





## دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی و مهندسی - گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد « M.Sc. »

گرایش : محیط زیست

عنوان :

بررسی تاثیر فرآیند شیرین سازی گاز بر عوامل زیست محیطی

استاد راهنما :

دکتر محمود نیکخو امیری

نگارش :

محسن میرزاد

تابستان ۱۳۹۳



Islamic Azad University of Shahroud

**Science and Research Branch  
Faculty of Science- Department of Chemical Engineering  
(M.Sc.) Thesis  
On Environment**

Subject:

**Effects of gas sweetening process on Environmental Factors**

**Thesis Advisor:**

**Mahmoud Nikkhooi Amiri Ph.D.**

**By:**

**Mohsen Mirzad**

**summer.2014**

تقدیم به پیشگاه مقدس حضرت زهرا (س) و آقا امام زمان (عج) که همواره با استعانت خواستن از آنها امید گرفتیم.

تقدیم به پدر بزرگوار و مادر عزیزم که همیشه پشتیبان من در راه علم و دانش می باشند.

و تقدیم به همسر عزیز و مهربانم که یاور من در این راه بود و در تمام تلخ و شیرینی این راه همراه و پشتیبان من بود.

و تقدیم به اساتید گرانقدرم که همواره در راه تعلیم علم و دانش به ما دانشجویان کوشا بودند

## فهرست مطالب

عنوان ..... صفحه

چکیده ..... ۱

### فصل اول مقدمه

۱-۱- مقدمه ..... ۳

۱-۲- هدف ..... ۵

۱-۳- پیشینه تحقیق ..... ۵

### فصل دوم

#### بررسی روش های شیرین سازی گاز

۱-۲- حذف گوگرد و مشتقات آن از گاز طبیعی ..... ۸

۲-۲- روشهای مختلف شیرین سازی و تصفیه گاز طبیعی ..... ۸

۱-۲-۲- شیرین سازی با استفاده از اسفنج آهنی ..... ۱۵

۲-۲-۲- غشاهای پلیمری شیرین سازی گاز طبیعی ..... ۱۶

۱-۲-۲-۲- غشاهای پلیمری جداسازی گاز ..... ۱۶

۲-۲-۲-۲- غشاهای پلیمری جداسازی دی اکسید کربن از گاز طبیعی ..... ۱۶

۳-۲-۲-۲- غشاهای پلیمری جداسازی سولفید هیدروژن از گاز طبیعی ..... ۱۸

۴-۲-۲-۲- مشکلات موجود در استفاده از غشاهای پلیمری ..... ۲۱

۱-۴-۲-۲-۲- پدیده پلاستیزاسیون ..... ۲۱

۲-۴-۲-۲-۲- تورم ..... ۲۳

- ۲-۲-۲-۴-۳-فلاکس کم غشاءهاي پلیمري ..... ۲۴
- ۲-۲-۲-۴-۴-پایداری مکانیکی و شیمیایی غشاء پلیمري ..... ۲۴
- ۲-۲-۳- شیرین سازی با استفاده از روشهای بیولوژیکی ..... ۲۵
- ۲-۲-۳-۱- بیوراکتور ..... ۲۷
- ۲-۲-۳-۲- تهیه میکروارگانیزم مناسب ..... ۲۷
- ۲-۲-۳-۳- شرح فرآیند ..... ۲۸
- ۲-۲-۳-۴- میزان حذف سولفید ..... ۲۹
- ۲-۲-۳-۵- شناسایی میکروارگانیزم ها ..... ۳۰
- ۲-۲-۴- استفاده از محلول های آمین در تصفیه و شیرین سازی گاز ..... ۳۴
- ۲-۲-۴-۱- عملیات پالایش ..... ۳۶
- ۲-۲-۴-۱-۱- جذب در فاز مایع: (Absorption) ..... ۳۶
- ۲-۲-۴-۱-۲- جذب در فاز جامد ..... ۳۷
- ۲-۲-۴-۱-۳- تبدیل شیمیایی ..... ۳۹
- ۲-۲-۴-۲- فرایندهای آمین ..... ۴۰
- ۲-۲-۴-۳- مقایسه انواع آمینها ..... ۴۲
- ۲-۲-۴-۳-۱- منو اتانول آمین MEA ..... ۴۲
- ۲-۲-۴-۳-۲- دی اتانول آمین (DEA) ..... ۴۲
- ۲-۲-۴-۳-۳- تری اتانول آمین (TEA) ..... ۴۲
- ۲-۲-۴-۳-۴- دی گلیکول آمین (DGA) ..... ۴۲
- ۲-۲-۴-۳-۵- دی ایزوپروپانول آمین (DIPA) ..... ۴۳
- ۲-۲-۴-۳-۶- متیل دی اتانول آمین (MDEA) ..... ۴۳

