

بررسی انواع روشهای شیرین سازی گاز طبیعی

رضا عروج-شرکت ملی نفت ایران

ضحی وطنی-دانشگاه تهران

۱. چکیده

یکی از مهمترین ناخالصی‌های موجود در گاز طبیعی، سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن می‌باشد که با توجه به اثرات مخرب آن بر تجهیزات و انسان، عملیات پالایش آنها ضروری می‌باشد. در این مقاله به بررسی انواع روشهای شیرین سازی گاز ترش شامل جذب شیمیایی، جذب فیزیکی، جذب شیمیایی- شیمیایی، جذب سطحی، غشاء، تبرید جزء به جزء و تبدیل مستقیم به گوگرد پرداخته و در انتها معیارهای لازم برای انتخاب فرآیند مطلوب ارائه می‌گردد.

کلمات کلیدی: گاز طبیعی، سولفید هیدروژن، شیرین سازی، گاز ترش

۲. مقدمه

جداسازی ناخالصی گازها و مایعات از نقطه نظر ایمنی، کنترل خوردگی، اجتناب از تشکیل هیدرات در دمای پایین، جلوگیری از مسمومیت کاتالیزورها و رعایت حد مجاز انتشار مواد آلاینده به محیط زیست الزامی می‌باشد [۱ و ۲]. سولفید هیدروژن یکی از مهمترین ناخالصی‌های موجود در گاز طبیعی است که قبل از انتقال گاز باید این ناخالصی را جداسازی کرد زیرا تماس با ppm 5 از آن روی چشم و شش‌ها اثر گذاشته و غلظت‌های بیشتر از آن باعث از بین رفتن توانایی بویایی و در نهایت مرگ می‌شود [۳]. همچنین از سوختن H_2S دی‌اکسید گوگرد تولید می‌شود که این ماده افزون بر اینکه یکی از آلاینده‌های هوا محسوب می‌شود، در اثر ترکیب با رطوبت اتمسفری تولید بارانهای اسیدی می‌کند. از دیگر مضرات H_2S می‌توان به ایجاد خوردگی و تولید بوی بد اشاره کرد [۴]. گاز طبیعی علاوه بر H_2S می‌تواند شامل CO_2 نیز باشد که در صورت نیاز باید جداسازی شود. در صورتی که میزان سولفید هیدروژن در گاز طبیعی بیشتر از میزان استاندارد باشد به آن گاز ترش گفته می‌شود و نیاز به شیرین سازی خواهد داشت. در این مقاله به بررسی انواع روشهای شیرین سازی گاز طبیعی پرداخته شده است [۵].

۳. شیرین سازی گاز ترش

انتخاب فرآیند مورد نظر برای شیرین سازی گاز ترش بستگی به کیفیت و کمیت آلاینده‌های گاز که باید حذف شوند دارد. در فرآیندهای شیرین سازی، حذف آلاینده در حالت‌های زیر می‌تواند مورد توجه قرار گیرد:

- ❖ CO_2 تنها آلاینده گاز باشد.
- ❖ H_2S تنها آلاینده گاز باشد.
- ❖ CO_2 و H_2S هر دو با هم در گاز موجود باشند.
- ❖ حذف انتخابی H_2S زمانیکه هر دو آلاینده در گاز موجود باشند.

بطور کلی فرآیندهای شیرین‌سازی گاز ترش عبارتند از:

- ❖ جذب شیمیایی
- ❖ جذب فیزیکی
- ❖ جذب فیزیکی - شیمیایی
- ❖ جذب سطحی
- ❖ غشاء
- ❖ تبرید جزء به جزء
- ❖ تبدیل مستقیم به گوگرد [۶]

در ادامه به بررسی هر یک از روشهای شیرین‌سازی می‌پردازیم.

۱.۳ جذب شیمیایی

عملیات شیرین‌سازی گازهای ترش در این روش به واسطه واکنش شیمیایی محلول (آبی) باز ضعیف با گازهای اسیدی صورت می‌پذیرد. حلالهای شیمیایی که برای شیرین‌سازی گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند، اغلب بر پایه آلکانول آمینها می‌باشند که همگی به شکل محلولهای آبی استفاده می‌شوند [۶].

گاز اسیدی در گاز خوراک یک اسید ضعیف است که با آلکیل آمین یا یک نمک قلیایی واکنش می‌دهد تا بی سولفید (از واکنش با H_2S) و بی کربنات (از واکنش با CO_2) تولید شود.

