

بررسی شرایط احیای سود سوزآور از واحد شیرین سازی LPG پالایشگاه گازی با استفاده از کاتالیست

داوود ابرانشاهی^{*}، عباس نادری فر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر[■] کیوان طریقتی^۱، مدیریت نظارت بر تولید نفت و گاز

چکیده

یکی از محصولات ارزشمند تولیدی از مخازن گاز میعانی که در مراحل فرآورش گاز غنی در پالایشگاه‌های گازی قابل تولید است مخلوطی از پروپان و بوتان مایع است که به LPG^۱ مشهور بوده و ارزش حرارتی مناسبی جهت تأمین سوخت دارد. معمولاً گاز غنی تولیدی علاوه بر برش‌های هیدروکربنی مختلف، حاوی برخی ناخالصی‌ها از جمله آب، هیدروژن سولفور، نیتروژن و ... است و یکی از اهداف فرآوری گاز تولیدی و محصولات جانبی آن حذف ناخالصی‌های مذکور مطابق نیاز مصرف کننده خواهد بود. مثلاً LPG و میعانات تولیدی از هر نوع گاز ترش نیز باید عاری از ناخالصی‌هایی مانند مرکپتان‌ها و هیدروژن سولفور شوند. حذف مرکپتان‌ها از پروپان و بوتان معمولاً توسط سود سوزآور^۲ انجام می‌شود و احیای سود مصرفی در خالص سازی LPG در بستریهای کاتالیزوری صورت می‌گیرد [۱]. این پژوهش به شرح فرآیند احیای سود مصرفی در واحد شیرین سازی LPG به عنوان یکی از محصولات جانبی فرآوری گاز غنی ترش یکی از میادین گاز میعانی حوزه خلیج فارس می‌پردازد و بر عملکرد کاتالیزور به کار رفته در این واحد تمرکز دارد. در آخر با توجه به مزایا و معایب کاتالیست‌ها روش‌های جدید در این زمینه معرفی خواهند شد.

اطلاعات مقاله

تاریخ ارسال نویسنده: ۹۶/۰۹/۲۴

تاریخ ارسال به داور: ۹۶/۱۰/۱۳

تاریخ پذیرش داور: ۹۶/۱۲/۰۸

واژگان کلیدی:

LPG، شیرین سازی، میعانات
هیدروکربنی، مخازن گاز میعانی،
کاتالیزور، کاتالیست

مقدمه

LPG تولیدی از محصولات جانبی فرآورش گاز غنی یکی از میادین هیدروکربنی حوزه خلیج فارس است. مخزن گاز میعانی مذکور از عظیم‌ترین ذخایر گازی کشورمان به‌شمار می‌رود و میزان هیدروژن سولفور آن در برخی بخش‌های میدان بالغ بر ۵۰۰ ppm برآورد شده و حاوی انواع مرکپتان‌ها و اجزای گوگردی نیز هست. مایعات هیدروکربنی تولیدی از مخازن گاز میعانی از باارزش‌ترین فرآورده‌های صادراتی محسوب می‌شوند که عمدتاً برش هیدروکربنی نفتا (C₅⁺) داشته، در ۱۲-۱۰ RVP^۳ تثبیت می‌گردند و به نام نفتا در پایانه‌های صادرات به فروش می‌رسند. اما در برخی پالایشگاه‌ها علاوه بر آن، گاز مایع (LPG) نیز تولید می‌شود. LPG نوعی گاز مایع است که عمدتاً از دو ترکیب پروپان و بوتان تشکیل شده و با توجه به ماهیت گاز غنی میدان مذکور حاوی اجزای گوگردی اعم از سولفید هیدروژن و مرکپتان‌هاست که باید در واحدهای عملیاتی از آن حذف گردند. بنابراین پروپان و بوتان تولیدی در واحدهای شیرین سازی گاز مایع^۴ با سود (NaOH) خالص سازی می‌شوند. NaOH مصرفی در واحد احیای کاستیک دوباره احیاء و استفاده می‌شود [۲۵]. عمده‌ی فرآیند احیاء و بازیابی سود در بستر کاتالیزوری صورت می‌گیرد. این مقاله درباره‌ی توصیف چگونگی عملکرد کاتالیزور مصرفی در این واحد است. شماتیک ساده‌ای از واحد عملیات احیای کاستیک در شکل ۱- قابل مشاهده است.

