شود تا در زمستان که از گاز طبیعی زیادی برای منظور گرم سازی استفاده می شود، مورد استفاده قرار گیرد.

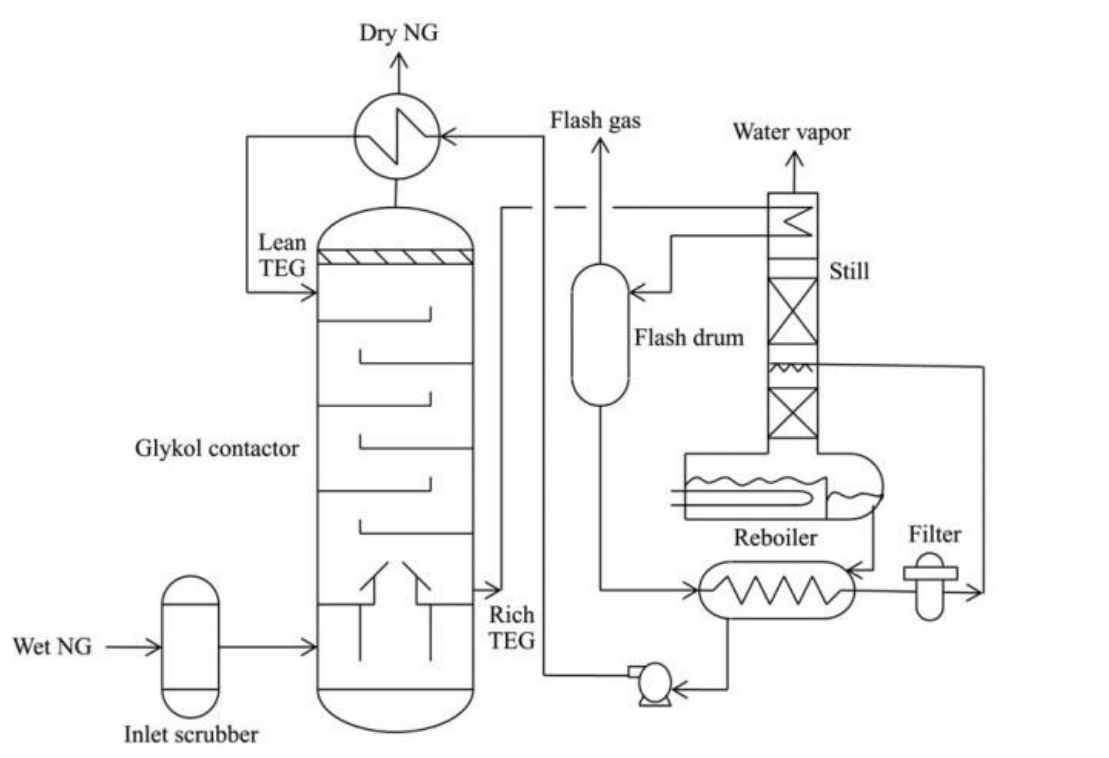
۱-۳ روش های بر پایه جذب^۱

اولین روش برای نم زدایی، استفاده از جذب برای مولکول های آب است. جذب مورد استفاده باید خواص به خصوصی را داشته باشد تا بتوان از آن به عنوان یک جذب به صرفه و بهینه استفاده کرد، از جمله:

۱. خاصیت جذب آب زیاد
۲. قیمت پایین
۳. خاصیت غیر خوردگی
۴. پایداری در برابر اجزای گاز
۵. پایداری در مدت زمان احیاء
۶. ویسکوزیته پایین و مناسب
۷. فشار بخار پایین در دمای تماس با گاز
۸. حلالیت پایین در گاز طبیعی و هیدروکربن های مایع
۹. تمایل پایین به ایجاد کف و امولسیون شدن

از میان مواد آلی که عموماً به عنوان جذب استفاده می شوند، خانواده گلیکول ها، این خواص را تا میزان خوبی دارا هستند. از این رو، جذب به طور معمول با استفاده از تری اتیلن گلیکول (TEG) به عنوان جذب انجام می شود. عملیات جذب در یک تماس دهنده گلیکول (یک برج سینی دار یا پرشده) و با استفاده از جریان های ناهمسو گاز طبیعی مرطوب و جذب انجام می شود. در طی عملیات جذب، جذب (گلیکول) غنی از آب می شود و از پایین برج

تماس دهنده خارج می شود. سپس گلایکول غنی از آب، به درون دستگاه مبادله کننده حرارت، که در بالای برج تعبیه شده، جریان می یابد. سپس به درون محفظه فلش^۲ که در آن گازهای فلش آزاد می شوند و از بخار جداسازی می شوند، جریان می یابد. گلایکول سپس وارد قسمت سرد مبادله گر گلایکول/گلایکول می شود. بلافاصله بعد از مبادله گر، گلایکول گرم شده از درون فیلتری عبور کرده و به درون برج اسپری می شود. از آنجا، گلایکول وارد ریپویلر می شود. در ریپویلر، آب موجود و محصور در گلایکول با تبخیر از آن خارج می شوند. دمای داخل ریپویلر نباید از ۲۰۸ درجه سانتی گراد بالاتر برود، زیرا باعث تجزیه ساختار گلایکول می شود. سپس گلایکول بازیابی شده به قسمت گرم مبادله گر گلایکول/گلایکول و گاز طبیعی/گلایکول و از آنجا هم به قسمت بالای برج تماسی پمپ می شود. تمام این فرآیند در شکل زیر هست. [7]

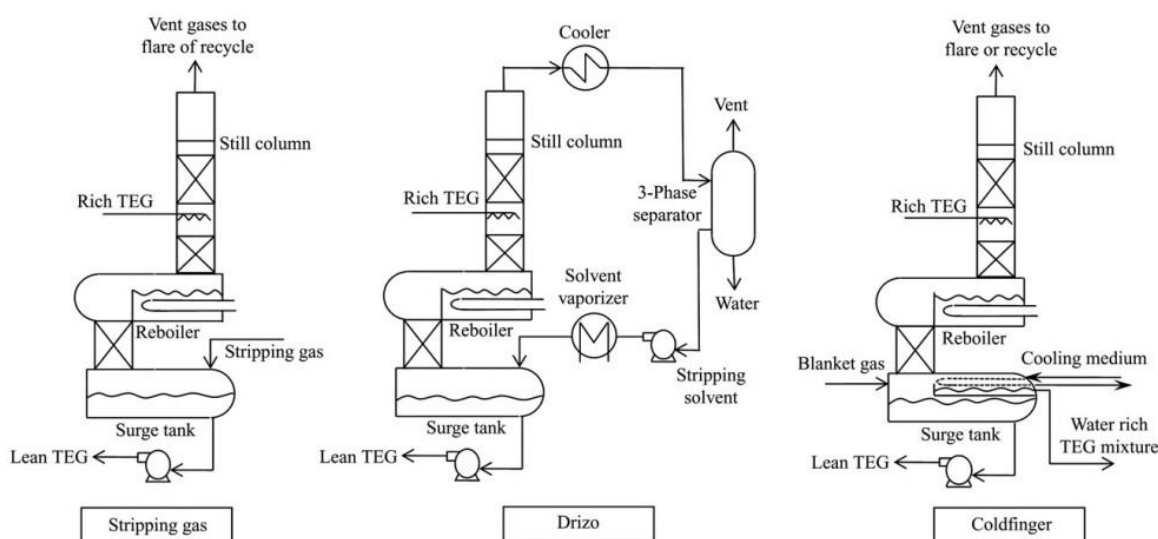


شکل (۱-۳): شکل کلی فرآیند های بر پایه جذب [1]

خلوص گلایکول بازیابی شده و نرخ جریان چرخه ای آن در فرآیند با دمای میعان نهایی گاز طبیعی کنترل می شود. هر روش های عاری سازی می توان براب بهبود بازیابی گلایمول بهره گیری گرفت. از طراحی اختصاصی DRIZO بر پایه لیسانس Poser-NAT، سردسازی و کنترل کننده های بین المللی شرایط گاز می توان به عنوان راه های جایگزینی برای واحدهای سنتی عاری سازی گاز استفاده کرد. [1]

سیستم بازیابی DRIZO از یک حلال قابل بازیابی به عنوان محیط عاری سازی استفاده می کند. این لیسانس با ایزواوکتان به عنوان حلال انجام میشود، درحالیکه ترکیبات معمولاً به صورت ۶۰٪ هیدروکربن های آروماتیک، ۳۰٪ نفتن ها و ۱۰٪ پارافین است. جداسازی آب از جداساز سه فازی در این روش حیاتی است.[1]

سیستم بازیابی سردسازی از یک کویل خنک شونده در فضای بخار موجود در مخزن بهره می گیرد. اینکه خنک سازی در این نقطه انجام گیرد، باعث میعان مقدار زیادی از بخار می شود. میعان حاصله، حاوی مخلوطی از گلیکول غنی شده از آب است که بعدن خود در مراحل بعدی مورد جداسازی قرار می گیرند.[1]



شکل (۲-۳): شکل فرآیندهای بهبود یافته بر پایه جذب [1]

۲-۳ روش های بر پایه جذب سطحی^۱

روش دوم نم زدایی، استفاده از جذب سطحی برای جذب آب به وسیله یک جاذب جامد است. این روش می تواند به صورت شیمیایی و به وسیله واکنش های شیمیایی میان جاذب و جذب شونده و یا به صورت فیزیکی و در اثر خاصیت میعان موئینگی (در این روش، مولکول های آب و هیدروکربن های سنگین در داخل حفره های دانه ای جاذب گیر می افتند و در اثر میعان، مایع می شوند؛ سپس در دمای بالا و به صورت بخار از درون حفره ها خارج می شوند و بستر احیا می شود)

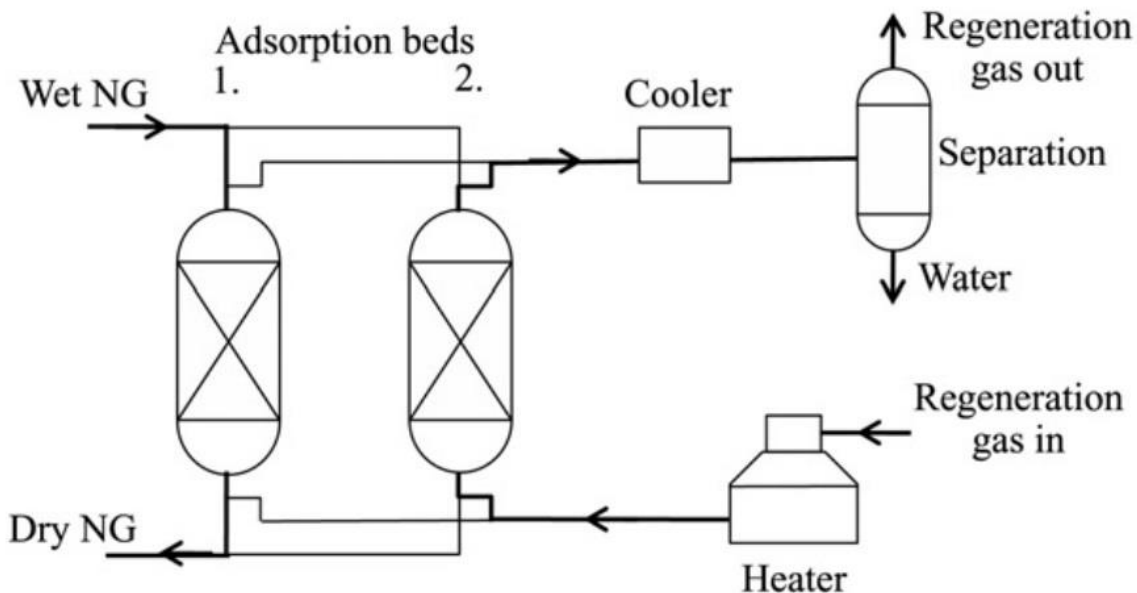
جاذب مورد استفاده برای این روش نیز باید خواص و ویژگی های منحصر بفردی داشته باشد تا استفاده از آن، به صرفه و از لحاظ عملیاتی بهینه شود، از جمله: [1]

۱. سطح فعال بالا

۲. شرایط احیای قابل قبول

۳. سرعت بالا در جذب رطوبت گاز
۴. احیای آن آسان و اقتصادی باشد
۵. مقاومتش در برابر جریان گاز کم باشد (افت فشار کمی ایجاد کند)
۶. قدرت مکانیکی بالا (دانه هایش شکسته و یا ساییده نشوند)
۷. جنسش سمی و یا خورنده نباشد
۸. قیمت پایین
۹. خنثی بودن (از نظر شیمیایی)
۱۰. دانسیته بالا
۱۱. تغییر حجم ناچیز در هنگام احیاء و سرویس

بهترین انتخاب ها، موادی هستند که فضای متخلخل زیادی داشته باشند در نتیجه، جاذب مورد استفاده برای این روش به طور معمول، غربال مولکولی، سیلیکاژل و یا آلومیناست. مقدار آب جذب شده در غربال های مولکولی با فشار گاز رابطه ای مستقیم و با دمای آن رابطه ای غیر مستقیم دارد، که این عوامل باید در هنگام طراحی لحاظ شوند. ستون های نم زدایی بر اساس جذب سطحی همیشه به صورت دوره ای کار می کنند. سیستم های مورد استفاده، حداقل دارای دو بستر هستند که معمولاً یک بستر برای خشک کردن گاز و دیگری برای بازیابی جاذب مورد استفاده قرار می گیرند. برای بازیابی جاذب از گاز پیش گرم شده استفاده می شود. [7]



شکل (۳-۳): شکل کلی فرآیندهای بر پایه جذب سطحی [1]

برای هیتر در سیستم جذب سطحی با دمای متغیر (TSA) می توان از یک سوزاننده معمولی و یا یک مبدل حرارتی پوسته و لوله که به وسیله بخار گرم می شود، استفاده کرد. گاز

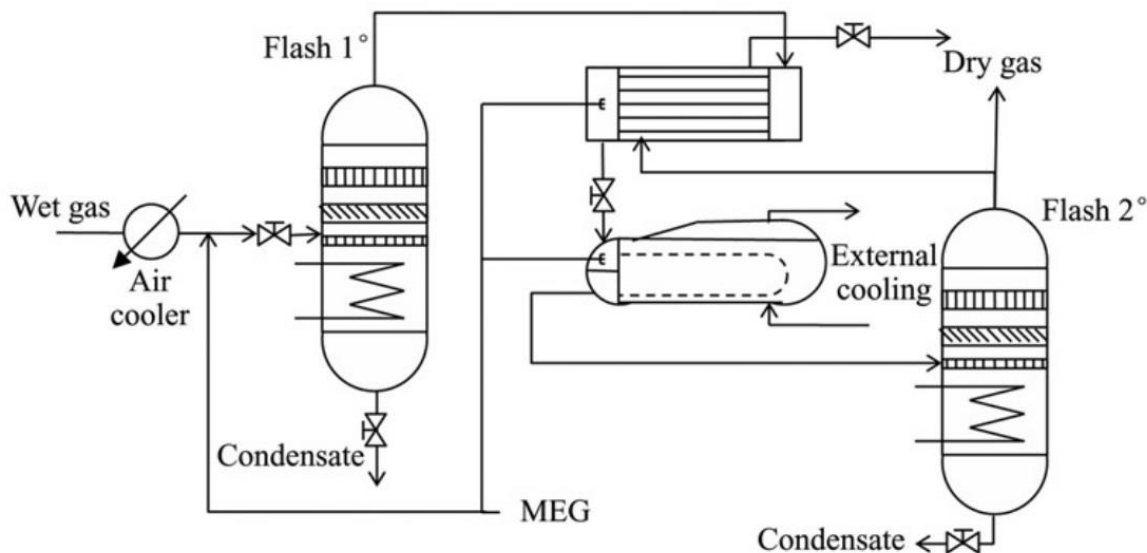
بازیابی بعد از عبور از بستر بازیابی جاذب وارد خنک کننده (که معمولن از هوای خنک استفاده می کند) و بعد از آن نیز وارد جداکننده می شود. در این مرحله اکثر رطوبت از جاذب دفع می شود. معمولاً یک جریان پایین گذر از گاز طبیعی خیس به بستر اعمال می شود که در نتیجه از شناورسازی و کانالیزه شدن جریان جلوگیری می شود. بازیابی به طور معمول به صورت جریان متقابل انجام می شود تا بازیابی به طور کامل انجام شود.[1]

روش LB TSA یا جذب سطحی با دمای متغیر بستر چندلایه، نسخه پیشرفته سیستم بر پایه TSA¹ است. در این روش، ستون جذب سطحی شامل چند لایه که هر کدام شامل جاذب متفاوتی هستند. برای مثال، از ترکیب سیلیکاژل² و آلومینا³ می توان برای نم زدایی گاز طبیعی بر اساس این سیستم استفاده کرد. آلومینا، مقاومت بهتری در برابر آب مایع دارد پس آن را در مسیر عبور گاز مرطوب، در ابتدا قرار می دهیم و سپس سیلیکاژل را قرار می دهیم.[1]

۳-۳- روش های بر پایه میعان

سومین روش برای نم زدایی از گاز خنک ساز برای تبدیل مولکول های آب به فاز مایع و سپس خروج آن ها از گاز استفاده می کند. با استفاده از این روش می توان گاز طبیعی مایع و هیدروکربن های سنگین تر را نیز از گاز طبیعی استخراج کرد. از این روش برای نم زدایی آبی و بازیابی گاز طبیعی مایع استفاده می شود. می توان میعان را به صورت کاربردی تر و با استفاده از اثر ژول-تامسون انجام داد. این اثر نحوه تغییر دمای گاز با فشار را توضیح می دهد. در گاز طبیعی، در هنگام انبساط، فاصله میانگین بین مولکول ها افزایش می یابد، که باعث افزایش انرژی پتانسیل آن ها (نیروهای واندروالس) می شود. در طی انبساط، هیچ تبادل حرارت با محیط ویا کاری انجام نمی شود. در نتیجه، افزایش در انرژی پتانسیل، باعث کاهش انرژی جنبشی و در نهایت کاهش دمای گاز طبیعی می شود. البته پدیده دیگری نیز با خنک سازی گاز طبیعی مرطوب در ارتباط است و آن هم تشکیل هیدرات متان است. هیدرات متان، جامدی است که در آن مقدار زیادی از متان در داخل ساختار کریستالی آب به دام افتاده اند و ساختاری مشابه یخ را تشکیل می دهند. میزان هیدرات تشکیل شده از یک واحد آب، از مقدار یخ تشکیل شده از آن بیشتر است. هیدرات تشکیل شده از خنک سازی می تواند باعث گرفتگی لوله شود. برای جلوگیری از این اتفاق معمولاً مقداری متانول و یا مونواتیلن گلیکول به درون جریان گاز طبیعی تزریق می کنند.[1]

1.temperature swing adsorption
2.silicagel
3.alumina



شکل (۳-۴): شکل کلی فرآیندهای بر پایه میعان [1]

گاز طبیعی مرطوب، در دو مرحله وارد فلش تانک ها می شوند. دمای پایین تر جریان گاز در فلش تانک ها منجر به میعان جزئی بخارات آب می شود. قطرات آب تشکیل شده، توسط یک دیمیستر از جریان گاز خارج می شوند. در مواقعی که خنک سازی بر اساس اثر ژول-تامسون ناکافی است (مواقعی که اختلاف فشار میان انبار و شبکه توزیع کافی نباشد)، پیش خنک ساز هوا و خنک ساز خارجی نیز مورد استفاده قرار می گیرند. از آنجاییکه نم زدایی به طور معمول برای مقدار زیادی از گاز طبیعی مورد استفاده قرار می گیرد، خنک سازهای خارجی باید عملکرد خوبی داشته باشند و در نتیجه این روش برای خنک سازی و نم زدایی، بسیار انرژی زیادی مصرف می کند. اما اگر اختلاف فشار مورد استفاده زیاد باشد، اثر ژول-تامسون در داخل تانک ها بقدری قوی خواهد بود که گرم کن های داخلی برای تانک ها برای آب کردن یخی که تشکیل خواهد شد، مورد نیاز خواهد بود. [1]

