



جداسازی مرکاپتان‌ها از گاز طبیعی با روش جذب سطحی

سیدهادی نجفی نسب*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

رویا امین پور

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

عزیز باباپور

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

چکیده

مرکاپتان‌ها (تیول) آلاینده‌های بدبویی هستند که با محیط‌زیست ما سازگار نمی‌باشند. در میان تیول‌ها متیل مرکاپتان نماینده یک ترکیب بدبو با سمیت قابل توجه و آستانه بوی بسیار پایین می‌باشد که اغلب از منابع طبیعی، فرآیندهای تصفیه نفت خام، صنعت خمیرچوب، عملیات انجام شده روی زباله‌ها و فعالیت‌های مرتبط با انرژی به دست می‌آید. به خاطر تمام مشکلاتی که مرکاپتان‌ها در صنایع نفت و یا فرآوری گاز طبیعی مانند صدمات قابل ملاحظه به شبکه انتقال، به سبب وجود فرآیند خوردگی و دستگاه‌های مصرف کننده گاز به وجود می‌آورند و هم چنین مصرف-کنندگان خانگی گاز علاقه دارند غلظت مرکاپتان در گاز طبیعی آن‌ها کم‌تر از ۲-۵ ppm باشد که این امر سبب می‌شود که بحث جداسازی مرکاپتان‌ها از گاز طبیعی پیش روی ما قرار بگیرد. اغلب فرآیندهای مدرن برای حذف کامل مرکاپتان براساس جذب سطحی و واکنش‌های شیمیایی استوار هستند که در این مقاله، مروری به جداسازی مرکاپتان از گاز طبیعی با روش جذب سطحی پرداخته شده است.

کلیدواژه: مرکاپتان‌زدایی، تیول، جذب سطحی، واکنش‌های شیمیایی

مقدمه

گاز طبیعی ترش استخراج شده از چاه‌های گاز شامل مخلوطی از گازهای سوختی نظیر متان، اتان، پروپان، بوتان، گاز نیتروژن، گاز دی‌اکسید کربن، گاز سولفید هیدروژن، آب، میعانات گازی، جیوه و مقادیر بسیار کمی از سایر ترکیبات مانند انواع مرکاپتان‌ها و ترکیبات سولفور، گل ولای و غیره به صورت گاز، مایع و ذرات جامد می‌باشد [۱]، [۲]. مقادیر مواد ذکر شده بسته به نوع منبع استخراج متفاوت است. گاز طبیعی که توسط خطوط لوله سراسری و شبکه‌های شهری منتقل و به مصرف‌کنندگان خانگی و تجاری عرضه می‌شود باید به حدی بو داشته باشد که اگر گاز نشت یافته در فضا به مقدار یک پنجم حد پایین انفجار خود برسد، توسط افراد عادی با حد متوسط بویایی، قابل تشخیص باشد لذا بایستی به گاز که در حالت طبیعی خود فاقد بو است به مقدار معین مواد بودار^۱ که ترکیبات آلی گوگردی است به عنوان یک ماده هشدار دهنده به آن افزود [۲]. با توجه به اهمیت مصرف این ماده در خطوط انتقال گاز شهری، هیات مدیره شرکت ملی گاز ایران مصوبه‌ای را برای تولید ماده بودارکننده در داخل کشور (که در حال حاضر به دلیل محدود بودن واحدهای تولید این ماده در دنیا، خرید آن حالت انحصاری به خود گرفته و وارداتی است) با همکاری پژوهش‌گاه صنعت نفت و مدیریت پژوهش و فن آوری شرکت ملی گاز ایران صادر کرد که پیرو آن پس از بررسی‌های انجام شده از سوی این دو مرکز، فرآیند تولید ماده بودارکننده با استخراج مرکاپتان‌ها از طریق احداث واحد DMC با خوراک میعانات گازی پارس جنوبی و سپس جداسازی بوتیل مرکاپتان و پروپیل مرکاپتان از مخلوط مرکاپتان‌ها به عنوان ادورانت، به همین منظور با همکاری موسسه تحقیقاتی روسیه و بر اساس پشتیبانی علمی و فنی واحد پایلوت موجود در پژوهش‌گاه صنعت نفت، این واحد تولیدی در فاز یک مجتمع پارس جنوبی احداث می‌شود و خوراک آن میعانات گازی فاز یک مجتمع پارس جنوبی خواهد بود. این میعانات حاوی مقادیر