۱- خلاصه‌ی فرآیند

همان‌طور که در شکل ۱- دیده می‌شود گاز غنی تولیدی در لخته گیر ورودی پالایشگاه گازی مورد نظر به فازهای گاز، آب، مایعات هیدروکربنی تفکیک می‌شود. گاز جدا شده در واحدهای فرآورش گاز، آماده‌سازی و جهت تأمین سوخت کشور به خطوط لوله‌ی انتقال ارسال می‌شود. ابتدا در واحد شیرین سازی مقدار H₂S گاز غنی به حد مجاز استاندارد رسیده و سپس در واحد نم‌زدایی با مکانیزم جذب غربال ملکولی یا جذب سطحی، رطوبت گاز تا ۰/۱ ppm کاهش می‌یابد. سپس در سایر واحدهای عملیاتی پالایشگاه، مایعات هیدروکربنی از آن تفکیک و در هر پالایشگاه، بسته به اهداف طراحی، محصولات متفاوتی اعم از (C₂⁺) NGL پروپان، بوتان تولید می‌گردد [۲ و ۳].

میعانات تفکیک شده در لخته گیر ورودی نیز به صورت نفتا یا C₅⁺ در واحد تثبیت میعانات تولید می‌شود. اگر جهت محافظت خط لوله‌ی انتقال از تشکیل هیدرات، گلیکول تزریق شده باشد فاز آب تفکیک شده به واحد احیای گلیکول ارسال می‌گردد. مایعات هیدروکربنی به واحد تثبیت میعانات ارسال می‌شود. معمولاً میعانات نفتا با مرکپتان حدوداً ۲۷۰۰ ppm قابل فروش است اما LPG تولیدی باید شیرین سازی شود [۳].

۱-۱- گاز مایع LPG

انتقال گاز توسط خط لوله همواره با افت فشار و کاهش دما روبرو

* نویسنده‌ی عهده‌دار مکاتبات (iranshahi@aut.ac.ir)

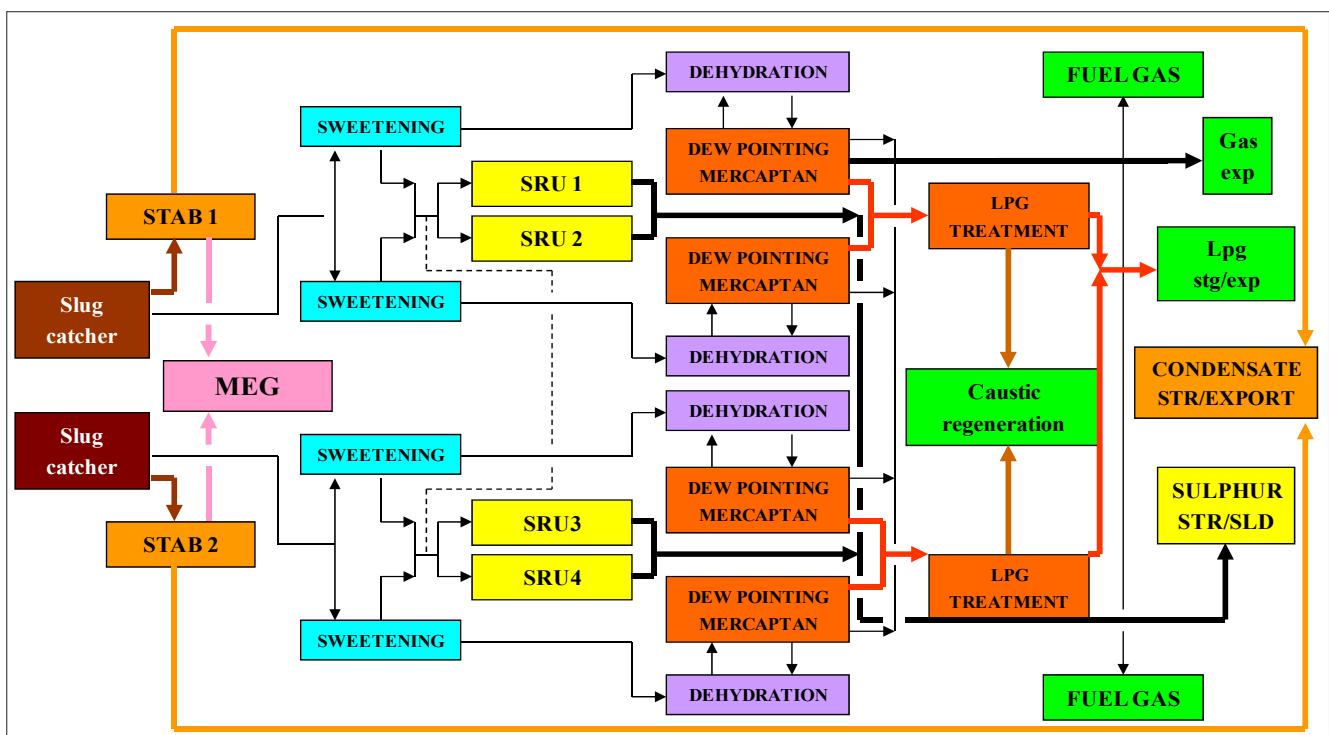
مجزا به مخازن دو جداره‌ی ذخیره‌سازی یا به مبادی مصرف و صادرات ارسال می‌گردد [۳].

