

مطالعه و بررسی فرآیند های شیرین سازی گاز طبیعی با استفاده از محلول های آلکان آمین

محمود زرگان

شرکت مناطق نفتخیز جنوب، شرکت بهره برداری نفت و گاز کارون

m.zargan@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۲۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۲/۱۰

چکیده

یکی از روش های مهم و پرکاربرد جهت حذف گازهای اسیدی موجود در گاز طبیعی، استفاده از محلول آلکان آمین به منظور شیرین سازی گاز می باشد. در این روش در حدود ۵۰ درصد گازهای اسیدی از جریان گاز طبیعی جداسازی انجام می شود. واحدهای فرآیندی تصفیه و شیرین سازی گاز طبیعی در حدود ۸۰ سال است که از محلول های آمین جهت پالایش گاز و جداسازی ترکیبات دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن از جریان گاز ترش مورد استفاده قرار گرفته اند. ناخالصی هایی مانند دی اکسید کربن (CO_2) و سولفید هیدروژن (H_2S) را می توان در داخل گاز طبیعی یافت و حذف این ناخالصی ها بسیار مهم است زیرا می تواند باعث خوردگی شود و از این رو بر ارزش بازار گاز طبیعی تأثیر بگذارد.

کلمات کلیدی: فرآیند شیرین سازی گاز، محلول آلکان آمین، دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن و پالایش گاز.

۱- مقدمه

جداسازی گازهای اسیدی، سولفید هیدروژن (H_2S) و دی اکسید کربن (CO_2)، از گاز ترش به غلظت ناچیز یک فرآیند حیاتی در صنایع شیرین سازی گاز طبیعی است. حذف گازهای اسیدی باید برای جلوگیری از فراتر رفتن آلاینده ها از سطوح ایمن مجاز انجام شود. مشخصات گاز شیرین $1/4$ grain H_2S در هر ۱۰۰ فوت مکعب استاندارد (SCF) است (۱). یکی از روش های مهم و پرکاربرد جهت حذف گازهای اسیدی موجود در گاز طبیعی، استفاده از محلول آلکان آمین به منظور شیرین سازی گاز می باشد. در این روش در حدود ۵۰ درصد گازهای اسیدی از جریان گاز طبیعی جداسازی انجام می شود. واحدهای فرآیندی تصفیه و شیرین سازی گاز طبیعی در حدود ۸۰ سال است که از محلول های آمین جهت پالایش گاز و جداسازی ترکیبات دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن از جریان گاز ترش مورد استفاده قرار گرفته اند (۲).

گاز طبیعی به عنوان ترکیبی از هیدروکربن های سبک با محتوای کم هیدروکربن های سنگین تعریف می شود. هنگامی که گاز طبیعی فقط حاوی این ترکیبات باشد، به عنوان گاز خشک تعریف می شود. علاوه بر ترکیبات ذکر شده، گاز طبیعی اغلب دارای ترکیبات غیر هیدروکربنی مانند سولفید هیدروژن (H_2S) و سایر ترکیبات گوگردی، دی اکسید کربن (CO_2) و آب (H_2O) می باشد. ترکیبات دیگری مانند نیتروژن (N_2) و هلیوم (He) می توانند باشند. ناخالصی هایی مانند CO_2 و H_2S باید به طور کامل یا جزئی حذف شوند تا با مشخصات حمل و نقل مطابقت داشته باشند. اگر با الزامات تعیین شده صنعت گاز و خطوط انتقال گاز مطابقت نداشته باشند، خطوط لوله در معرض خطرات خوردگی قرار می گیرند. هنگام عملیات تصفیه ی گاز طبیعی، محتوای آب، H_2S و CO_2 باید حذف شود تا محصولی با کیفیت بالا برای مصرف کننده نهایی تضمین شود (۳).

گاز طبیعی در زیر زمین تشکیل می شود و معمولاً در مناطقی یافت می شود که هم زغال سنگ و هم نفت در آن قرار دارند. جزء اصلی آن متان است، اما علاوه بر آن حاوی مقادیر کمی بوتان، پروپان و سایر کربوهیدرات ها است. H_2S با آب اسید سولفوریک را تشکیل می دهد، در حالی که CO_2 و آب اسید کربنیک را تشکیل می دهند. این گازهای اسیدی ترکیبات خورنده هستند و باید از جریان گاز طبیعی حذف شوند (۴). آمین ها با توجه به ساختار مولکولی به سه دسته اصلی آمین نوع اول، آمین نوع دوم و نیز آمین نوع سوم تقسیم بندی می شوند. امروزه در حدود ۹۵ درصد واحدهای فرآورش شیرین سازی گاز طبیعی در واحدهای نفت و گاز در سرتاسر جهان براساس تماس مستقیم محلول های آمین با درصد غلظت معین با گاز ترش در برج جذب انجام می شود (۵).

۲- شیرین سازی گاز طبیعی

فرآیندی است که در آن با استفاده از حلال آمینی مانند منواتانول آمین، دی اتانول آمین، تری اتانول آمین، دی گلیکول آمین و متیل دی اتانول آمین به منظور جذب گازهای اسیدی دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن و نیز ترکیبات مرکابتانها مانند COS و R-SH موجود در جریان گاز ترش، مورد استفاده قرار می گیرد (۶). وجود بیش از حد مجاز H₂S در خوراک ورودی واحدهای گازی خوراک اولیه باعث ایجاد مشکلات متعددی از جمله خوردگی خطوط فرآیندی، تجعیزات و ادوات صنعتی و نیز آسیب های زیست محیطی در هنگام استفاده از گاز طبیعی را به همراه خواهد داشت (۷).