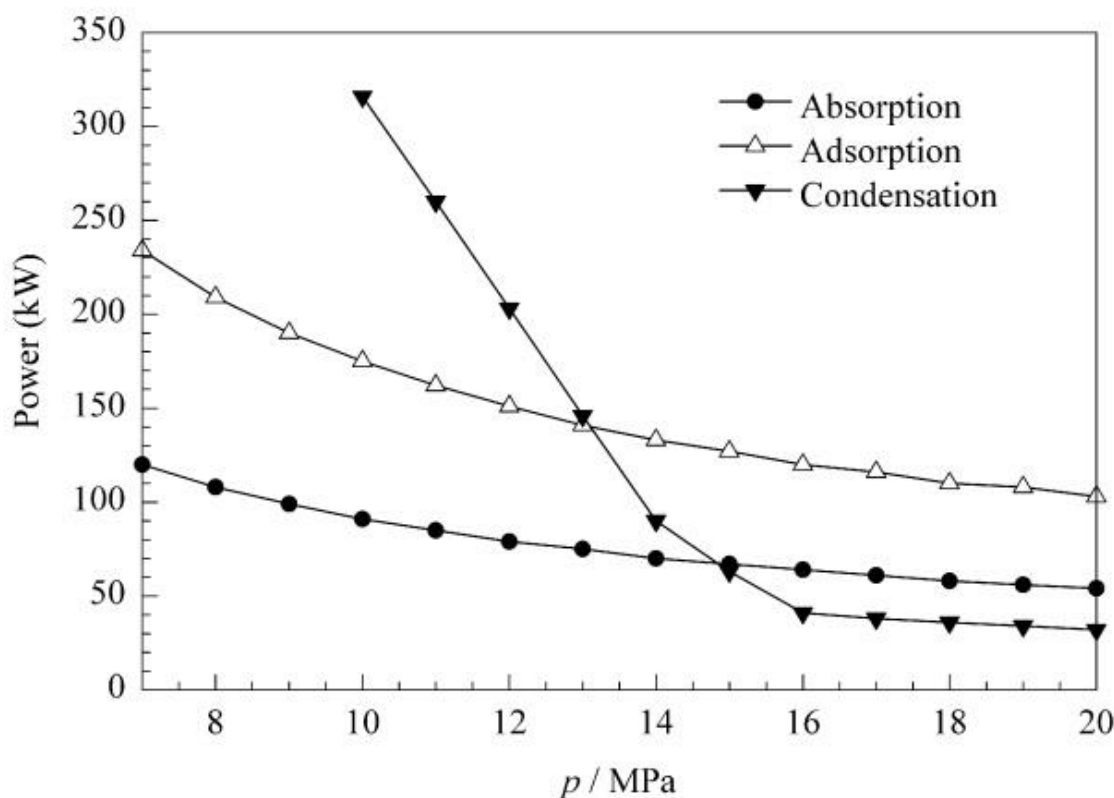
۳-۴- مقایسه روش های موجود برای نم زدایی

هرکدام از روش هایی که در اینجا معرفی شده اند، مزایا و معایب خود را دارند. روش جذب با استفاده از TEG، امروزه بیشترین استفاده را به طور گسترده دارد. دمای شبنم خروجی در این روش در حدود ۱۰- درجه سلسیوس است. البته با انجام بهبودهایی در این طراحی ریبولر (استفاده از طراحی های عاری سازی در خلاء، DRIZO و سرد خانه) می توان دمای شبنم خروجی را تا ۳ و یا ۴ برابر کاهش داد. با این وجود، استفاده از TEG مشکل گوگرد و همچنین گاز با هیدروکربن های سنگین تر را دارد. همچنین این جاذب در ریبولر، تبدیل به فوم می شود و در هنگام تجزیه به گل سیاه تبدیل می شود. همچنین تشعشعات BTEX در داخل ریبولر نیز از دیگر معایب این روش هستند. [1]

روش جذب سطحی، توانایی رسیدن به دمای شبنم کمتر از ۵۰ درجه سلسیوس را دارد و محتویات گاز مشکلی را ایجاد نمی کنند. خوردگی در این روش نیز با سرعت بسیار پایینی رخ می دهد. اما این روش، سرمایه گذاری اولیه بیشتر و همچنین فضای بیشتری را نیاز دارد. این روش با حداقل دو ستون (در بعضی موارد چهار و یا شش ستون) انجام می شود و ستون های مورد استفاده در این روش، بزرگتر و سنگین تر از ستون های روش جذب هستند. سرعت مجاز برای جریان در داخل ستون های جذب، ۳ برابر سرعت مجاز در این روش است. برای آن که با استفاده از این روش بتوانیم، میزان مشابهی از گاز را نسبت به روش جذب فرآوری کنیم، باید ۷۰٪ قطر ستون جذب سطحی را بزرگتر از قطر ستون جذب طراحی کنیم. تجربه صنعتی نشان می دهد که هزینه سرمایه گذاری اولیه برای این روش در حدود ۲-۳ برابر روش جذب است. [1]

نم زدایی بر پایه انبساط، مناسب ترین روش برای مواقعی است که اختلاف فشار زیادی بین انبار و سیستم توزیع موجود باشد.

یک مقایسه از لحاظ میزان انرژی مورد نیاز برای نم زدایی از گاز طبیعی اشباع در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و بازه فشاری ۷ تا ۲۰ مگاپاسکال برای جریان ۱۰۰۰۰۰ مترمکعب بر ساعت از آن توسط میشل نتوسیل و پاول دیتل بر پایه داده های موجود در کتاب GPSA و همچنین داده های صنعتی صورت گرفته است که نتایج آن به صورت زیر ارائه شده است:



شکل (۵-۳): مقایسه نتایج برای روش های مختلف نم زدایی [1]

در فشارهای کمتر از ۱۳ مگاپاسکال، برای گاز طبیعی، روش میعان سازی، بیشترین انرژی مورد نیاز را داراست. در این فشار، هر دو روش میعان سازی و جذب سطحی هر دو به یک میزان (۱۴۵ کیلووات) انرژی نیاز دارند. با افزایش فشار تا میزان ۱۶ مگاپاسکال، میزان انرژی مورد نیاز برای روش میعان سازی، روندی نزولی را طی کرده به طوریکه در فشارهای بیشتر از ۱۵ مگاپاسکال، روش میعان سازی، کمترین میزان انرژی را می طلبد. البته در مورد روش های جذب و جذب سطحی، میزان انرژی مورد نیاز برای عمل نم زدایی با افزایش فشار به میزان بسیار کمی کاهش می یابد و این باعث می شود تا این دو روش در صورت به کارگیری در بازه های فشاری متفاوت، تفاوت چندانی در میزان انرژی مصرفی نداشته باشند. نکته دیگر میزان مصرف انرژی روش جذب سطحی است که در تمامی فشارهای مورد آزمایش به میزان ۲ تا ۲,۵ برابر نسبت به روش جذب بیشتر است.[1]

فصل چهارم: جذب سطحی

(مقدمه و معرفی فرآیند)

مقدمه:

در این فصل ابتدا به تاریخچه استفاده از جامد های جاذب الرطوبه پرداخته شده و سپس اطلاعاتی راجب این نوع جاذب ها خصوصا غربال مولکولی با استفاده از مطالب موجود در مراجع و مقالات آورده شده است.

بعد از بررسی و شناخت نوع جاذب ها به مکانیزم های جذب سطحی و هم چنین انواع روشهای جذب سطحی پرداختیم و در این میان نیز مروری بر تحقیقات و نتایج ارائه شده در زمینه مدلسازی جذب سطحی انجام داده ایم و در اخر نیز حاصل این مطالعات آن شد که یک همدمای مناسب برای فرایند جذب سطحی برای این شرایط خوراک و جاذب انتخاب کرده ایم.

۱-۴ تاریخچه جاذب های زئولیتی و غربال های مولکولی

در شش دهه گذشته پیشرفت زیادی در غربال های مولکولی از آلومیناسیلیکات های زئولیتی تا سیلیکا پلی مورف ها با ساختار کریستالی چهار هشت ضلعی مشاهده شده است که در اینجا به شرح مختصری از تاریخچه پیشرفت آنها می پردازیم.

غربال های مولکولی جامد های متخلخلی هستند که قطر حفرات آنها در محدوده ۰,۳ تا ۲ نانو متر قرار می گیرد، به عنوان مثال می توان زئولیت ها و اکسیدها را نام برد که در این میان زئولیت^۱ ها مصارف صنعتی بیشتری دارند. در واقع شکل صنعتی غربال های مولکولی، از کنار هم قرار گرفتن زئولیت و مواد افزودنی دیگر که آنها را به صورت گرانول در می آورد تشکیل شده است [3].

زئولیت ها آلومینا سیلیکاتهای فلزی هستند که از کنار هم قرار گرفتن آلومینا و سیلیکات در کنار کاتیون مناسب، شبکه چهاروجهی کریستالی پایداری ایجاد می کنند که میتوانند مواد جذب شده را به تله بیاندازند [4].

فضاهای خالی بین این کریستال ها یک، دو و یا سه بعدی هستند که فضای مناسبی جهت نفوذ مولکولی در فرآیندهای کاتالیستی و جذب سطحی به وجود می آورد.

تاکنون بیش از ۷۰ نوع ساختار زئولیتی مشخص شناخته شده است که اندازه حفرات در آنها از ۰,۳ تا ۱ نانو متر و حجم حفرات از ۰,۳ تا ۰,۳۵ سانتی متر مکعب بر گرم متغیر است.

معمولا زئولیت ها از لحاظ سایز و شکل حفرات به چهار دسته زیر تقسیم می شوند [2]:

الف) زئولیت ها با حفرات کوچک هشت حلقه ای، در این زئولیت ها قطر حفرات از ۰.۳ تا ۰.۴۵ نانومتر متغییر بوده که زئولیت های نوع A در این دسته قرار می گیرند.

ب) زئولیتها با حفرات متوسط ده حلقه ای، در این زئولیت ها قطر حفرات در بازه ۰.۴۵ تا ۰.۶ نانومتر قرار دارد که می توان به زئولیت های ZSM-5 از این دسته اشاره نمود.

ج) زئولیت ها با حفرات بزرگ که حفرات دوازده حلقه ای دارند، در این زئولیت ها قطر حفرات در بازه ۰.۶ تا ۰.۸ نانومتر قرار دارد و زئولیت های نوع X در این دسته قرار می گیرند.

زئولیت های موردنیت^۱ و کابازیت^۲ زئولیت های طبیعی بوده که به همراه زئولیت های سنتزی نوع A، X و ZSM-5 در دسته بندی فوق قرار می گیرند و با توجه به کاربردهای صنعتی آنها از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند.

نام گذاری مشخصی برای زئولیت های سنتزی وجود ندارد، نام گذاری آنها توسط خود کاشف و یا موسسه با توجه به شکل ساختاری بر اساس حروف الفبای لاتین صورت پذیرفته است، مانند انیستيو پلي تکنیک ویرجینیا^۳ و دانشگاه تگزاس^۴. از سوی دیگر دسته دیگری که خواصی شبیه به خواص زئولیت های طبیعی دارند براساس همان نام های زئولیت های طبیعی نام گذاری گردیده اند.

بعدها کمیسیون بین المللی زئولیت (IZA)^۵ نام گذاری بهتری با توجه به نام دانشمندان و شرکت های توسعه دهنده و همچنین کاشف آنها انتخاب کرد. به عنوان مثال ال تی ای (LTA) را برای زئولیت های نوع (آ) که توسط شرکت لینده^۶ توسعه داده شده بود و اف ای یو (Fau)^۷ را برای زئولیت های X و A با توجه به نام دانشمندان کاش آنها در نظر گرفت.

تاریخچه کشف زئولیت به سال ۱۷۵۶ میلادی بر می گردد، زمانی که معدن شناس سوئدی اولین زئولیت طبیعی را کشف کرد. او زئولیت را به عنوان یک ماده معدنی که از هیدرات آلومیناسیلیکات تشکیل شده است به ثبت رسانید.

1.modanite
 2.cabazite
 3.virginia polytechnic institute
 4.university of Texas
 5.intemational zeolite association
 6.linde
 7.faujasite
 8.MC Bain
 9.Robert M.Milton

از سال ۱۷۷۷ تا ۱۸۰۰ میلادی محققین متعددی به شرح زئولیت های طبیعی پرداختند و خواصی چون توانایی جذب آنها را مورد بررسی قرار دادند. در سال ۱۸۶۲ میلادی کالیر دوپل اولین گزارش در خصوص سنتز حرارتی زئولیت را منتشر کرد.

در سال 1932 میلادی مک بین^۸ واژه غربال مولکولی را بیان کرد و استفاده از جامدات متخلخل را جهت جداسازی مولکول ها مطرح کرد.[2]

هایتا در سال ۱۹۴۰ میلادی رابرت میلتنون^۹ از شرکت لینده اولین مطالعات در خصوص زئولیت های سنتزی و استفاده از آنها جهت تصفیه هوا را مطرح کرد و در سالهای ۱۹۴۹ تا ۱۹۵۴ میلادی به همراه همکارانش موفق به سنتز زئولیت های نوع A و X گردید. شرکت یونیون کرباید^۱ که در آن زمان مالک شرکت لینده بوده این زئولیت ها را به عنوان مواد صنعتی معرفی کرد و لیسانس فرآیند جداسازی نرمال پارافین ها از ایزو پارافین ها را با نام تجاری ایزوسیو به فروش گذاشت.[2]

همچنین این شرکت در سال ۱۹۵۹ میلادی زئولیت نوع Y را به عنوان کاتالیست فرآیند ایزومریزاسیون معرفی کرد. مصرف این زئولیت به قدری افزایش یافت که تا سال ۲۰۰۸ میلادی مصرفی حدود ۳۶۷۰۰۰ تن از این زئولیت در واحد های شکست کاتالیستی به ثبت رسیده است.

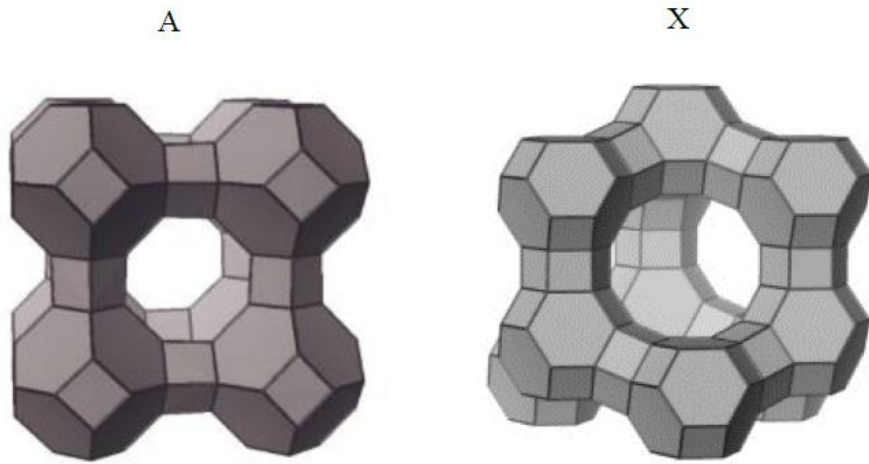
در سال ۱۹۶۲ میلادی شرکت موبیل اویل^۲ زئولیت X را به عنوان کاتالیست فرآیند شکست حرارتی معرفی کرد و در ادامه به معرفی زئولیت بتا و ZSM-5 پرداخت.[2]

طی ۶۰ سال گذشته تحقیقات دانشمندان زیادی به منظور کشف ساختارهای جدید غربال های مولکولی معطوف بوده است که مهم ترین نتایج این تحقیقات در جدول زیر منعکس گردیده است.

جدول (۱-۴): مهم ترین نتایج دانشمندان در کشف ساختارهای جدید غربال های مولکولی [3]

مواد تشکیل دهنده	زمان کشف
زئولیت ها با نسبت کم سیلیکا به آلومینا	اواخر سال ۱۹۴۰ تا اوایل سال ۱۹۵۰ میلادی
زئولیت ها با نسبت زیاد سیلیکا به آلومینا	اواسط ۱۹۵۰ تا اواخر ۱۹۶۰ میلادی
غربال های مولکولی SiO_2	اوایل سال ۱۹۷۰ میلادی
غربال های مولکولی $AlPO_4$	اواخر سال ۱۹۷۰ میلادی
غربال های مولکولی $SAPO$ و $MeAPO$	اواخر سال ۱۹۷۰ تا اوایل سال ۱۹۸۰ میلادی
آلومینا سیلیسکات ها و متال سیلیکات ها	اواخر سال ۱۹۷۰ میلادی
غربال های مولکولی با پایه $AlPO_4$	اوایل تا اواسط سال ۱۹۸۰ میلادی
متال فسفات	اوایل تا اواسط سال ۱۹۹۰ میلادی
غربال مولکولی با حفرات متوسط ^۱	
شبکه چهار و هشت وجهی ^۲	
شبکه فلزی آلی ^۳	اواخر سال ۱۹۹۰ میلادی
زئولیت های آلومینا سیلیکاتی UZM	سال ۲۰۰۰ میلادی
ژرمنوسیلیکات ^۴	
غربال مولکولی SiO_2 در محیط فلورایدی ^۵	

به طور کلی زئولیت ها برا ساس نسبت سیلیکا به آلومینا به چهار دسته اصلی کم سیلیکاتی، سیلیکاتی متوسط، سیلیکاتی زیاد و تماماً سیلیکاتی تقسیم می شوند. در واقع تغییر در این نسبت خیلی از خواص زئولیت را تحت الشعاع قرار می دهد به گونه ای که پایداری حرارتی از ۷۰۰ درجه سانتی گراد در کم سیلیکاتی ها به ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد در زئولیت های سیلیکاتی می رسد و یا انتخاب پذیری سطح برای جذب آب با افزایش سیلیکات در ساختار زئولیت کاهش می یابد. [3]



شکل (۱-۴): زئولیت های نوع A و X [3]

۲-۴ انواع جاذب های صنعتی:

جامدهای جاذب معمولاً به شکل گرانول کروی یا استوانه ای عرضه میشوند و قطر حفره‌های آنها به صورت قابل توجهی متغیر است. جاذبهای متخلخل باید براساس کاربرد، شرایط خوراک ورودی (دما، فشار، انواع و میزان ناخالصیها، شدت جریان گاز) و میزان جداسازی مورد نیاز انتخاب شوند. هر جاذب ویژگیهای منحصر به فرد خود را دارا میباشد که باید مورد توجه قرار گیرند. مقاومت جاذب یکی از ویژگیهای مهم محسوب می شود تا در اثر حمل و نقل، فشار گاز در بستر و نیروی وارده از ستون جذب آسیب نبیند. جذب یک پدیده عمومی است و تمام جاذبها توانایی جذب گازها و بخارات را به مقداری نسبی دارا میباشند ولی در کاربردهای صنعتی تنها برخی از جاذبها ظرفیت جذب لازم را دارا هستند. وجود سطح زیاد در واحد جرم جاذب یا سطح ویژه بالایی جاذب یکی از مشخصه های یک جاذب مناسب است که در حقیقت تنها همان سطح خارجی ذرات جاذب نیست بلکه سطح بزرگتری است که درون حفره های جاذب را نیز شامل می شود. این حفره ها معمولاً بسیار کوچک هستند و در حدود چند مولکول قطر دارند ولی تعداد بسیار زیاد آنها باعث ایجاد سطح قابل توجهی برای جذب میشود. حتی ممکن است در برخی از جاذبها این سطح به ۱۵۰۰ متر مربع به گرم برسد. [2]

جدول (۲-۴): مشخصات مربوط به انواع جاذب های صنعت [11]

خاصیت	واحد	آلومینا	سیلیکاژل	غربال مولکولی	کربن فعال
اندازه	mm	۲-۹	۲-۸	۱-۶	۱-۶
تخلخل	%	۵۰-۶۰	۵۰-۶۵	۴۵-۶۰	۵۲-۷۵
سطح ویژه	m ² /g	۱۰۰-۴۰۰	۳۰۰-۸۰۰	۵۰۰-۹۰۰	۱۰۰-۱۵۰۰
اندازه حفره ها	Å	۱۵-۱۰۰	۲۱-۱۰۰	۳-۱۵	۱۰-۲۵۰
گرمای ویژه	kcal/kg.°C	۰,۲۱-۰,۲۵	۰,۲۲-۰,۲۵	۰,۱۹-۰,۳۱	۰,۱۹
دمای جذب	°C	۰-۳۰	۵-۴۰	۵-۵۰	۵-۵۵
دمای احیاء	°C	۱۷۰-۳۲۰	۱۴۰-۲۵۰	۱۹۰-۳۲۰	۱۱۰-۱۸۰

همانطور که پیش تر نیز بدان اشاره گردید زئولیت های نوع A و X دو نوع از زئولیت های پر مصرف در صنعت گاز می باشند که غربال های مولکولی 3A، 4A، 5A و 13X با استفاده از این زئولیت ها تولید می گردند.

غربال های مولکولی 3A قطر حفرات یک سان به اندازه ۳ آنگسترم دارند که می توانند مولکول های با اندازه مولکولی کمتر از ۳ آنگستروم را به دام ببندازند. زئولیت سازنده این غربال ها از نوع A بوده که کاتیون موجود در ساختار آن از نوع پتاسیم می باشد.

غربال های مولکولی 4A قطر حفرات یکسان به اندازه ۴ آنگسترم دارند که می توانند مولکول های با سایز مولکولی کمتر از ۴ آنگستروم را به دام ببندازند. زئولیت سازنده این غربال ها از نوع A بوده که کاتیون موجود در ساختار آن از نوع سدیم می باشد.

غربال های مولکولی 5A قطر حفرات یک سان به اندازه ۵ آنگسترم دارند که می توانند مولکول های با سایز مولکولی کمتر از ۵ آنگستروم را به دام ببندازند. زئولیت سازنده این غربال ها از نوع A بوده که کاتیون موجود در ساختار آن از نوع کلسیم می باشد.

غربال های مولکولی 13X قطر حفرات یکسان به اندازه ۱۰ آنگسترم دارند که می توانند مولکول های با سایز مولکولی کمتر از ۱۰ آنگستروم را به دام ببندازند. زئولیت سازنده این غربالها از نوع X بوده که کاتیون موجود در ساختارشان از نوع سدیم میباشد.