۲- مرکاپتان‌زدایی و آبگیری از پروپان و بوتان

جهت تولید پروپان و بوتان تولیدی حاوی اتیل و متیل مرکاپتان و سایر ترکیبات گوگردی بیش از حد استاندارد باید عملیات شیرین‌سازی مایعات گازی مطابق نیاز خریدار و مصرف‌کننده انجام شود. همچنین ترکیبات گوگردی و گروه‌های مختلف مرکاپتان‌ها شامل سمی‌ترین و فرارترین آنها (متیل و اتیل مرکاپتان با وزن مولکولی کم) تا مرکاپتان‌های سنگین (با زنجیره‌ی هیدروکربنی شاخه‌دار) هستند. مرکاپتان‌های سبک C_1-C_3 سمی و فرار، بودار و به شدت خورنده هستند. بنابراین انتقال، ذخیره‌سازی و پالایش میعانات گازی تولیدی مسائل و مشکلات عملیاتی و زیست‌محیطی جدی به دنبال دارد که جهت حل این معضل واحد شیرین‌سازی میعانات گازی در نظر گرفته شده است [۲].

بیشتر پالایشگاه‌های ایران جهت مرکاپتان‌زدایی از بنزین یا نفت سفید از روش مراکس استفاده می‌کنند. اما فرآیند مراکس تحت لیسانس شرکت آمریکایی UOP است که تهیه‌ی کاتالیست آن در حال حاضر با مشکلات عدیده‌ی روبرو است. بنابراین در

این پدیده می‌تواند زمینه‌ی مساعد جداسازی هیدروکربن‌های سنگین از جریان گاز را به صورت فاز مایع فراهم نموده و جریان دوفازی ایجاد کند. از طرفی هیدروکربن‌های سنگین‌تر از متان چه از لحاظ ارزش حرارتی و چه از نظر به کارگیری در فرآیندهای تبدیلی، ترکیبات سودمندی به شمار می‌روند. از آنجا که این پژوهش بر شیرین‌سازی گاز مایع (LPG) متمرکز است این فرآیند را به طور مختصر شرح می‌دهیم: مایعات هیدروکربنی LPG علاوه بر مصارف سوخت داخلی جهت صادرات نیز مناسب هستند. بنابراین فرآوری آنها از گاز طبیعی امری اقتصادی است. مایعات گازی عموماً تحت مکانیسم‌های مختلف انبساط سیال یا تبرید درصد خلوص انجام می‌شوند و در برج‌های تقطیر درصد خلوص و فشار بخارشان در مشخصات ترمودینامیکی مطلوب تثبیت می‌گردند [۳]. LPG عمدتاً متشکل از دو نوع ترکیب هیدروکربنی پروپان و بوتان با نام شیمیایی C_3H_8 و C_4H_{10} است. بوتان خود از اجزای ایزو نورمال بوتان تشکیل شده است. درصد ترکیب پروپان و مشتقات بوتان در مخلوط LPG بر اساس اهداف مصرف و گاهی بر اساس شرایط فصلی تعیین می‌شود. از آنجا که محصول مذکور حاوی اتیل و متیل مرکاپتان‌ها و سایر ترکیبات گوگردی است این دو جریان ابتدا به واحدهای مرکاپتان‌زدایی ارسال می‌شود و پس از تبرید به صورت مایع و به طور



