

## جداسازی مخلوط‌های گازی متان-پروپان با استفاده از تشکیل هیدرات‌های گازی

پریسا نائیجی<sup>۱</sup>، مونا متحدین<sup>۲</sup>، فرشاد ورامینیان<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup>کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز  
<sup>۲</sup>دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز  
<sup>۳</sup>دانشیار، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

### چکیده

در این تحقیق، یک روش جدید برای جداسازی مخلوط‌های متان-پروپان با استفاده از تشکیل هیدرات‌های گازی معرفی شده است. مخلوط‌های گازی در نسبت‌های مولی مختلف متان و پروپان، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ کسر مولی متان، مورد بررسی قرار گرفته شده‌اند. به منظور تعیین ترکیب گاز طی تشکیل هیدرات، الگوریتمی بر اساس مدل جذب سطحی لانگمویر پیشنهاد شده است. این الگوریتم دلایل رفتار سیستم طی تشکیل هیدرات مخلوط‌های گازی در کسرهای مولی متفاوت از دو گاز را بیان می‌کند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که در کسرهای مولی ۰/۳ و ۰/۵ متان در مخلوط با تشکیل هیدرات فاز گاز از پروپان غنی شده و متان سریعتر برای تشکیل هیدرات مصرف می‌شود، اما در کسرهای مولی ۰/۷ و ۰/۹ متان در مخلوط با تشکیل هیدرات رفتار سیستم معکوس می‌شود. بنابراین با توجه به نتایج می‌توان گفت که در کسرهای مولی ۰/۳ و نیز ۰/۹ متان در مخلوط، دو گاز به طور کامل از هم جدا می‌شوند.

### کلمات کلیدی

متان، پروپان، جذب سطحی لانگمویر، جداسازی گازها، هیدرات‌های گازی.

### نکات برجسته پژوهش

- جداسازی گازهای متان و پروپان در مخلوط‌های گازی دو جزئی با روش آزمایشگاهی
- بررسی تشکیل هیدرات‌های گازی مخلوط‌های متان-پروپان
- جداسازی گازها با استفاده از تشکیل هیدرات‌های گازی

## ۱- مقدمه

مولکول‌های کوچک مانند متان، اتان و دی‌اکسیدکربن خالص ساختار I هیدرات گازی را تشکیل می‌دهند، در حالی که مولکول‌های بزرگ‌تر مانند پروپان فقط ساختار II هیدرات گازی را تشکیل می‌دهند [۱]. اما در مورد مخلوط‌ها، ساختار هیدرات گازی از پیش مشخص نیست. برای مثال، در حالی که متان و اتان خالص فقط ساختار I هیدرات گازی را تشکیل می‌دهند، اما مخلوط این دو گاز ممکن است ساختار II هیدرات گازی را تشکیل دهد. هم‌چنین در مورد مخلوط‌هایی که پروپان در آن‌ها حضور دارد، مقدار کمی از آن موجب تشکیل ساختار II هیدرات گازی خواهد شد [۲].

تشکیل هیدرات از مخلوط‌های گازی عمدتاً تابعی از ترکیب گاز است. وقتی که یک مخلوط گازی تشکیل هیدرات می‌دهد، غلظت مربوط به هر جزء در فاز هیدرات و نیز در فاز گاز باقیمانده ممکن است متفاوت باشد. جزئی که می‌تواند هیدرات تشکیل دهد یا آسان‌تر هیدرات تشکیل می‌دهد، ممکن است در فاز هیدرات غنی شود. بر اساس این اصل، یک روش جدید جداسازی مخلوط گازی به وسیله تشکیل هیدرات گازی پیشنهاد شده است که ممکن است از لحاظ اقتصادی در بازیافت اجزاء گازی ارزشمند مانند هیدروژن و اتیلن از دیگر گازهای پالایشگاه قابل کاربرد باشد [۳]. برای مثال، در دمای ۲۷۶ کلوین، HFC-134a در فشار حدود ۰/۰۹ مگاپاسکال و نیتروژن در فشار حدود ۲۰/۷ مگاپاسکال هیدرات گازی تشکیل می‌دهد. زمانی که مخلوط این دو گاز در تماس با آب قرار می‌گیرد، انتظار می‌رود که بیشتر قفس‌های هیدرات به وسیله مولکول‌های HFC-134a اشغال شود. سپس هیدرات جامد برای بازیافت HFC-134a که از آن غنی شده است، تجزیه می‌شود [۴ و ۵].