برای جلوگیری از مشکلات خوردگی و افزایش ارزش حرارتی گاز، حذف هر دو H₂S و CO₂ (معروف به گازهای اسیدی) مطلوب است. به دلیل خطرات بهداشتی، قراردادهای فروش، انجماد CO₂ و مشکلات خوردگی، حذف هر گونه ترکیب گوگرد و گاز اسیدی از گاز طبیعی (به نام شیرین سازی گاز طبیعی) یکی از مهم ترین مراحل در فرآوری گاز طبیعی است. برخی از روش های شیرین سازی گاز طبیعی مانند جذب، جذب شیمیایی و فیزیکی، و جداسازی غشایی پیشنهاد شده و قابلیت های آنها بررسی شده است. مشاهده شده است که عواملی مانند سرعت جریان گاز، دما، فشار، گزینش پذیری گاز اسیدی مورد نیاز و اقتصاد نقش مهمی در انتخاب روش مناسب برای شیرین سازی گاز طبیعی دارند.

متداول ترین روش مورد استفاده در حذف گازهای اسیدی فرآیند جذب-واجذب است و مناسب ترین حلال ها محلول های آبی آلکانول آمین هستند. هزینه عملیاتی کم، واکنش پذیری و انعطاف پذیری ترکیب حلال متناسب با ترکیبات گازی منجر به افزایش استفاده از این فرآیند شده است. از نظر اقتصادی، مهم ترین عامل در طراحی فرآیند جذب-واجذب، نرخ گردش حلال است. که می تواند حدود ۷۰ درصد از کل هزینه عملیات تصفیه گاز را شامل شود (۸).

۳- تاریخچه شیرین سازی گاز طبیعی

نیاز به تصفیه ی هیدروکربن های سبک و سنگین از آغاز اکتشاف مواد هیدروکربوری شروع شد. گاز طبیعی غنی دارای ترکیبات و ناخالصی های مختلفی است که مناسب سوختن نمی باشد. پیش از آغاز روش های جداسازی گازهای ترش به منظور تصفیه ی گاز طبیعی از آهک استفاده می شد. در سال ۱۹۱۰ از اکسید آهن به منظور تصفیه ی گاز طبیعی و حذف گازهای اسیدی اولین بار در انگلستان استفاده شد. در سال ۱۹۲۰ شرکت کوپر از ماده ی کربنات پتاسیم جهت حذف گازهای اسیدی از جریان گاز طبیعی استفاده کرد. در سال ۱۹۳۰ اولین بار استفاده از آمین های مختلف جهت جداسازی و حذف گازهای اسیدی دی اکسید

کربن و سولفید هیدروژن موجود در گاز طبیعی آغاز شد. از میان آمین ها، تری اتانول آمین اولین آلکانوآمینی می باشد که به صورت تجاری و گسترده در صنعت گاز به منظور شیرین سازی گاز ترش استفاده شد. همچنین در سال ۱۹۳۹ استفاده از روش ترکیب گلیکول با آمین به صورت وسیعی جهت فرآورش گاز طبیعی آغاز شد که داده های خروجی از این فرآیند نتایج مطلوبی به همراه داشته است (۹).

۴- فرآیندهای شیرین سازی گازهای ترش

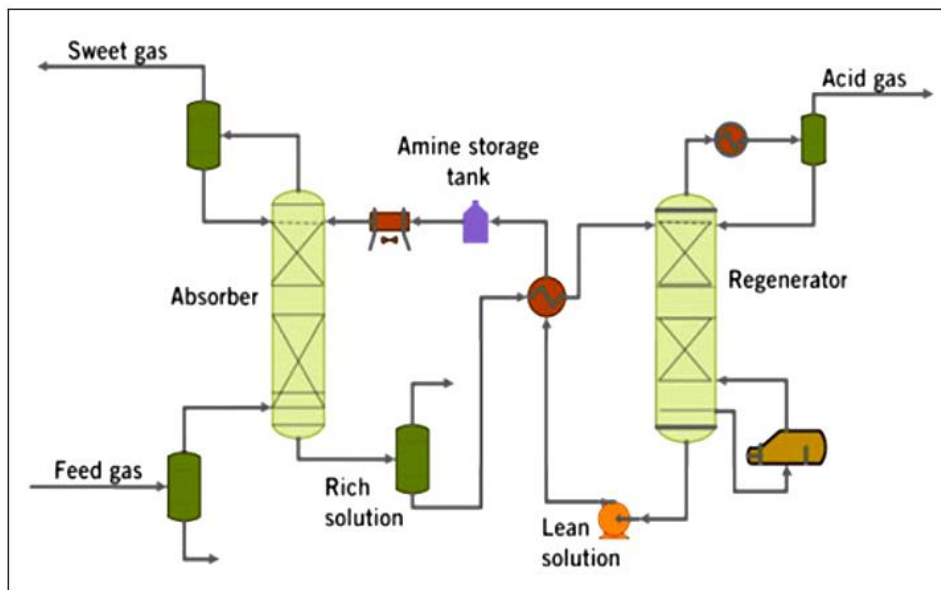
فرآیندهای شیرین سازی گازهای ترش بسیار متعدد بوده که به دو دسته کلی فرآیندهای جذب فیزیکی مانند فرآیندهای OPTISOL و SELEXOL و فرآیندهای جذب شیمیایی مانند DEA، DGA و MDEA تقسیم بندی می شود. تعداد زیادی از فرآیندهای جذب فیزیکی و شیمیایی مذکور تحت لیسانس شرکت های مختلف بوده و تعدادی نیز تحت عنوان فرآیندهای جذب شیمیایی آلکانول آمینی بدون لیسانس و بسیار متداول در سطح دنیا می باشد. در ایران نیز فرآیندهای شیرین سازی آمینی در کارخانه های تصفیه گاز و پالایشگاه های گاز به کار می رود (۱۰).