شده و یون مرکاپتاید تولید می‌کند. مرکاپتان‌های موجود در کاستیک طی واکنش با هوا در حضور کاتالیزور آزاد می‌شوند. به طوری که دمای کاستیک مصرفی بعد از مخلوط شدن با کاتالیستی با نام تجاری LCPS3D و سپس مخلوط شدن با کاستیک ۴۰ درصد وزنی در یک مبدل حرارتی تا ۴۵ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش می‌یابد و پس از مخلوط شدن با هوای تزریق شده وارد اکسیدایزر می‌گردد. در این مرحله طی واکنش هوا با کاستیک، آب و دی‌سولفات ایل^۷ تولید شده و مرکاپتان‌ها^۸ از کاستیک جدا می‌شوند. هوا به همراه کاستیک و DSO از بالای اکسیدایزر خارج شده و وارد جداکننده‌ی سه‌فازی^۹ می‌گردد که به علت اختلاف چگالی موجود، هوا در بالا قرار گرفته و از بالای ظرف^{۱۰} خارج می‌شود. DSO نیز در وسط قرار گرفته و بعد از خارج شدن از ظرف و فیلتراسیون، جهت ذخیره و صادرات به پمپ ارسال می‌شود. کاستیک که سنگین بوده از پائین ظرف خارج و پس از خشک شدن در مبدل حرارتی با یک جریان بوتان خالص مخلوط شده تا RSH احتمالی موجود جذب بوتان شده (شستشوی بوتان) و دوباره کاستیک خالص از این واحد به واحدهای شیرین‌سازی پروپان و بوتان ارسال می‌گردد. شماتیک اجزای واحد و مسیر کلی فرآیند در شکل ۲-۲ ارائه شده است [۵].

۴- تشریح مکانیسم احیای کاستیک

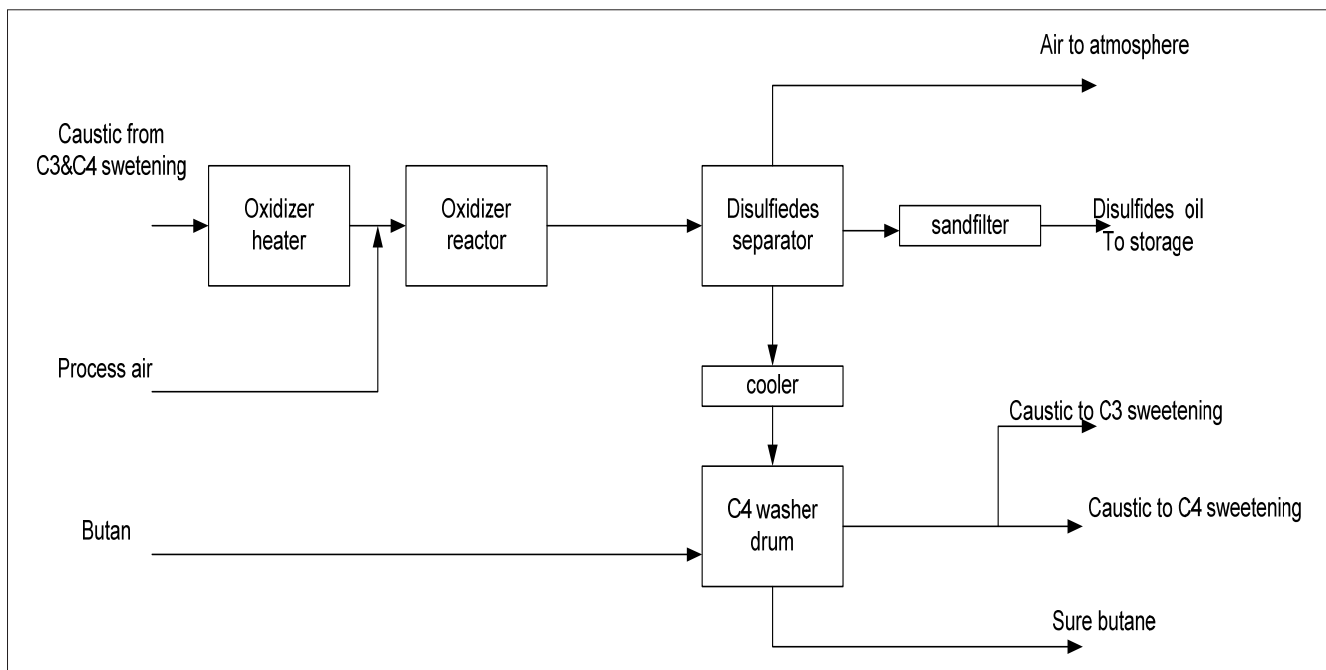
واکنش ۱- احیای شیمیایی کاستیک است:

حال حاضر به پیشنهاد پژوهشگاه صنعت نفت جهت مرکاپتان‌زدایی از برش‌های نفتی از روش DMD استفاده می‌گردد. این فرآیند برخلاف مراکز عمومیت فوق‌العاده‌ای برای تمام برش‌های نفتی و حتی نفت خام‌وبه‌عنوان خوراک ورودی دارد و در واقع تمامی برش‌های نفتی توسط این فرآیند قابل مرکاپتان‌زدایی هستند. در این فرآیند نیز همانند مراکز، کاتالیست به دو صورت استفاده می‌شود؛ کاتالیست مایع^۶ و کاتالیست جامد [۷].

مکانیسم شیرین‌سازی بدین صورت است که با استفاده از محلول کاستیک، اکسایش مرکاپتان‌ها، در حضور یک کاتالیست معین انجام می‌شود. بنابراین ابتدا در واحد تصفیه‌ی پروپان و بوتان، ترکیبات گوگردی و مرکاپتان‌ها، حذف و به دنبال آن نم‌زدایی انجام می‌شود. شیرین‌سازی هر یک از محصولات مذکور بر مبنای واکنش مرکاپتان‌ها با محلول کاستیک در مجاورت یک کاتالیزور معین صورت می‌پذیرد. سپس محلول کاستیک مصرفی جهت احیاء و امکان استفاده دوباره به واحد احیای کاستیک ارسال می‌شود [۴].

۳- مکانیسم بازیافت کاستیک

هدف از احداث این واحد، احیای کاستیک مصرفی در واحدهای شیرین‌سازی میعانات گازی پروپان و بوتان مایع است. همان‌طور که بیان شد مرکاپتان‌های موجود در جریان در اثر تماس با کاستیک، جذب آن



ضروری است جهت کاهش مشکلات واحد *sulferax* ناشی از واکنش‌های نامطلوب جانبی تمهیدات لازم در نظر گرفته شود.

نتیجه‌گیری

■ اگرچه حذف مرکاپتان‌ها از LPG به دلیل مفروضات بالا ضروری است اما از آنجا که این محصول بی‌بو و بی‌رنگ است علامتی برای تشخیص نشت آن وجود ندارد. حال آنکه حضور درصد کمی از مرکاپتان‌ها به رفع این مشکل کمک می‌کند [۵].

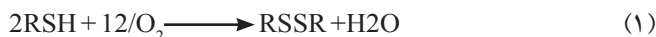
■ با توجه به واکنش‌های بیان شده در تشریح مکانیسم احیای کاستیک، علاوه بر واکنش‌های اکسیداسیون و احیای کاستیک، موارد نیز قابل ملاحظه است:

الف) احتمال هرزروی کاستیک در مراحل احیاء وجود دارد و باید کمبود آن جبران شود.