زیادی از انواع مرکاپتان‌ها است. در این مرحله مرکاپتان‌ها (که مواد مضر برای میعانات گازی محسوب می‌شوند) از طریق فرآیند DMC از آن جدا شده و در مرحله بعدی واردستون تقطیر می‌شود و از آن مرکاپتان‌های مناسب (C3-SH و C4-SH و ایزومرهای آن‌ها) به دست خواهد آمد. مخلوط مرکاپتان‌های مذکور به عنوان ادورانت استفاده می‌شود [۳]. مرکاپتان‌ها (تیول‌ها) مواد آلی فرارگونه گوگردی شناخته شده برای بوی نامطبوع خود هستند که سمی و خورنده می‌باشند و به صورت گاز بی‌رنگ با بویی مانند کلم پوسیده و یا پخته شده است [۴]، [۵] که با محیط‌زیست ما سازگار نمی‌باشند. در میان تیول‌ها متیل مرکاپتان نماینده یک ترکیب بدبو با سمیت قابل توجه و آستانه بوی بسیار پایین و در حدود ۰/۴ ppb می‌باشد که اغلب از منابع طبیعی، فرآیندهای تصفیه نفت خام، صنعت خمیرچوب، عملیات انجام شده روی زباله‌ها و تایید نهایی شد فعالیت‌های مرتبط با انرژی به دست می‌آید [۶]. مرکاپتان‌ها دارای فرمول R-S-H می‌باشند که R یک گروه آلکیل است. میزان خطرناک بودن مرکاپتان، بستگی به میزان سنگین بودن آن‌ها دارد به این صورت که هرچه گروه آلکیل سنگین‌تر باشد خطر مرکاپتان کم‌تر خواهد بود (فشار بخار کم‌تری خواهد داشت). مرکاپتان‌های موجود در گاز طبیعی اکثراً مرکاپتان‌های سبک می‌باشند [۷]. به خاطر تمام مشکلاتی که مرکاپتان‌ها در صنایع نفت و یا فرآوری گاز طبیعی مانند صدمات قابل ملاحظه به شبکه انتقال، به سبب وجود فرآیند خوردگی و دستگاه‌های مصرف‌کننده گاز به وجود می‌آورند و همچنین مصرف‌کنندگان خانگی علاقه دارند غلظت مرکاپتان در گاز طبیعی آن‌ها کم‌تر از ۲-۵ ppm باشد زیرا تماس با این غلظت از آن بر روی چشم و شش‌ها اثر گذاشته و غلظت‌های بیش‌تر از آن باعث از بین رفتن توانایی بویایی و در نهایت مرگ می‌شود. به همین دلایل دانشمندان علاقه مند به حذف آن‌ها از گاز یا جریان مایع می‌باشند. گاز

^۱Odorant

خاصیت هم برای ردیابی نشت گاز در محل مصرف ضمن کنترل غلظت آن استفاده می‌گردد [۸].

کیفیت خوراک صنایع پایین دستی بخش بزرگی از گاز طبیعی شیرین شده خوراک صنعت پتروشیمی می‌گردد. غلظت بیش از حد استاندارد گازهای اسیدی فرآیندهای پتروشیمی را با اختلال مواجه می‌کند [۸].

روش‌های شیرین‌سازی و جداسازی مرکاپتان‌ها از گاز طبیعی

در این راستا روش‌هایی پیشنهاد شده است مانند:

- ۱- استفاده از حلال‌های فیزیکی
- ۲- واکنش‌های شیمیایی
- ۳- جذب سطحی
- ۴- تبدیل مستقیم به گوگرد (با استفاده از حلال‌های اکسید-احیا در فاز مایع)

در این مقاله به شرح روش‌های جذب سطحی پرداخته شده است [۱۱].