۵- روش های شیرین سازی گاز طبیعی

حذف دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن که به آنها گازهای ترش یا اسید گفته می شود، در اصطلاح شیرین سازی گاز طبیعی گفته می شود. اهمیت شیرین سازی گاز طبیعی به دلایل زیادی از جمله افزایش ارزش حرارتی گاز، از بین بردن گازهای اسیدی به دلیل مشکلات زیست محیطی ناشی از سوزاندن آنها، جلوگیری از خوردگی تجهیزات و ادوات صنعتی و مسیرهای انتقال گاز شیرین به دست مصرف کننده و یا صادرات گاز می باشد. امروزه از فناوریهای نوینی مانند تزریق گازهای اسیدی جذب شده از فرآیند شیرین سازی گاز به مخازن نفت و گاز استفاده می شود. در این روش که از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است و موجب کاهش انتشار آلودگی های زیست محیطی ناشی از گازهای ترش مانند H_2S و نیز جلوگیری از نشر گاز گلخانه ای CO_2 می شود. ترکیب و محدوده ی فشار گاز استحصالی از چاههای نفت خام و گاز متغیر می باشد. فشار چاههای نفت و گاز در حدود $70 - 20$ bar می باشد.

آگاهی داشتن از انواع فرآیندهای شیرین سازی گاز طبیعی به انتخاب روش مطلوب و نیز شناسایی مزایا و معایب هر کدام کمک شایانی می کند. جهت انتخاب روش مطلوب و مناسب شیرین سازی گاز طبیعی باید موارد زیر توجه ویژه ای شود:

۱. انواع ناخالصی های موجود در جریان گاز طبیعی که باید از گاز حذف شوند.
۲. میزان حجم گازی که باید عملیات پالایش و فرآورش بر روی آن صورت پذیرد (۱۰).



شکل ۱-۵ شماتیک واحد شیرین سازی گاز طبیعی

۶- شرح اجمالی فرآیند شیرین سازی گاز

هدف اصلی از فرآیند شیرین سازی گاز کاهش اجزاء اصلی گاز ترش ورودی CO_2 ، H_2S ، COS و R - SH به میزان مجاز بوده و از آلکانول آمین ها جهت این منظور به طور گسترده استفاده می شود، زیرا آمین ها در آب تولید حلال قلیایی نموده و از این خاصیت جهت جذب شیمیایی اجزای اسیدی گاز استفاده می نمایند. در ابتدا CO_2 و H_2S به طور فیزیکی در حلال آمینی جذب شده که این امر توسط تماس مداوم حلال با گاز ورودی در سینی های برج جذب قابل حصول می باشند در این حالت غلظت CO_2 و H_2S جذب شده در حلال با همین اجزا در فاز گاز به حالت تعادل می رسند که این حالت تعادل بین دو فاز مایع و فاز گاز بوسیله ی قانون هنری قابل بیان می باشد. مولکول های CO_2 و H_2S جذب شده سپس در آب تجزیه شده که یونهای تجزیه شده در فاز مایع با یکدیگر در حالت تعادل می باشند واکنش های زیر نماینگر این تجزیه می باشند (۱-۶) و (۲-۶):



وجود آلکانول آمین در فاز مایع سبب ایجاد واکنش های دیگری شده که یونهای تجزیه شده را جذب مولکول های بیشتری CO_2 و H_2S از فاز گاز به فاز مایع می شوند. باید توجه داشت که در یک فشار جزئی مشخص گازهای اسیدی های در فاز گاز، میزان جذب گازهای اسیدی در حلال مایع با افزایش مولکول ها

یا غلظت الکانول آمین ها افزایش می یابد. واکنش های اصلی الکانول آمین ها با یون های تجزیه شده CO_2 و H_2S که در زیر نمایش داده شده واکنش های مهمی بوده که جهت تغییر حالت تعادلی CO_2 و H_2S در حلال آمینی قابل استفاده می باشند (۳-۶):



تشکیل یون کاربامیت در واکنش های (۲-۶) و (۳-۶) بالا فقط برای آمین های نوع اول و دوم مانند MEA و DGA، DEA در حضور CO_2 قابل حصول می باشد و اکثریت یون های CO_2 فاز گاز توسط واکنش (۲-۶) بالا توسط حلال آمین جذب می شوند. همانطور که از واکنش (۲-۶) مشخص است جهت جذب یک مولکول CO_2 دو مولکول های الکانول آمین می بایستی ترکیب شده و بنابراین این بارگیری CO_2 در فاز آمین حداکثر ۰,۵ مول به الکانول آمین می باشد.

تمامی واکنش های فوق برگشت پذیر بوده و تعادل ایجاد شده با تغییر درجه حرارت و تغییر فشار جزئی CO_2 و H_2S قابل برگشت به سمت دیگر می باشد بنابراین درجه حرارت پایین و فشار بالا در برج جذب میزان جذب گازهای اسیدی به فاز آمین را افزایش می دهد و برعکس احیاء آمین پربار (Rich Amine) که از پایین برج جذب حاصل می شود در درجه حرارت بالا و فشار پایین ممکن می باشد. همانطور که از واکنش های بالا مشخص است گرمای واکنش در برج سبب افزایش درجه حرارت حلال آمینی شده که این خود سرعت واکنش جذب را کند می سازد. هرچه حرارت خوراک گاز و آمین ورودی به برج جذب پایین تر باشد میزان و سرعت عمل در برج جذب بهتر صورت می پذیرد.