واکنش شیمیایی (جذب شیمیایی) در برج جزء به جزء (برج جاذب) که مجهز به سینی یا مواد پرشده است انجام می‌شود [۶ و ۲۰]. گاز از سینی پایینی یا از قسمت پایین برج پرشده وارد می‌شود و حلال آبی از سینی بالا یا از قسمت بالای برج پرشده وارد می‌شود. یک واکنش گرمازا بین حلال و گاز اسیدی در طول برج انجام می‌شود. گاز تصفیه شده از قسمت بالای برج خارج می‌شود. دمای گاز تصفیه شده بالاتر از دمای گاز خوراک می‌باشد و این نشان می‌دهد که رطوبت گاز تصفیه شده بیشتر از گاز خوراک می‌باشد. بنابراین یک واحد رطوبت‌گیری نیاز است که این واحد در پایین دست واحد شیرین‌سازی نصب می‌گردد. واکنش شیمیایی در این نوع فرآیند با تغییر دما یا فشار سیستم برگشت‌پذیر است، لذا حلالهای شیمیایی با تغییر پارامترهای عملیاتی قابل احیاء می‌باشند [۶ و ۵۱].

۲.۳ جذب فیزیکی

عملکرد حلالهای مورد نظر در فرآیند جذب فیزیکی، شباهت زیادی به حلالهای شیمیایی دارد ولی استخراج گازهای اسیدی از درون گاز ترش بر پایه حلالیت گازها در داخل حلال استوار می‌باشد. ممکن از کاتالیست و مواد افزودنی به همراه حلال استفاده می‌شود که باعث افزایش راندمان جذب گازهای اسیدی، کنترل کف و... می‌گردد. جذب فیزیکی از یک تماس بین گازی که باید تصفیه شود و حلال نتیجه می‌شود [۶ و ۷].

جذب فیزیکی به فشار بالای گاز خوراک یا فشار جزئی گاز اسیدی موجود در گاز خوراک بستگی دارد. راندمان فرآیند جذب فیزیکی زمانیکه فشار عملیاتی افزایش یابد و یا دمای عملیاتی کاهش یابد، افزایش می‌یابد. حلالهایی که در این روش برای شیرین‌سازی گاز استفاده می‌شوند، نیروی جاذبه بین مولکولی قوی با مولکولهای آب ایجاد می‌کنند.

بنابراین این حلالها همزمان هم شیرین‌سازی گاز و هم رطوبت‌گیری گاز را انجام می‌دهند. باید توجه داشت که برای حذف آب از حلال یک Stripper نیاز است [۸].

حلالی که در جذب فیزیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد باید داررای خواص زیر باشد:

- ❖ فشار بخار کم در دمای عملیاتی (برای اینکه حداقل حلال را از دست بدهیم).
- ❖ حلالیت کم ترکیبات هیدروکربنی گازی شکل در حلال
- ❖ عدم تخریب تحت شرایط نرمال عملیاتی
- ❖ عدم انجام واکنش شیمیایی بین حلال و هر ترکیبی در جریان گاز خوراک
- ❖ عدم خوردگی سطوح تماس

فرایند جذب فیزیکی برای شیرین‌سازی گاز به طور کلی در دماهای پایین انجام می‌شود و برای این کار یک سیکل تبرید (برای مثال سیکل تبرید پروپان) نیاز است [۶].

بازیابی حلال معمولاً در فشارهای پایین‌تر از جذب و بوسیله تبخیر آبی انجام می‌شود. در بسیاری از موارد احیا حلال فقط به واسطه جداسازی آبی انجام نمی‌شود بلکه به یک برج دفع همراه با ریبویلر و کندانسور نیز نیاز داریم [۳]. بازده عملیات تبخیر آبی زمانیکه فشار عملیاتی کاهش یابد یا دمای عملیاتی افزایش یابد افزایش می‌یابد. گرمای کمتری در این فرایند برای احیا حلال به علت گرمای نسبتاً کم فرایند جذب نیاز می‌باشد و در نتیجه حلالهای فیزیکی زمانیکه با حلالهای شیمیایی مقایسه شوند، می‌توانند قابل رقابت باشند. اما باید توجه داشت که سیکل تبریدی انرژی زیادی نیاز دارد و در نتیجه انرژی زیاد مورد نیاز این تجهیزات مزیت حلالهای فیزیکی را خنثی می‌کند [۳ و ۴ و ۶]. یکی دیگر از معایب جذب فیزیکی را می‌توان جذب هیدروکربنها (اساساً C_3^+) بوسیله حلال عنوان کرد. این ترکیبات هیدروکربنی به همراه گازهای اسیدی در برج احیاء تبخیر شده و بازیافت آنها از نظر اقتصادی به صرفه نمی‌باشد [۷ و ۶].