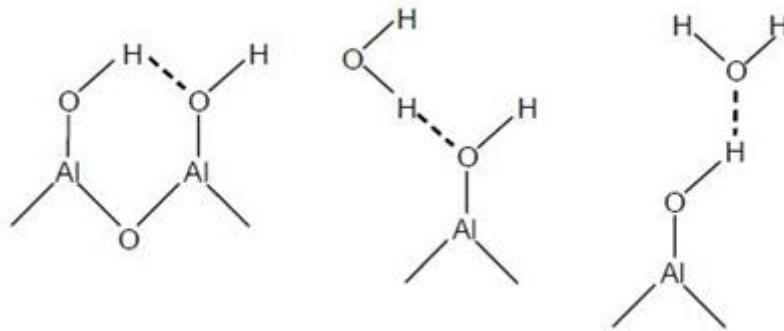
جدول (۳-۴): مشخصات زئولیت های پرمصرف در پالایشگاه [5]

ساختار شبکه ای	کاتیون شبکه	دهانه حفره	اندازه حفره	سرویس عملیاتی
A	سدیم	هشت ضلعی	۳/۸	نم زدایی از گاز طبیعی
	کلسیم		۴/۴	جداسازی پارافین های خطی
	پتاسیم		۲/۹	نم زدایی از جریان الفینی
X	سدیم	دوازده ضلعی	۸/۴	سرویس های جذب و دفع با تغییر فشار
	کلسیم		۸	حذف مرکاپتان از گاز طبیعی
	باریم، استرانسیم			جداسازی زایلن
Y	سدیم	دوازده ضلعی	۸	جداسازی زایلن
	پتاسیم			
موردنیت	نقره	دوازده ضلعی	۷	حذف ید و کریپتون از گازهای هسته ای
	هیدروژن			
سیلیکالیت	--	ده ضلعی	۶	جداسازی مواد آلی از آب
ZSM-5	سدیم	ده ضلعی		جداسازی زایلن

۳-۴ مکانیزم های جذب سطحی

۳-۴-۱ جذب فیزیکی

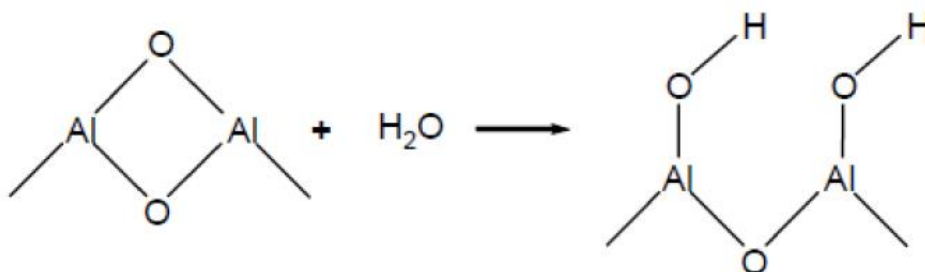
این نوع جذب یک پدیده برگشت پذیر است که نتیجه نیروهای جاذبه بین جاذب و مولکولهای ماده جذب شده است. در برهم کنش بین مولکول ها انواع نیروها نقش دارند که یکی از این نیروها، نیروی واندروالس است. این نیرو بسیار ضعیف بوده و در طی آن دو مولکول یکدیگر را جذب میکنند، اما این نیرو تبادل الکترون و تشکیل پیوند شیمیایی را شامل نمی شود. در حقیقت هنگامی که نیروی جاذبه بین یک سطح جامد و یک گاز بیشتر از نیروهای بین مولکولهای گاز باشد، گاز روی سطح جامد جمع شده و متراکم میگردد. در این نوع جذب، ماده جذب شده در شبکه کریستالی جامد نفوذ نمیکند، بلکه در سطح آن باقی میماند. [9,13]



شکل (۲-۴): نحوه شکل گیری پیوند واندروالسی [4,6]

۲-۳-۴ جذب شیمیایی

جذب شیمیایی یا جذب سطحی فعال شده نتیجه فعل و انفعالات شیمیایی سطح جامد و ماده جذب شده است. قدرت پیوند شیمیایی حاصل به طور قابل توجهی در حالات مختلف تغییر میکند و شناسایی ترکیبات شیمیایی بسیار مشکل است ولی نیروهای چسبندگی معمولاً بیشتر از نیروی موجود در جذب فیزیکی هستند. این فرآیند عموماً برگشت ناپذیر است و با دفع و جداسازی اولیه ماده جذب شده، تغییر شیمیایی در آن مشاهده میشود.



شکل (۳-۴): جذب شیمیایی [6]

۴-۴ جذب سطحی در غربال های مولکولی

در حقیقت پدیده جذب سطحی در غربال های مولکولی در اثر دو عامل قطر مولکولی و قطبیت مولکولی انجام می شود. جاذبه های سنتزی تولید شده هر کدام دارای حفره ها مشخص با قطر منحصر به فرد هستند. بنابراین تنها آن دسته از مولکولهای گاز که قطر آنها کمتر از قطر حفره های جاذب است قادر به نفوذ در حفره ها خواهند بود و مولکولهای با قطر بزرگتر از

قطر حفره ها قابلیت ورود به این ساختار را نخواهند داشت. بدین ترتیب غربال مولکولی قادر خواهد بود اجزاء مختلف گاز را از یکدیگر جدا کند.

جدول (۴-۴): قطر برخی از مولکول ها [5]

مولکول	قطر مولکولی بر حسب نانومتر	مولکول	قطر مولکولی بر حسب نانومتر	مولکول	قطر مولکولی بر حسب نانومتر
He	0.26	N ₂	0.36	2-Methylbutane	0.50
NH ₃	0.26	CO	0.38	2-Methylpentane	0.50
Ne	0.28	CH ₄	0.38	3-Methylpentane	0.50
H ₂ O	0.27	C ₂ H ₄	0.39	SF ₆	0.55
H ₂	0.29	Xe	0.40	p-Xylene	0.57
NO	0.32	Cyclopropane	0.42	Benzene	0.59
CL ₂	0.32	Propane	0.43	Toluene	0.59
HCL	0.32	n-Butane	0.43	CCl ₄	0.59
CO ₂	0.33	n-Pentane	0.43	Cyclohexane	0.60
C ₂ H ₂	0.33	n-Hexane	0.43	Ethylbenzene	0.60
N ₂ O	0.33	n-Heptane	0.43	Neopentane	0.62
Methanol	0.34	n-Nonane	0.43	2,2-DMB	0.62
Ar	0.34	n-Decane	0.43	o-Xylene	0.63
O ₂	0.35	1-hexane	0.43	m-Xylene	0.63
Br ₂	0.35	CF ₂ Cl ₂	0.43	Mesitylene	0.77
HBr	0.35	Propylene	0.43	(C ₂ F ₅) ₂ NC ₃ F ₇	0.77
Kr	0.36	Butene-1	0.43	(C ₂ H ₅) ₃ N	0.78
SO ₂	0.36	CF ₄	0.47	(C ₄ H ₉) ₃ N	0.81
H ₂ S	0.36	i-Butane	0.50	CS ₂	0.36

در میان مولکولهای وارد شده به حفره های جاذب متخلخل، مولکولها با قطبیت بیشتر در رتبه برتری نسبت به سایر مولکولها قرار میگیرند. غربال های مولکولی به واسطه وجود زئولیت و شبکه کریستالی، دارای بار الکتریکی بوده و مولکول هایی که قطبیت بیشتری دارند جذب بهتری روی این غربال ها خواهند داشت.

جدول (۴-۵): قطبیت برخی از مولکولها [5]

مولکول	قطبیت	مولکول	قطبیت	مولکول	قطبیت
Ar	93.3	CO	91.7	Benzene	412.3
He	10.22	COS	336	n-Hexane	399.3
Kr	178.9	CO ₂	195.2	Hydrogen	59.7
Ne	32.8	CS ₂	467	Water	809.1
Xe	231	C ₂ H ₂	231.8	Hydrogen sulfide	301.1
Air	78.6	C ₂ H ₄	224.7	Methanol	481.8
Arsine	259.8	C ₂ H ₆	215.7	Ammonia	558.3
Bcl ₃	337.7	Ethyl chloride	300	Nitrogen	71.4
BF ₃	186.3	Ethanol	362.6	Oxygen	106.7
Methyl borate	396.7	Propylene	298.9	Sulfur dioxide	335.4
Br ₂	507.9	Methylacetylene	251.8	Acetone	560.2
CCl ₄	322.7	Cyclopropane	248.9	Methyl acetate	469.8
CF ₄	134	Propane	237.1	n-Butane	531.4

تمامی غربال های مولکولی مذکور توانایی بالایی در جذب آب به واسطه قطبیت بالا، سائز مولکولی و همچنین پیوند هیدروژنی مولکول های آب دارند. لذا با توجه به گاز حامل می بایست نوع مناسب از غربال های مولکولی انتخاب شود، چون علاوه بر موارد فوق ترکیب درصد سیال حامل ناخالصی ها در جذب آن ماده نقش خواهد داشت.

۴-۵ انواع فرآیندهای جذب سطحی

در فرآیند جذب سطحی روش های استفاده شده هم ب صورت مرحله ای و هم ب صورت تماس مداوم هستند. [4]

در این فرآیند به دلیل سخت و ساکن بودن بستر جذب جامد، می توان از روش های نیمه پیوسته جهت جداسازی استفاده کرد. در این روش بستر جاذب ساکن بوده و سیال مایع یا گاز از روی آن عبور داده می شود. پس از مدتی جامدات جاذب از ماده جذب شونده اشباع شبیده و عملیات جذب سطحی متوقف می شود. در این حالت جریان سیال به بستر دیگری که حاوی جامدات جاذب آماده به کار است تغییر مسیر می یابد. [7]

در برخی دیگر از سرویس های جذب سطحی در سیستم های ناپیوسته فاز سیال و فاز جامد را تماس می دهند، این سرویس ها معمولا در آزمایشگاهها وجود دارند. اگرچه بعضی از واحدهای صنعتی نیز به صورت ناپیوسته کار می کنند، در فرایندهای ناپیوسته جاذب به فاز سیال

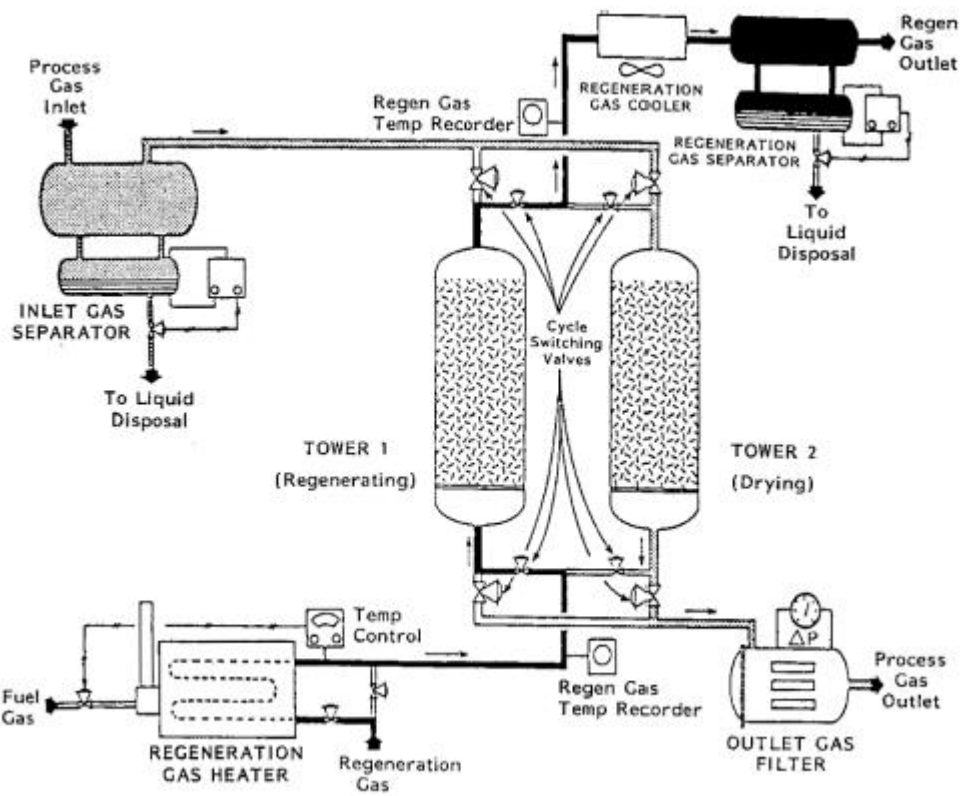
افزوده می شود و بعد از انجام عمل اختلاط فاز سیال و فاز جامد از یکدیگر جدا خواهند شد. معمولاً جداسازی به صورت ناپیوسته زمانی مورد استفاده قرار می گیرد که ظرفیت جذب جاذب به قدری بالا باشد که عمل جداسازی در یک مرحله انتقال جرم صورت پذیرد مانند خالص سازی و کلرزدایی توسط کربن و یا خاک های فعال. بررسی رفتار جاذب ها در سیستم های ناپیوسته، اطلاعاتی نظیر میزان جذب تعادلی و شدت نفوذ در اختیار ما قرار میدهد که می تواند به عنوان مبنا در طراحی فرآیندهای پیوسته مورد استفاده قرار می گیرد.[8]

فرآیندهای جذب سطحی پیوسته در مقیاس های بزرگ و صنعتی با توجه به نحوه احیاء آن ها به دو دسته فرآیندهای جذب سطحی با تغییرات دما و فرآیندهای جذب سطحی با تغییر فشار تقسیم می شوند.

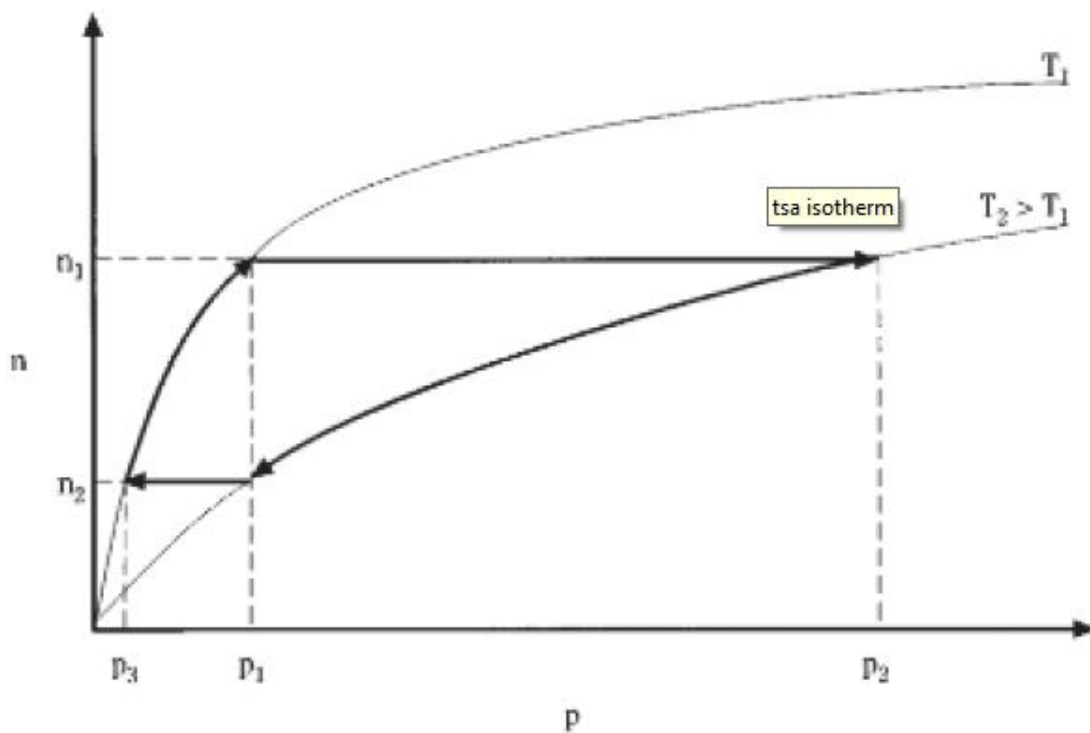
در دسته اول جاذب ها با حرارت دهی احیاء می شوند، حرارت مورد نیاز معمولاً توسط گاز داغ که از بسترهای جاذب عبور می کند تامین می شود و باعث دفع شدن ناخالصی هایی که روی سطح جاذب جذب شده است می گردد. در این روش پس از احیاء بسترها نیاز است تا جاذب ها توسط گاز سرد خنک شوند تا جهت استفاده مجدد در فرآیند جذب قرار گیرند. زمانی که فرآیند جذب سطحی با تغییرات دما مورد استفاده قرار می گیرد دمای گاز داغ مورد استفاده از اهمیت ویژه ای برخوردار است، این دما با توجه به نوع ناخالصی که جذب شده و باید دفع گردد، نوع جاذب استفاده شده و همچنین موادی که به طور ناخواسته روی جاذب جذب شده تعیین می گردد. به طور کلی فرآیند دفع ناخالصی ها با این روش با کاهش فشار احیاء، افزایش دمای گاز و همچنین افزایش مدت زمان احیاء افزایش می یابد [8,9].

معمولاً زمان حرارت دهی در این روش نصف زمان جذب می باشد، زمان باقی مانده به خنک سازی، تغییر وضعیت شیرها و کاهش یا افزایش فشار اختصاص می یابد، در این روش زمان خنک سازی خیلی کمتر از حرارت دهی است چون بخشی از انرژی مورد نیاز جهت دفع ناخالصی ها در این بخش وجود نداشته و حتی در بعضی از موارد بخشی از بستر را خنک سازی کرده و بخش دیگر با عبور جریان خوراک خنک می شود.

در این روش باید دقت شود که افزایش ویا کاهش دما در مرحله حرارت دهی و خنک سازی با شیب ملایم انجام شود تا جاذب ها دچار تنش حرارتی نشوند [8].



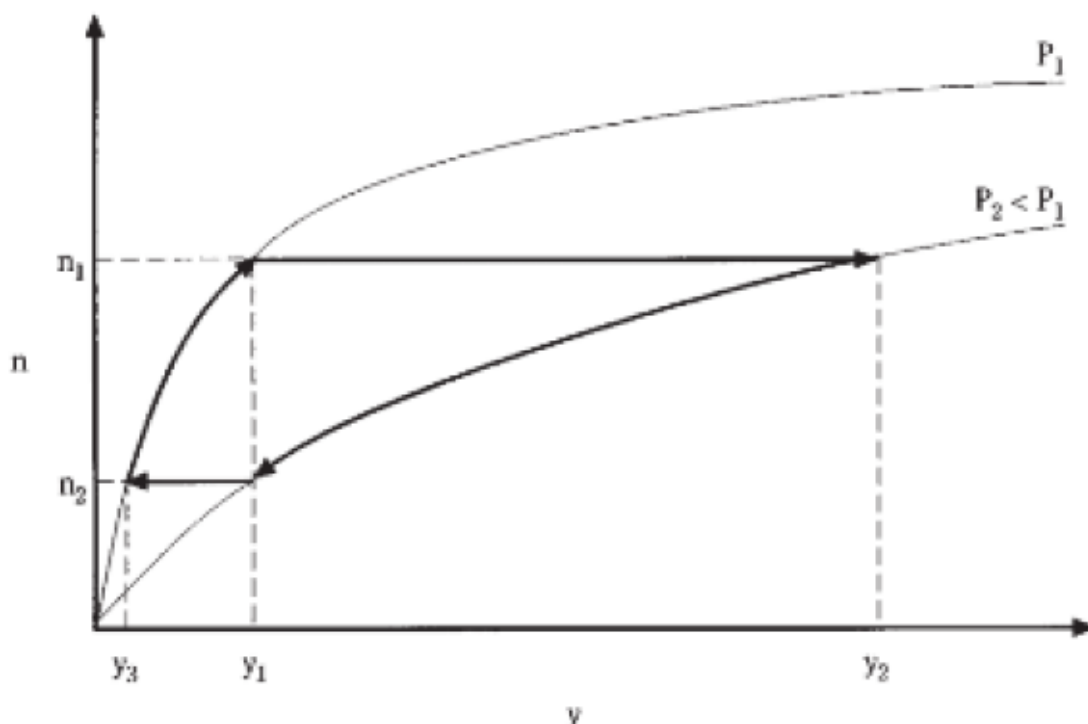
شکل (۴-۴): واحد جذب سطحی بصورت پیوسته با تغییر دما [10]



شکل (۴-۵): شماتیک ایزوترم یک ماده خالص در دماهای مختلف [8]

در این سرویس ها سازندگان غربال های مولکولی دستورالعمل های مناسبی را با توجه به شرایط گاز احیاء، ابعاد بستر، نوع ناخالصی ها و نوع جاذب، زمان سیکل ها و غیره پیشنهاد می دهند.

در دسته دوم دفع ناخالصی ها با کاهش فشار در یک دمای ثابت انجام می شود و نهایتا گاز با فشار پایین و در همان دمای جذب از بسترها عبور داده می شود. باید توجه داشت این روش فقط برای سرویس های گازی مورد استفاده قرار می گیرد و برای مایعات قابل استفاده نمی باشد. در این روش امکان احیاء بسترها با کاهش فشار تا زیر فشار اتمسفری وجود دارد که در این حالت دیگر نیازی به عبور جریان گاز از روی بسترها نمی باشد.