در برج احیاء جهت جداسازی گازهای اسیدی از آمین می بایستی گرما به آن داده شده و این گرما توسط باز جوش آور برج احیاء تامین شده تا میزان کافی بخار آب جهت زدودن گازهای اسیدی از حلال آمین تولید گردد. بنابراین بیلان حرارتی برج جذب عبارت است از میزان گرمای داده شده به باز جوش آور و این گرما برابر است با گرمای لازم جهت تجزیه گازهای اسیدی از فاز آمین به علاوه گرمای لازم جهت بالا بردن درجه حرارت آمین ورودی به درجه حرارت تعیین شده پایین برج احیاء که این درجه حرارت معمولاً در حدود ۱۲۰ تا ۱۳۵ درجه سانتیگراد می باشد. بالا بردن درجه می تواند تجزیه شیمیایی آمین گردیده که این پدیده راندمان جذب را کاهش و میزان خوردگی در سیستم را افزایش می دهد. معمولاً درجه حرارت توصیه شده در باز جوش آور حداکثر ۱۴۵ درجه سانتیگراد در نظر گرفته می شود.

کربونیل سولفید (COS) ورودی به برج جذب معمولاً در مجاورت آب و تامین گرمای واکنش، هیدرولیز شده که واکنش آن در زیر آمده است (۴-۶):



که مجدداً CO_2 و H_2S حاصله توسط فاز آمین جذب می شوند درجه حرارت بالاتر برج جذب واکنش فوق را به سمت راست سوق می دهد و در درجه حرارت پایین عمل هیدرولیز به کندی صورت می گیرد.

۷- بررسی عوامل فرآیندی در واحدهای شیرین سازی آمینی

عوامل بسیار زیادی در جذب H_2S در محلول آمین موثر بوده که موارد زیر از مهمترین آنها می باشند:

۱. نوع آمین
۲. بارگیری گازهای اسیدی توسط آمین غنی
۳. درصد احیاء آمین پربار در برج احیاء یا بار حرارتی بازجوش آورهای برج احیاء
۴. درجه حرارت پایین در برج جذب
۵. فشار جزئی H_2S در خوراک گاز ورودی
۶. میزان آمین در گردش

از موارد فوق ذکر شده در دو بند آخر به عنوان عوامل موثر فرآیندی محسوب نشده بلکه بیشتر تابع مبانی طراحی و شرایط خوراک گاز ورودی می باشند ولی بررسی بیشتر موارد فوق و انتخاب بهترین حالت فرآیندی هر مورد، سبب بالا رفتن راندمان فرآیند جذب گازهای اسیدی و در کل پایین آمدن هزینه طرح می شود.

۸- مقایسه فرآیندهای مختلف آلکانول آمینی

از متداولترین فرآیندهای جداسازی گازهای اسیدی، فرآیند جذب شیمیایی آنها توسط آلکانول آمین ها می باشد که در ایران نیز این فرآیند در پالایشگاههای نفت و گاز به تعداد زیاد استفاده شده و تجربه بالایی نیز در این زمینه کسب شده است.

۸-۱- ساختار مولکولی آلکانول آمین ها

در صنعت گاز مهمترین روش برای جداسازی ترکیبات گازهای اسیدی موجود در گاز طبیعی، استفاده از حلال های آمینی می باشد. روش مورد استفاده در این فرآیندها جذب به همراه واکنش شیمیایی می باشد آلکانول آمین ها، مشتقات آلی آمونیاک هستند که دارای حلالیت آلی و خاصیت بازی دارند (۱۱). براساس تعداد گروه های آلی متصل شده اتم نیتروژن، محلول های آمین که بازهای ضعیفی نیز می باشند، به سه

^۱Acid Gas Loading

گروه تقسیم بندی می شوند (۱۱). به طور کلی ساختار مولکولی آلکانول آمین ها از یک گروه آمینو و یک گروه هیدروکسیل تشکیل شده اند. آمین های مورد استفاده جهت شیرین سازی گاز طبیعی شامل:

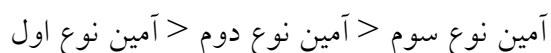
۱. آمین های نوع اول: مونو اتانول آمین و دی گلیکول آمین
۲. آمین های نوع دوم: دی اتانول آمین و دی ایزوپروپانول آمین
۳. آمین های نوع سوم: تری اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین (۱۲).

آمین ها در تعداد رادیکال های الکل ها با جانشینی هیدروژن های مولکول آمونیاک تفاوت دارند. در این ساختار مولکولی گروه آمینو (NH) باعث بالا بردن قدرت بازی محلول آمینی شده که در نتیجه ی آن جذب گازهای اسیدی در فرآیند شیرین سازی گاز طبیعی افزایش پیدا می کند. گروه هیدروکسی (OH) در این ساختار باعث افزایش وزن مولکولی محلول آمینی شده که در نتیجه ی آن کاهش فشار بخار محلول و نیز باعث افزایش حلالیت محلول آمینی در آب می شود (۱۱).

ساختار مولکولی آمین نوع اول بدین صورت است که از اتصال فقط یک گروه آلی به اتم نیتروژن تشکیل شده است. این نوع آمین ها خاصیت بازی قوی داشته و نیز دارای بنیان الکلی می باشند. نمونه ی آمین های نوع اول شامل مونو اتانول آمین و دی گلیکول آمین می باشند.

ساختار مولکولی آمین نوع دوم بدین صورت است که از اتصال دو گروه آلی به اتم نیتروژن تشکیل شده است. خاصیت بازی این نوع آمین از آمین نوع اول کمتر و یا به عبارتی ضعیف تر است. همچنین آمین نوع دوم دارای دو بنیان الکلی می باشند. نمونه ی آمین های نوع دوم شامل دی اتانول آمین و دی ایزوپروپانول آمین می باشند. ساختار مولکولی آمین نوع سوم بدین صورت است که از اتصال سه گروه آلی به اتم نیتروژن تشکیل شده است. خاصیت بازی این نوع آمین ها از آمین های نوع اول و دوم بسیار کمتر و یا به عبارتی ضعیف تر می باشند. همچنین آمین نوع سوم دارای سه بنیان الکلی می باشند. نمونه ی آمین های نوع اول شامل تری اتانول آمین و متیل دی اتانول آمین می باشند (۱۱).