- ۴۳.....۲-۲-۴-۳-۷-متیل دی ایزوپروپانول آمین
- ۴۳.....۲-۲-۴-۴- غلظت محلول های آمین
- ۴۳.....۲-۲-۵-جداسازی  $H_2S, CO_2$  بوسیله محلول آمونیاک
- ۴۴.....۲-۲-۶-جداسازی  $H_2S, CO_2$  بوسیله محلول های قلیایی
- ۴۴.....۲-۲-۷-جداسازی گازهای اسیدی به روش *Shell sulfinol*
- ۴۵.....۲-۲-۸-فرایند جذب به کمک کربناتها
- ۴۵.....۲-۲-۹-روش Split-Stream
- ۴۶.....۲-۲-۱۰-روش Catacarb Process
- ۴۶.....۲-۲-۱۱-روش Tow-Stage
- ۴۶.....۲-۲-۱۲-روش Benfiled process
- ۴۷.....۲-۲-۱۳-روش DEA-Hot Carbonate
- ۴۷.....۲-۲-۱۴-روش Giammarco-Vetrocoke process
- ۴۷.....۲-۲-۱۵-روش Sea board process
- ۴۷.....۲-۲-۱۶-روش Vacum Carbonate process
- ۴۷.....۲-۲-۱۷-روش Tripotassium phosphate process
- ۴۸.....۲-۲-۱۸-روش Sodium phenolate process
- ۴۸.....۲-۲-۱۹-روش Alkazid process
- ۴۹.....۲-۲-۲۰-روش Water Absorption
- ۴۹.....۲-۲-۲۱-روش Fluor solvent process
- ۴۹.....۲-۲-۲۲-روش Selexol process
- ۴۹.....۲-۲-۲۳-روش Rectisol – Purisol process

۲-۲-۲۴- روش Estasolvan Process..... ۵۰

۲-۲-۲۵- سولفیران ( فرایندی سبز برای حذف سولفید هیدروژن از گازها و تبدیل آن به گوگرد)..... ۵۱