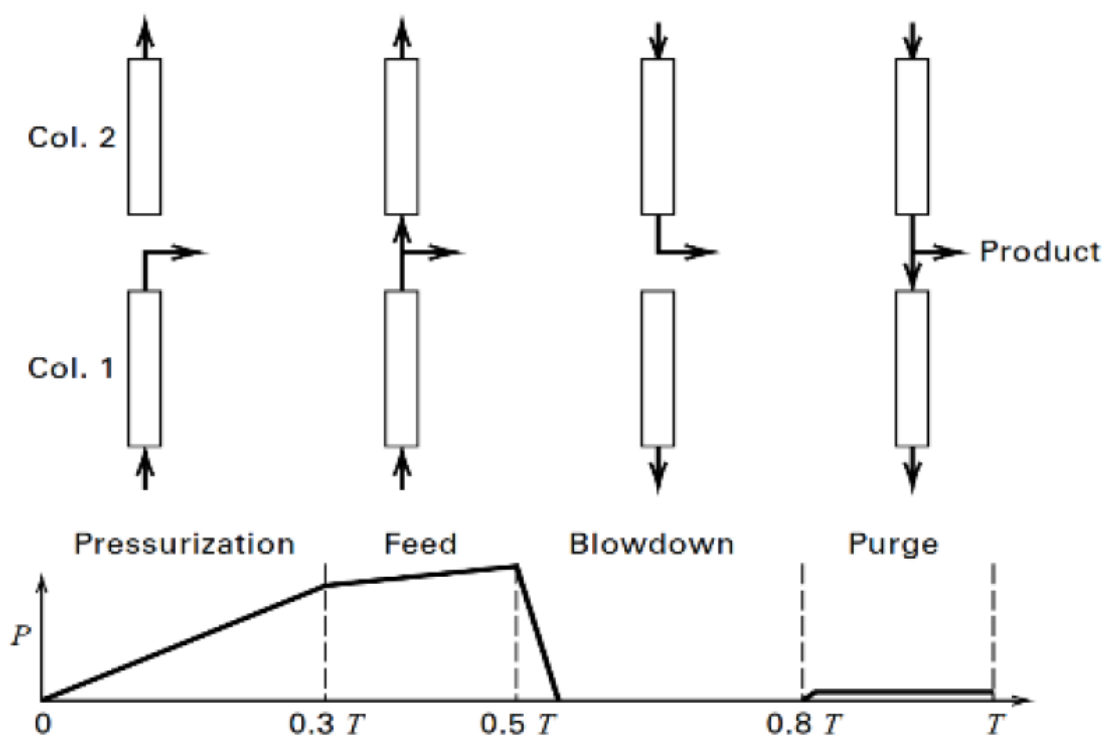


شکل (۴-۶): شماتیک ایزوترم یک ماده خالص در فشار های مختلف [8]

این دسته از فرآیندهای جذب سطحی ظاهر ساده ای دارند و معمولاً با وجود دو بستر به طور موازی عملیات سیکلی را انجام می دهند. زمانی که یک بستر عملیات جذب را انجام می دهد، بستر دیگر عملیات دفع ناخالصی ها را انجام داده و در حالت احیاء قرار دارد.

در واقع فرآیند جذب سطحی به این شکل برای خالص سازی گازها مناسب می باشد، از سال ۱۹۷۰ میلادی تحولی در این نوع فرایندهای جذب سطحی رخ داد و عملیات جذب با تغییر فشار برای جدا سازی توده ای گازها مورد استفاده قرار گرفت، به عنوان مثال می توان فرآیند جدا سازی اکسیژن و نیتروژن به روش جذب سطحی را نام برد.

مراحل فرآیند جذب سطحی به روش تغییر فشار برای ۲ بستر در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل (۷-۴): شماتیک واحد جذب سطحی با مکانیزم تغییر فشار [11]

با توجه با شکل مشاهده میشود که هر کدام از بسترها عملیات جذب و دفع را در ۲ مرحله انجام می دهند. الف) مرحله فشارگیری یا همان مرحله جذب ب) مرحله تخلیه فشار یا همان دفع. بدین منظور از خوراک برای فشارگیری و از قسبمتی از محصول برای بیرون راندن ناخالصی ها و احیاء بستر استفاده می شود. همانگونه که در شکل مشاهده می کنید زمانی که بستر شماره ۱ عملیات جذب را انجام می دهد بخشی از گاز خروجی از بستر ۱ به سمت بستر شماره ۲ هدایت می شود تا ناخالصی های این بستر را به بیرون هدایت کند. زمان انجام عملیات جذب و دفع معمولا در این واحدها بسیار کوتاه میباشد و عملیات جذب معمولا تعادلی نمی باشد.

علاوه بر دو روش اصلی فوق روش دیگری به نام جایگزینی وجود دارد که مانند دو روش مذکور پرکاربرد نبوده و درجایی که جاذب های مورد استفاده از لحاظ حرارتی پایدار نیستند استفاده می شود، به طور کلی روش های مذکور به صورت مجزا رایج بوده اگرچه ترکیبی از آن ها هم در بعضی موارد نتایج رضایت بخش تری داشته است.

۴-۶ مروری بر تحقیقات در زمینه مدلسازی فرآیند جذب

در سال ۲۰۱۱، فریرا^۱ و همکارانش موفق به اندازه گیری مقادیر تعادلی ناخالصیهای موجود در گاز طبیعی به ویژه آب و کربن دی اکسید بر روی جاذب آلومینای فعال شدند [12]. آنها آزمایشات خود را در ۳ دمای ۱۵، ۳۵ و ۵۵ درجه سانتیگراد و در فشارهای مختل از ۰٫۲-۱٫۴ اتمسفر انجام دادند و در انتها میزان دقت مدل‌های مختلف را نشان دادند. همچنین گزارش کردند که مدل دوبینین-استاخوف^۲ به عنوان بهترین و دقیق ترین مدل برای پیش بینی جذب تعادلی آب بر روی آلومینای فعال شده و مدل لانگمویر قابل تعمیم برای پیش بینی جذب تعادلی کربن دی اکسید بر روی آلومینای فعال قابل استفاده است.

جایونگ یانگ^۳ و همکاران در سال ۱۹۹۵ موفق به جداسازی مخلوطی دو جزئی از هیدروژن و کربن دی اکسید از یکدیگر در مقیاس آزمایشگاهی شدند و توانستند با استفاده از حل همزمان دستگاه معادلات دیفرانسیلی این فرآیند را به خوبی شبیه سازی کنند [13]. آنها با ترکیب ۷۰٪ هیدروژن به عنوان جزء اصلی ۳۰٪ کربن دی اکسید به عنوان جزء فرعی و عبور جریان گاز با ترکیب درصد مذکور از درون یک بستر پر شده با غربال مولکولی 5A به خلوص ۹۹٫۹۹٪ هیدروژن در خروجی بستر دست یافتند. هدف اصلی از این تحقیق بررسی میزان دقت مدل نیرو محرکه خطی^۴ و همدمای^۵ لانگمویر- فرندلیچ^۶ در جداسازی دو جزئی گازی بوده است که برای اعتبار بخشی به نتایج شبیه سازی از داده‌های آزمایشگاهی استفاده شده است. گزارشات آنها حاکی از این موضوع است که شبیه سازی با استفاده از مدل نیرو محرکه خطی و همدمای لانگمویر- فرندلیچ به خوبی قادر است اثرات فشار، دما و ترکیب درصد هیدروژن در خوراک را بر روی میزان خلوص هیدروژن خروجی از بستر و زمان جذب پیش بینی کند.

جونگ هو پارک و همکارانش^۷ در سال ۱۹۹۸ مطالعات گسترده ای در راستای شبیه سازی فرآیند خالص سازی مخلوط هیدروژن با استفاده از روش جذب سطحی انجام دادند. [24]

1.d.ferreira et al
2.dubin-in-astakhov
3.jaeyoung yang et al
4.linear driving force
5.isotherm
6.langmuir-freundlich
7.jong-ho park et al

مخلوط مورد استفاده در این آزمایش این آزمایش متشکل است از هیدروژن به عنوان جزء اصلی و کربن دی اکسید، کربن مونو اکسید و متان به عنوان اجزاء فرعی. آنها از دو نوع جاذب کربن فعال و غربال مولکولی 5A به صورت جدا استفاده کردند و مزایا و معایب هر کدام را مورد بررسی قرار دادند. در انتها میزان ارتفاع بستر مورد نیاز کربن فعال و جاذب 5A برای شدت جریان و ترکیب درصدهای متفاوت خوراک با استفاده از شبیه سازی مورد بررسی قرار گرفت. کاملترین شبیه سازی بسترهای جذب سطحی جهت تصفیه هوا در ابتدا در سال ۲۰۰۱ توسط رگ و همکارانش^۱ انجام شد. [14] در این تحقیق جذب رطوبت، کربن دی اکسید و هیدروکربنهای سبک بر روی دو جاذب غربال مولکولی 13X و آلومینای فعال شده مورد بررسی قرار گرفته است. در این شبیه سازی از همدمای دو بین-استاخوف برای پیشبینی مقدار تعادلی جذب آب بر روی آلومینای فعال شده و از همدمای لانگمویر-قابل تعمیم جهت پیشبینی میزان جذب تعادلی و همزمانی اجزاء متفاوت گاز بر روی هر دو الیه استفاده شده است. یکی از نوآوریهای انجام شده در این شبیه سازی، استفاده از مدل غیر همدمای^۲ است که منجر به خطای کمتر و افزایش دقت نتایج به دست آمده است. در انتها و با استفاده از نتایج به دست آمده از شبیه سازی، ارتفاع بستر مورد نیاز برای هر جاذب و میزان گرمای مورد نیاز برای احیاء بستر جذب در شرایط عملیاتی متفاوت محاسبه شد.

در سال ۲۰۰۳ اولین مدل برای جداسازی کربن دی اکسید از نیتروژن در بسترهای جذب فشار تناوبی توسط چوی و همکارانش ارائه شد [15]. در این مدل که از غربال مولکولی 13X استفاده شده است، نتایج حاصل از شبیه سازی با استفاده از دادههای آزمایشگاهی اعتبار سنجی شده و مقدار خطای گزارش شده تقریباً قابل صرف نظر بوده است. پس از شبیه سازی، با استفاده از روش بهینه سازی در بسترهای جذب سطحی، غلظت بهینه کربن دی اکسید بازیافتی و میزان بهینه بازیافت کربن دی اکسید گزارش گردیده است. همچنین توانایی

جذب و دمای گاز خروجی بستر در سیکلهای متوالی تا رسیدن به تعادل گزارش و مقایسه شده است. شمس، دهکردی و گودرزنیا در سال ۲۰۰۸ موفق به مدلسازی و شبیه سازی بسترهای شیرین سازی بوتان با استفاده از غربال مولکولی 13X شدند. [16] در این تحقیق متیل مرکاپتان و هیدروژن سولفاید به عنوان عمده ناخالصیهای موجود در جریان بوتان در نظر گرفته شده و میزان جذب این دو ماده در بستر به خوبی پیش بینی شده است. در انتها نتایج

حاصل از شبیه سازی با نتایج موجود در واحد عملیاتی (واحد NF در پتروشیمی بندرامام) مقایسه شد که به خوبی صحت و دقت نتایج حاصل از شبیه سازی را نشان میدهد. آنها نشان دادند که با افزایش رینولدز میزان مقاومت فیلمی مایع کمتر شده و میزان جذب بهبود مییابد. همچنین اثرات دما، فشار و میزان گوگرد در خوراک ورودی بر روی میزان جذب تعادلی و زمان جذب بررسی شده است. در این تحقیق، اثر قطر ذرات جاذب بر روی میزان جذب تعادلی به خوبی مورد بررسی قرار گرفته است که نشان میدهد ذرات با قطر کمتر موجب بهبود جذب اجزاء گوگردی بر روی جاذب میگردند و همچنین افت فشار در بستر را به مقدار قابل توجهی افزایش میدهند.

در ابتدای سال ۲۰۱۰ مدل ریاضی جدیدی برای شبیه سازی برجهای نم زدایی از گاز طبیعی با استفاده غربال مولکولی 5A توسط غلامی، طلایی و رودپیما ارائه شد.[17] در این مدل سرعت در طول بستر جذب متغیر در نظر گرفته شده است و از مدل همدمای لانگمویر دو طرفه¹ استفاده شده است. نتایج آنها به خوبی نشان میدهد که زمان جذب با مربع قطر جاذب ارتباط عکس و با میزان تخلخل جاذب ارتباط مستقیم دارد. نتایج شبیه سازی آنها همچنین به خوبی نشان داد که افت فشار در بستر با عکس قطر جاذب ارتباط مستقیم دارد. شیرانی، کاغذچی و بهشتی در سال ۲۰۱۰ موفق به شبیه سازی بسترهای جذب سطحی به منظور حذف همزمان رطوبت و مرکاپتانها از جریان گاز طبیعی بر روی غربال مولکولی 13X شدند[18]. این واحد شیرین سازی در فاز ۱ پارس جنوبی واقع شده است. آنها از فرض همدمای بودن برج جذب در شبیه سازی خود استفاده کردند که موجب تسهیل حل عددی مدل شد. آنها از اطلاعات تعادلی آرایه شده توسط طراح واحد برای آب و مرکاپتان بر روی جاذب مذکور استفاده نمودند که منجر به افزایش دقت شبیه سازی شد و مقایسه نتایج شبیه سازی با اطلاعات عملیاتی واحد به خوبی نشان دهنده این موضوع است. آنها با استفاده از شبیه سازیهای انجام شده، ارتفاع بهینه بستر جذب برای سرویس فعلی را محاسبه و گزارش کردند. دانتاس و همکاران^۱ موفق به ساخت یک بستر جذب سطحی فشار تناوبی برای جداسازی کربن دی اکسید از نیتروژن در مقیاس نیمه صنعتی شدند[19]. آنها از خوراکی متشکل از ۸۵ درصد مولی نیتروژن به عنوان جزء اصلی و ۱۵ درصد مولی به عنوان جزء فرعی جهت انجام آزمایشات خود استفاده کردند. در ادامه کار، مدلی برای پیش بینی رفتار بستر مذکور ارائه شد

که در آن از همدمای توس^۱ برای جذب کربن دی اکسید بر روی غربال مولکولی 13X استفاده شده و جذب تعادلی نیتروژن بر روی جاذب ناچیز فرض شده است. در این تحقیق از نتایج آزمایشگاهی بدست آمده جهت محاسبه ضرایب نفوذ و استفاده از آن در مدل هوچام و ماهانتا^۲ در اوایل سال ۲۰۱۴ به بررسی دقیق میزان جذب کربن دی اکسید بر روی سه نوع جاذب غربال مولکولی 4A، غربال مولکولی 13X و کربن فعال پرداختند [20]. آنها آزمایشات خود را در بازه دمایی ۲۵ تا ۶۰ درجه سانتیگراد و در فشار اتمسفریک با هدف حذف کربن دی اکسید از آلاینده های خانگی انجام دادند. این محققین از مدل لانگمویر برای جذب کربن در اکسید بر روی جاذبهای 4A و 13X و از مدل فرندلیچ برای جذب کربن دی اکسید بر روی جاذب کربن فعال شده استفاده کردند. در ادامه آنها از روش دمایی تناوبی جهت احیاء سه بستر اشباع شده استفاده کردند و دمایی هر سه بستر را تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد افزایش دادند. آنها گزارش نمودند که در شرایط کربن فعال شده به صورت کامل احیاء شده در حالی که دو بستر دیگر متشکل از غربالهای مولکولی به صورت جزئی و ناقص احیاء شدند. آنها نتیجه گیری کردند که توان کربن فعال در جذب کربن دی اکسید کمتر از غربالهای مولکولی بوده ولی میزان انرژی مصرفی آن جهت احیاء بستر به شدت کمتر است و باعث کاهش هزینه های عملیاتی میشود.

۴-۷ نتیجه گیری:

تحقیقات بسیار گسترده ای در زمینه پیدا کردن رابطه مناسب برای همدمای فرایند جذب پیشنهاد شده که هر کدام در مورد آزمایشی که بر آن منطبق شده اند با تقریب خوبی صدق میکنند اما نمیتوانند بیانگر رابطه ای جامع برای هر شرایطی باشند، ما نیز برای پیدا کردن یک همدمای مناسب برای طراحی برج جذب با استفاده از منابع مختلف و با در نظر گرفتن رفتار جاذب استفاده شده، پس از بررسی چند مورد صنعتی مشابه، از ایزوترم لانگمویر ۲ در نرم افزار ادسیم استفاده کردیم که با تقریب خوبی در این مورد پاسخ میدهد.

1.toth isotherm

2.L.Hauchhum & P.Mahanta

فصل پنجم:

طراحی و شبیه سازی فرآیند

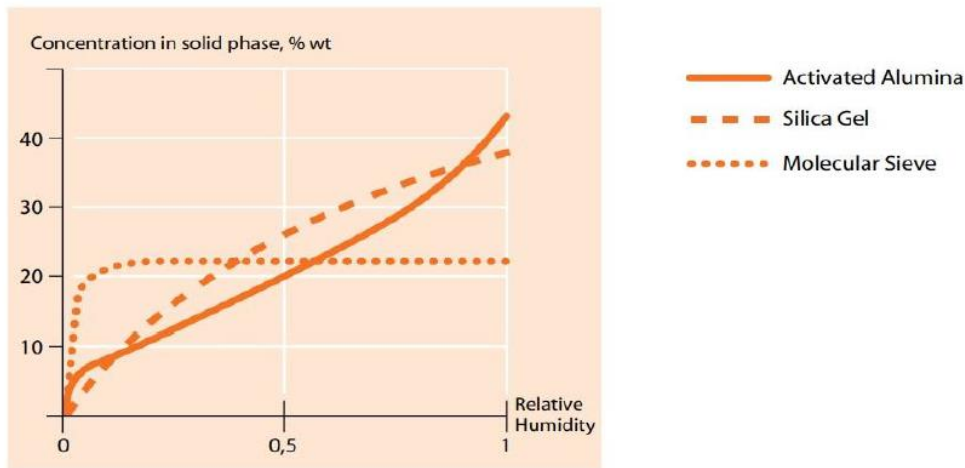
در بخش طراحی و شبیه سازی فرضیات و روابط استفاده شده بررسی شده است هم چنین در خصوص برج جذب به ابعاد مختلف طراحی، عوامل موثر بر آن و چالش های فرایندی موجود پرداخته شده، هم چنین برای این چالش ها راهکار هایی نیز ارائه شده که در صورت انجام اثر مخرب آنها کاهش یابد و در برخی موارد به صفر برسد.

1-5 طراحی برج جذب و عوامل موثر در طراحی

با توجه به کاربرد و فراوانی فرآیند جذب به صورت پیوسته و با تغییر دما و فشار در این بخش به شرح مراحل طراحی برای این فرآیندها می پردازیم.

به منظور طراحی برج جذب در قدم اول باید فاز جامد یعنی جاذب و فاز سیال مورد بررسی دقیق قرار بگیرند، بررسی خوراک از حیث ناخالصی های موجود، شرایط دما، فشار و همچنین شدت جریان و جاذب ها از نظر ظرفیت، انتخاب پذیری، سینتیک، انطباق پذیری، احیاپذیری، مقاومت مکانیکی و قیمت نوع. به عنوان مثال آلومینای فعال آب دوست بوده و در رطوبت نسبی بالا جذب آب بالایی دارد و همچنین قیمت پایینی در مقایسه با غربال های مولکولی دارد اما اگر غلظت های پایین آب در خروجی از بستر مد نظر باشد باید حجم زیادی از آلومینا استفاده شود که منجر به افزایش بارحرارتی در سیکل احیاء می شود که اقتصادی نیست.

غربال های مولکولی اگرچه قیمت بالایی نسبت به آلومینای فعال دارند اما از لحاظ انتخاب پذیری در جذب ناخالصی ها، توانایی جذب بالا در غلظت های پایین ناخالصی و در نتیجه رسیدن به غلظت های پایین در خروجی از بستر، حساسیت کمتر به دما نسبت به آلومینا برتری دارند. در شکل زیر ایزوترم های چند جاذب مختلف برای مقایسه با غربال مولکولی آورده شده است:



شکل (1-5): ایزوترم های جذب روی آلومینای فعال و سیلیکاژل و غربال مولکولی [21]

پس از مشخص شدن نوع ناخالصی های موجود باید یک لایه جاذب مناسب برای حذف آن ناخالصی انتخاب شود.

به طور کلی پس از انتخاب جاذب مناسب، فرآیند طراحی برج جذب در دو بخش انجام می شود، بخش اول محاسبه ابعاد باتوجه به شدت جریان سیال، تخمین ظرفیت دینامیکی جاذب ها و زمان سیکل جذب و در بخش دوم بررسی غلظت ناخالصی در خروجی از بستر های طراحی شده توسط شبیه سازی دینامیکی برج جذب.

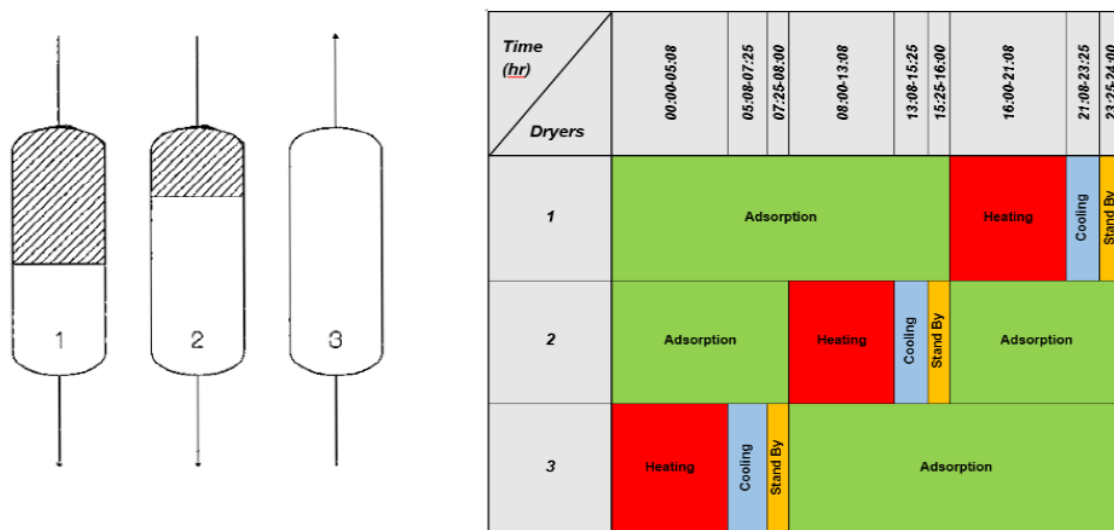
به منظور محاسبه ابعاد در ابتدا می بایست میزان شدت جریان ناخالصی را برای یک سیکل زمانی مشخص محاسبه کنیم. معمولاً طول سیکل جذب را ۲۴ ساعت، ۱۶ ساعت و یا ۸ ساعت در نظر می گیرند. در ادامه باید باتوجه به ظرفیت جذب دینامیکی جاذب برای ناخالصی مدنظر حجم برج را محاسبه شود.