امروزه فرآیندهایی که مراجع صنعتی در شیرین‌سازی گاز طبیعی ارائه می‌دهند به شرح زیر می‌باشند [۸]:

- ❖ فرآیند FLOUR (پلی پروپیلن کربنات) توسط شرکت FLOUR
- ❖ SELEXOL (دی متیل اتر یا پلی اتیلن گلیکول) توسط شرکت UOP
- ❖ PURISOL (N-Methyl Pyrrolidone) توسط شرکت LURGI
- ❖ RECTISOL (متانول) توسط LURGI

بطور کلی عملیات شیرین‌سازی گازها بوسیله جذب فیزیکی تحت شرایط زیر انجام می‌شود:

- ❖ فشار جزئی گازهای اسیدی خوراک در حد ۵۰ psia یا بالاتر باشد.
- ❖ غلظت ترکیبات سنگین هیدروکربنی خوراک ورودی پایین باشد.
- ❖ استخراج کلی (Bulk Removal) گازهای اسیدی مد نظر باشد.

۳.۳ جذب فیزیکی - شیمیایی

در فرآیندهای جذب فیزیکی-شیمیایی قاعده کلی فرآیند، پتانسیل بالای جذب توسط آلکانول آمینها و انرژی کم مورد نیاز برای احیا فیزیکی (جذب فیزیکی) است که موجب کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی در مقایسه با فرآیندهای آمینی می‌گردد. در ادامه فرآیند SULFINOL که توسط شرکت Shell ارائه شده است، بررسی شده است.

۳-۳-۱ فرآیند SULFINOL

این فرآیند مبتنی بر استفاده از یک مخلوط آبی آلکانول آمین (DEA یا MDEA) و حلال سولفولان (دی اکسید تترا هیدرو تیوپن) است. این فرآیند زمانی که DIPA استفاده شود SULFINOL-D و زمانی که MDEA استفاده شود SULFINOL-M نامیده می‌شود.

SULFINOL-D معمولاً یک ترکیب 45 درصد وزنی سولفولان و 15 درصد وزنی آب است. این فرآیند اثر جذب شیمیایی آمین و تأثیر جذب فیزیکی سولفولان را ترکیب می‌کند. حضور حلال فیزیکی موجب افزایش بار گازهای اسیدی در مقایسه با سیستم‌هایی که از حلال شیمیایی آمین استفاده می‌کنند، می‌گردد. جدول زیر یک مقایسه بین آمین‌ها، پتاسیم کربنات و SULFINOL انجام می‌دهد [۱ و ۶].

در شکل (۱) شماتیک فرآیند سولفینول تحت لیسانس شرکت Shell نشان داده شده است. همانند فرآیندهای آمین، گاز خوراک از بخش پایین جاذب وارد و در تماس غیر همسو با حلالی که از بالای ستون جریان می‌یابد، قرار می‌گیرد. گاز تصفیه شده از بالای جاذب خارج می‌شود، در حالیکه حلال غنی شده از پایین برج خارج می‌شود و در یک فشار متوسط در Flash Drum تبخیر آبی می‌گردد. گاز حاصله می‌تواند به عنوان سوخت در تأسیسات مورد استفاده قرار گیرد [۶].

جدول (۱) مقایسه بین آمین‌ها و پتاسیم کربنات و Sulfinol

	MEA	DEA	K ₂ CO ₃	Sulfinol	DGA
Lean Solution Concentration	15 wt. %	25 wt. %	30 wt. %	80 wt. %	50 wt. %
Stripping Stream Rate LB/Gal. Solution (1)	1.2	1.2	0.6	0.8	1.35
Sweet Gas specifications (2)	yes	yes	no	yes	yes
HC (C ₃ +) absorption	no	no	no	yes	slight (3)
Removal of RSH	partial	partial	no	yes	partial (4)
Removal of COS	yes	yes	yes	yes	no
Non regen product due to COS	yes	no	no	no	no
Reclaimer required	yes	no	no	Yes (5)	yes