۲-۲-۲۶- حذف H2S از گاز طبیعی به روش LO-CAT..... ۵۴

## فصل سوم

شبیه سازی کامل فرایند شیرین سازی پالایشگاه شهید هاشمی نژاد توسط حلال DEA

۱-۳- شرح واحد شیرین کردن گاز توسط محلول آمین..... ۵۷

۲-۳- مسائل کلی واحد آمین General Operating problem..... ۶۵

۱-۲-۳- خوردگی..... ۶۶

۲-۲-۳- تجزیه آمین Solution degraion..... ۶۶

۳-۲-۳- کف زایی یا Foaming..... ۶۶

۳-۳- بازیاب آمین : (Amine Reclaiming)..... ۶۷

۴-۳- بازدارنده کف (Foaming inhibitor)..... ۶۸

۵-۳- احیاء محلول آمین (Amine Regeneration)..... ۶۸

۶-۳- جداسازی ترکیبات آلی گوگردی (Removal of organic sulfur)..... ۶۹

۷-۳- روش های تقلیل خوردگی..... ۶۹

۸-۳- انتخاب حلال ( Selective of process solution)..... ۷۲

۹-۳- علل کف سازی ، کاهش عیار محلول آمین و خوردگی در سیستم های آمین..... ۷۳

۱-۹-۳- علل کف سازی (Foaming)..... ۷۳

۲-۹-۳- کاهش عیار محلول آمین..... ۷۴

۳-۹-۳- علل خوردگی در سیستم آمین..... ۷۴



.....	۱۰-۳- محاسبات واحد آمین	۷۵
.....	۱-۱۰-۳- روش محاسبه	۷۵
.....	۲-۱۰-۳- استفاده از روابط تعادل بین فاز گاز و مایع	۷۵
.....	۳-۱۰-۳- روش دوم محاسبه دبی محلول آمین به کمک نمودار	۷۶
.....	۱۱-۳- کیفیت گاز شیرین استاندارد	۷۶

## فصل چهارم

### بررسی اثرات گاز دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن بر محیط زیست

.....	۱-۴- مقدمه ای بر گاز دی اکسید کربن	۸۴
.....	۲-۱-۴- اهمیت دی اکسید کربن در چرخه حیات	۸۴
.....	۳-۱-۴- خطرات سلامتی ناشی از دی اکسید کربن	۸۵
.....	۴-۱-۴- هایپرکاپنیا	۸۷
.....	۵-۱-۴- استانداردهای دی اکسید کربن در محیط های کاری	۸۷
.....	۶-۱-۴- استانداردهای شغلی NIOSH در مورد دی اکسید کربن	۸۸
.....	۲-۴- مقدمه ای بر گاز سولفید هیدروژن H <sub>2</sub> S	۸۸
.....	۱-۲-۴- مشخصات فیزیکی و شیمیایی گاز هیدروژن سولفور	۸۹
.....	۲-۲-۴- درجات خطر مواد	۸۹
.....	۳-۲-۴- درجه بندی مواد از نظر اشتعال	۹۰
.....	۴-۲-۴- پایداری مواد از نظر واکنش های شیمیایی	۹۰
.....	۵-۲-۴- مخاطرات بهداشتی مواد هنگام حریق	۹۱
.....	۶-۲-۴- خطرات ویژه مواد	۹۱

- ۹۱ ..... ۷-۲-۴- منابع تولید گاز هیدروژن سولفور ه.
- ۹۲ ..... ۸-۲-۴- اثرات گاز  $H_2S$  بر سلامتی انسان.
- ۹۲ ..... ۱-۸-۲-۴- تماس حاد.
- ۹۳ ..... ۲-۸-۲-۴- تماس مزمن.
- ۹۳ ..... ۹-۲-۴- شواهد بالینی.
- ۹۵ ..... ۳-۴- باران های اسیدی.
- ۹۶ ..... ۱-۳-۴- عوامل موثر در اسیدیته باران.
- ۹۶ ..... ۲-۳-۴- اسیدهای موجود در باران اسیدی.
- ۹۶ ..... ۳-۳-۴- منابع تولید دی اکسید گوگرد.
- ۹۷ ..... ۴-۳-۴- اثرات بوم شناختی باران اسیدی.
- ۹۷ ..... ۵-۳-۴- تاثیر روی اکوسیستم آبی.
- ۹۸ ..... ۶-۳-۴- تاثیر روی گیاهان و جنگلها.