میزان قلیایی بودن و واکنش پذیری آمین ها نوع اول، دوم و سوم با گازهای ترش دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن تفاوت دارند و به شکل زیر می باشند:



با افزایش تعداد گروه های هیدروکسیل در ساختار مولکول آمین، مقدار حلالیت آب در حلال آمین زیاد می شود و از طرفی مقدار حلالیت سایر هیدروکربن ها روند کاهشی خواهد داشت. همچنین با افزایش گروه

های آلیفاتیک در حلال آمین، مقدار حلالیت مولکول های هیدروکربنی زیاد شده و مقدار حلالیت آب در حالت کاهش پیدا می کند (۱۱).

۲-۸- پارامترهای موثر در انتخاب نوع حلال

۱. ترکیبات گاز طبیعی ورودی
۲. ترکیبات گاز اسیدی موجود در گاز طبیعی
۳. مشخصات گاز سبک تولیدی
۴. مقدار هدررفت آمین
۵. ادوات مورد نیاز برای روش شیرین سازی
۶. روش گزینش پذیری جهت جداسازی گازهای ترش
۷. روش تبدیل گازهای اسیدی
۸. هزینه های حلال جبرانی
۹. دما و فشار گاز ورودی و گاز سبک تولیدی (۱۳).

۳-۸- فرآیندهای جذب بوسیله حلال های فیزیکی

فرآیندهای جذب بوسیله ی حلال های فیزیکی بر اساس انحلال فیزیکی CO_2 و H_2S در حلال مورد نظر گفته می شود. انحلال پذیری در این فرآیندها به دو عامل فشار جزئی گازهای ترش و دما عملیاتی بستگی دارد. از مزایای این فرآیند این است که جهت جداسازی گاز های اسیدی به گرما نیاز نداشته یا مقدار گرمای کمی مورد نیاز است. از معایب این فرآیندها این است که هیدروکربن های سنگین همراه با جریان گاز طبیعی با حلال فرآیندی جذب شده و با گازهای اسیدی از سیستم دفع می شود.

۱-۳-۸ موارد استفاده از حلال های فیزیکی در فرآیندهای جذب

۱. فشار گاز ورودی بالاتر از ۵۰ psi
۲. مقدار گازهای ترش در جریان گاز طبیعی زیاد باشد
۳. دفع گزینشی گاز H_2S
۴. هیدروکربن های سنگین تر از C_3^+ دارای غلظت کم در خوراک ورودی (۱۳).

در فرآیندهای جذب بوسیله ی حلال های فیزیکی به این شکل انجام می شود که حلال از بالای برج جذب

و گاز از پایین برج جذب به شکل ناهمسو با هم تماس پیدا کرده و بدین ترتیب گازهای اسیدی جذب حلال می شود. عملیات دفع گازهای اسیدی به شکل انبساط های پشت سر هم صورت می گیرد. جهت شیرین سازی حلال نیز از با استفاده از گاز خنثی یا از به جوش آوردن حلال در برج احیاء انجام می شود.

۱-۳-۱-۱ حلال های فیزیکی

امروزه جهت شیرین سازی گاز طبیعی فقط تعداد کمی از حلال های آلی به منظور حلال فیزیکی مورد استفاده قرار می گیرند. این حلال ها باید ظرفیت تعادلی بالاتری در مقایسه با آب در جهت جذب گازهای اسیدی و ظرفیت تعادلی کمتری در جذب ترکیبات گاز شیرین را داشته باشند.

از دیگر مشخصات حلال های فیزیکی می توان به داشتن خاصیت جذب بالای آب، خوردندگی در سیستم ایجاد نکند، با اجزا سبک گاز واکنش ناپذیر باشد، داشتن فشار بخار کم در دمای محیط و از نظر اقتصادی هزینه کمی را نیز داشته باشد. فرآیندهای مختلف شیرین سازی گاز طبیعی با استفاده از حلال فیزیکی مورد نظر در جدول (جدول ۸-۱) آمده است. همچنین بعضی از خواص حلال های فیزیکی در جدول نمایش داده شده اند.

جدول ۸-۱ فرآیندهای شیرین سازی گاز با حلال فیزیکی

نام فرآیند	حلال مورد استفاده در فرآیند
فلور ^۱	پروپیلن کربنات
سلکسول ^۲	دی متیل اتر پلی اتیلن گلیکول
اسپاسولو ^۳	متیل ایزوپروپیل اتر پلی اتیلن گلیکول
پوریسول ^۴	N-متیل-۲-پیرولیدین
رکتسول ^۵	متانول
ایفیکسول ^۱	متانول

^۱Flour

^۲Selexol

^۳Sapsolve

^۴Purisol

^۵Rectesol

تری بونیل فسفات	استاسلوان ^۲
متیل سیانو اسات	متیل سیانواستات

از بین حلال های فیزیکی کاربردی در انواع فرآیندهای فیزیکی دی متیل اتر پلی اتیلن گلیکول، متانول، پروپیلن کربنات و اسپاسولو جهت جذب گازهای اسیدی سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن خواص مناسبی را از خود نشان می دهند. بعضی از خاصیت های حلال های فیزیکی مورد استفاده در فرآیندهای فیزیکی در جدول (جدول ۸-۲) آمده است.