مقایسه انواع روش‌های شیرین‌سازی و مرکاپتان زدایی گاز طبیعی

در جدول ۱ به مقایسه روش‌های مختلف شیرین‌سازی و مرکاپتان زدایی گاز طبیعی پرداخته شده است.

شیرین شده معمولاً شامل ۲٪ CO_2 ، ۴ ppm H_2S و ۲۰ ppm- ۵۰ کل گوگرد (مرکاپتان‌ها و COS) می‌باشد [۱]، [۸]، [۹].

مرکاپتان زدایی گاز طبیعی با جذب سطحی در ایران این فرآیند هم اکنون در واحد مرکاپتان زدایی پالایشگاه گاز فاز یک پارس جنوبی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این واحد ۶ بستر ساکن جذب سطحی حاوی جاذب غربال مولکولی از نوع زئولیت ۱۳X وجود دارد. در هر زمان ۳ بستر در حال جذب و ۳ بستر دیگر در حال احیا هستند که سیکل احیا نیز شامل دو مرحله افزایش دما است [۱۰].

اهمیت جداسازی مرکاپتان از گاز طبیعی

برخی از دلایل عمده برای جداسازی مرکاپتان‌ها از گاز طبیعی به شرح زیر اند:

- ۱- خوردگی
- ۲- نشت گاز سمی و بوی نامطبوع
- ۳- کیفیت خوراک صنایع پایین دستی

خوردگی

با حل شدن گازهای اسیدی در فاز مایع که در کف لوله- های خطوط انتقال و تجهیزات ضمن افت فشار جریان تشکیل می‌گردد، محیط فاز مایع اسیدی شده (کاهش pH) و دیواره فلزی خطوط و تجهیزات که اغلب از آلیاژهای آهن می‌باشند، تحت تاثیر فرآیند خوردگی اسیدی قرار می‌گیرد و سبب خرابی و توقف در جریان می‌شود و تداوم خوردگی به معنی از دست دادن سرمایه در صنعت محسوب می‌شود [۸].

نشت گاز سمی و بوی نامطبوع

نشت گاز ترش و استنشاق آن توسط جانداران خصوصاً انسان سبب حمله گاز اسیدی H_2S ^۱ به مخاط بینی شده و در زمان بسیار کوتاهی کارایی یاخته‌های مخاط بینی را کاهش می‌دهد و در نتیجه حس بویایی را از کار می‌اندازد و در غلظت زیاد سبب مرگ می‌شود. در اغلب جریان‌های گاز طبیعی ترکیبات مرکاپتان با نشت در محیط بوی نامطبویی پراکنده می‌شود و اثرات روانی بدی بر جا می‌گذارد. البته از این

^۱ Hydrogen sulfide

جدول ۱: مقایسه انواع روش‌های شیرین‌سازی گاز طبیعی [۱۱].