## فصل پنجم

### نتیجه گیری و پیشنهادات

نتیجه گیری ..... ۱۰۰

پیشنهادات ..... ۱۰۲

### منابع و ماخذ

فهرست منابع فارسی ..... ۱۰۴

فهرست منابع لاتین ..... ۱۰۵

## فهرست جدول ها

صفحه

عنوان

- جدول (۱-۲). ضرائب تراوش پذيري د ياكسيدكربن و متان در پليمرهاي مختلف ..... ۱۷
- جدول (۲-۲). برخي پليمري مناسب مورد استفاده در غشاءهاي شيرين سازي گاز طبيعي ..... ۱۹
- جدول (۳-۲). تراوش پذيري و گزينش پذيري غشاء پلي اتر يورتان اوره و سلولز استات ..... ۲۰
- جدول (۴-۲). تراوش پذيري و گزينش پذيري پليمرهاي مختلف ..... ۲۰
- جدول (۵-۲). غلظتهاي انتخابي براي بهينه سازي مواد ..... ۳۱
- جدول (۶-۲). نتايج حاصل از آناليز ارلن ها ..... ۳۲
- جدول (۷-۲). مقدار بهينه مواد مورد آزمايش بر اساس روش تاگوچي ..... ۳۲
- جدول (۸-۲). مشخصات گاز صادراتی ايران ..... ۳۵
- جدول (۹-۲). مشخصات آمين ها ..... ۴۱
- جدول (۱۰-۲). خواص آمين ها ..... ۴۱
- جدول (۱-۳). مشخصات گاز ترش ورودی ..... ۵۸
- جدول (۲-۳). مشخصات برج جذب ..... ۶۱
- جدول (۳-۳). مشخصات برج عريان سازی ..... ۶۳
- جدول (۴-۳). مشخصات آمين باز يافتی ..... ۶۹
- جدول (۵-۳). مشخصات گاز خالص از فرآيند شيرين سازی ..... ۷۸
- جدول (۱-۴). استانداردهاي شغلي NIOSH در مورد دي اكسيد كربن ..... ۸۸
- جدول (۲-۴). اثرات بيولوژيکی گاز هيدروژن سولفور ..... ۹۴
- جدول (۳-۴). استاندارد حدود مجاز مواجهه با گاز هيدروژن سولفور ..... ۹۵

## فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۲) . حذف دی اکسید کربن به تنهایی.....	۱۱
شکل (۲-۲) . حذف H <sub>2</sub> S به تنهایی.....	۱۱
شکل (۳-۲) . حذف انتخابی H <sub>2</sub> S.....	۱۲
شکل (۴-۲) . حذف همزمان H <sub>2</sub> S و CO <sub>2</sub> .....	۱۲
شکل (۵-۲) . ساختار پلی ایمیدها.....	۱۸
شکل (۶-۲) . ساختار های شیمیایی پلیمر های مورد استفاده در شیرین سازی گاز طبیعی.....	۲۱
شکل (۷-۲) . نمودار فرآیند Seaboard برای شیرین سازی گاز طبیعی.....	۲۸
شکل (۸-۲) . نمودار فرآیند جدید ارائه شده برای سولفور زدایی بیولوژیکی از گاز طبیعی.....	۲۹
شکل (۹-۲) . باکتریهای کف راکتور.....	۳۰
شکل (۱۰-۲) . جذب آمین.....	۳۷
شکل (۱-۳) . شبیه سازی واحد شیرین سازی گاز ترش.....	۶۵
شکل (۲-۳) . احیای آمین و بازگشت به فرایند شیرین سازی.....	۷۱
شکل (۳-۳) . نمودار میزان دما بر حسب تعداد سینی برج جذب.....	۸۱
شکل (۴-۳) . نمودار میزان غلظت ترکیبات بر حسب تعداد سینی برج جذب.....	۸۱
شکل (۵-۳) . نمودار میزان فشار بر حسب تعداد سینی برج جذب.....	۸۲

## چکیده

یکی از فرآیندهای مهم در تصفیه گاز، جدا نمودن ترکیباتی نظیر گازهای هیدروژن سولفور و دی اکسید کربن از گاز طبیعی است که به اصطلاح به این فرآیند شیرین سازی گاز گفته می شود، فرآیند شیرین سازی گاز یکی از مهمترین فرآیندهایی است تاثیر مستقیم بر محیط زیست دارد روش های زیادی در این فرآیند وجود دارد که برحسب شرایط محیطی، نوع گاز ترش، شرایط زیست محیطی حاکم بر منطقه و صرفه اقتصادی نوع فرآیند مشخص می شود.