جدول ۸-۲ مقایسه حلال های مختلف

رکتسول	پوریسول	فلور	سلکسول	فرآیند
MeOH	NMP	PC	DEPG	حلال
۷۸/۵	۱۰۲۷	۱۱۹۵	۱۰۳۰	چگالی (kg/m^3) در ۲۵□
۰,۶	۱/۶۵	۳	۵/۸	ویسکوزیته (cp) در ۲۵□
۳۲	۹۹	۱۰۲	۲۸۰	وزن مولکولی
۱۲۵	۰,۴۰	۰,۰۸۵	۰,۰۰۰۷۳	فشار بخار (mmHg) در ۲۵°C
-۹۲	-۲۴	-۴۸	-۲۸	نقطه انجماد (°C)
۶۵	۲۰۲	۲۴۰	۲۷۵	نقطه جوش (°C) در ۷۶۰ mmHg
۰,۱۲۲	۰,۰۹۵	۰,۱۲	۰,۱۱	هدایت گرمایی ($ft. °F Btu/hr$)
۰	۰	۶۵	۱۷۵	حداکثر دمای عملیاتی (°C)
۰,۵۶۶	۰,۴۰	۰,۳۳۹	۰,۴۹	گرمای مخصوص در (۲۵□)
۰,۴۲۵	۰,۴۷۷	۰,۴۵۵	۰,۴۸۵	حلالیت CO_2 در ($ft^3/U.S. gal$) (۲۵□)

۹- تقسیم بندی فرآیندهای تصفیه گاز آمینی

فرآیندهای تصفیه گاز آمینی به طور کلی به دو دسته فرآیندهای انحصاری و غیر انحصاری تقسیم بندی می شوند.

فرآیندهای انحصاری به فرآیندهای اطلاق می شود که طراحی و یا بهره برداری از آن نیاز به خرید دانش فنی می باشد. در محدوده فرآیندهای انحصاری با شرکت های مختلف صاحب لیسانس فرآیند شیرین سازی

^۱Ifpexol^۲Staslovan

مکاتبات متعددی صورت می پذیرد که با توجه به محدودیت ترکیبات گوگردی آلی گازهای شیرین خروجی (۳۰۰۰۰) پروژه، بسیاری از آنها، قادر به رسیدن به این میزان ترکیبات گوگردی آلی در گاز شیرین خروجی توسط فرآیند تحت لیسانس خو نبودند. از فرآیندهای غیرانحصاری تصفیه گاز توسط حلال آمین نیز می توان به فرآیندهای DEA، DGA و MEA اشاره کرد که دانش فنی آن در دسترس بوده و حلال آمین نیز محدودیت خاصی در سطح دنیا ندارد.

در محدوده فرآیندهای غیر انحصاری فرآیند DGA بهترین کاربرد را می تواند داشته باشد. زیرا اولاً اطلاعات و دانش فنی آن در دسترس بوده و ثانياً تجربه قبلی استفاده از این حلال نیز در ایران وجود دارد. با توجه به بررسی های انجام شده روی سایر فرآیندهای تحت لیسانس، دانش فنی تمام آنها در انصار کمپانی صاحب لیسانس بوده و در کل وابستگی کاملی از نظر دانش فنی، تهیه و خرید حلال برای استفاده کننده به همراه خواهد داشت.

۱۰- معرفی فرآیندهای غیر انحصاری قابل استفاده در شیرین سازی گاز

۱۰-۱- فرآیند MEA

فرآیند MEA از قدیمی ترین فرآیندهای مورد استفاده در تصفیه گازهای ترش بوده و در ایران نیز سابقه طولانی دارد. به طور معمول غلظت این محلول بین ۱۵ تا ۲۵ درصد و بارگیری آن نیز بین ۰,۳ تا ۰,۳۵ می باشد. این آمین از نوع آمین های نوع اول و بسیار فعال بوده و به راحتی می تواند مشخصات گاز شیرین خروجی را برآورده سازد و در مجاورت ترکیبات گوگردی آلی (CS_2 , COS) پایداری خود را از دست داده و تولید واکنش های یک طرفه ای نموده و در نهایت سبب تجزیه آمین و پایین آمدن راندمان جذب می شود.

۱۰-۱-۱ مزایای استفاده از فرآیند MEA

۱. خاصیت جذب بالای گازهای اسیدی
۲. قیمت پایین حلال
۳. تمایل کم به جذب ترکیبات هیدروکربوری

۱۰-۱-۲ معایب استفاده از فرآیند MEA

۱. عدم پایداری حلال در مجاورت ترکیبات گوگردی آلی مانند CS_2 و COS و تولید محصولات واکنش خورنده در سیستم

۲. بالا بودن فشار بخار حلال و در نتیجه هدررفت بالای آمین از سیستم
۳. عدم جذب کافی مرکاپتان های همراه گاز خوراک
۴. مصرف بالای بخار جهت احیاء آمین پربار و در نتیجه سرمایه گذاری بالا در تجهیزات جانبی
۵. خورندگی بالا در سیستم های تصفیه گاز توسط حلال MEA

با توجه به موارد اشاره شده فوق و اینکه این فرایند در طراحی های جدید واحد های شیرین سازی در سطح دنیا کاربردی ندارد استفاده از آن جهت تصفیه گاز ترش ورودی به کارخانه شیرین سازی توصیه نمی شود.

۲-۱۰- فرآیند MDEA

آمین MDEA از آمین های نوع سوم بوده و مستقیماً با دی اکسید کربن ورودی همراه گاز ورودی ترکیب نمی شود. این آمین با اسید کربنیک و یون کربونیت محلول ترکیب شده ولی در کل سرعت واکنش هایی که منجر به کاهش CS_2 ورودی می شود بسیار کم است. در این فرآیند سولفید هیدروژن به سرعت با MDEA ترکیب شده و توسط این آمین جذب می شود و این خاصیت سبب شده است که از این آمین در موارد جذب انتخابی H_2S در مجاورت CO_2 مورد نظر باشد، استفاده گردد.