ردیف	نوع فرآیند	محدوده مورد استفاده	شرایط عملیاتی	میزان شیرین‌سازی گاز	مزایا	معایب
۱	جذب توسط حلال‌های شیمیایی	طراحی شده برای کاربردهای خاص	- در دماهای پایین (دمای گاز ترش ورودی ۱۱۰ درجه فارنهایت) - در فشارهای پایین تا متوسط (بین ۷۰ تا ۳۶۰ psi)	تا ۱ ppm سولفید هیدروژن (با استفاده از دبی بالای حلال)	فن آوری شناخته شده	خوردگی
۲	جذب توسط حلال‌های فیزیکی	طراحی شده برای کاربردهای خاص	- در دماهای پایین (تا ۸۰ درجه فارنهایت) - در فشارهای بالا (بین ۵۰۰ تا ۱۲۰۰ psi)	تا ۱ ppm سولفید هیدروژن	توانایی حذف آلاینده‌ها با حجم زیاد	مصرف بالای توان
۳	جذب سطحی	جزء سولفید هیدروژن گاز ترش ورودی کم‌تر از ۱۰- 20ppm	- در دماهای بین ۶۰۰ تا ۷۵۰ درجه فارنهایت - قابل استفاده در فشارهای مختلف	تا ۵۰ ppm سولفید هیدروژن	استفاده آسان	جاذب غیر قابل بازیافت
۴	تبدیل مستقیم به گوگرد (با استفاده از حلال‌های اکسید- احیا در فاز مایع)	میزان گوگرد بازیافتی کم‌تر از ۲۰ تن در روز	- در دماهای پایین (دمای گاز ترش ورودی حدود ۱۱۰ درجه فارنهایت) - در فشارهای بین ۱۵ تا ۶۰۰ psi (ولی عموماً در فشارهای کم مورد استفاده قرار می‌گیرد)	ضریب جداسازی بالای ۹۹/۹٪ سولفید هیدروژن	هزینه کم	کیفیت پایین گوگرد بازیافت شده

فرآیندهای جذب سطحی سیکلی

اساس فرآیندهای جذب سطحی سیکلی، جذب سطحی انتخاب یک یا چند جزء مخلوط گاز بر روی جاذب زئولیتی است. بر مبنای روشی که برای احیاء جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرد، این فرآیندها به دو دسته تقسیم می‌شوند که

عبارتند از: احیاء با کاهش فشار کل یا جزئی^۱ و احیاء با افزایش دما^۲ است [۱۲]. روش به کار رفته جذب سطحی متغیر با دما (TSA^۳) با جذبی در دمای ۲۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد و

^۱Pressure Swing Adsorption or Vacuum Swing Adsorption

^۲Temperature Swing Adsorption

^۳Temperature Surface Adsorption

۱. کاهش فشار حتی تا حد خلاء
۲. عبور گاز خنثی از بستر
۳. روییدن بستر به وسیله عوامل جایگزین شونده
۴. گرمایش بستر [۱۳].

فواید استفاده از فرآیندهای جذب سطحی از مهم‌ترین فواید استفاده از فرآیندهای جذب سطحی می‌توان به نکات زیر اشاره کرد:

- توانایی جداسازی مرکاپتان‌ها
- ایجاد میزان خوردگی کم
- جداسازی آب به طور هم‌زمان [۱۱].

ضعف استفاده از فرآیندهای جذب سطحی ضعف عمده استفاده از این گروه از فرآیندها این است که عملیات بازیافت جاذب‌های سطحی به وسیله صرف انرژی حرارتی زیادی صورت می‌گیرد [۱۱].

تشریح فرآیند جذب سطحی مرکاپتان در پالایشگاه گاز فاز یک پارس جنوبی

این فرآیند دارای ۶ بستر ساکن حاوی جاذب زئولیت X ۱۳ برای حذف مرکاپتان‌ها است. در هر زمان ۳ بستر در حال جذب سطحی و ۳ بستر در حالت احیاء هستند. مدت زمان هر سیکل ۳۶ ساعت است و هر سیکل از ۶ مرحله تشکیل شده است. مرحله اول، مرحله جذب سطحی است که در آن به مدت ۱۸ ساعت گاز ورودی با عبور از بستر خالص‌سازی می‌شود. پس از این مرحله و اشباع شدن جاذب، ابتدا به مدت ۳۰ دقیقه فشار داخل برج کاهش داده می‌شود و سپس مرحله اول گرمایش به مدت ۶ ساعت در دمای حدود ۱۸۰ درجه سانتی-گراد مرحله اول احیاء بر روی بستر انجام می‌شود. در مرحله دوم گرمایش نیز به مدت ۶ ساعت بستر در دمای ۲۹۰ درجه سانتی‌گراد دومین مرحله احیاء را پشت سر گذاشته تا کلیه مواد جذب شده بر روی جاذب از آن خارج شود. به منظور برگرداندن شرایط برج به شرایط عملیاتی حالت جذب، ابتدا در یک مرحله خنک کردن به مدت ۴ ساعت دمای آن کاهش