در این پروژه برای درک بهتر فرآیند، پس از بررسی تمام روش های شیرین سازی گاز، به صورت کاملا اختصاصی به شبیه سازی فرآیند شیرین سازی گاز با حلال DEA، پالایشگاه شهید هاشمی نژاد توسط برنامه Aspen Hysys پرداخته تا به کمک نتایج حاصله تاثیر حذف دو گاز دی اکسید کربن و هیدروژن سولفور و به اصطلاح شیرین شدن گاز مورد ارزیابی قرار داده شود. تحقیقات به عمل آمده نشان دهنده این موضوع است که گاز دی اکسید کربن و هیدروژن سولفور، همانطور که می تواند برای محیط زیست و عمل فتوسنتز موثر باشد، دوز بالای آن می تواند آسیب های جدی به محیط زیست، جانوران و انسان وارد نماید و غلظت بیشتر از ۴% برای سلامتی و حیات بسیار خطرناک است. همچنین انتشار گاز هیدروژن سولفور به میزان بیش از ۱۰ ppm باعث ایجاد باران های اسیدی شده، که باران اسیدی دارای نتایج زیان بار اکولوژیکی و وجود اسید در هوا نیز بر روی سلامتی انسان اثر مستقیم دارد و بر روی پوشش گیاهی تأثیرات نامطلوبی می گذارد.

واژگان کلیدی : فرآیند شیرین سازی گاز، گاز دی اکسید کربن، گاز هیدروژن سولفور، محیط زیست و باران های اسیدی

# فصل اول

مقدمه

گاز طبیعی سابقه تاریخی طولانی دارد. گاز طبیعی از لایه های سنگی درون زمین و از میان سوراخ ها و منافذ درون این سنگها به سطح زمین می رسد. در زمانهای قدیم وقتی رعد و برق صورت می گرفت، گاهی صاعقه باعث می شد که یکی از این کانالها یی که گاز طبیعی از درون آن خارج می شد، آتش بگیرد و شعله ای پر قدرت به وجود آید.

گاز طبیعی گازی است بی بو، بی رنگ و بی شکل که قابل اشتعال بوده و اگر سوزانده شود، مقدار قابل توجهی انرژی در اختیار ما می گذارد، و بر خلاف سایر مواد سوختنی، هوا را بسیار کمتر آلوده می سازد. گاز طبیعی می تواند حرارت و انرژی را به میزان دلخواه در اختیار ما بگذارد و به همین دلیل است که امروزه به مقدار زیاد در سراسر جهان مصرف می شود. گاز طبیعی عمدتاً از متان تشکیل شده است ولی می تواند، پروپان، اتان، بوتان و اکسیژن نیز همراه داشته باشد. [۱]

امروزه گاز طبیعی به خاطر پاکیزگی و تمیز بودن آن و اینکه به میزان بسیار کمتری محیط زیست را آلوده می کند، مورد توجه قرار گرفته، به مقدار زیاد استفاده می شود.

با این کار، هم انرژی مورد نیاز جهت تامین گرما و حرارت برای خانه ها و موسسات فراهم می شود، و هم از آلودگی هوا و محیط زیست به میزان زیاد کاسته می گردد و در بسیاری از موارد نیز جهت روشنایی به کار می رود. مواد سوختی دیگر نیز مانند نفت و گازوئیل، دوده و دی اکسید سولفور تولید می کنند که این دو ماده نیز هوا را آلوده نموده و برای سلامتی انسان بسیار خطرناک هستند. با استفاده از گاز طبیعی در آینده نیز مورد استفاده قرار گیرد. حتی دانشمندان به دنبال این هستند که از گاز متان که ماده اصلی گاز طبیعی در آینده موارد استفاده بیشتری خواهد داشت. این یکی از نکاتی است که می بایست مورد توجه قرار گرفته و ما را از مصرف بی رویه آن بر حذر دارد. [۳]

تقطیر در واقع جداسازی فیزیکی برشهای نفتی درپالایشگاه است که اساس آن اختلاف در نقطه جوش هیدروکربنهای مختلف است. هرچه هیدروکربن، سنگین تر باشد، نقطه جوش آن زیادتر است و زودتر از برج خارج می شود و هرچه هیدروکربن سبک تر باشد، نقطه جوش آن پایین تر و زودتر از برج خارج میشود.