(1) Varies with H₂S/CO₂ ratio

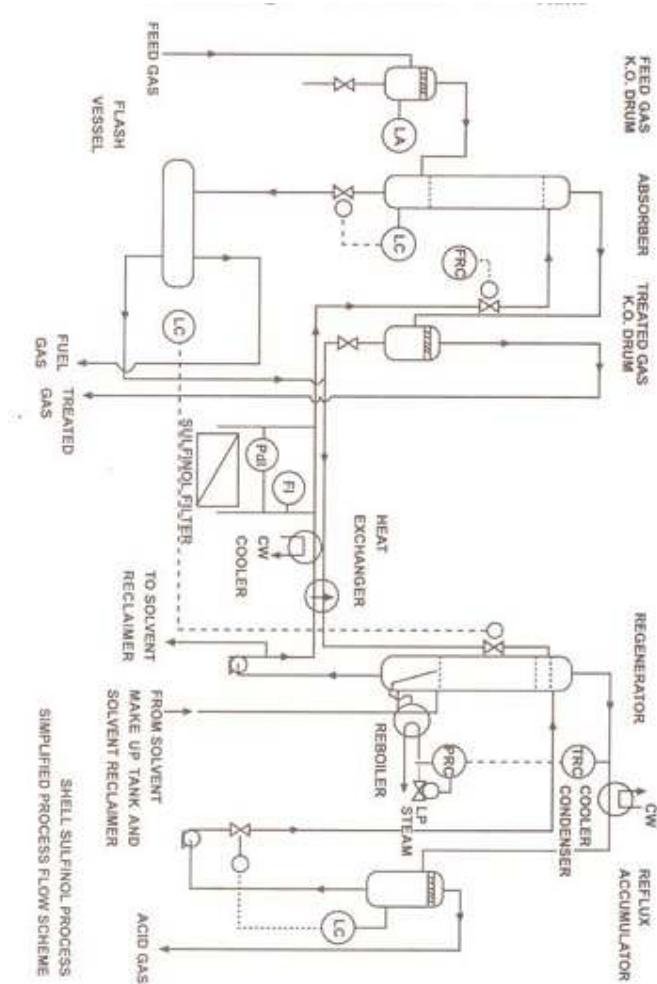
(2) Pipeline specification typical ¼ H₂S grain per 100 Ft³ (Standard conditions) of Treated Gas

(3) 0.01 mole %

(4) Reported 100 grains inlet RSH down to 0.2 grains at 120 PSI with 5 % H₂S and 6 % CO₂

(5) Required for SULFINOL-D and high CO₂ feed concentrations.

شکل (۱): شماتیک فرآیند سولفینول تحت لیسانس شرکت Shell [۶]



محلولی که Flash Drum را ترک می‌کند در مبدل (Lean Amine/Rich Amine) پیش گرم می‌شود و به برج دفع در فشار عملیاتی می‌رود. محصول بالای برج احیا (گاز اسیدی و بخار آب) بوسیله کولر آبی یا فن هوایی کندانس می‌شود و در ظرف رفلکس جمع آوری می‌شود. محصول ناشی از ظرف رفلکس گاز مرطوبی است که می‌تواند به Flare یا واحد بازیافت گوگرد جریان یابد. آب کندانس شده هم از ظرف رفلکس توسط پمپی به بالای ستون پمپ می‌شود تا نیاز رفلکس را تأمین کند. با افزایش دی‌اکسید کربن در خوراک ورودی، میزان حلال در گردش افزایش می‌یابد و با افزایش غلظت سولفید هیدروژن مقدار حلال مصرفی کاهش می‌یابد. همانند فرآیندهای آمین، فرآیند SULFINOL نیز می‌تواند در معرض کف کردن باشد. دلایل احتمالی برای بوجود آمدن کف در یک واحد SULFINOL به شرح زیر می‌باشد:

❖ ذرات ریز در حلال: اندازه فیلترهای استاندارد برای واحدهای SULFINOL حدود 10 میکرون است.

- ❖ ترکیبات تخریب کننده حلال: منشأ تخریب حلال دمای زیاد لوله‌های ربویلر، گازهای اسیدی یا اکسیژن در گاز خوراک می‌باشد. سطح قابل قبول نمکهای پایدار در برابر گرما نیز باید کمتر از 3% باشد، در بالاتر از این مقدار انتظار می‌رود کف صورت بگیرد.
 - ❖ میعان هیدروکربنها در برج جذب: گاز خوراک در دمای پایین وارد برج جذب می‌شود بنابراین هیدروکربنها احتمالاً در داخل ستون کندانس شوند و پدیده کف کردن رخ دهد.
 - ❖ هیدروکربنهای سنگین مایع در گاز خوراک: هیدروکربنهای سنگین به عنوان عاملی برای ایجاد کف در ستون جذب در سیستم‌های SULFINOL شناخته شده اند. محلول SULFINOL بخشی از این ترکیبات (مخصوصاً آروماتیکها) را جذب خواهد کرد.
 - ❖ هیدروکربنهای سبک مایع نیز عاملی برای کف کردن در برجهای دفع به علت تبخیر در برج احیای حلال می‌باشد.
 - ❖ روغن کاری شیرها: این کار نیز به علت شیوه‌های شستشوی ناقص باعث ایجاد کف می‌شود.
 - ❖ روان کننده پمپها: درزگیری‌های نامناسب باعث انتقال روان کننده به داخل فرآیند می‌شود و در نتیجه پدیده کف کردن اتفاق می‌افتد.
 - ❖ افراط در استفاده از ضد کف نیز خود عاملی برای پدیده کف کردن می‌باشد [۶].
- مزایای استفاده از حلال سولفونیول عبارتند از:
- ❖ میزان حلال در گردش پایین است.
 - ❖ مصرف انرژی جهت عملیات احیاسازی محلول پایین است.
 - ❖ تقریباً تمامی مرکاپتانها را جدا می‌کند.
 - ❖ میزان خوردگی و تمایل به کف کردن کمتری از خود نشان می‌دهد.
 - ❖ استخراج سولفید کربنیل، به میزان بالایی صورت می‌پذیرد.
- جذب هیدروکربن‌های سنگین و قیمت بالا از جمله معایب استفاده از حلال سولفینیول می‌باشد [۱ و ۲].