ظرفیت جذب در جاذب ها به صورت جرم ناخالصی بر واحد جرم جاذب تعریف می شود که معمولاً به صورت درصد وزنی گزارش می شود. این ظرفیت جذب در جاذب های مختلف را برای ناخالصی هایی مانند آب، ترکیبات گوگردی و غیره می توان در آزمایشگاه و به روش های حجمی و وزنی بر اساس استانداردهای مشخص محاسبه نمود و به صورت نمودار های ایزوترم در دمای ثابت رسم نمود. ظرفیت جذبی که در آزمایشگاه محاسبه می شود برای شرایطی است که فاز سیال ثابت بوده و هیچگونه حرکتی ندارد، مانند یک ظرف درب بسته که یک گاز مرطوب در تماس با یک جاذب رطوبت قرار می گیرد، اما در فرآیند های پیوسته، فاز گاز از روی فاز جامد دائماً در حال عبور بوده و شرایط با شرایط استاتیک در آزمایشگاه متفاوت است.

به منظور محاسبه ظرفیت جذب دینامیکی معمولاً طراحان ظرفیت جذب دینامیکی را ۴۰ تا ۶۰ درصد ظرفیت استاتیک در نظر می‌گیرند، اما روش اصلی، بررسی میزان جذب در مقیاس کوچکتر (مقیاس پیلوت) از واحد اصلی با در نظر گرفتن ملاحظات طراحی می‌باشد. با توجه به پایین بودن شدت جریان گاز احیاء نسبت به جریان خوراک، جریان گاز احیاء را در خالف جهت جریان خوراک در نظر می‌گیرند. برای محاسبه ی وزن جاذب مورد نیاز باید از وزن ناخالصی‌ها در یک سیکل زمانی و توانایی جاذب در جذب آنها استفاده کرد.

با توجه به داشتن چگالی جاذب و همچنین وزن آن میتوان حجم آنرا محاسبه کرد. پس از محاسبه حجم قطر بستر را طوری انتخاب میکنیم که سرعت سیال در محدوده ۲۰ الی ۵۰ سانتی متر بر ثانیه باشد (این اعداد از قوانین سرانگشتی طراحی برج جذب بدست آمده که در مراجع مختلف موجود است).

با داشتن قطر و حجم بستر میتوان ارتفاع آنرا نیز محاسبه کرد که در این مورد باید محدودیت های مکانیکی را نیز در نظر گرفت که در صورت رسیدن به ابعاد غیر معمول در محاسبات میبایستی بجای یک برج با ابعاد نامعقول از چند برج با ابعاد یکسان و معقول استفاده کرد. در واحد نم زدایی معمولاً از ۳ برج جهت انجام فرآیند جذب سطحی استفاده میکنند که در این حالت ۲ برج در حال انجام فرایند جذب و برج دیگر در حال انجام عمل دفع است.



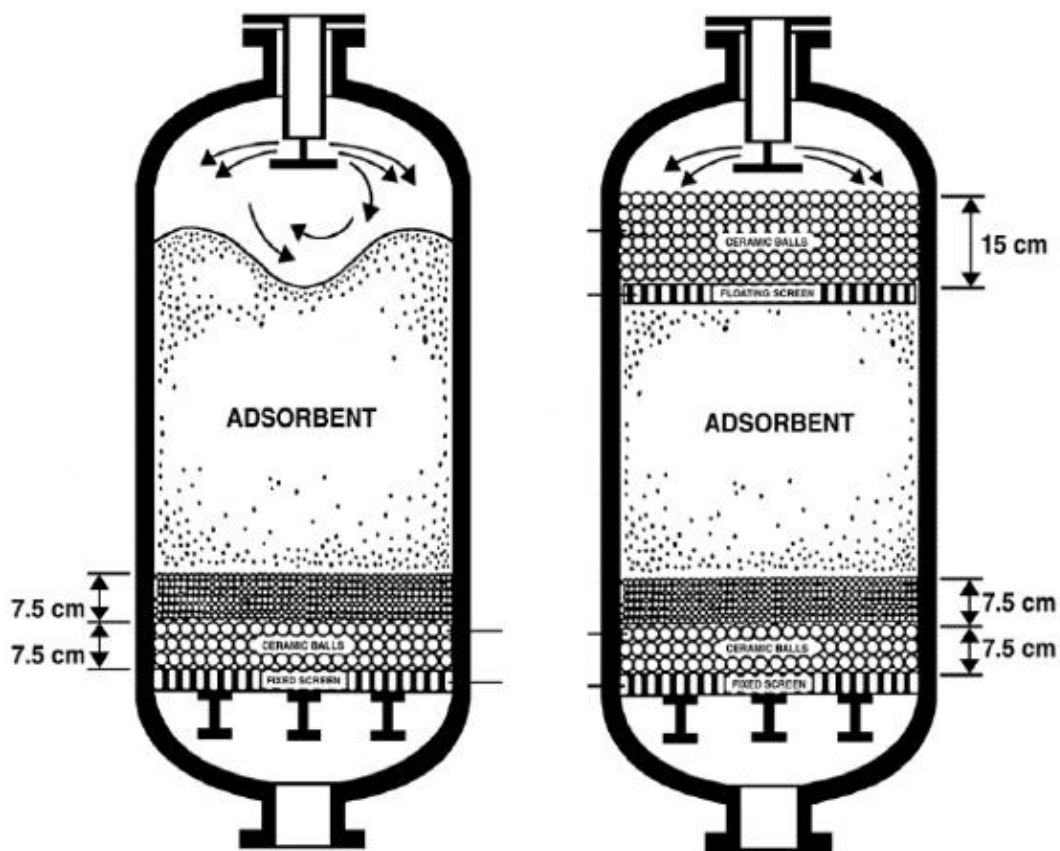
شکل (2-5): شکل زمانی و نحوه چیدمان بسترها در حالت ۳برج (۲برج جذب و یک برج دفع) [10]

جدول (1-5): شکل زمانی و نحوه چیدمان بسترها در حالت ۳برج (۲برج جذب و یک برج دفع) [10]

نکته مهم دیگر در طراحی برج ها در نظر گرفتن افت فشار آن است که این مقدار در اکثر طراحی ها بین ۷ تا ۱۰ کیلوپاسکال بر متر است.

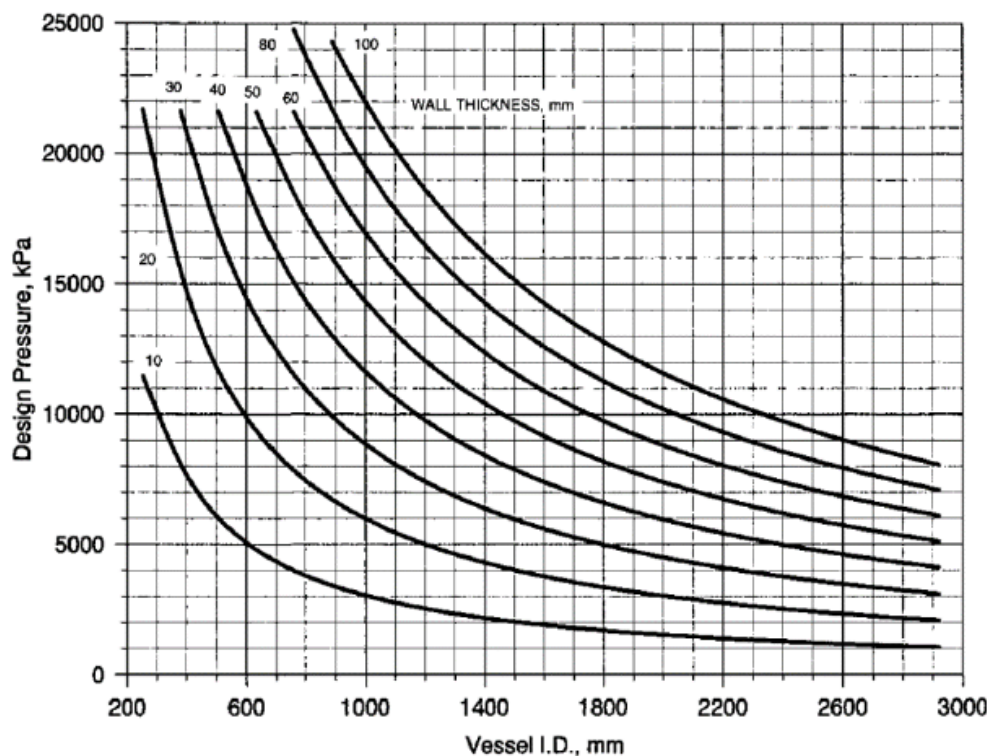
در پایین ترین قسمت برج نیز از صفحات استیل مشبکی استفاده شده تا در هنگام ورود گاز در اثر برخورد گاز با غربال های مولکولی باعث شکستگی و از بین رفتن آن نشود هم چنین ای عمل باعث توزیع بهتر گاز در بستر شده و راندمان جذب را بهبود میبخشد. قطر این توری ها ۲۵ میلیمتر کوچکتر از خود برج است تا در اثر تغییرات سایز ناشی از تغییرات دما مشکلی از نظر مکانیکی بوجود نیاید.

پس از قرار دادن این توری ها که ارتفاع آن نیز ۱۵۰ میلیمتر است روی آنرا با دانه های پلاستیکی پر کرده که این لایه معمولا از دو سایز مختلف دانه های سرامیکی تشکیل میشود. این اختلاف در سایز دانه های سرامیکی بدلیل توزیع بهتر گاز در بستر است. لایه غربال های مولکولی در آخرین لایه سرامیکی قرار میگیرد و بعد از آن مجددا ۱۵۰ میلی متر دانه سرامیکی قرار میگیرد که این لایه باید بوسیله یک توری از آخرین لایه جدا شود تا در هنگام انجام فرایند بدلیل وجود اختلاف در دانسیته جاذب ها با همدیگر مخلوط نشوند.



شکل (3-5): لایه های نگهدارنده سرامیکی در برج های جذب [7]

پس از انجام محاسبات ابعاد برج ضخامت آن باید با توجه به شرایط دمایی و فشاری و محدودیت های مکانیکی استفاده کرد. در انجام این محاسبات باید از حدس و خطا استفاده کرد لذا برای حدس اولیه میتوان از نمودار زیر استفاده کرد.



شکل (4-5): نمودار تخمین ضخامت برج [10]

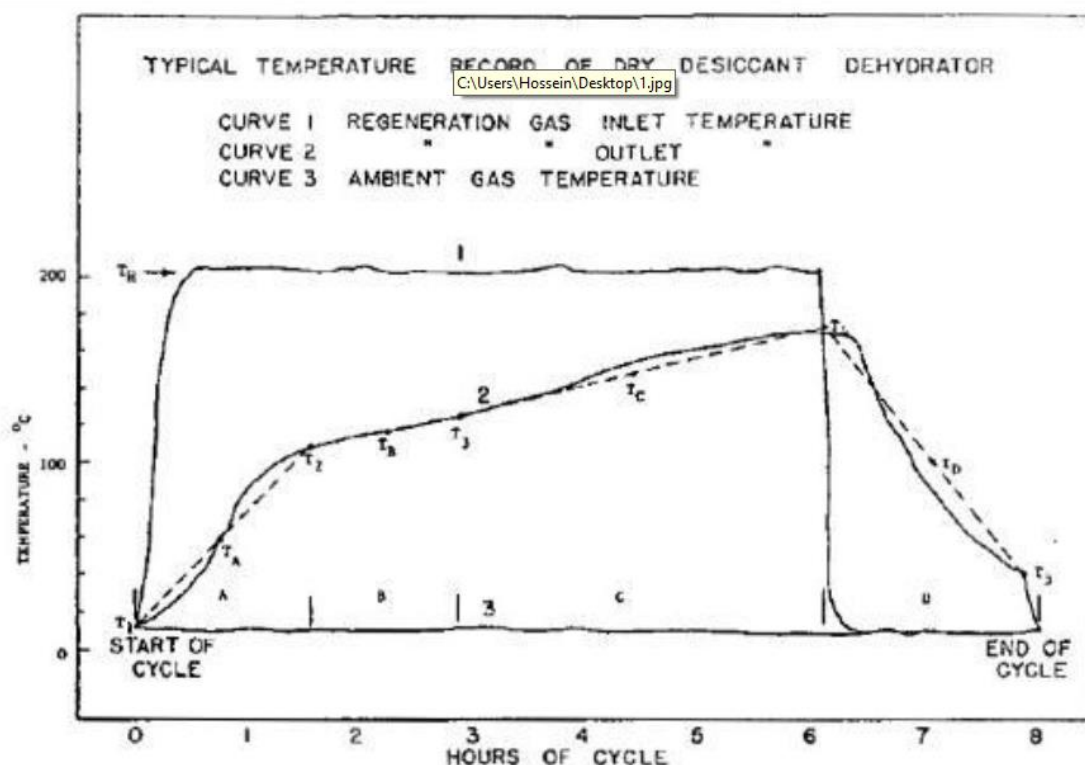
در قدم آخر باید زمان مورد نیاز برای احیای جاذب های را محاسبه کنیم. سیکل احیا همانطور که بدان اشاره شده از دو بخش تشکیل شده است که بخش حرارت دهی و بخش سردسازی میباشند. برای محاسبه زمان مورد نیاز باید مدت زمان هردو بخش و تعداد برجهای جذب و میزان جریان در دسترس برای احیا و دمای مورد نیاز جهت احیا غربالهای مولکولی را در نظر گرفت.

برای واحد های جذب سطحی با دو برج مقدار معادل زمان جذب برای سیکل های حرارت دهی و سرد سازی در دسترس است. ولی در ۳ برج جذب (۲ برج جذب و دیگری دفع) نصف زمان جذب برای احیا در دسترس است. البته این زمان ها برای واحد هایی با بیش از ۳ برج به الگوی زمانی مورد استفاده وابسته است.

با توجه به وابستگی زمانی سیکل احیا به شدت جریان گاز احیا ۱۰ تا ۱۵ درصد از شدت جریان خوراک ورودی را میتوان بعنوان حدس اولیه برای شدت جریان گاز احیا در نظر گرفت. پس از محاسبه زمان های حرارت دهی و سرد سازی با شدت جریان حدس زده شده امکان تنظیم شدت جریان با طول سیکل های جذب و دفع وجود دارد.

در شکل زیر نمودار رایجی آورده شده که برای احیای جاذب های مورد استفاده در بستر های نم زدایی در پالایشگاه های گازی نشان میدهد. در این نمودار دمای گاز خروجی از گرم کن و بستر به تفکیک نشان داده شده است.

اختلاف بین این دو نمودار نشان دهنده میزان حرارت موجود جهت انتقال به غربال های مولکولی و دیواره برج و شکست پیوند ناخالصی ها با سطح جاذب میشود.



شکل (5-5): نمودار دمای گاز احیا در ورودی و خروجی برج جذب [10]

در قسمت نمودار بیشترین دمای احیا را شاهد هستیم که این دما وابسته به نوع غربال مولکولی استفاده شده است زیرا بار جذب در این فرایند به دوش غربال مولکولی میباشد. زمانی که شیب دما در خروجی از بستر ثابت شود دفع آب آغاز میشود به این دما فلات میگویند.

وقتی که اختلاف دمای خروجی و ورودی از بستر به ۱۰ درجه سانتیگراد برسد انتظار میرود که فرآیند احیا بستر بطور کامل انجام شود.

برای محاسبه مدت زمان لازم برای سیکل های حرارت دهی و خنک سازی ابتدا باید میزان گرمای لازم برای تغییر دمای جذب تا دمای دفع را با توجه به جرم موجود و ظرفیت حرارتی هریک از اجزا و همچنین گرمای لازم جهت شکستن پیوند های ناخالصی با سطح را محاسبه کرد. با توجه به مشخص بودن جرم برج و جرم غربال و جرم ناخالصی در یک سیکل مشخص براحتی میتوان میزان گرمای لازم را محاسبه کرد.

به طور کلی یک سیکل جذب و دفع در واحد های نم زدایی از گاز معمول از بخش های زیر تشکیل می شود:

*سیکل جذب

*کاهش فشار تا فشار احیاء

*افزایش دما با شیب مشخص تا مرحله حرارت دهی میانی

*حرارت دهی در مرحله میانی

*افزایش دما با شیب مشخص تا مرحله حرارت دهی اصلی

*کاهش دما با شیب مشخص تا دما خنک سازی

*خنک سازی بستر تا دمای خوراک

*افزایش فشار تا فشار مرحله جذب

*نگهداری بستر در حالت آماده به کار

تا به حال اصول لازم برای طراحی برج جذب و بررسی عوامل موثر بر طراحی آن در فرایند جذب با مکانیزم تغییر دما گفته شد. اصول طراحی برای فرایند جذب سطحی با تغییر فشار نیز به همین صورت است.

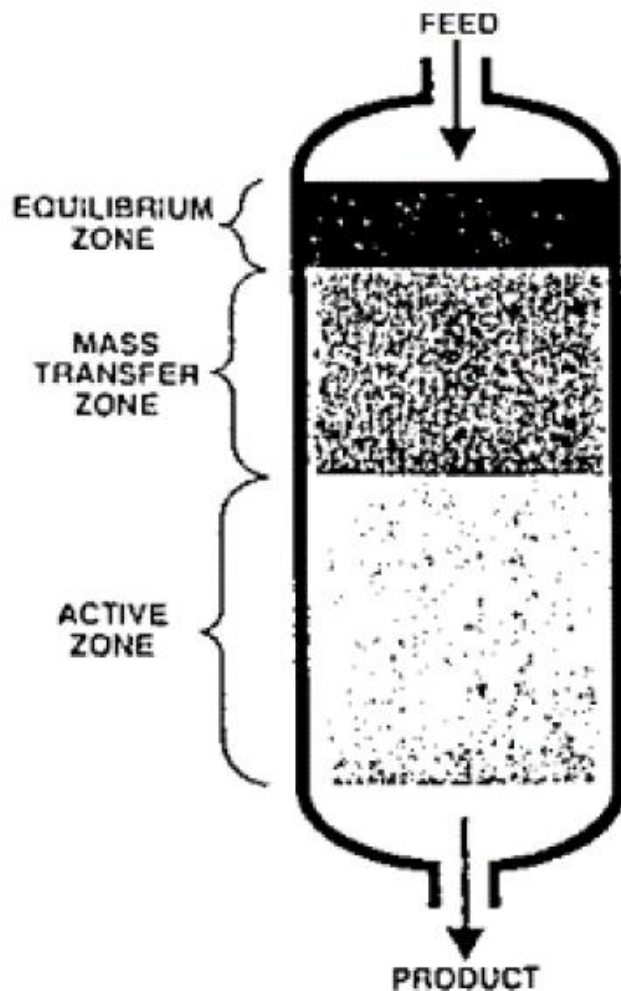
از اصول مهم در فرایند های جذب این است که با افزایش فشار و کاهش دما جذب افزایش میابد و اصول این دو فرایند جذب با تغییر فشار و تغییر دما نیز بر اساس همین جمله می باشد. در گاز ها با روش های حجمی میتوان میزان جذب در فشار جزئی های مختلف را در آزمایشگاه اندازه گیری و نمودار ایزوترم جذب را رسم کرد و اختلاف میزان جذب در دو فشار جزئی مختلف میزان ظرفیت جذب آن جاذب را بصورت تئوری بیان میکند این درحالی است که جاذب نسبت به سایر اجزای موجود در جریان گاز بی اثر بوده و هیچ گونه جذبی نداشته است.

در قدم بعدی باید سرعت جذب ناخالصی از فاز گاز به جامد مورد مطالعه قرار بگیرد. سرعت انتقال جرم وابستگی مستقیمی به مقاومت های موجود در برابر انتقال جرم در دوفاز گاز و جامد دارد. یک بستر جذب از سه بخش اشباع شده از ناخالصی و ناحیه انتقال جرم و ناحیه ای که هیچگونه ناخالصی جذب نکرده تشکیل شده است.

هر چقدر طول انتقال جرم کوتاه تر باشد میتوان انتظار داشت درجه اشباعی در جاذب های اشباع شده افزایش یابد پس کوتاه بودن ناحیه انتقال جرم از نظر ما امری مطلوب است.