این آمین به طور معمول در غلظت های بین ۳۰ تا ۵۰ درصد بکار رفته و مشکلات خورندگی محلول آن در غلظت های مذکور کم می باشد. احیاء محلول پر بار این نوع آمین در برج احیاء براحتی صورت می گیرد و به همین دلیل نیز هزینه های عملیاتی این فرایند در مقایسه با فرآیندهای دیگر تصفیه گاز آمینی پایین تر می باشد.

۱-۲-۱۰ مزایای استفاده از فرآیند MDEA

۱. جذب انتخابی H_2S در مجاورت CO_2 برای مواردی که مشخصات گاز خروجی برای CO_2 دارای محدودیت نباشد.
۲. خورندگی پایین سیستم لوله کشی و تجهیزات در واحدهای تصفیه گاز توسط حلال MDEA.
۳. هزینه عملیاتی پایین نسبت به سایر آمین های غیر انحصاری
۴. ثبات شیمیایی بالا و گرمای واکنش پایین

۲-۲-۱۰ معایب استفاده از فرآیند MDEA

۱. عدم جذب CO_2 به میزان کافی در شرایطی که نسبت CO_2/H_2S در خوراک گاز ورودی بالا نبوده و

میزان CO_2 گاز شیرین خروجی نیز دارای محدودیت می باشد.

۲. پایین تر بودن خاصیت جذب این آمین به نسبت حلال های آمین غیر انحصاری دیگر به دلیل اینکه MDEA از آمین های نوع سوم می باشد.

۳-۱۰- فرآیند DEA

مسائل خوردگی این حلال تا غلظت ۳۵ درصد با استفاده از متلوژی مناسب در نقاط حساس و در معرض خوردگی بیشتر قابل حل می باشد و مقدار آمین بارگیری گازهای اسیدی در حلال آمین بالا می باشد. در این فرآیند به علت بالا بودن نقطه جوش آن عمل تمیز سازی محلول از سایر ناخالصی ها توسط فیلترهای مکانیکی و کربن فعال براحتی قابل انجام است. هدر رفت این نوع آمین در مقایسه با سایر حلال های آمینی غیر انحصاری دیگر پایین بوده و میزان هدر رفت آن در حدود ۵ پوند برای هر میلیون فوت مکعب گاز در شرایط نرمال فرآیندی بر آورد می شود. نکته قابل توجه دیگر حلالیت کم هیدروکربورهای سنگین گاز در محلول DEA می باشد.

۱-۳-۱۰ مزایای استفاده از فرآیند DEA

۱. با توجه به استفاده متعدد در پالایشگاه های گاز کشور، تجربیات لازم و دانش فنی مورد نیاز آن در کشور موجود می باشد
۲. DEA با غلظت ۳۰ درصد دارای قابلیت بارگیری گازهای اسیدی به مقدار بالا می باشد.
۳. مقدار خوردگی محلول DEA (آمین نوع دوم) نسبت به DGA (آمین نوع اول) کمتر می باشد.
۴. محصولات جانبی واکنش های شیمیایی این نوع حلال بدون نیاز به RECLAMER از سیستم آمین قابل دفع می باشد.
۵. میزان هدر رفت محلول DEA نسبت به DGA کمتر است.
۶. قیمت این حلال نسبت به DEG کمتر بوده و سازنده های زیادی در سطح دنیا این نوع حلال آمینی را تولید می کنند.

۲-۳-۱۰ معایب استفاده از فرآیند DEA

۱. بالا بودن بار حرارتی باز جوش آورهای حیاء نسبت به فرآیند DEG و در نتیجه مصرف هزینه بالاتر مصرف بخار
۲. بالاتر بودن میزان آمین در گردش نسبت به فرآیند DEG

۴-۱۰- فرآیند DGA

فرآیند DGA بطور معمول با غلظت های بین ۴۵ تا ۶۵ درصد وزنی بکار می رود. نکته قابل توجه در این فرآیند بالا بودن گرمای واکنش عمل جذب حلال DGA در برج جذب بوده که این پدیده یکی از معایب اولیه ی این فرآیند می باشد. زیرا بالا بودن درجه حرارت سیکل آمین اولاً شدت خوردگی روی تجهیزات را افزایش داده ثانیاً در قسمت های پایین برج جذب، درجه حرارت آمین پربار بالا رفته و از بازدهی واکنش کاسته می شود و به همین دلیل توصیه نمی شود که در این فرآیند درجه حرارت های حلال و گاز ورودی به برج جذب تا حد امکان پایین آورده شود تا بتوان جریان آمین در گردش را در حد مطلوب نگه داشت.

یکی دیگر از معایب این فرآیند هدر رفت بالای آن بوده که در حدود ۶/۵ پوند در هر میلیون فوت مکعب گاز در شرایط استاندارد برآورد می شود. با توجه به قیمت بالای این حلال هزینه های عملیاتی این فرآیند نیز بالا می باشد. محدوده ی کارکرد فشار این فرآیند بین ۱۵ تا ۴۰۰ پوند بر اینچ مربع نسبی بوده که نزدیک به فشار کارکرد گاز ورودی پالایشگاه گاز می باشد.