۴.۳ جذب سطحی فیزیکی

جداسازی گازهای اسیدی در بسترهای جامد از طریق واکنش شیمیایی یا ایجاد پیوند یونی صورت می‌پذیرد. در این فرآیند گاز ترش از میان بستر جامد عبور و گازهای اسیدی جذب بستر می‌شوند. در ادامه به بررسی فرآیند غربال مولکولی که یکی از روشهای رایج شیرین سازی در بستر جامد می‌باشد، می‌پردازیم.

نام غربال مولکولی از آنجا ناشی می‌شود که اندازه روزنه‌ها و تخلخل غربال مولکولی در حدی است که مولکولهای کوچک از آن عبور نموده ولی مولکولهای بزرگ قادر به نفوذ به درون روزنه‌ها نمی‌باشند [۱].

ساختار کریستالی غربالهای مولکولی تعداد کثیری بار قطبی معروف به مناطق فعال (Active Site) به وجود می‌آورند. مولکولهای قطبی نظیر سولفات هیدروژن، آب، سولفید کربنیل و مرکاپتانها وارد منافذ غربالهای مولکولی گردیده و پیوندهای یونی ضعیفی در مناطق فعال تشکیل می‌دهند. مولکولهای غیر قطبی مانند هیدروکربن‌های

پارافینی، قادر به تشکیل پیوند در این مناطق نمی‌باشند. تا زمانی که تمامی سطوح غربال مولکولی توسط مولکولهای سولفید هیدروژن، آب و ... پوشانیده نشده باشد، غربال مولکولی قادر به جذب مولکولهای نام برده خواهد بود.

احیا بسترهای غربال مولکولی معمولاً "بوسیله استفاده از یک جریان جانبی گاز تصفیه شده انجام می‌گیرد. گرم کردن بستر در مرحله احیاء، باعث شکستن پیوندهای یونی گردیده و ترکیبات سولفید هیدروژن، آب و ... از درون منافذ غربالهای مولکولی خارج می‌شوند. زمانی که بستر احیا شد، این بستر برای یک سیکل جدید جذب سطحی آماده می‌باشد. این فرآیند تحت یک سیکل جذب سطحی/احیا انجام می‌شود که معمولاً هر مرحله ۸ تا ۱۲ ساعت طول می‌کشد [۱۰ و ۹].

زمانیکه CO_2 و H_2S و آب در گاز خوراک موجود باشند، آب تشکیل COS را بواسطه شرکت در واکنش بین CO_2 و H_2S زیاد می‌کند. فشار بالا، دمای پایین و سرعت بالای گاز می‌تواند تشکیل COS را کاهش دهد. باید در نظر داشت که COS باعث کاهش فعالیت ساختار غربال مولکولی می‌شود [۵ و ۶].

از جمله معایب غربال های مولکولی برای شیرین سازی می توان به موارد زیر اشاره کرد:

❖ محدودیت حجم خوراک ورودی به بستر

❖ بالا بودن هزینه عملیاتی نسبت به سایر فرآیندهای شیرین سازی

❖ دمای بالا جهت احیاء بستر

❖ حجم سرمایه گذاری بالا به دلیل احداث مخازن موازی (مخازن یدک و احیاء) جهت عملیات مداوم [۱]

این فرآیند برای شیرین سازی خوراکی که محتوی مقدار زیادی گاز اسیدی است مناسب نمی‌باشد و فقط برای حذف ناچیز (در حد ppm) از H_2S و یا CO_2 به کار می‌رود. بطور کلی غربالهای مولکولی معمولاً برای شستشوی نهایی گاز ترش (Polishing) به کار می‌روند و عموماً پس از واحد شیرین سازی اصلی گاز ترش قرار می‌گیرند.