البته باید توجه داشت که سرعت انتقال جرم به پارامتری های مختلفی وابسته است از جمله این پارامتر ها میتوان توانایی جاذب در جذب، سرعت گاز، زمان تماس و کیفیت وحتى اندازه جاذب را نام برد، طبق این موارد میتوان گفت وجود پنج ناحیه انتقال جرم در طراحی برجهای

جذب مطلوب است. [15]



شکل (5-6): قسمت های مختلف برجهای جذب [10]

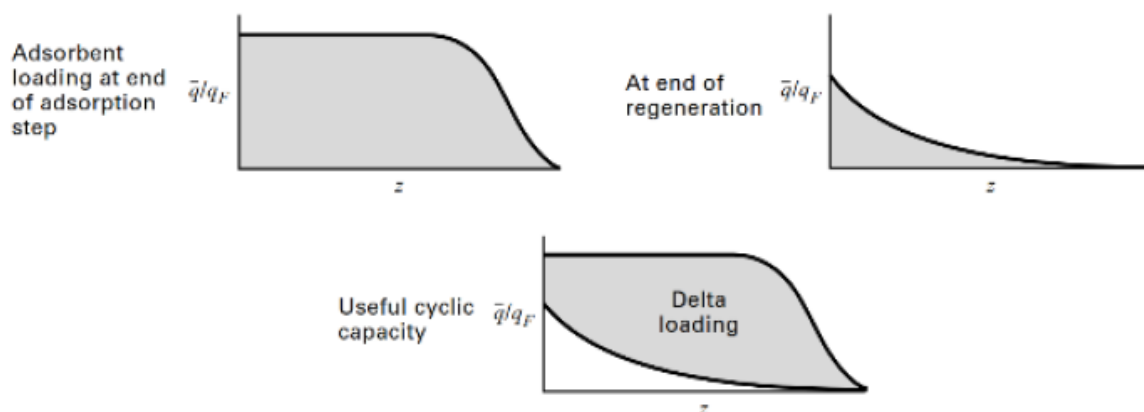
برای انجام عملیات جذب و دفع در یک واحد جذب سطحی با تغییر فشار که دارای دو برج جذب میباشد معمولا سه مرحله به شرح زیر وجود دارد:

- ۱- برج شماره ۱ عملیات جذب را در فشار بالا انجام می دهد، این درحالیستکه در همان زمان برج شماره ۲ در حال دفع ناخالصی ها در فشار پایین تر می باشد.
- ۲- در مرحله دوم دو برج از طریق مسیری که آن دو را به هم متصل می کند هم فشار می شوند. این عمل بار کمپر سور را کاهش داده و همچنین باعث جلوگیری از اتلاف بخش زیادی از گاز پاک سازی شده که منجر به افزایش خالص سازی می شود.

۳- در این مرحله برج شماره ۱ به صورت خالف جهت جریان در سیکل جذب فشارش تا فشار مد نظر کاهش می یابد، در این زمان برج شماره ۲ در حال فشار گیری تا فشار مناسب جهت سیکل جذب می باشد و تمامی مراحل جذب برای برج شماره ۲ اجرا می شود.

در صنعت گاز بازده واحد های جذب سطحی در اثر عوامل فرایندی یا کنترلی مختلفی تغییر میکند که برخی از این عوامل نامطلوب بوده و باعث کاهش بازده واحد میشود. لذا بسیاری از مشکلات فرایندی موجود در صورت رعایت دستورالعمل های داده شده توسط طراح و سازنده ی غربال های مولکولی و یا اصلاح شرایط به شرایط طراحی برطرف خواهند شد.

یکی از مهم ترین عواملی که غلظت ناخالصی در خروجی از برج را تحت تاثیر قرار می دهد نحوه احیاء برج می باشد. گاز خروجی از بستر همیشه با لایه های آخر بستر در حال تعادل می باشد، اگر مشخصات محصول خروجی از نظر ناخالصی های موجود دارای شرایط مطلوبی نباشد، معمولاً ناشی از احیاء نامناسب لایه های انتهایی بستر می باشد.



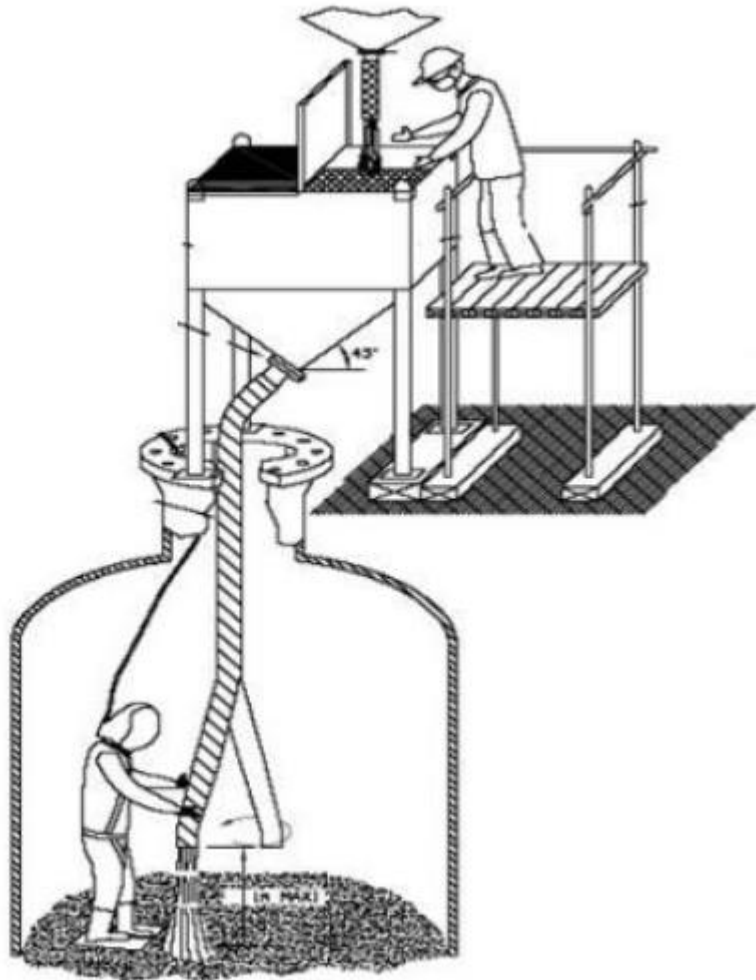
شکل (7-5): ظرفیت جاذب ها در پایان سیکل جذب و دفع [11]

به منظور رفع این مشکل قبل از هرچیز می بایست دمای گاز احیاء در خروجی از بستر بررسی شود، دمای پایین نشان دهنده غلظت بالای ناخالصی در لایه های انتهایی بستر می باشد. همچنین پایین بودن دما نشان دهنده سرعت پایین گاز در خروجی از بستر می باشد. به عنوان یک معیار مناسب جهت اطمینان از احیاء بسترها، با در نظر گرفتن اتلاف حرارتی در فرآیند احیاء، زمانی که اختلاف دمای ورودی و خروجی از بستر به ۱۰ درجه سانتی گراد رسید می توان از احیاء تمام لایه های بستر اطمینان حاصل نمود.

همچنین باید توجه شود که رژیم جریان در فرایند احیاء معمولاً آشفته می باشد، در صورت بروز مشکل در فلومترهای مسیر جریان احیاء و کاهش شدت جریان گاز احیاء فرایند احیاء بسترها به طور کامل انجام نخواهد شد.

یکی دیگر از عواملی که منجر به عدم احیاء بستر در سیکل احیاء و یا منجر به عدم توانایی برج در حذف ناخالصی ها در سیکل جذب می شود، کانالیزه شدن گاز می باشد. به منظور اطمینان از یکنواخت بودن جریان گاز در فرآیند احیاء وجود افت فشار به میزان ۲,۴ میلی بار به ازای هر متر از بستر می باشد. اگر افت فشار ۱۵ تا ۲۰ درصد کمتر از این مقدار باشد احتمال کانالیزه شدن گاز وجود دارد. کانالیزه شدن می تواند در اثر کاهش شدت جریان، یا جوشیدن هیدروکربن های سنگین در بستر یا ورود نمک ها، حمل مایع توسط گاز و یا ورود هیدروکربن های مایع به همراه گاز به داخل بستر ایجاد شود.

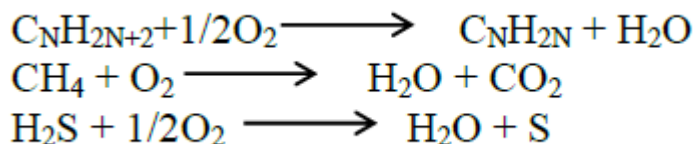
یکی دیگر از عواملی که می تواند باعث کانالیزه شدن گاز شود، عدم بارگذاری مناسب غربال های مولکولی در داخل بستر می باشد. بارگذاری به دو شکل فشرده و غیر فشرده انجام می شود که در صورت بارگذاری به شکل فشرده غربال ها به صورت یکنواخت در بستر قرار گرفته و احتمال کانالیزه شدن گاز را کم می کند.



شکل (8-5): نحوه صحیح بارگذاری غربال مولکولی در بستر [22]

از عوامل دیگری که باعث کاهش بازدهی برج های جذب می شود وجود اکسیژن در جریان خوراک و یا جریان گاز احیاء می باشد، اکسیژن می تواند در اثر عوامل مختلفی همچون عدم عایق بودن کمپرسورها و یا شیرها وارد سیستم شود، و در صورت افزایش غلظت اکسیژن تا 20 ppm امکان تشکیل شعله در هیتر و ایجاد کربن دی اکسید و آب در جریان گاز احیاء وجود دارد. لذا گاز احیاء مرطوب توانایی احیاء بسببترها را نخواهد داشت. در این موارد تعویض غربال مولکولی از 3A به 4A توسط شرکت های سازنده غربال مولکولی پیشنهاد شده است.

همچنین وجود اکسیژن می تواند منجر به تولید گوگرد عنصری در اثر واکنش اکسیژن با ترکیبات گوگردی موجود در گاز شود و کاهش بازدهی و بسته شدن حفرات غربال های مولکولی را در پی داشته باشد.



معادله (5-1)

یکی دیگر از عواملی که باعث کاهش بازدهی برج های جذب می شود، عدم حذف مایعات همراه گاز در ظرف بالا دست می باشد، حمل مایع توسط گاز و ورود آن به بسترها می تواند منجر به بزرگ شدن ناحیه انتقال جرم تا ۴ برابر شود، این امر باعث کاهش ظرفیت برج برای حذف ناخالصی ها شده و می تواند منجر به بروز نقطه شکست و اشباع شدن برج قبل از زمان مدنظر شود.

از سوی دیگر مایعاتی که با گاز حمل می شوند معمولاً حاوی گلیکول، آمین و ترکیبات اسیدی می باشند که از واحدهای بالا دست وارد بسترهای جذب می شوند و باعث غیرفعال شدن و خرد شدن گرانول های غربال مولکولی می شوند. غلظت تا ۱۰۰۰ppm در گاز مرطوب و اشباع از آب توسط شرکت های سازنده غربال مولکولی مجاز اعلام شده است.

از راهکار موجود در این زمینه می توان به بررسی طراحی ظرف بالا دست در مرحله اول و قرار دادن لایه محافظ از آلومینای فعال و یا سیلیکاژل در ورودی بستر اشاره کرد.

یکی دیگر از عواملی که باعث ایجاد شرایط نامطلوب در خالص سازی گاز می شود در واحدهایی رخ می دهد که برای عایق کاری از عایق های داخلی به روی دیواره برج جذب استفاده می کنند، در این برج ها احتمال شکستگی عایق و عبور گاز از حد فاصل دیواره برج و عایق وجود دارد. در این واحدها قبل از بارگذاری و یا تعویض غربال مولکولی وضعیت عایق کاری داخلی برج می بایست از لحاظ وجود شکستگی مورد بررسی قرار گیرد.

از دیگر عواملی که همواره می بایست توسط اپراتورهای کنترل کننده واحدهای جذب سطحی مد نظر قرارگیرد، دمای خوراک می باشد، با توجه به گرمازا بودن فرآیند جذب سطحی، افزایش دما منجر به کاهش راندمان برج های جذب می شود به عنوان مثال در سرویس های نم زدایی از گاز با افزایش دمای خوراک علاوه بر کاهش راندمان غربال های مولکولی میزان درجه اشباعی گاز و توانایی در حمل آب توسط گاز افزایش می یابد. از سوی دیگر پایین آمدن بیش از حد دمای گاز می تواند باعث تشکیل قطرات مایع هیدروکربنی بر روی غربال های مولکولی شده و ایجاد مقاومت در برابر انتقال جرم در ناخالصی ها شود.

از دیگر پدیده های مخرب که معمولاً در واحدهای نم زدایی از گاز طبیعی اتفاق می افتد واکنش هیدروژن سولفید با کربن دی اکسید روی سطح غربال های مولکولی و تشکیل کربنیل سولفید می باشد، ثابت تعادل برای این واکنش در دمای های مختلف بصورت زیر است: [23]



معادله (2-5)

[23] جدول (2-5): ثابت تعادل واکنش تشکیل کربنیل سولفید در غربال های مولکولی 3A

ثابت تعادل $[\text{COS}][\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{S}][\text{CO}_2]$	دما (درجه سانتی گراد)
۰/۰۰۰۰۰۱۳۸	۲۰
۰/۰۰۰۰۳۱۶	۱۰۰
۰/۰۰۰۳۶۴	۲۰۰
۰/۰۰۱۸	۳۰۰

به منظور جلوگیری از تشکیل کربنیل سولفید غربال مولکولی انتخابی می بایست جذب ضعیفی از هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید داشته باشد تا در سیکل احیاء و در حضور گرما این ماده تولید نشود. لذا بررسی جذب کربن دی اکسید بر روی غربال های مولکولی 3A که معمولاً در سرویس های نم زدایی از گاز طبیعی استفاده می شود از آزمایشات کلیدی در بررسی کیفیت این نوع غربال مولکولی می باشد.

علاوه بر موارد فوق یکی از مهم ترین نشانه ها در خصوص بررسی کارکرد نرمال برج های جذب، بررسی نمودار تغییر افت فشار بستر های غربال مولکولی می باشد. با افزایش عمر غربال های مولکولی در اثر ورود هیدروکربن های سنگین، تنش حرارتی در اثر تغییر سیکل جذب و دفع و همچنین تنش مکانیکی در اثر تغییر فشار در سیکل های جذب و دفع خرد شدگی غربال های مولکولی به مرور زمان اجتناب ناپذیر است، لذا خرد شدن منجر به کاهش فضای خالی بین آنها شده و باعث افزایش افت فشار می گردد.

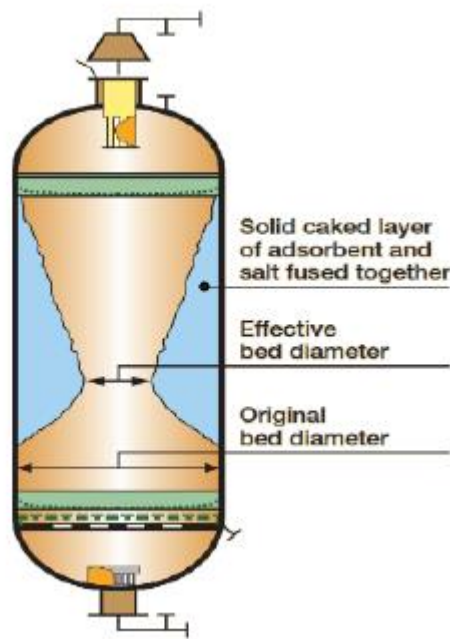
علاوه بر افزایش افت فشار با زمان در واحدهای جذب سطحی، در برخی از سرویس های نم زدایی از گاز در پالایشگاه های گازی پس از گذشت چندین ماه از راه اندازی واحد، افت فشار غیر طبیعی در بسترهای غربال مولکولی مشاهده شده است، پس از بررسی های به عمل آمده مشخص گردید که افت فشار می تواند در اثر یکی از عوامل زیر و یا ترکیبی از آنها رخ دهد:

الف) ورود محلول های نمکی

ب) جابجایی بستر در اثر افزایش یا کاهش سریع فشار

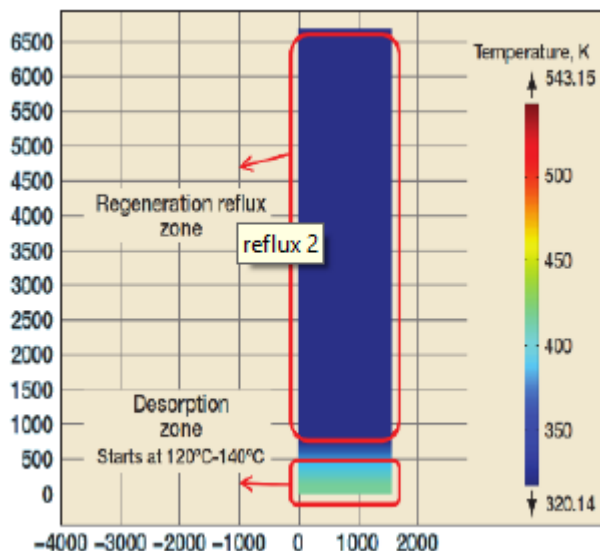
ج) پدیده مخرب رفلاکس

مورد اول در پالایشگاه های محلول کاستیک در واحد های بالادست استفاده میکنند اتفاق میفتد به این صورت که پس از نفوذ محلول نمکی به بستر در سیکل احیا آب از نمک جدا شده و کریستال های نمک باعث فروپاشی ساختار کریستالی غربال های مولکولی میشوند. [20] مورد دوم در اثر تغییر سریع فشار داخل بستر اتفاق می افتد که منجر به ایجاد موج در داخل بستر و حرکت و خرد شدن غربال های مولکولی می شبود. لذا در این خصوص سرعت ۳ بار بر دقیقه جهت تخلیه فشار توسط شرکت های سازنده غربال مولکولی پیشنهاد شده است. پدیده ای به نام رفلاکس در سرویس های نم زدایی از گاز که طراحی اولیه آنها به درستی انجام نشده مشاهده شده است. [24]



شکل (9-5): تخریب غربال های مولکولی در برج جذب در اثر وقوع پدیده رفلاکس [24]

گاز احیاء معمولاً از پایین بستر به سمت بالا جریان می یابد، با توجه به دمای بالای گاز احیاء در زمان برخورد با لایه های ابتدایی بستر باعث دفع شدن آب از روی غربال های مولکولی و حمل آن به سمت خروجی بالای بستر می شود، اتفاقی که رخ می دهد مایع شدن مجدد بخارات آب دفع شده در لایه های بالایی بستر می باشد که در اثر گرادیان دمایی زیاد بین پایین بستر و لایه های بالایی ایجاد می شود.



شکل (10-5): پروفایل دما در بستر جاذب که در آن پدیده رفلاکس به وقوع پیوسته [24]

بارش قطرات مایع آب جوش بر روی غربال های مولکولی باعث حل شدن برخی از ترکیبات موجود در آنها شده و باعث چسبندگی آنها به یکدیگر می شود، این پدیده که رفلاکس نام دارد باعث بسته شدن مجرای عبور گاز شده و افت فشار شدیدی را در سرویس های نم زدایی از گاز ایجاد می کند.

برای جلوگیری از وقوع این پدیده مخرب بایستی از روشهایی که در جدول زیر آورده شده استفاده کرد.

جدول (3-5): روشهای جلوگیری از وقوع پدیده رفلاکس [24]

راهکارها	نتیجه
کاهش فشار گاز احیاء	نیاز به کمپرسور و افزایش هزینه های عملیاتی
افزایش دما با شیب ملایم	طولانی شدن سیکل احیاء
در نظر گرفتن لایه آلومینا فعال در بالای بستر	بهبود شرایط ولی عامل اصلی از بین نمی رود
تغییر جهت گاز احیاء از پایین به بالا	محدودیت های لوله کشی

غربال های مولکولی که در سیستم های جذب با مکانیزم تغییر دما استفاده میشوند بدلیل تکرار سیکل های جذب و دفع پس از مدتی ظرفیت تعادلی شان کاهش میابد. هم چنین وقوع عوامل مخربی که در بالا ذکر شد نیز بر این موضوع تاثیر بسزایی دارد. بطور کلی عمر این غربال های در سیستم های جذب سطحی با مکانیزم تغییر دما بین ۲ تا ۵ سال است که این رقم توسط شرکت های تولید غربال های مولکولی تحت عنوان عمر مفید غربال با مقدار ۳ سال گزارش شده است. در صورت وجود عوامل مخرب مذکور این زمان میتواند کاهش یابد که این امر نامطلوبی میباشد، لذا برای جلوگیری از کاهش عمر مفید غربال های مولکولی راهکار هایی در

منابع ارائه شده است که بهترین راهکار برای انجام این عمل ادامه سیکل جذب تا نقطه شکست است، به این ترتیب با افزایش طول سیکل جذب تعداد دفعات احیا در یک بازه زمانی مشخص بیشتر شده و ناخالصی های جذب شده روی غربال ها نیز بیشتر دفع میشود از طرفی با بالا رفتن میزان زمان جذب میزان جذب اب در برج افزایش یافته و این امر احتمال وقوع پدیده رفلاکس را نیز بیشتر میکند.

2-5 شبیه سازی فرایند:

برای شبیه سازی فرایند از دو نرم افزار اسپن ادسیم و اسپن هایسیس استفاده شده است. عمده بار شبیه سازی بر روی نرم افزار هایسیس میباشد و فقط برج جذب و دفع واحد بدلیل مجهز نبودن هایسیس به فرایند جذب سطحی بصورت جدا در ادسیم انجام شده است. برای شبیه سازی برج جذب ابتدا برحسب نوع جاذب استفاده شده در فرایند ایزوترمی که بر رفتار این جاذب منطبق میشود را پیدا کرده وبا استفاده از داده های موجود در منابع فرم معادله ایزوترمی که برای این نوع جاذب ها پیشنهاد شده را انتخاب میکنیم. این معادلات شامل ثوابتی هستند که این ثوابت غالباً در منابع موجود هستند. هم چنین در قدم بعدی با استفاده از قوانین سرانگشتی تقریبی از مشخصات ابعادی برج را محاسبه میکنیم و انرا بعنوان ورودی به نرم افزار ادسیم میدهیم این قوانین شامل یک محاسبات حدس و خطایی میباشد که بصورت زیر انجام میدهیم:

۱. یک قطر برای برج حدس میزنیم.
۲. با داشتن دبی خوراک مقدار سرعت فاز گاز را محاسبه میکنیم.
۳. با استفاده از آنالیز ابعادی اعداد بدون بعد تاثیر گذار بر روی برج را محاسبه میکنیم که در این مورد این اعداد به ترتیب اهمیت عبارتند از: عدد رینولدز، نسبت طول به قطر، عدد اشمیت، عدد پرانتل میباشد، البته ممکن است اعداد دیگری نیز در این فرایند دخیل باشند اما وابسته به اعداد مذکور در بالا هستند مثل عدد شروود.
۴. اعداد اشمیت و پرانتل را یک در نظر میگیریم.
۵. با داشتن نسبت طول به قطر و هم چنین با قطر حدس زده شده مقدار طول و سپس حجم برج را محاسبه میکنیم.
۶. با داشتن حجم برج و دبی ورودی به آن میتوان زمان ماند گاز ورودی به برج را محاسبه میکنیم.