در این تحقیق، تشکیل هیدرات مخلوط گازی متان-پروپان مورد بررسی قرار گرفته و هم‌چنین یک روش جدید جداسازی بر اساس تشکیل هیدرات گازی معرفی شده است. در این بررسی، از مدل جذب سطحی لانگمویر برای تعیین ترکیب فاز گاز طی تشکیل هیدرات مخلوط گازی استفاده شده است.

## ۲- مواد، دستگاه آزمایشگاهی و روش انجام آزمایش

### ۲-۱- مواد مورد استفاده در آزمایش

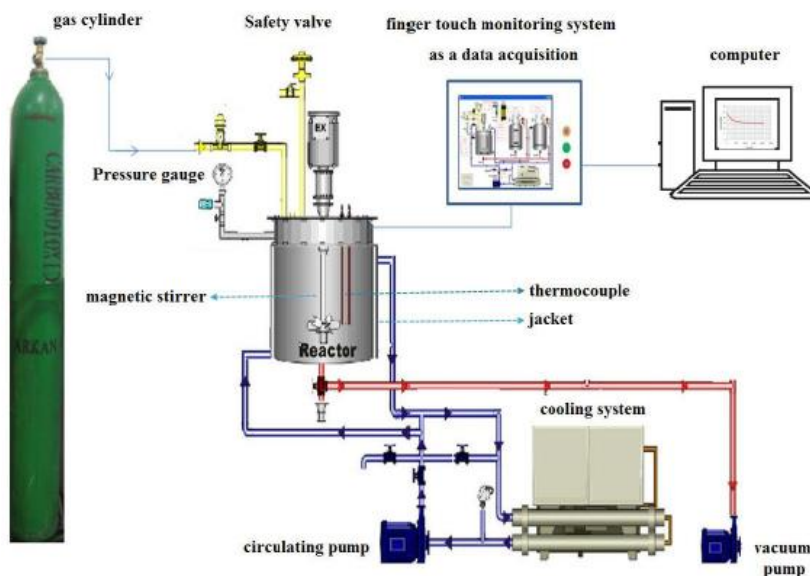
در انجام آزمایشات از گازهای متان و پروپان با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت Technical gas service و آب مقطر دیونیزه شده از شرکت بحر زلال ایران استفاده شده است.

### ۲-۲- دستگاه آزمایشگاهی

در شکل شماره ۱ تصویری از دستگاه مورد استفاده در این آزمایش نشان داده شده است. این دستگاه مجهز به یک راکتور هم‌زن‌دار با قابلیت کار در فشارهای ۱۰۰-۰ بار و محدوده‌ی ۲۰- تا ۲۰۰ درجه سلسیوس از دما است. این راکتور مجهز به نمایشگر لمسی بوده و به یک رایانه برای ثبت داده‌ها متصل است. هم‌زن درون راکتور از نوع چهار پره بوده و سرعت آن از ۰ تا ۱۵۰۰ دور بر دقیقه قابل تنظیم است. حجم راکتور نیز دقیقاً معادل ۶۰۰ میلی لیتر و از جنس فولاد ضد زنگ AISI 304L می‌باشد. علاوه بر راکتور از تجهیزات جانبی دیگری شامل یک حمام سردکن، یک گرم‌کن الکتریکی، پمپ خلأ، دوربین فیلم‌برداری برای مشاهده‌ی هیدرات تشکیل شده در راکتور و دو مخزن جداگانه برای ذخیره‌ی گاز و آب استفاده شده است. وسایل اندازه‌گیری نصب شده بر روی راکتور شامل دماسنج و فشار سنج است. برای اندازه‌گیری دما از یک لوله ته بسته استفاده می‌شود. ارتفاع آب درون راکتور باید به گونه‌ای باشد که با انتهای این لوله در تماس باشد تا دمای قرائت شده، دمای واقعی مایع باشد. از یک PT100 با دقت  $\pm 0.1$  درجه سلسیوس و سه سیم ساخت شرکت جامو<sup>۱</sup> که در داخل لوله ته بسته قرار می‌گیرد و به نمایشگر لمسی متصل است، برای اندازه‌گیری دما استفاده می‌شود. برای اندازه‌گیری فشار از دو فشارسنج آنالوگ