۳-۵ تبرید جزء به جزء

تبرید جزء به جزء یک فرآیند برای حذف CO_2 از گاز طبیعی می‌باشد. این فرآیند H_2S را از گاز طبیعی حذف نمی‌کند. نیاز به حذف H_2S موجود در گاز طبیعی، باعث می‌شود تا یک فرآیند اختصاصی برای حذف انتخابی H_2S در بالا دست فرآیند تبرید جزء به جزء استفاده گردد.

این فرآیند توسط KOCH توسعه داده شده است و به فرآیند Ryan/Holmes معروف است که شامل استفاده از یک افزودنی هیدروکربنی (که معمولاً "در گاز خوراک طبیعی موجود می‌باشد) برای اینکه نقطه انجماد CO_2 پایین آورده شود، می‌باشد. فرآیندهای تبریدی که در دماهای بالای نقطه انجماد CO_2 کار می‌کنند، برای حذف توده عظیمی از CO_2 از گاز طبیعی به کار برده می‌شوند [۶].

۳-۶ غشاء

این جداسازی مبنی بر این قاعده است که برخی ترکیبات گاز سریع‌تر از بقیه در غشا حل می‌روند یا سریع‌تر از غشا عبور می‌کنند. دی‌اکسید کربن، هیدروژن، هلیوم، سولفور هیدروژن و آب نفوذپذیری بالاتری دارند (Fast Gases).

برعکس نیتروژن، متان و ترکیبات پارافینی سنگین نفوذپذیری کمتری دارند (Slow Gases). گازهای سریع در ردیف گازهای عبور کننده (Permeate) و Slow Gases در ردیف گازهای باقی مانده (Residue Gas) می‌باشند [۶]. برای مثال CO_2 از میان غشاء ۱۵ تا ۴۰ دقیقه سریع‌تر از متان عبور خواهد کرد. غشا فرآیند جالبی برای حذف توده عظیمی از CO_2 و مقدار ناچیزی از H_2S از گاز طبیعی است اما حذف H_2S زمانیکه غلظت آن بالا است (در حد درصد مولی) به دلیل اثر زیان بار این ترکیب بر روی ممبران قابل اجرا نمی‌باشد. پس بنابراین این روش فقط برای حذف توده عظیمی از CO_2 زمانیکه گاز خوراک تقریباً عاری از H_2S باشد، مناسب می‌باشد. غشاها همچنین آب را نیز از گاز خوراک حذف می‌کنند.

پدیده تراوش در چهار مرحله اتفاق می‌افتد [۳]:

- ❖ جذب سطحی CO_2 بوسیله سطح فعال غشاء (جذب سطحی CO_2 بهتر است در فشار بالا انجام شود).
- ❖ CO_2 در غشاء
- ❖ KK نفوذ COLLLLV نفوذ CO_2 از میان غشاء
- ❖ واجذبی CO_2 غشاء در فشار پایین

مواد پلیمری که برای ساختمان غشاء انتخاب می‌شوند باید قابلیت عبوردهی CO_2 را داشته باشند و همچنین انتخاب‌پذیر باشند تا از عبور ترکیبات گازی هیدروکربنی جلوگیری کنند [۹]. فرآیند غشاء می‌تواند یک فرآیند یک مرحله‌ای یا چند مرحله‌ای (معمولاً دو مرحله‌ای) باشد. [۶]

۳-۶-۱ فرآیند یک مرحله‌ای

در این فرآیند یک مجموعه از ممبران‌ها برای حذف توده عظیمی از CO_2 از گاز خوراک به کار برده می‌شوند. از دست رفتن هیدروکربنهای سبک (مخصوصاً متان) اجتناب‌ناپذیر است. هیدروکربنهای سبک به همراه CO_2 در جریان گاز عبور کننده نفوذ کرده، به طوری که غلظت متان در گاز عبور کننده تا ۱۰٪ مولی تجاوز می‌کند [۶].

۳-۶-۲ فرآیند دو مرحله‌ای

برای کم کردن میزان تلفات هیدروکربن‌های سبک به جای فرآیند تک مرحله‌ای می‌توان فرآیند دو مرحله‌ای را به کار برد. در این روش، گاز پس از عبور از مرحله اول چون دارای مقداری هیدروکربن می‌باشد، به عنوان خوراک به مرحله دوم ممبران فرستاده می‌شود. در این مرحله جداسازی CO_2 و هیدروکربن‌ها انجام می‌شود به طوری که تلفات متان می‌تواند به کمتر از ۲٪ حجمی متان در گاز خوراک کاهش یابد.