۷. شرط همگرایی این فرایند محاسباتی این است که این زمان ماند برای ما مقدار معقولی باشد، اگر بود که محاسبات به اتمام رسیده و نتایج در ادسیم وارد میشود و اگر زمان ماند محاسبه شده معقول نبود برای قطر حدس دوباره ای میزنیم و به مرحله اول برمیگردیم.

یک مرحله از محاسبات بالا که به همگرایی رسیده را مشاهده میکنید:

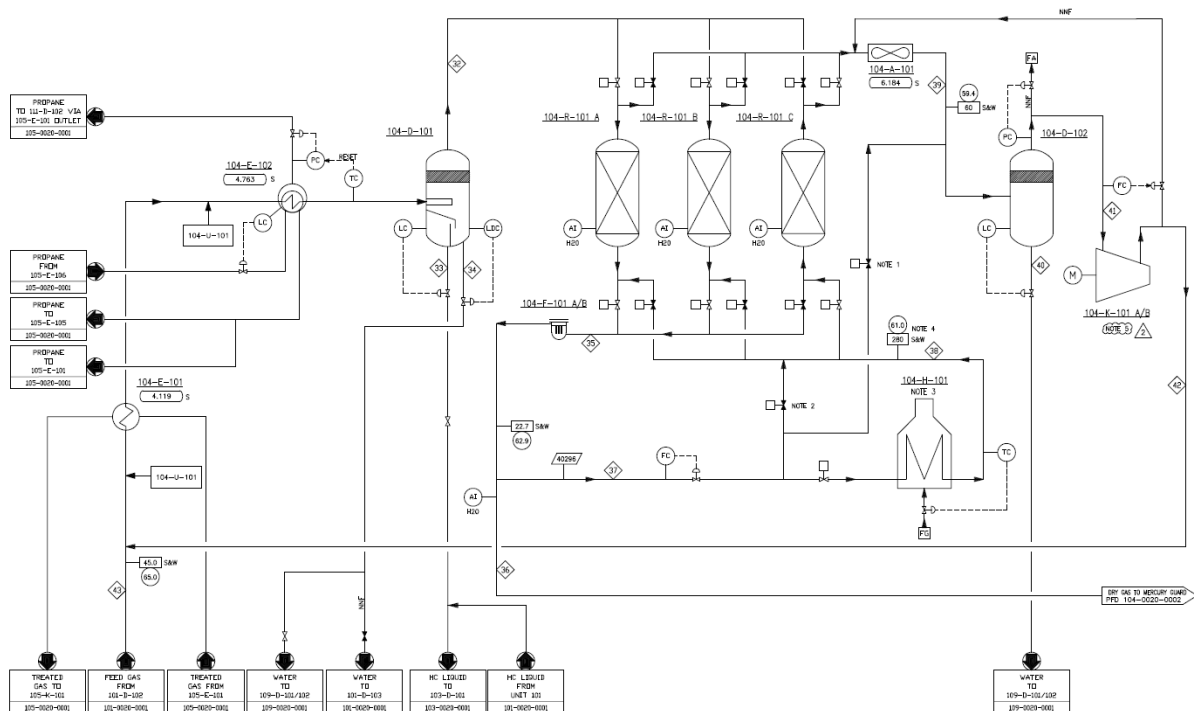
$$D=3.05$$

$$V=Q/A$$

$$A=\pi D^2/4$$

$$L=6m$$

دیاگرام فرآیندی واحد نم زدایی با مکانیزم جذب سطحی را در شکل زیر مشاهده میکنید:



شکل (11-5): دیاگرام فرآیندی واحد نم زدایی از گاز طبیعی [2]

جدول (3-5): مشخصات خوراک و محصول واحد نم زدایی

مشخصات	واحد	خوراک	محصول
دما	درجه سلسیوس	۲۳	۲۳
فشار	Bar	۶۴,۲	۶۳,۵
متان	Mole fraction	۰,۸۶۵	بدون تغییر
اتان	Mole fraction	۰,۰۵۵۳	بدون تغییر
پروپان	Mole fraction	۰,۰۲۰۴	بدون تغییر
آب	Mole ppm	۴۰۷	۰,۱
کربن دی اکسید	Mole ppm	۸۰۰	بدون تغییر
ترکیبات گوگردی	Mole ppm	۲۲۱	بدون تغییر
ترکیبات هیدروکربنی سنگین	Mole fraction	۰,۰۲۲۶	بدون تغییر
نیتروژن	Mole fraction	۰,۰۳۵۳	بدون تغییر
دبی	Kg/hr	۳۳۷۳۵	۳۳۷۳۵

جدول (3-5): ابعاد و مشخصات بستر نم زدایی از گاز

مشخصات	واحد	مقدار
ارتفاع لایه سرامیکی بالا	M	۰,۱۵
ارتفاع لایه سرامیکی پایین	M	۰,۱۵
ارتفاع لایه آلومینا فعال	M	۰,۳
ارتفاع لایه غربال مولکولی 3A ۵-۳ میلیمتری	m	۲,۶
ارتفاع لایه غربال مولکولی 3A ۳-۲ میلیمتری	m	۱,۶
قطر بستر	m	۳,۵
ضخامت دیواره بستر	m	۰,۱۰۷
ظرفیت حرارتی دیواره	J/kg.K	۵۰۳
چگالی دیواره	Kg/m ³	۷۸۵۰

3-5 شرح فرآیند نم زدایی گاز طبیعی

در اولین مرحله گاز خوراک با دبی ۳۳۷۳۵ کیلوگرم بر ساعت و با دمای ۴۵ درجه سلسیوس وارد لوله ی مبدل حرارتی می شود که مایع خنک کننده ی آن از واحد دیگر پالایشگاه تامین می شود که پروپان مایع است و دمای آن تا ۲۳ درجه سلسیوس پایین می آید و سپس گاز خروجی وارد یک جداکننده ی سه فازی می شود که در خروجی بخار آن گاز مورد فرآیند و در خروجی مایع سبک آن هیدروکربن های مایع و در خروجی مایع سنگین آن آب مایع است . سپس گاز خروجی وارد واحد جذب و دفع می شد که شامل دو برج جذب و یک برج دفع است که برج جذب از بستر آکنده آلومینا به قطر ۳,۰۵ و طول ۶ متر تشکیل شده که در نرم افزار هایسیس به جای این برج های جذب و دفع از جداکننده^۱ استفاده کردیم و برج جذب را در اسپن ادسیم^۲ شبه سازی کرده ایم.

مابقی گاز خروجی از بالای قسمت جذب و دفع وارد یک خنک کننده شده تا برای ورود به جداکننده ی دوفازی آماده شود . محصول گازی جداکننده دوفازی وارد یک کمپرسور می شود که ۲۰٪ از جریان برگشتی آن را برای خالص سازی بهتر و افزایش راندمان با جریان گازی قبل از خنک کننده بازگشته و مخلوط شده و مابقی جریان با جریان Feed Gas به همین منظور افزایش راندمان و جلوگیری از هدررفت ترکیب می شود تا این چرخه کامل شود.

فصل ششم:

بررسی نتایج ارزیابی اقتصادی

۱-۶ امکان سنجی اقتصادی طرح

برای بررسی و ارزیابی امکان سنجی اقتصادی طرح، باید نقطه سربه سر محاسبه شود که برای محاسبه آن نیز باید هزینه های سرمایه گذاری اعم از ثابت و عملیاتی و مربوط به تولید محصول، محاسبه شوند.

در ابتدا با استفاده از لیست تجهیزات کارخانه، قیمت تجهیزات را بر اساس تخمین بدست می آوریم و از آن به عنوان مبنایی برای محاسبه ی اقتصاد کارخانه استفاده می کنیم. [26]

۱-۱-۶ برآورد هزینه ی سرمایه گذاری

الف. هزینه های مستقیم:

مواد و نیروی کار دخیل در نصب واقعی و کامل کارخانه (۶۵-۸۵ درصد سرمایه گذاری ثابت) انواع مختلف آن: [26]

۱. دستگاه + نصب + ابزار دقیق + لوله کشی + سیستم های برقی + سرویس و تعمیرات + زمین
- ۱-۱ دستگاه خریداری شده (۴۰-۱۵ درصد سرمایه گذاری ثابت)
- ۱-۲ نصب به همراه عایق کشی و نقاشی (۵۵-۲۵ درصد قیمت خرید دستگاه)
- ۱-۳ ابزار دقیق و کنترل (۵۵-۸ درصد قیمت خرید دستگاه)
- ۱-۴ لوله کشی (۸۰-۱۰ درصد قیمت خرید دستگاه)
- ۱-۵ سیستم های برق رسانی (۴۰-۱۰ درصد قیمت خرید دستگاه)
- ۱-۶ سرویس و تعمیرات (۷۰-۱۰ درصد قیمت خرید دستگاه)
- ۱-۷ خدمات رفاهی و محوطه سازی (۴۰-۱۰ درصد قیمت خرید دستگاه)
- ۱-۸ زمین (۲-۱ درصد سرمایه گذاری ثابت یا ۴-۸ درصد قیمت خرید دستگاه)

ب. هزینه های غیرمستقیم:

هزینه هایی که مستقیماً در هزینه های مواد و نیروی کار نصب کارخانه دخیل نیستند (۱۵-۳۰ درصد سرمایه گذاری ثابت) [26] انواع مختلف آن:

- ۱-۲ مهندسی نظارت (۳۰-۵ درصد هزینه های مستقیم)
- ۲-۲ هزینه های حقوقی (۳-۱ درصد سرمایه گذاری ثابت)
- ۲-۳ هزینه های ساخت و دستمزد پیمانکاران (۲۰-۱۰ درصد قیمت خرید دستگاه)
- ۲-۴ هزینه های حوادث غیرمترقبه (۱۵-۵ درصد سرمایه گذاری ثابت)

ج. سرمایه گذاری ثابت:

هزینه های مستقیم + هزینه های غیرمستقیم

د. سرمایه گذاری عملیاتی:

۱۰-۲۰ درصد کل سرمایه گذاری

ه. کل سرمایه گذاری:

سرمایه گذاری ثابت + سرمایه گذاری عملیاتی

۱-۲-۶ برآورد کل هزینه های محصول

الف. هزینه های تولید: هزینه های مستقیم + هزینه های ثابت + هزینه های اضافی [26]

۱. هزینه های مستقیم تولید (حدود ۶۶ درصد کل هزینه محصول)

- ۱-۱ مواد اولیه (۸۰-۱۰ درصد کل هزینه های تولید)
- ۱-۲ نیروی کار عملیاتی (۲۰-۱۰ درصد کل هزینه تولید)
- ۱-۳ نظارت مستقیم و نیروی کار اداری (۲۰-۱۰ درصد نیروی کار عملیاتی)
- ۱-۴ خدمات جانبی (۲۰-۱۰ درصد کل هزینه های محصول)
- ۱-۵ تعمیر و نگهداری (۱۰-۲ درصد سرمایه گذاری ثابت)
- ۱-۶ تامین منابع عملیاتی (۲۰-۱۰ درصد هزینه های تعمیر و نگهداری)
- ۱-۷ هزینه های آزمایشگاهی (۲۰-۱۰ درصد نیروی کار عملیاتی)
- ۱-۸ حق ثبت اختراع و امتیاز (۶-۰ درصد کل هزینه های محصول)

۲. هزینه های ثابت (۲۰-۱۰ درصد کل هزینه های محصول)

- ۲-۱ استهلاک (بستگی به روش محاسبه دارد)
- ۲-۲ مالیات محلی (۴-۱ درصد سرمایه گذاری ثابت)
- ۲-۳ بیمه (۱-۰,۴ درصد سرمایه گذاری ثابت)
- ۲-۴ اجاره (۱۲-۸ درصد ارزش زمین و ساختمان های اجاره شده)
- ۲-۵ منابع مالی (۱۰-۰ درصد کل سرمایه گذاری)

۳. هزینه های اضافی کارخانه (۵۰-۷۰ درصد هزینه های نیروی کار عملیاتی, نظارت و

تعمیر و نگهداری) که شامل هزینه های زیر است: تعمیر و نگهداری و هزینه های عمومی کارخانه, حقوق و دستمزد اضافی, بسته بندی, خدمات درمانی, ایمنی و حفاظت, سالن های غذاخوری, بازسازی, قراضه ی تجهیزات, آزمایشگاه ها و تسهیلات

انبارداری. [26]

ب. هزینه های عمومی: هزینه های اداری + هزینه های توزیع و فروش + هزینه های تحقیق و توسعه (۱۵-۲۰ درصد کل هزینه های محصول) شامل هزینه های حقوق اجرایی، دستمزدهای قانونی، هزینه های اداری و ارتباطات.

ج. کل هزینه های محصول: هزینه های تولید + هزینه های عمومی

د. هزینه های درآمد ناخالص: درآمدهای ناخالص = کل درآمد - کل هزینه های محصول. مقدار درآمد ناخالص کل شرکت به قوانین مالیات بر درآمد بستگی دارد. (به طور حدودی ۱۵-۴۰ درصد درآمد ناخالص) [26]

۲-۶ کل سرمایه گذاری

کل سرمایه گذاری شامل مواردی است از جمله خرید زمین، نصب تجهیزات خریداری شده، ابزار دقیق و کنترل، لوله کشی، سیستم های برقی، ساختمان ها، محوطه سازی، خدمات رفاهی، مهندسی و نظارت، هزینه های ساخت، هزینه های قانونی، دستمزد پیمانکار، هزینه های غیرمترقبه و سرمایه در گردش می شود که در ادامه، بر اساس درصد قیمت خرید دستگاه بیان می شوند. جدول ۱-۵ مرجع اصلی محاسبات می باشد. [26]

جدول (۱-۶): فاکتورهای نسبت برای برآورد عناصر سرمایه گذاری، بر مبنای قیمت تحویلی دستگاه [26]

کارخانه فرآیندی جامد - سیال (%)	
۱۰۰	دستگاه خریداری و حمل شده
۳۹	نصب تجهیزات خریداری شده
۲۶	ابزار دقیق و کنترل
۳۱	لوله کشی (نصب شده)
۱۰	سیستم های برقی (نصب شده)
۲۹	ساختمان ها (به همراه سرویس ها)
۱۲	محوطه سازی
۵۵	خدمات رفاهی (نصب شده)
۳۲	مهندسی و نظارت
۳۴	هزینه های ساخت
۴	هزینه های قانونی
۱۹	دستمزد پیمانکار
۳۷	هزینه های غیرمترقبه
۷۵	سرمایه در گردش
۱۷	سرمایه عملیاتی
۵۲۰ + هزینه زمین	کل سرمایه گذاری

در ادامه لیستی از تجهیزات به کاررفته در فرآیند و قیمت هر یک آورده شده است.

جدول (۲-۶): تجهیزات به کار رفته در فرآیند و قیمت آن ها [27]

قیمت (\$)	تعداد	نام تجهیزات
۱۲۰,۰۰۰	۱	Centrifugal compressor after regeneration with EPC contactor
۷۰,۰۰۰	۱	Air cooler SS321
۸۳,۰۰۰	۲	Gas E Changer
۱۵,۰۰۰	۱	Gas Filter Cartridge type
۱۰,۸۰۰	۳	Regeneration drums
۱۹,۰۰۰	۱	2-Phase separator with sieve beds
۲۴,۰۰۰	۱	3-Phase Separator with gas-liquid mesh
۵۰,۰۰۰	۱	Separator for maximum liquid content in
۸۰,۰۰۰	۱	Furnace
۲۰۰	۱۰	Pneumatic Valve
۳۰۰	۱۵	Solenoid Valve
۹۵	۱۹	Tee
۶۸۰	۳۴	Elbow
۳۰	۲۰۰	Anchor
۴۷۳,۱۰۵	-	Total

جدول (۶-۳): محاسبات انجام شده در سرمایه گذاری ثابت طبق جداول (۶-۱) و (۶-۲) [26]

قیمت (\$)	
۴۷۳،۱۰۵	دستگاه خریداری و حمل شده
۱۰۴،۵۱۱	نصب تجهیزات خریداری شده
۱۲۳،۰۰۷	ابزار دقیق و کنترل
۱۴۶،۶۶۲	لوله کشی (نصب شده)
۴۷،۳۱۰	سیستم های برقی (نصب شده)
۱۳۷،۲۰۰	ساختمان ها (به همراه سرویس ها)
۵۶،۷۷۳	محوطه سازی
۲۶۰،۲۰۸	خدمات رفاهی (نصب شده)
۱۵۱،۳۹۴	مهندسی و نظارت
۱۶۰،۸۵۶	هزینه های ساخت
۱۸،۹۲۴	هزینه های قانونی
۸۹،۸۹۰	دستمزد پیمانکار
۱۷۵،۰۴۹	هزینه های غیرمترقبه
۳۵۴،۸۲۹	سرمایه در گردش
۸۰،۴۲۸	سرمایه عملیاتی
۲،۴۶۰،۱۴۶	کل سرمایه گذاری

۶-۳ برآورد حقوق و دستمزد

در جدول (۵-۴)، هزینه های مربوط به کارکنان و کارگران واحد صنعتی آورده شده است.

جدول (۴-۶): هزینه های مربوط به حقوق و دستمزد کارکنان [26]

سمت	میزان ساعت در ماه	تخمین حقوق ساعتی (دلار به ازای هر نفر)	تعداد افراد مورد نیاز	هزینه کل (\$)
مدیر واحد	۲۰۰	۱۲	۱	۲,۴۰۰
مدیر فنی	۲۰۰	۱۰	۱	۲,۰۰۰
حسابدار	۲۰۰	۸	۱	۱,۶۰۰
منشی	۲۰۰	۶	۲	۲,۴۰۰
مهندس فنی و کنترل کیفی	۲۴۰	۹	۵	۱۰,۸۰۰
کارگران ساده (۲ شیفت)	۶۶۰	۳,۵	۱۵	۳۴,۶۵۰
نگهبانان (۲ شیفت)	۷۲۰	۳,۵	۴	۱۰,۰۸۰
مزایای شغلی، بیمه	-----	۷٪	۲۹	۴,۴۷۵
جمع هزینه ها	---	----	----	۶۸,۴۰۵

۴-۶ برآورد آب و برق

جدول ۵-۵، مربوط به هزینه های انرژی و آب واحد صنعتی است. البته در شرایطی در یک سال، ۳۰۰ روز عملیاتی داشته باشیم. [26]

جدول (۵-۶): هزینه های آب و برق [26]

شرح	واحد	هزینه هر واحد (\$)	میزان مصرف (در روز)	هزینه سالانه (\$)
برق مصرفی	کیلووات ساعت	۰,۵	۴۰۰	۵,۰۰۰
آب مصرفی	متر مکعب	۰,۱۴	۶۰۰۰-۹۰۰۰	۲۱,۰۰۰- ۳۱,۵۰۰

۵-۶ مواد اولیه

لیست مواد اولیه وارد شده به فرآیند در جدول ۵-۶ داده شده، همچنین نسبت مصرف هر کدام از مواد اولیه برای نم زدایی از یک میلیون واحد گرمایی بریتانیایی از گاز طبیعی در فشار محیط برای ۲۰ ساعت عملیات در روز و ۲۸ روز کاری در ماه آورده شده است. [26]

جدول (۶-۷): نسبت مصرف مواد اولیه وارد شده به فرآیند به میزان گاز طبیعی ورودی و قیمت هر کدام

مواد اولیه	قیمت (\$) (۱ کیلوگرم)	قیمت (دلار در ماه)
غربال مولکولی	۴۵ (۱ کیلوگرم)	۳۲,۳۴۴,۲۰۰
گاز مرطوب	۲,۸ (۲۶,۲۸ مترمکعب معادل با ۱ MMbtu)	۱,۸۷۱,۷۷۹

۶-۶ هزینه های تعمیر و نگهداری

هزینه های مربوط به تعمیر و نگهداری حدود ۰.۲٪ هزینه های ثابت در نظر گرفته می شود.

۶-۷ هزینه های متفرقه و پیش بینی نشده تولید

حدود ۰.۶ درصد از کل هزینه های تولید متهای استهلاک سالیانه به عنوان هزینه های متفرقه و پیش بینی نشده تولید در نظر گرفته شده است. [26]

۶-۸ هزینه های توزیع و بازاریابی

حدود ۱۰ درصد از کل هزینه های محصول به عنوان هزینه های توزیع و بازاریابی در نظر گرفته شده است. [26]

۶-۹ تامین منابع عملیاتی

حدود ۱۵ درصد از هزینه های تعمیر و نگهداری را برای تامین منابع عملیاتی در نظر گرفته می شود.

۱۰-۶ بیمه

حدود ۰,۷ درصد هزینه های ثابت را برای بیمه در نظر می گیرند.

۱۱-۶ هزینه های اضافی کارخانه

حدود ۶۰٪ درصد دستمزد پرسنل را برای هزینه های اضافی کارخانه در نظر می گیرند.