دفعی در دمای ۲۰۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. موثرترین جاذب‌های مرکاپتان، زئولیت‌های ارتقاء یافته با فلز و کربن فعال هستند. کربن‌های فعال در مقایسه با زئولیت‌ها ظرفیت جذب بالایی دارند اما نسبت به فرآیند احیاء بسیار حساس می‌باشند که در مقابل، زئولیت‌ها به‌طور موثر در برابر آن مقاومت می‌کنند. از طرف دیگر اکثر مطالعات جذب سطحی درباره زئولیت‌ها به بررسی اتیل مرکاپتان‌ها می‌پردازد. هیچ مطالعه اختصاصی راجع به جذب متیل مرکاپتان فرار در تغذیه متان صورت نگرفته است. در مورد سیستم‌های $\text{CH}_3\text{SH}/\text{NaX}$ برای توصیف فرآیند جذب CH_3SH از NaX از ترموگرافی متر استفاده می‌شود [۱].

هنگامی که درجه خلوص بسیار بالا برای گاز در نظر گرفته شود، فرآیندهای جذب سطحی مناسب هستند. جاذب‌های سطحی معمولاً برای عملیاتی که نیاز به گردش پیوسته آن‌ها است مناسب نیستند، زیرا مسائل مکانیکی در پی خواهد داشت و از نظر سایدگی خطرپذیری زیادی دارند. به همین دلیل، جاذب‌ها معمولاً در بسترهای ثابت و با دوره‌های عمل-کرد تناوبی به کار می‌روند. واحدهای جذب سطحی مشابه تاسیسات بستر ثابت طراحی می‌شوند و معمولاً دارای دو یا سه بستر هستند. عملیات واحدهای جذب سطحی ساده است ولی طراحی آن‌ها پیچیده است [۱۱]. در این روش از یک فاز جامد که دارای سطح وسیعی برای جذب سازنده‌ها است، استفاده می‌شود. این جامد دارای ساختار متخلخل میکرونی، قدرت جذب انتخابی و سطح ویژه خیلی وسیع است. به عنوان مثال می‌توان به آلومینای فعال، سیلیکاژل، کربن‌فعال و زئولیت‌ها اشاره کرد. برای رسیدن به درجه خلوص بالای گازی که فرآوری شده معمولاً از این روش استفاده می‌شود اما برای عملیات پیوسته به دلیل سایدگی بالایی که ایجاد می‌نماید، نامناسب هستند. این جاذب‌ها در بستر ثابت با دوره عمل کرد تناوبی به کار می‌روند که یک بستر عمل جذب و دیگری عمل دفع را انجام می‌دهد. دفع به یکی از روش‌های زیر صورت می‌پذیرد:

که یک بستر، عمل جذب و دیگري عمل دفع را انجام می‌دهد.