علاوه بر جدا کردن آب ، نفت و NGL یکی از مهمترین بخش های فرآوری گاز جدا کردن دی اکسیدکربن و گوگرد می باشد. گازهایی که از منابع نفتی حاصل می شوند، عمدتاً حاوی مقادیر متفاوتی سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن هستند. این گاز طبیعی به دلیل بوی بد حاصل از محتویات گوگردی آن «گاز ترش» نامیده می شود. وجود  $CO_2$  به مقدار زیاد و  $H_2S$  حتی به مقدار کم، باعث اشکالات فراوانی می شود. گاز ترش به علت محتویات گوگردی آن که می تواند برای تنفس بسیار خطرناک و سمی باشد گاز نامطلوبی بوده و به شدت باعث خوردگی می شود. علاوه بر این گوگرد موجود در گاز ترش می تواند استخراج شود و به عنوان محصول جانبی به فروش برسد. گوگرد موجود در گاز طبیعی به صورت سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) می باشد و معمولاً اگر محتویات سولفید هیدروژن از میزان ۵/۷ میلی گرم در یک متر مکعب از گاز طبیعی بیشتر باشد گاز طبیعی ، گاز ترش نامیده می شود. فرایند جدا کردن سولفید هیدروژن از گاز ترش به طور معمول «شیرین سازی گاز» نامیده می شود. فرایند اولیه شیرین سازی گاز طبیعی ترش کاملاً شبیه فرایند های آب زدایی به کمک گلیکول و جذب NGL می باشد. اگر چه اکثراً شیرین سازی گاز ترش شامل فرایند جذب آمینی می باشد ، ممکن است از خشک کننده های جامد مانند اسفنج های آهنی برای جدا کردن سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن استفاده می شود. گوگرد می تواند فروخته شود و یا اگر به عنصر سازنده اش تجزیه شود مورد استفاده قرار گیرد. عنصر گوگرد به شکل پودر زرد رنگی می باشد که اغلب می توان آن ها را به صورت تپه های بزرگی در نزدیکی تاسیسات فرآوری گاز مشاهده کرد. [۲۰]

ترکیبات آلی گوگرددار بخش اعظم محتوای ترکیبات گوگردی نفت خام را تشکیل می دهند. میزان ترکیبات آلی گوگرددار موجود در نفت خام ایران بین ۰.۲۵ تا ۳.۲۳ درصد وزنی تخمین زده شده است، لذا ایران از جمله کشورهای است که دارای بالاترین مقدار ترکیبات آلی گوگرددار در ذخایر نفتی خود می باشد. احتراق مواد سوختنی حاصل از نفت خام مثل گازوئیل و بنزین موجب تولید و نشر اکسیدهای گوگردی شده که باعث آلودگی محیط زیست و ایجاد باران های اسیدی و غیرفعال شدن کاتالیستهای شیمیایی می شوند. همچنین باران های اسیدی موجب حل شدن مواد ساختمانی، سمی شدن دریاچه ها و از بین رفتن جنگلها می شود. [۳۳]

## ۲-۱- هدف

در این پایان نامه به بررسی انواع فرایند های شیرین سازی گاز پرداخته و سپس با شبیه سازی واحد شیرین سازی گاز پالایشگاه شهید هاشمی نژاد توسط DEA میزان جذب گازهای  $H_2S$  و  $CO_2$  آن را در



لاین های خروجی را مورد بررسی قرار داده می شود و بعد از آن به بررسی اثرات مخرب گازهای  $H_2S$  و  $CO_2$  در محیط زیست و بررسی حد استاندارد آن در محیط زیست، و آثار مخربی چون باران اسیدی پرداخته خواهد شد.