<sup>۱</sup>. Jumo

و دیجیتالی استفاده می‌شود که فشارسنج آنالوگ در محدود ۰-۱۰۰ بار با دقت  $\pm 2$  بار صرفاً برای خواندن فشار به صورت چشمی و رعایت مسائل ایمنی و فشارسنج دیجیتالی با دقت  $\pm 0.1$  بار برای نمایش فشار در سیستم نمایشگر لمسی است.



شکل ۱: دستگاه آزمایشگاهی تشکیل هیدرات مورد استفاده در این تحقیق

## ۳-۲- روش انجام آزمایش

به منظور انجام آزمایش، پس از رسیدن دمای حمام سردکن به دمای موردنظر و آماده‌سازی اولیه راکتور (شامل خلاء کردن و شستشو)، آب مقطر به میزان ۳۰۰ میلی لیتر به درون راکتور تزریق می‌شود. مخلوط گازی در نسبت مولی مورد نظر در یک مخزن ذخیره ساخته شده، سپس به سیستم متصل می‌شود. پس از قرار گرفتن دما بر روی دمای طراحی شده برای انجام آزمایش، فشار راکتور با تزریق گاز به فشاری بالاتر از فشار تعادلی هیدرات و پایین‌تر از فشار اشباع گاز، رسیده و سپس همزن روشن می‌شود. با شروع به کار همزن با سرعت ۸۰۰ rpm، گاز در داخل مایع حل می‌شود تا فاز مایع از مولکول‌های گاز فوق اشباع شود. بعد از فوق اشباع شدن فاز مایع از مولکول‌های گاز مدتی طول خواهد کشید تا اولین هسته‌های هیدرات تشکیل شوند. بعد از تشکیل هسته‌های اولیه، فاز هیدرات شروع به تشکیل می‌کند و هسته‌ها شروع به رشد می‌کنند و مولکول‌های گازی در حفره‌ها حبس می‌شوند. بنابراین با تشکیل هیدرات فشار گاز به صورت ملموسی کاهش می‌یابد. افت فشار گاز تا زمان رسیدن به تعادل ادامه می‌یابد و پس از رسیدن به تعادل فشار گاز ثابت می‌ماند. آزمایشات در دمای ثابت عملیاتی ۲۷۷/۱۵ کلوین انجام شده‌اند.

## ۳- تئوری

در حین تشکیل هیدرات گازی، ترکیب مخلوط‌های گازی در هر لحظه همراه با افت فشار گاز درون راکتور تغییر می‌کند. بنابراین برای به دست آوردن ترکیب نهایی در لحظه تعادل فرایند تشکیل هیدرات مخلوط گازی، از کسر اشغال حفرات که بر اساس مدل جذب سطحی لانگمویر است [۶]، استفاده می‌شود که رابطه آن به صورت زیر است:

$$\theta_{i,c} = \frac{C_{i,c} f_i}{1 + \sum_{i=1}^m C_{i,c} f_i} \quad (1)$$

$\theta_{i,c}$  کسر اشغال حفرات،  $C_{i,c}$  ضریب لانگمویر،  $f_i$  فوگاسیته گاز در سطح مشترک گاز-مایع است. در روابط زیرنویس‌های  $i$ ،  $c$  و  $m$  به ترتیب نشان دهنده جزء گازی، نوع حفره و تعداد کل اجزاء می‌باشند. پارسی و پرازنیتز بیان ساده‌ای را برای محاسبه ضریب لانگمویر ارائه دادند [۷]:

$$C_{i,c} = \frac{A_{i,c}}{T} \exp\left(\frac{B_{i,c}}{T}\right) \quad (2)$$

که  $T$  دمای آزمایش و  $A_{i,c}$  و  $B_{i,c}$  ثوابتی هستند که مقادیر آن‌ها به وسیله مانک و همکاران ارائه شده است [۸]. برای محاسبه  $f_i$ ، فرض می‌شود هر لحظه از تشکیل هیدرات گازی یک مرحله شبه تعادلی است و فشار مربوط به آن لحظه، فشار تعادلی در نظر گرفته می‌شود و با استفاده از معادله حالت پنگ-رایینسون و قوانین اختلاط واندروالس، فوگاسیته گاز در هر لحظه محاسبه می‌شود. برای به دست آوردن مقدار مول گازی در مولکول‌های آب فاز هیدرات، از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$n_i = \sum_{c=1}^2 \theta_{i,c} v_c n_w \quad (3)$$

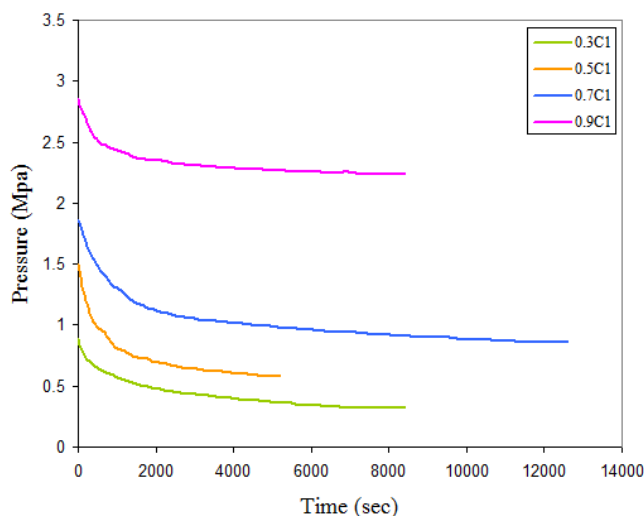
که  $v_c$  تعداد حفرات نوع  $c$  بر تعداد مولکول‌های آب و  $n_w$  عدد هیدرات است که در هر ساختار کریستال هیدرات متفاوت است. نسبت گازها در فاز هیدرات نیز به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$r_i^g = \frac{n_i}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq w}} n_i} \quad (4)$$

در این روش فرض می‌شود که ترکیب فاز مایع همواره ثابت بوده و تمام گاز مصرف شده در فاز گاز وارد فاز هیدرات می‌شود. با توجه به این نکته، تغییرات تعداد مول مصرفی گاز را در هر لحظه محاسبه کرده و ترکیب فاز گاز در لحظه بعدی به دست آورده می‌شود. لازم به ذکر است که برای محاسبه تعداد مول‌های گازی در فاز گاز از رابطه قانون گاز ایده‌آل استفاده می‌شود. الگوریتم فوق تا رسیدن به لحظه تعادل تشکیل هیدرات تکرار می‌شود.