۱-۴-۱۰ مزایای استفاده از فرآیند DEG

۱. استفاده از این نوع حلال در سطح دنیا با توجه به محدوده ی فشار عملیاتی مورد استفاده.
۲. پایین تر بودن بار حرارتی باز جوش آور های برج احیاء نسبت به فرآیند DEA هزینه عملیاتی تولید بخار را کاهش می دهد.
۳. به دلیل بالاتر بودن درجه حرارت برج جذب، حلال DEG قابلیت جذب COS بیشتری نسبت به DEA را دارا می باشد.
۴. مقدار آمین در گردش آن به دلیل بالاتر بودن غلظت محلول پایین تر از فرآیند DEA می باشد.

۲-۴-۱۰ معایب استفاده از فرآیند DEG

۱. استفاده از این نوع فرآیند هیچ نوع تجربه قبلی در کشور و نیز دانش فنی آن نیز به طبع آن موجود نمی باشد.
۲. بالاتر بودن قیمت DEG نسبت به حلال DEA و هدر رفت بالای آن هزینه های عملیاتی را بالاتر می برد.
۳. خرید حلال DEG در دنیا محدود و انحصاری می باشد.
۴. خاصیت خوردندگی حلال DEG نسبت به DEA بالاتر می باشد.

۱۰-۵- انتخاب آمین DEA و DEG

جدول ۱-۱۰ مقایسه فرآیندی DEA و DEG

DESCRIPTION	DEA 27%	DEA 30% DESIGN CASE	DEA 34%	DGA 50%	DGA 55%	DGA 60%	DGA 65%
SWEET GAS H2S , PPM	3.6	3.6	3.6	4.0	4.2	4.2	4.0
AMINE CIRC.RATE , GPM	1530	1423	1380	1305	1272	1260	1258
LOADING,MOL/MOL AMINE	0.55	0.54	0.50	0.36	0.33	0.32	0.29
REBOILER DUTY,BTU/GAL LEAN AMINE	1079	1000	1060	1046	1050	1060	1090
REFLUX RATIO	1.65	1.34	1.30	1.25	1.30	1.34	1.39
REBOILER TEMP.,DEG C	124.8	125.1	125.6	127.5	128.8	129.5	130.8
REBOILER DUTY,MMKCAL/H	25.0	21.5	22.1	20.7	20.1	20.2	20.7
CONTACTOR BTM TEMP. , DEG C	75.5	79.0	81.2	94.0	96.7	98.0	99.4
LEAN AMINE TEMP. TO CONTRACTOR ,DEG C	60	60	60	60	60	60	60

جدول ۲-۱۰ مقایسه و معایب فرآیندهای DEA و DEG

فرآیند DEA	فرآیند DEG	توضیح موارد
خوب	متوسط	کاربرد در صنعت نفت و داشتن تجربه عملیاتی
۲۵ تا ۳۵	۵۰ تا ۶۵	غلظت محلول (% W)
بالا	متوسط	بارگیری گازهای اسیدی
متوسط	بالا	خورندگی
پایین	بالا	تجزیه حلال توسط ترکیبات گوگردی آلی و دی اکسید کربن
خیر	آری	نیاز به نصب Recailmer
متوسط	بالا	میزان هدر رفت حلال
خوب	خوب	جذب گازهای اسیدی
بالا	متوسط	بار حرارتی جوش آور (Heat/ Gal Of Amine)
متوسط	متوسط	جذب سولفورهای آلی (R-SH, COS و CO _۲)
کم	متوسط	خاصیت جذب هیدروکربورهای فاز گاز
بالا	متوسط	مصرف UTILITY
کم	کم	مشکلات عملیاتی و تعمیراتی
خوب	بد	در دسترس بودن حلال
پایین	بالا	قیمت حلال

۷. بررسی فرآیند جداسازی گاز طبیعی از نفت خام. یدی، زهرا و دلسالم، رعنا. تهران: انجمن علوم و فناوریهای شیمیایی ایران، ۱۳۹۸. دومین کنگره ملی شیمی و نانو شیمی از پژوهش تا فناوری.

۸. Diethanolamine Solution in a Natural Gas Sweetening Unit. Salimi Darani, Nasrin, et al. 2021, ACS OMEGA, 6, pp. 12072-12080.

۹. شبیه سازی دینامیکی و بررسی عملکرد سیستم کنترل واحد آمین پالایشگاه گاز ایلام. آهنگری، ایمان. ۱۳۹۸. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی سهند.

۱۰. بررسی پیکربندی های مختلف غشائی در فرآیند شیرینسازی گاز طبیعی با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی. امیری، سهند. ۱۳۹۴. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه محقق اردبیلی.

۱۱. بهینه سازی فرآیندهای جذب و احیا در واحد شیرین سازی گاز ترش پالایشگاه امام خمینی(ره) شازند و ارزیابی اقتصادی آن. ذبیحی بیدگلی، علیرضا. ۱۳۹۸. پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه اراک.

۱۲. شبیه سازی واحد شیرین سازی گاز مایع طبیعی ۱۲۰۰ گچساران به کمک نرم افزار هایسیس و بهینه سازی شرایط فرآیندی. دهقان کلاگری، عظیم. مکان نشر نامشخص: پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۹۵.

۱۳. مقایسه عملکرد حلال های فیزیکی و شیمیایی جهت شیرین سازی گاز طبیعی. خواستار، ناصر. ۱۳۹۴. پایان نامه کارشناسی ارشد فرآوری و انتقال گاز، دانشگاه فردوسی مشهد.

۱۴. Approach and Sustainability Evaluator. Aliff Radzuan, M.R., et al. Melaka Malaysia: Norzahir Sapawe, 2019. International Conference on Chemical Sciences and Engineering, Volume 19, Part 4. pp. 1628-1637.

۱۵. modify LPG and NGL Production with minimizing CO₂ emission to the environment chinese journal Chemical Engineering.

۱۶. Engineering and Processing 107 (2016) 157-167.