### ۱-۳- پیشینه

روشهای مختلف جذب اعم از شیمیایی و فیزیکی از همان ابتدا مورد توجه بود یکی از جاذب های اولیه الکانل آمین بود ، که در سال ۱۸۶۱ میلادی Woerts موفق شد که الکانول آمین را از طریق گرما دادن الکانول کلروهیدرین و آمونیاک به دست آورد و در سال ۱۸۹۷ میلادی Knorr نیز توانست این جاذب را از ترکیب آمونیاک و اکسید اتیلن تولید نماید.

به دلیل فراریت زیاد و خورندگی شدید کاربرد این جاذب در فرایند های جذب مشکلاتی را پدید می آورد بنا بر این پس از مدتی جهت حذف گاز های اسیدی از گاز طبیعی ، از آهک استفاده می شد که این آهکها پس از مصرف دور ریخته می شدند.

در سال ۱۹۱۰ میلادی روش استفاده از اکسید آهن ابتدا در انگلستان و سپس در سایر نقاط جهان گسترش پیدا کرد و پس از آن در سال ۱۹۲۰ روش استفاده از کربنات پتاسیم موسوم به Scaboard توسط شرکت Kopper معرفی شد. در واقع این اولین روش تجاری بود که در آن گازهای اسیدی به وسیله مایع شستشو داده می شدند.

روش استفاده از آمین ها در سال ۱۹۳۰ به ثبت رسید و ۹ سال بعد روش استفاده از مخلوط آمین و گلیکول پیشنهاد شد که در آن پالایش و خشک کردن گاز همزمان انجام می شد.

حال آن چه که از مطالعات تاکنون نتیجه می شود این که متداول ترین روش برای حذف مواد مضر در گاز ترش از روش جذب  $H_2S$  و  $CO_2$  توسط آمین ها استفاده می شود

در سال ۱۹۳۰، TEA اولین آمینی بود که در شیرین سازی گاز ترش استفاده شد و در سال ۱۹۷۵، Perry و همکارانش DEA (دی اتانول آمین) را در شیرین سازی استفاده کردند و نتایج مطلوبی بدست آوردند. سال ۱۹۸۵، Kohl و Reisenfeld نشان دادند که استفاده از آمین های با قدرت جذب انتخابی بالا در شیرین سازی گاز ترش باعث می شود. [۵]

در سال ۲۰۰۰ يك سازمان تحقیق اتي در آمریکا مطالعاتي را بر روي گاز CO<sub>2</sub> که مربوط به گزارشات حوادث آتش سوزي از سال ۱۹۷۵ بود انجام داد، در این تحقیقات ۵۱ مورد حادثه در خصوص انتشار گاز CO<sub>2</sub> از تجهیزات اطفاء حریق گزارش شده بود که منجر به ۷۲ مورد مرگ و ۱۴۵ مورد جراحت شده بود. [۶]

در چند دهه اخیر میزان اسیدیته آب باران ، در بسیاری از نقاط کره زمین افزایش یافته و به همین خاطر اصطلاح باران اسیدی رایج شده است. معمولاً نزولات جوی به علت حل شدن دی‌اکسید کربن هوا در آن و تشکیل اسید کربنیک بطور ملایم اسیدی هستند و PH باران طبیعی آلوده نشده حدود ۵.۶ می‌باشد. پس نزولاتی که به مقدار ملاحظه‌ای قدرت اسیدی بیشتری داشته باشند و PH آنها کمتر از ۵ باشد، باران اسیدی تلقی می‌شوند.