گازی که از مرحله اول خارج می‌شود دارای فشار کمی می‌باشد بنابراین یک مرحله فشرده‌سازی نیاز داریم تا این گاز را به مرحله دوم انتقال دهیم. گاز باقی مانده از مرحله دوم که غنی از متان است، در یک فشار مناسب به ورودی واحد برگشت داده می‌شود یا به سیستم سوخت گازی واحد در صورت نیاز فرستاده می‌شود [۶].

۳-۶-۳ پیش تصفیه ممبران

ممبران می‌تواند بوسیله مقداری از مایعات آزاد که همراه با گاز حمل می‌شوند تخریب شود. این مایعات ترکیبات آروماتیک و پلی آروماتیک، گلیکول، متانول و آمین می‌باشند که در واقع برای ممبران سم محسوب می‌شوند. بنابراین

برای جلوگیری از تخریب زودرس ممبران به علت وجود این آلاینده‌ها، ضروری می‌باشد تا در قسمت بالادست این واحد پیش تصفیه گاز خوراک انجام شود [۹].

۳-۶-۴ عمر ممبران

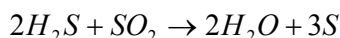
مطابق با کیفیت گاز خوراک، عمر ممبران از ۳ یا ۴ سال بیشتر تجاوز نمی‌کند. بعد از این دوره نیاز خواهد بود که ممبران جدید را آنها جایگزین کنیم. معمولاً برای اینکه جریان واحد ادامه داشته باشد و کار متوقف نشود جایگزینی ممبران‌ها را به تدریج انجام می‌دهند [۶].

۳-۷-۴ تبدیل مستقیم به گوگرد

این فرآیند شامل تبدیل مستقیم H_2S به گوگرد می‌باشد و معمولاً زمانی استفاده می‌شود که مقداری کمی از این آلاینده در گاز خوراک (در حد ppm) موجود باشد. در این فرآیند هیچ مقداری از CO_2 حذف نخواهد شد. این فرآیند معمولاً بر پایه واکنش سولفید هیدروژن با اکسیژن یا دی اکسید سولفور استوار می‌باشد که در نتیجه آب و گوگرد تولید می‌شود. فرآیندهای تبدیل مستقیم غالباً تحت لیسانس می‌باشد که از جمله آنها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱ و ۲ و ۶]:

❖ فرآیند STRETFORD (اکسیداسیون H_2S با اکسیژن)

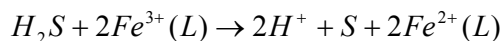
❖ فرآیند IFP (Institute Francais du Petrole) که واکنش به صورت زیر صورت می‌پذیرد:



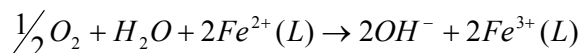
❖ فرآیند Lo-Cat/Sulferox که در این فرآیند از آهن با غلظت بالا و پدیده اکسیداسیون-احیاء استفاده

می‌شود. واکنشهای انجام شده در این فرآیند به صورت زیر می‌باشند:

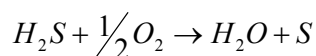
محلول فریک در تماس با گاز در جاذب می‌باشد و H_2S مستقیماً به گوگرد کاهش می‌یابد:



محلول بوسيله یک جریان هوا در فشار پایین مطابق واکنش زیر بازیابی می‌شود:



و واکنش کلی به صورت زیر می‌باشد:



۳-۸-۴ تصفیه Polishing برای حذف H_2S

مقدار مورد قبول H_2S در گاز قابل فروش در سراسر دنیا حدود ۳ppm حجمی می‌باشد، اما در برخی موارد نیاز است تا این مقدار تا ۱ppm حجمی کاهش یابد. فرآیندهای آمین قادر به کاهش غلظت گاز اسیدی را تا این حد نمی‌باشند. غربال مولکولی برای چنین نیازی می‌تواند مناسب باشد اما دفع گاز ناشی از احیا مشکل می‌باشد. در چنین مواردی نصب یک واحد با بستر معین می‌تواند انتخاب مناسبی مطابق اصول فنی و اقتصادی باشد. این جذب شیمیایی با بستر معین یک سیستم بدون احیا کننده می‌باشد که یک اکسید فلزی مانند اکسید روی را استفاده

می‌کند. زمانیکه بستر با سولفور اشباع شد، بستر تخلیه و دوباره بارگیری می‌شود. نقطه ضعف اصلی این فرآیند این است که جاذبی که توسط سولفور اشباع شده است، باید یکباره از ظرف تخلیه می‌شود [۶]. فرآیندهای بستر ثابت اگر وزن سولفور حذف شده کمتر از 200kg/day باشد فرآیندهای مناسبی هستند.