منابع

- [1] Ryzhikov, A. and Hulea, V. and Tichit, D. and Leroi, C. and Anglerot, D. and Coq, B. and Trens, P., 2011, Methyl mercaptan and carbonyl sulfide traces removal through adsorption and catalysis on zeolites and layered double hydroxides. 218-224.
- [2] <http://mehryarmk.persianblog.ir>
- [۳] نشریه کارکنان صنعت نفت، شماره ۴۹۰، اردیبهشت ۱۳۸۹.
- [4] Bashkova S. and Bagreev A. and Bandosz Teresa, J., ۲۰۰۳, Adsorption/Oxidation of CH₃SH on Activated Carbons Containing Nitrogen. 19, 6115-6121.
- [۵] تاجریان م، بزمی م، محمدبیگی خ، علائی ج، "فرآیند مرکپتان زدایی از برش های نفتی"، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، آذر ۱۳۸۳.
- [6] Pfennig, N., "The Photosynthetic Bacteria", Clayton, R. K. and Siström, W. R., Eds. Plenum, New York, 1978.
- [7] Norell, J., Louthan, R.P., 1983, "Thiols". In Kirk RE, Othmer DF, eds, Encyclopedia of chemical technology, 3 ed, Vol 22. John Wiley & Sons, pp 946-964.
- [8] www.pogc.ir/Portals/0/maghalat2/seri9/900304-7.doc
- [9] Devai, I. and Delunche, R., 1999, "Emission of reduced malodorous sulfur gases from wastewater treatment plants", Water Environment Research. vol.71, 203-208.
- [۱۰] اسماعیلی، ج، احسانی، م، "شیه سازی فرآیند مرکپتان زدایی گاز طبیعی با روش جذب سطحی بر روی زئولیت ۱۳ ایکس در شرایط هم-دما"، کنفرانس بین المللی زئولیت ایران (IIZC'08)، اردیبهشت ۱۳۸۷.
- [۱۱] فرآیند نو، ماهنامه تخصصی، علمی، ترویجی شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران، شماره 18، بهمن و اسفند ۱۳۸۷.
- [12] Cruz, P., Stantos, J.C., Magalhaes, F.D., Mendes, A., 2003, Cyclic adsorption separation processes: analysis strategy and optimization procedure, Chemical Engineering Science, Vol. 58, pp. 3143-3158.
- [۱۳] موسوی حجازی، الف، "آشنایی با اصول فرآورش گاز با آمین"، چاپ اول، انتشارات داخلی شرکت ملی گاز ایران، آذر ۱۳۸۸.

داده می‌شود و سپس در یک مرحله ۳۰ دقیقه‌ای فشار آن بازیابی می‌شود. هر برج به مدت ۱ ساعت نیز در حالت انتظار قرار دارد. گازی که برای گرم و سرد کردن بستر استفاده می‌شود، در واقع حدود ۱٪ از جریان محصول خالص شده مرحله جذب است که ابتدا در یک مبدل سرد شده و وارد برج در مرحله خنک کردن می‌شود، پس از آن وارد کوره می‌شود و به برج در مرحله دوم گرمایش می‌رود و در نهایت پس از تنظیم دما به برج در مرحله اول گرمایش می‌رود و از سیستم خارج می‌شود. جریان گاز در کلیه مراحل احیاء به صورت مختلف الجهت است [۱۰].

بحث و نتیجه گیری

شیرین‌سازی گاز طبیعی یکی از فرآیندهای اصلی فرآوری گاز است و فرآیندهای زیادی به این منظور در جهان موجود است. اما تقریباً جذب سطحی آسان‌ترین راه برای شیرین‌سازی و مرکپتان زدایی از گاز طبیعی می‌باشد. با استفاده از این روش (جذب سطحی) میزان جداسازی مرکپتان زیاد می‌شود. هم‌چنین این روش در دمای بالا قابل استفاده می‌باشد و با بالا رفتن دما گرمایش غلظت مرکپتان خارج شده به میزان اندکی کاهش پیدا می‌کند. در مرکپتان زدایی به روش جذب سطحی می‌توان از گاز به‌طور هم‌زمان، آب را نیز جداسازی کرد. در جذب سطحی به وسیله زئولیت‌ها، این مواد به‌عنوان کاتالیزورهای کاربردی در جداسازی مرکپتان استفاده می‌شوند. فعالیت کاتالیزی زئولیت‌ها اساساً به خاصیت بازی و قلبایی سطحی آن‌ها بستگی دارد. در حقیقت هر چه خاصیت بازی و قلبایی زئولیت بیشتر باشد، کاتالیزورهای بهتری هستند. برای رسیدن به درجه خلوص بالای گازی که فرآوری شده معمولاً از این روش استفاده می‌شود اما برای عملیات پیوسته به دلیل سایدگی بالایی که ایجاد می‌نماید، نامناسب است. این جاذب‌ها در بستر ثابت با دوره عمل کرد تناوبی به کار می‌روند