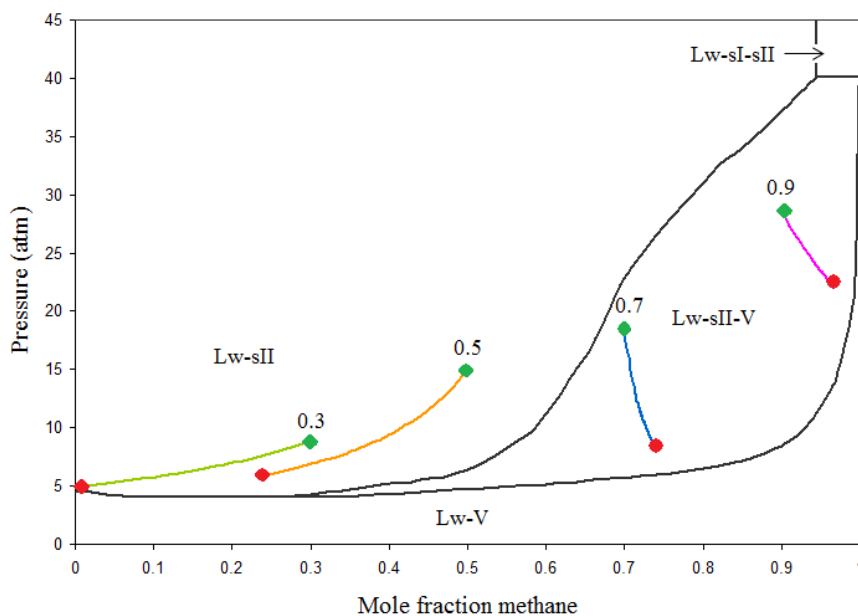
#### ۴- نتایج

برای بررسی تشکیل هیدرات مخلوط گازی متان-پروپان، مخلوط‌های گازی با کسرهای مولی اولیه ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۰/۹ متان تهیه و در دمای ثابت ۲۷۷/۱۵ کلوین بررسی شده‌اند. داده‌های به دست آمده در این کار، منحنی‌های تغییرات فشار درون راکتور تشکیل هیدرات بر حسب زمان است. این منحنی‌ها در شکل شماره ۲ نشان داده شده‌اند. با استفاده از الگوریتم بیان شده در این تحقیق، ترکیب فاز گازی طی تشکیل هیدرات مخلوط‌های گازی محاسبه و در شکل شماره ۳ بر روی نمودار تعادلی به دست آمده توسط بالارد و اسلون برای تشکیل هیدرات گازی مخلوط متان-پروپان در دمای ۲۷۷/۶ کلوین [۹]، نشان داده شده‌اند که نقاط سبز رنگ شروع تشکیل هیدرات گازی و نقاط قرمز رنگ خاتمه فرایند تشکیل هیدرات گازی را نشان می‌دهند.



شکل ۲: منحنی تغییرات فشار بر حسب زمان در تشکیل هیدرات مخلوط‌های گازی متان-پروپان در دمای ۲۷۷/۱۵ کلوین

با توجه به شکل شماره ۳، نقاط اولیه انتخاب شده ساختار II هیدرات گازی متان-پروپان را تشکیل می‌دهند. نتایج نشان می‌دهند که در کسرهای مولی اولیه ۰/۳ و ۰/۵ متان در مخلوط، با تشکیل هیدرات فاز گاز به سمت غنی شدن پروپان و در کسرهای مولی اولیه ۰/۷ و ۰/۹ متان در مخلوط، فاز گاز به سمت غنی شدن متان پیش می‌رود. به طوری که در کسرهای مولی اولیه ۰/۳ و ۰/۹ متان، در نهایت دو گاز به طور کامل از یکدیگر جدا می‌شوند.



شکل ۳: نمودار تعادلی تشکیل هیدرات گازی مخلوط متان-پروپان در دمای ۲۷۷/۶ کلوین [۹] و منحنی تغییرات ترکیب فاز گازی طی تشکیل هیدرات

نتایج حاصل از آزمایش و نیز ترکیب فاز گاز حین تشکیل هیدرات گازی، به دست آمده از روش فوق در جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول ۱: نتایج تجربی و تئوری به دست آمده در تشکیل هیدرات مخلوط گازی متان-پروپان

| فشار تعادلی (Mpa) | فشار تشکیل هیدرات (Mpa) | فشار اولیه (Mpa) | ساختار هیدرات | ترکیب نهایی (نسبت متان در مخلوط) | ترکیب اولیه (نسبت متان در مخلوط) |
|-------------------|-------------------------|------------------|---------------|----------------------------------|----------------------------------|
| ۰/۳۲              | ۰/۸۹                    | ۰/۹۹             | sII           | ۰/۰۰۰۶                           | ۰/۳                              |
| ۰/۵۸              | ۱/۵                     | ۱/۵              | sII           | ۰/۲۳۵۲                           | ۰/۵                              |
| ۰/۸۶              | ۱/۸۶                    | ۱/۹۸             | sII           | ۰/۷۳۷۹                           | ۰/۷                              |
| ۲/۲۴              | ۲/۸۶                    | ۲/۸۶             | sII           | ۰/۹۶۲۹                           | ۰/۹                              |