پدیده باران اسیدی در سالهای پایانی دهه ۱۸۰۰ در انگلستان کشف شد، اما پس از آن تا دهه ۱۹۶۰ به دست فراموشی سپرده شد. « اسمیت » در سال ۱۸۷۳ واژه باران اسیدی را برای اولین بار مطرح کرد. او پی برد که ترکیب شیمیایی باران تحت تاثیر عواملی چون جهت وزش باد ، شدت بارندگی و توزیع آن ، تجزیه ترکیبات آبی و سوخت می‌باشد. این محقق متوجه اسید سولفوریک در باران شد و عنوان نمود که این امر ، برای گیاهان و اشیا واقع در سطح زمین خطرناک است.

« موتا » و « میلو » در سال ۱۹۸۷ عنوان داشتند که دی‌اکسید کربن با اسید سولفوریک و اسید نیتریک عوامل اصلی تعیین کننده میزان اسیدی بودن آب باران هستند، چرا که در یک فاز آبی به صورت یونهای نیترات و سولفات در می‌آیند و چنین یونهایی به آب باران خاصیت اسیدی می‌بخشند. [۵۱]

# فصل دوم

## بررسی روش های شیرین سازی گاز

### ۲-۱- حذف گوگرد و مشتقات آن از گاز طبیعی

سولفید هیدروژن بسیار سمی و نیز اسیدی است که میتواند باعث خوردگی در مخازن، خطوط لوله، دستگاه ها و کلیه قسمتهایی که با گاز در ارتباط هستند بشود. گازهای طبیعی شامل سولفید هیدروژن برای کاهش غلظت  $H_2S$  تا کمتر از ۴ ppm فراوری می شوند. دی اکسید کربن همانند سولفید هیدروژن در حضور آب محلولهای اسیدی تشکیل میدهد و بنابراین به عنوان گاز اسیدی خوانده میشود.  $CO_2$  سمی نیست و به مقدار  $H_2S$  نیاز به کاهش مقدار آن نمیباشد. غلظتهای استاندارد  $CO_2$  معمولاً از

۱ تا ۲ درصد حجمی متغیر است. در این غلظتها خوردگی در قسمتهای درگیر با گاز در حد قابل قبول و ناچیز است. [۱۲]

فرایند حذف گازهای اسیدی از گاز طبیعی شیرین سازی خوانده میشود. در ادامه قصد داریم به بررسی روشی های شیرین سازی گاز طبیعی بپردازیم.

## ۲-۲- روشهای مختلف شیرین سازی و تصفیه گاز طبیعی

در نگاه اول به نظر میرسد که فرایند های زیادی برای این منظور وجود دارد. در واقع قابلیت های متفاوت این فرایندها و دارا بودن شرایط عملیاتی متفاوت باعث کشف و توسعه روشهای شیرین سازی شده است. به طور کلی می توان

عوامل موثر در انتخاب روش مناسب جهت شیرین سازی را به صورت زیر دسته بندی کرد:

۱- نوع ناخالصی موجود در گاز طبیعی

۲- میزان حذف ناخالصی ها از گاز

۳- خاصیت انتخابی جاذب جهت گازهای اسیدی

۴- حجم ، دما ، فشار و شرایط عملیاتی

۵- میزان تولید گوگرد

۶- اقتصادی بودن طرح مورد نظر

روشهای مختلف جذب اعم از شیمیایی و فیزیکی از همان ابتدا مورد توجه بود یکی از جاذب های اولیه الکانل آمین بود ، که در سال ۱۸۶۱ میلادی Woerts موفق شد که الکانول آمین را از طریق گرما دادن الکانول کلروهیدرین و آمونیاک به دست آورد و در سال ۱۸۹۷ میلادی Knorr نیز توانست این جاذب را از ترکیب آمونیاک و اکسید اتیلن تولید نماید.

به دلیل فراریت زیاد و خوردندگی شدید کاربرد این جاذب در فرایند های جذب مشکلاتی را پدید می آورد بنا براین پس از مدتی جهت حذف گازهای اسیدی از گاز طبیعی ، از آهک استفاده می شد که این آهکها پس از مصرف دور ریخته می شدند.