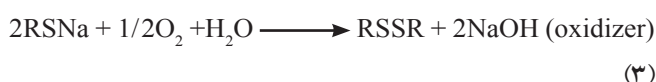
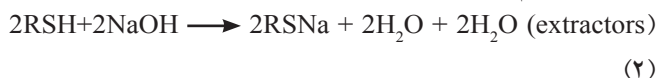
ب) حضور نمک‌های سدیمی در این واحد کارآیی واحد احیای کاستیک را کاهش می‌دهد. تجمع نمک‌های سدیمی در این بخش باعث تشکیل رسوب و مزاحمت‌های ناشی از آن شده است [۵].

ج) با توجه به اینکه کاتالیست‌های مورد استفاده پس از مدتی اشباع شده و از کارایی و عملکرد آنها کاسته می‌شود در تحقیقات اخیر، فرآیند احیای کاتالیست‌ها بر اساس ارزش حرارتی، هوشمند خواهد گردید. این موضوع در حال حاضر در دست تحقیق است [۵].

■ همان‌طور که بیان شد این فرآیند، جایگزین فرآیند مراکس است و علاوه بر آنکه جهت مرکاپتان‌زدایی از برش‌های نفتی، دامنه‌ی کاربرد وسیع‌تری دارد ظرفیت جذب کاتالیست مورد استفاده‌ی آن نیز چندین برابر کاتالیست مورد استفاده در فرآیند مراکس است؛ یعنی روی الیاف کربنی نشانده شده و به‌صورت رول درون برج قرار می‌گیرد [۷].

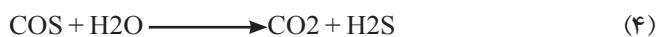


در حضور کاتالیست مورد استفاده با نام تجاری LCPS 30، واکنش در نزدیکی دمای محیط، سرعت می‌گیرد. مکانیسم عمل بدین صورت است که مرکاپتان‌های موجود در LPG به دلیل جرم مولکولی کم، در محلول کاستیک حل شده و به‌راحتی از LPG جدا می‌شوند. سپس مرکاپتان‌ها از طریق اکسیداسیون از اجزای آلی (پروپان و بوتان) جدا می‌شوند. واکنش ۱- را به دو واکنش ۲ و ۳ تبدیل می‌کنیم:



در نهایت دی‌سولفید تولیدی که در کاستیک نامحلول است در یک ظرف تفکیک گرو با نیروی ثقلی از محلول کاستیک جدا می‌شود. مقداری H_2S و کربن‌دی‌سولفید (COS) نیز در برش LPG وجود دارد که در حضور اکسیژن به نمک‌های سدیمی از جمله Na_2CO_3 و Na_2S که محصولات نامطلوب احیای کاتالیست هستند تبدیل می‌شوند [۵].

حضور دی‌اکسید کربن در خوراک نیز می‌تواند واکنش مشابهی در برداشت باشد که واکنش‌های ۴ و ۵ در ظرف جداسازی کاستیک محتمل هستند:



پانویس‌ها

1. ktarighati@yahoo.com
2. Liquefied Petroleum Gas
3. NaOH
4. Reid Vapor Pressure
5. LPG treatment

6. Water soluble
7. DSO
8. RSH
9. DSO SEPARATOR
10. drum

منابع

- [1] Treatment plants for gas production/vol.1,exploration and transport/development phase of hydrocarbon fields/ page 697708-
- [2] شرح مختصری از واحدهای فرآیندی در طرح ۲۰ و ۲۱، بهار ۹۱، احسان آتش‌روز، کارشناس فرآیند
- [3] مبانی فرآوری گاز طبیعی دکتر رضا سیمی بهبهانی مهندس آتش‌روز، فصل ۱ تا ۴ نشر تابستان سال ۱۳۹۰
- [4] GPSA,13TH edition, engineering data book,vol1,2-MO2-Production specification
- [5] Operating manual for unit-113, caustic regeneration, pogg and P.K.S.K
- [6] مسعود نیکدل، طرح شیرین‌سازی مایعات هیدروکربنی
- [7] نهمین کنگره‌ی ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۳ تا ۵ آذرماه ۱۳۹۰، محور علمی ۱۲، نفت و گاز و صنایع وابسته به آن