## ۵- نتیجه گیری

در این کار، تشکیل هیدرات‌های گازی مخلوط‌های دو جزئی متان-پروپان مورد بررسی قرار گرفته و نیز یک روش جدید جداسازی مخلوط گازها بر اساس تشکیل هیدرات‌های گازی معرفی شده است. برای بیان رفتار سیستم و محاسبه ترکیب فاز گاز در حین تشکیل هیدرات‌های گازی، الگوریتمی بر مبنای مدل جذب سطحی لانگمویر پیشنهاد شده است. بر اساس نتایج به دست آمده از این الگوریتم، مخلوط‌های گازی با کسر مولی اولیه ۰/۳ و ۰/۵ متان در حین تشکیل هیدرات‌های گازی، تمایل به غنی شدن پروپان در فاز گاز و در مخلوط‌های با کسر مولی اولیه ۰/۷ و ۰/۹ متان، تمایل به غنی شدن متان در فاز گاز دارند. بنابراین این روش می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های مفید جداسازی مخلوط‌های گازی مورد استفاده قرار گیرد.

## سپاسگزاری

از شرکت گاز استان سمنان به جهت حمایت مالی از این پروژه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

## مراجع

- [1] Sloan, E.Dendy., "Clathrate hydrate measurements: microscopic, mesoscopic, and macroscopic", J. Chem. Thermodynamics, Vol. 35, pp. 41-35, 2003.
- [2] Al-Otaibi, Faisal., Clarke, Matthew., Maini, Brij., Bishnoi, P.R., "Kinetics of structure II gas hydrate formation for propane and ethane using an in-situ particle size analyzer and a Raman spectrometer", Chem. Eng. Sci., Vol. 66, pp. 2468-2474, 2011.
- [3] Luo, Yantuo., Zhu, Jianhua., Chen, Guangjin., "Numerical simulation of separating gas mixtures via hydrate formation in bubble column", Chin. J. Chem. Eng., Vol. 15(3), pp. 345-352, 2007.
- [4] Nagata, Toru., Tajima, Hideo., Yamasaki, Akihiro., Kiyono, Fumio., Abe, Yutaka., "An analysis of gas separation processes of HFC-134a from gaseous mixtures with nitrogen-comparison of two types of gas separation methods, liquefaction and hydrate-based methods, in terms of the equilibrium recovery ratio", Separation and Purification Technology, Vol. 64, pp. 351-356, 2009.
- [5] Seo, Y., Tajima, H., Yamasaki, A., Takeya, S., Ebinuma, T., Kiyono, F., "A new method for separating HFC-134a from gas mixtures using clathrate hydrate formation", Environ. Sci. Technol., Vol. 38, pp. 4635-4639, 2004.
- [6] van der Waals, J. H., Platteeuw, J. C., "Clathrate solutions", Advances in Chemical Physics, Vol. 2, No. 1, 1959.
- [7] Parrish, W. R., Prausnitz, J. M., "Dissociation pressure of gas hydrates formed by gas mixtures", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., Vol. 11, pp. 26-35, 1972.
- [8] Munck, J., Skjold-Jorgensen, S., Rasmussen, P., "Computations of the formation of gas hydrates", Chem. Eng. Sci., Vol. 43, pp. 2661-2672, 1988.
- [9] Ballard, A. L., Sloan Jr, E. D., "Hydrate phase diagrams for methane+ethane+propane mixtures", Chem. Eng. Sci., Vol. 56, pp. 6883-6895, 2001.