۴. بحث و نتیجه‌گیری

انتخاب نهایی بر پایه ملاکهای اقتصادی از روی لیست محدودی از فرآیندهایی که به طور قطعی برای بدست آوردن ویژگی‌های لازم در گاز فرآوری شده مناسب اند، انجام می‌شود.

فرآیندهای شیمیایی بوسیله توانایی آنها برای واکنش با گازهای اسیدی همراه با تأثیر کم فشار گاز مشخص می‌شوند. این فرآیندها نیازمند مقدار گرمای زیاد برای احیا می‌باشند. کارایی فرآیندهای فیزیکی بیشتر بستگی به فشار گاز دارد. در فشارهای بالا همراه با فشار جزئی زیاد گاز اسیدی فرآیندهای فیزیکی مناسب‌تر از فرآیندهای شیمیایی هستند [۶].

در ادامه به بررسی انتخاب فرآیند شیرین‌سازی مناسب پرداخته می‌شود، هر چند که باید توجه داشت که معیارهای ذکر شده برای انتخاب فرآیند مطلوب، قطعی نمی‌باشند.

۴-۱ جذب CO₂ زمانیکه H₂S در گاز موجود نباشد

برای گازی با فشار جزئی کم CO₂ (کمتر از 15 psia) فرآیند آمین مناسب خواهد بود. (برای مثال DEA و MDEA) به خاطر مصرف زیاد بخار و مشکلات خوردگی MEA استفاده نمی‌شود. برای فشار بالاتر و کمتر از 100 psia، پتاسیم کربنات و فرآیندهای DGA و برای فشار بالاتر فرآیندهای فیزیکی می‌توانند از نظر اقتصادی مناسب‌تر باشند. برای حذف توده عظیم CO₂ فرآیند غشا به علت سادگی آن مناسب است [۶].

۴-۲ جذب همزمان CO₂ و H₂S

MDEA به سختی می‌تواند CO₂ را حذف کند و کربنات داغ نیز ممکن است بوسیله ترکیبات گوگردی آلوده شود.

DEA و MDEA فعال شده که به طور رایج استفاده می‌شوند، زمانی که گاز اسیدی به مقدار کمی باید در محصول باقی بماند، به خوبی فرآیند SULFINOL می‌باشند. با توجه به اینکه در فرآیند SULFINOL جذب همزمان هیدروکربن ها منجر به دشواری عملیاتی می‌شود، اگر گاز محصول با خلوص خیلی زیاد نیاز نباشد می‌توان از حلالهای فیزیکی استفاده کرد.

۴-۳ جذب انتخابی H₂S

در بین فرآیندهای شیمیایی تنها MDEA و DIPA برای این کار مناسب هستند. از طرف دیگر حلالهای فیزیکی مخصوصاً در این مورد مناسب هستند. در برخی موارد نیاز است تا همه H₂S و بخشی از CO₂ حذف شوند که در این شرایط MDEA و SULFINOL مناسب می‌باشند.

۵. مراجع

- ۱- دکتر محمد رضا عادلزاده، "اصول و محاسبات مهندسی پالایش"، انتشارات راه نوین، ۱۳۸۶.
- ۲- دکتر گیتی ابوالحمد، "مبانی پالایش نفت"، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۷۵.
3. I. Devai and R. Delunce, "**Emission of reduced malodorous sulfur gases from waste treatment planets**", Water Enviroment Research, 71, 1999.
4. A.B. Jensen and C. Webb, "**Treatment of H₂S containing gases: A review of microbiological alternatives**", Enzyme and Microbial Technology, 17, 1995.
5. "**GPA glossary-definition of words and terms used in the gas processing industry**", The Gas Processors Suppliers Association.
6. Total final ELF, "**Oil and gas processing plant design and operation training course**", 2002.
7. F. Sidney and Ph. Bosen, "**Causes of amine plant corrosion-design considerations**", The Dow chemical company.
8. C. John and A. Gustov, "**Using mixed amine solutions for gas sweetening**" Brayan research and engineering, 2006.
9. D.I.Kubek and E. polla and F.P. Wilcher, "**Purification and recovery options for gasification**", UOP USA.
10. M. Kevin, "**Optimization of amine sweetening units**", Brayan research and engineering, 2006.