۱۲-۶ هزینه های آزمایشگاهی

حدود ۱۵ درصد نیروی کار عملیاتی برای هزینه های آزمایشگاهی در نظر گرفته می شود.

۱۳-۶ خدمات جانبی

۲۰ درصد هزینه کل محصول به عنوان خدمات جانبی در نظر گرفته می شود.

جدول (۶-۷): فاکتورهای نسبت برای برآورد کل هزینه های محصول بر مبنای قیمت تولید در یک سال (۳۳۰ روز عملیاتی)

قیمت (\$)	
۵۴,۴۰۴,۴۵۲	مواد اولیه
۸۲۰,۸۶۱	حقوق و دستمزد
۱۰,۸۸۰,۸۹۰	خدمات جانبی
۲۴۶,۰۰۰	تعمیر و نگهداری
۳۶,۹۰۰	تامین منابع عملیاتی
۲۷۳,۵۸۷	هزینه های آزمایشگاهی
۱,۱۸۰,۸۰۰	مالیات
۱۷۲,۲۰۰	بیمه
۱,۰۹۴,۳۵۰	هزینه های اضافی کارخانه
۲۴۶,۰۰۰	هزینه های توزیع و بازاریابی
۴,۳۲۰,۷۱۲	هزینه های تحقیق و توسعه
۷۳,۶۷۶,۷۵۲	هزینه نم زدایی در یک سال

۱۴-۶ برآورد کل درآمد حاصل از فروش محصول تولیدی طرح شامل گاز طبیعی خشک است

جدول (۸-۶): محصول تولیدی نسبت به ۶۷۴۷۰۰ کیلوگرم گاز مرطوب ورودی در روز

محصول	نرخ تولید (کیلوگرم در روز)	قیمت پایه (دلار به ازای ۲۸,۲۶ متر مکعب)	قیمت کل (دلار در ماه)
گاز طبیعی خشک	۶۷۴۷۰۰	۳	۶۰,۷۲۳,۰۰۰

۱۵-۶ نقطه سر به سر

برای محاسبه نقطه سر به سر، از رابطه زیر استفاده می کنیم:

سر به سر نقطه

کل سرمایه گذاری

=

مابه التفاوت هزینه خرید واحد گاز طبیعی همراه با هزینه های تولید و سود خالص از فروش واحد گاز طبیعی خشک

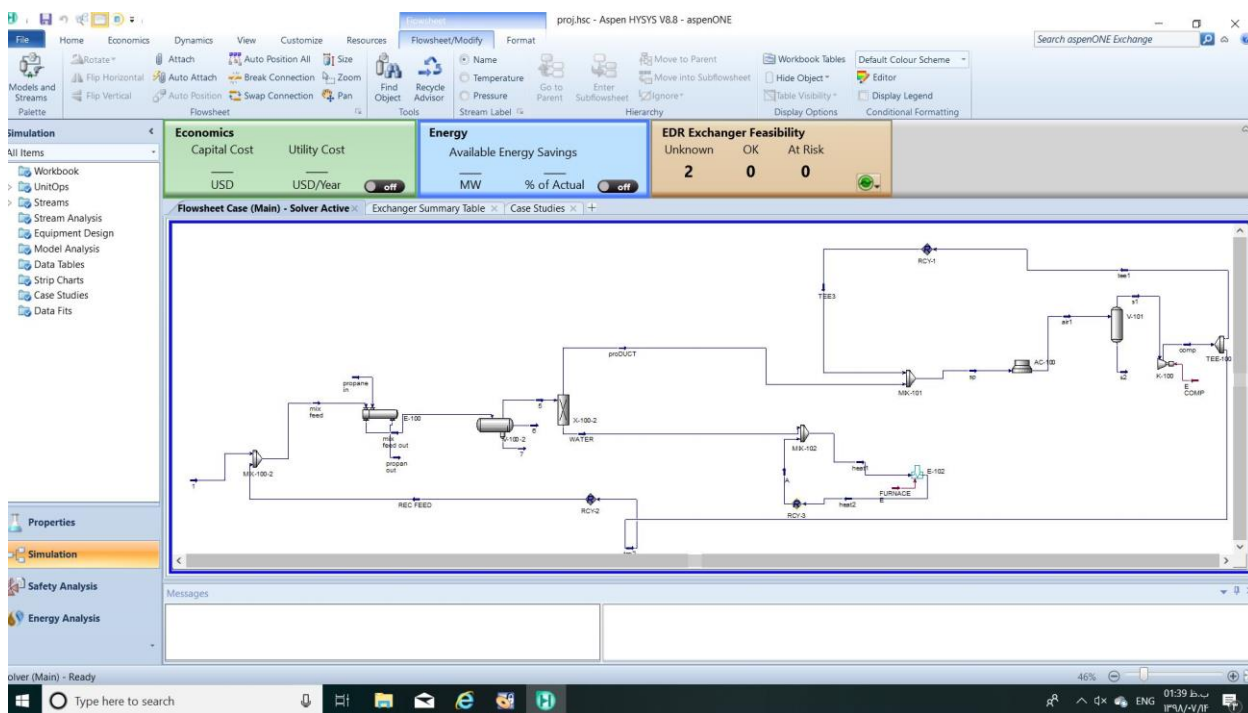
معادله (۱-۵): معادله محاسبه نقطه سر به سر

نقطه سر به سر = ۷۱۷,۸۸۰,۸۰۰ متر مکعب

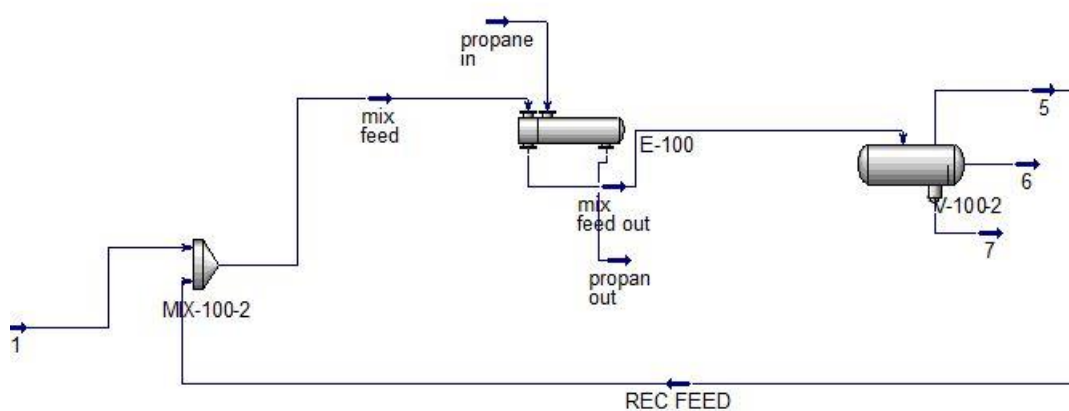
معادل با حدود ۳۸ ماه عملیاتی

پیوست ها

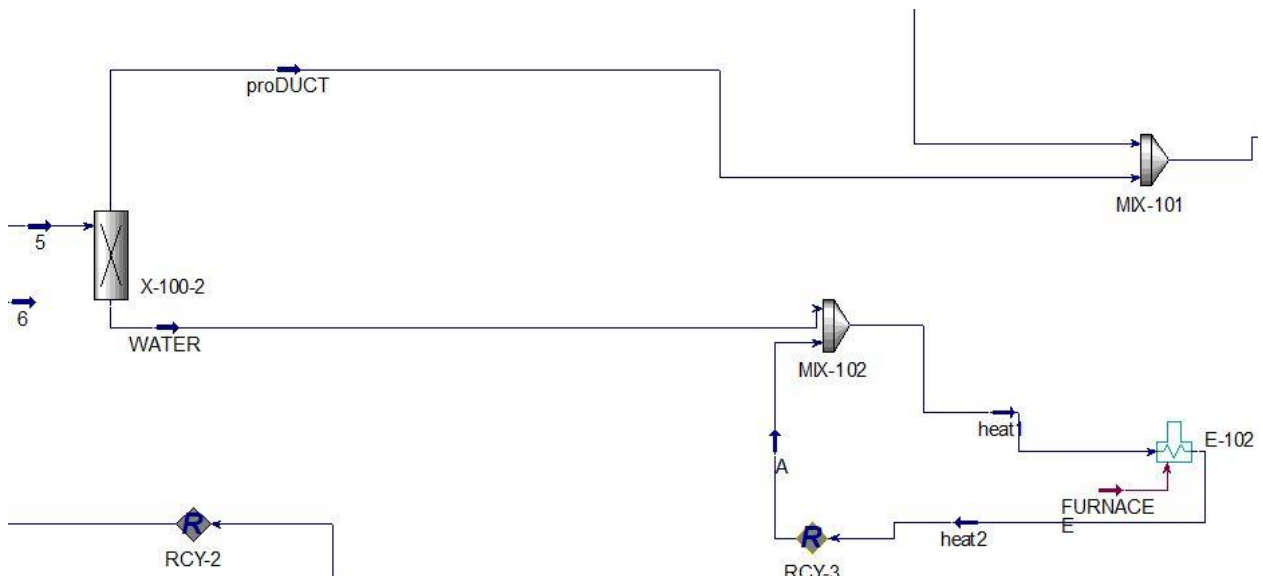
مشخصات جریان ها و تجهیزات فرآیند در نرم افزار HYSYS



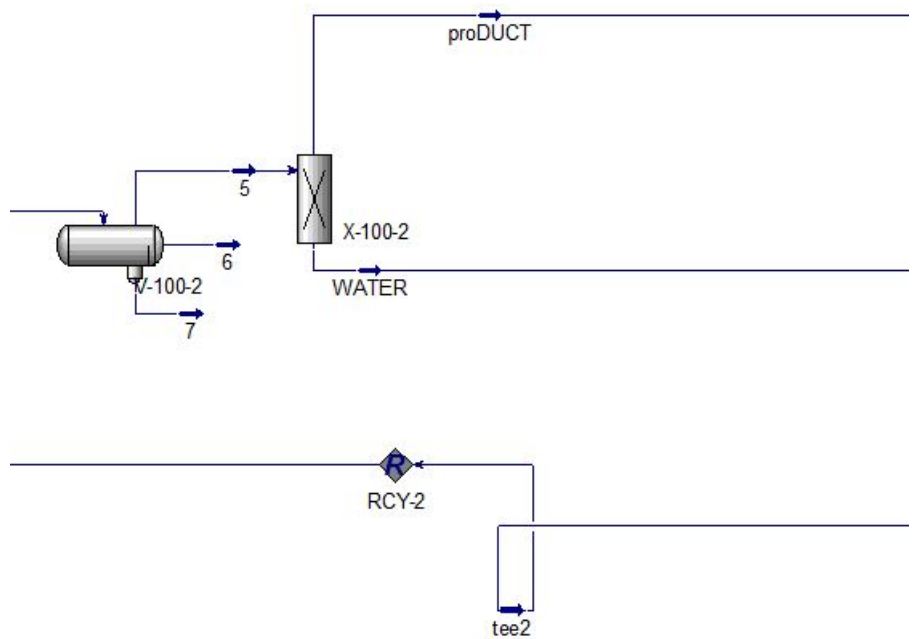
شکل پ(۱-۱): بخش شبیه سازی در نرم افزار HYSYS



شکل پ(۱-۲): بخش ابتدایی فرآیند شبیه سازی در نرم افزار HYSYS

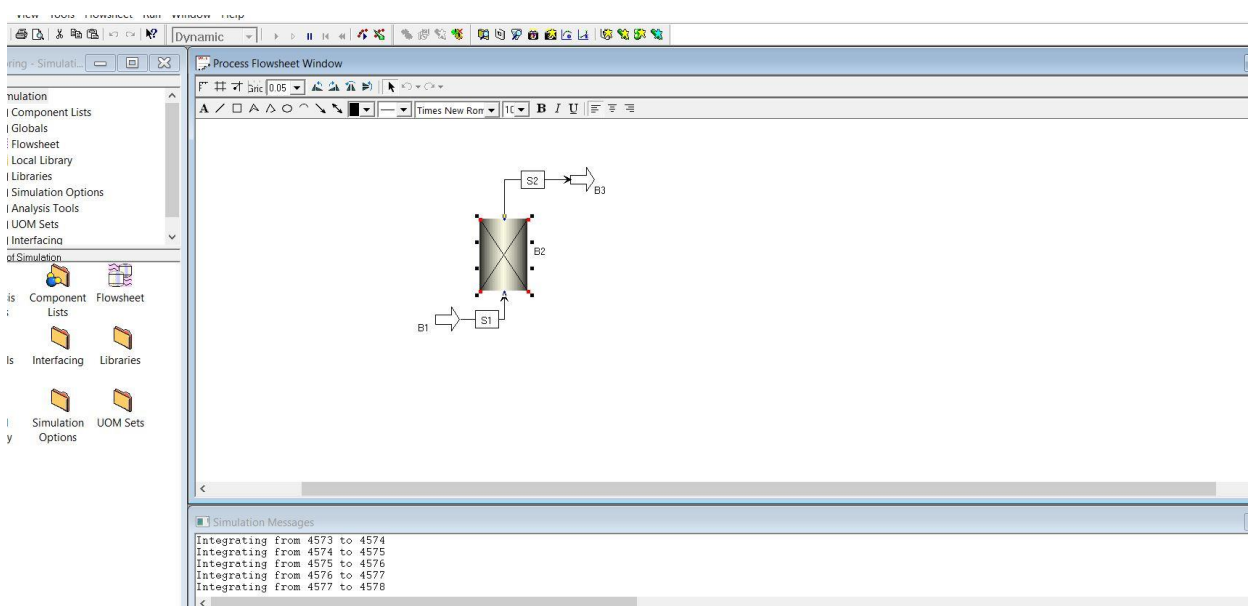


شکل پ(۱-۳): بخش انتهایی فرآیند شبیه سازی در نرم افزار HYSYS

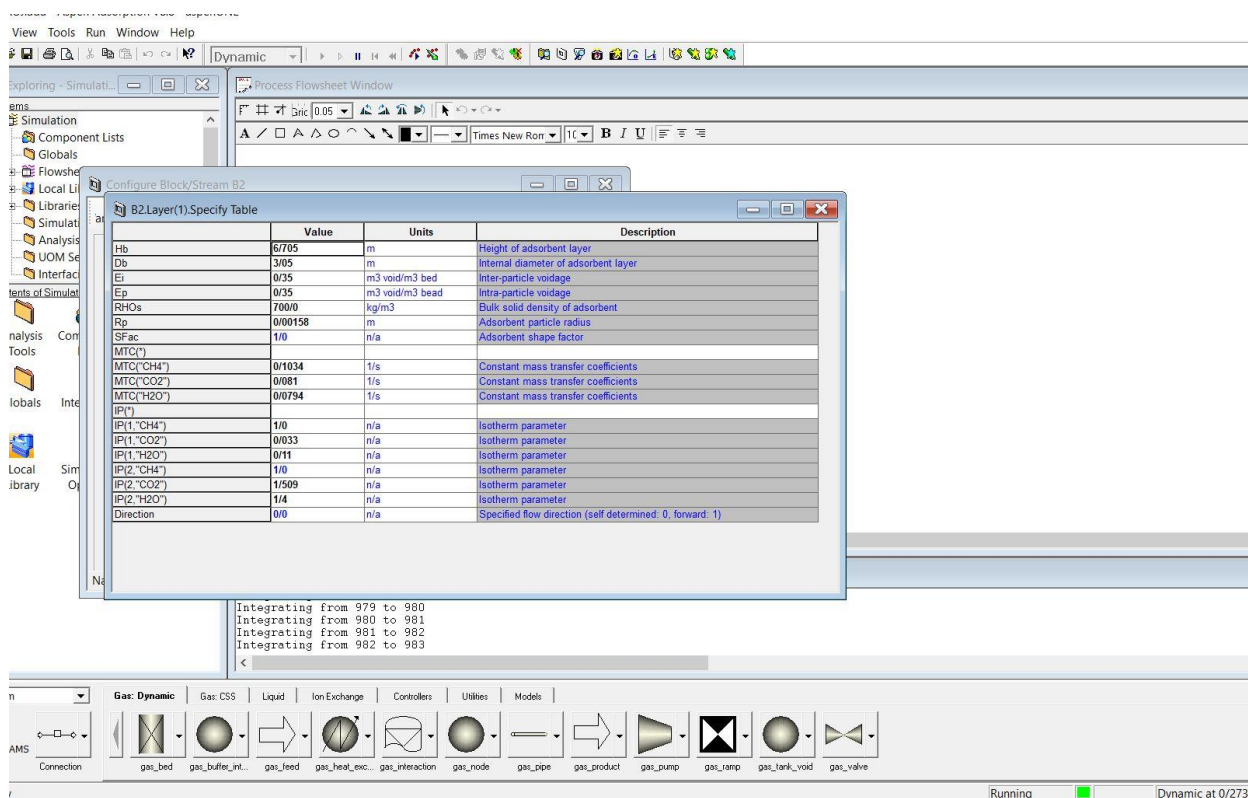


شکل پ(۱-۴): بخش جریان برگشتی فرآیند شبیه سازی در نرم افزار HYSYS

مشخصات جریان ها و تجهیزات فرآیند در نرم افزار Aspen Adsim



شکل پ(۱-۲): بخش برج جذب فرآیند شبیه سازی در نرم افزار Adsim



شکل پ(۲-۲): مشخصات جریان خروجی از برج جذب در نرم افزار Adsim

- [1]. Gas Processors Suppliers Association (GPSA), 2004
- [۲]. انیسی، ح (۱۳۹۷) "بررسی تجربی و مدلسازی زمان نقطه شکست در بستر های چندلایه نم زدایی از گاز طبیعی" رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران
- [3]. Kulprathipanja S. (2010), Zeolite in Industrial Separation and catalysis, Wiley-VCH verlag GmbH & Co.
- [4]. Treybal Robert E. (1980), Mass Transfer Operations (3rd edn), McGraw-Hill Company.
- [5]. Walas Stanley M. (1990), Chemical Process Equipment Selection and Design, Butterworth-Heinemann, Chapter 15.
- [6]. Yang, R. T. (2003), Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley.
- [7]. Farag H., Ezzat M., Amer H. & Nashed A.W. (2011), Natural Gas dehydration by desiccants Materials Alexandria Engineering Journal (2011) 50, 431–439.
- [۸]. نصیری، م. (۱۳۸۴) آشنایی با مهندسی شیمی، نشر ندای صلح
- [9]. Perry Robert H. (1997), Perry's Chemical Engineering Hand Book (7th edn), McGraw-Hill Co., Chapter 16.
- [10]. Campbell John M. (1992), Gas Conditioning and Processing, Campbell Petroleum Series, Vol. 2, Chapter 19.
- [11]. Seader J. D., Henley Ernest J., Keith Roper D. (2011), Separation Process Principles Chemical and Biochemical Operations (3rd edn), John Wiley & Sons, Inc., Chapter 15.
- [12]. Ferreira, D. et al (2011), Effective Adsorption Equilibrium Isotherms and Breakthroughs of Water Vapor and Carbon Dioxide on Different Adsorbents, Industrial & Engineering Chemical Resource, 50:10201-10210.
- [13]. Yang, J. et al (1995), Bulk separation of hydrogen mixtures by a one-column PSA process, Separation Technology, 5:239-349.
- [14]. Park, J. et al (1998), Adsorber dynamics and optimal

- design of layered beds for multicomponent gas adsorption, *Chemical Engineering Science*, 53:3951-3963.
- [15]. Rege, S. et al (2001), Air-prepurification by pressure swing adsorption using single/layered beds, *Chemical Engineering Science*, 56:2745-2759.
- [16]. Choi, W. et al (2003), Optimal Operation of the Pressure Swing Adsorption (PSA) Process for CO₂ Recovery, *Korean Journal Chemical Engineering*, 20:617-623.
- [17]. Shams, A., Molaei Dehkordi, A. & Goodarznia, I. (2008), Desulfurization of Liquid-Phase Butane by Zeolite Molecular Sieve 13X in a Fixed Bed: Modeling, Simulation, and Comparison with Commercial-Scale Plant Data, *Energy & Fuels*, 22:570-575.
- [18]. Gholami, M., Talaie, M. R. & Roodpeyma, S. (2010), Mathematical modeling of gas dehydration using adsorption process, *Chemical Engineering Science*, 65:5942-5949.
- [19]. Shirani, B., Kaghazchi, T. & Beheshti, M. (2010), Water and mercaptan adsorption on 13X zeolite in natural gas purification process, *Korean Journal Chemical Engineering*, 27:253-260.
- [20]. Dantas, T. L. P. et al (2011), Carbon dioxide–nitrogen separation through pressure swing adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 172:698-704.
- [21]. Hauchhum, L. & Mahanta, P. (2014), Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed, *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 5:349-356.
- [22]. Activated Alumina & Molecular Sieve Quality and Advanced Technology, www.axens.net.
- [23]. Delsaut A., Cailleux T., Martin P.Y. (2008), Axens Sulfrex Unit, Operating Instructions for South Pars Gas Complex phases 15&16.
- [24]. Trent R. E., Craig D. F., Coleman R.L., (1993) ‘The

Practical Application of Special Molecular Sieve to Minimize Formation of Carbonyl Sulfide During Natural Gas Dehydration, Laurance Reid Gas Conditioning Conference.

[25]. Mirian S., Anisi H., Yu X., Sadighi S.(2014), Reflux in a Gas Dehydration Plant, Petroleum Technology Quarterly 5:19, 75-79.

[26]. Peters, Timmerhaus, West “Plant Design and Economic Chemical Engineers, Fifth Edition, 2112 .

[27]. Equipment cost www.Alibaba.com .

[28]. Nymex price www.eia.gov .