

## بررسی عوامل مؤثر در شیرین‌سازی گاز مایع

علی صمدی افشار<sup>\*</sup>، سیدرضا هاشمی، محسن میری، پرویز ستایشی حق

عسلویه، مجتمع گاز پارس جنوبی، فازهای ۹ و ۱۰ پالایش

پیام نگار: ali.samadiafshar@gmail.com

### چکیده

برای عاری‌سازی گاز مایع از وجود مرکاپتان‌ها روش‌های مختلفی وجود دارد ولی روشی که در پالایشگاه‌های گاز پارس جنوبی از آن استفاده می‌شود، روش سولفورکس تحت لیسانس شرکت اکسنس فرانسه است که در آن با استفاده از محلول بازی سود سوزآور و در حضور کاتالیست پایه کبالتی، شیرین‌سازی انجام می‌گیرد. در این تحقیق ابتدا درباره فرایند استخراج مرکاپتان بحث شده و در ادامه، تأثیر عوامل متغیر تأثیرگذار بر استخراج آن از قبیل غلظت و مقدار سود سوزآور و دمای استخراج مورد بررسی قرار گرفته است و در پایان با توجه به نتایج آزمایشگاهی شرایط عملیاتی بهینه‌سازی شده است.

**کلمات کلیدی:** شیرین‌سازی گاز مایع، استخراج مرکاپتان، فرایند سولفورکس، بهینه‌سازی

### ۱- مقدمه

پالایشگاه‌های مجتمع گازی پارس جنوبی به گونه ای طراحی و ساخته شده اند که بتوانند میزان مرکاپتان و ترکیبات گوگردی را در برش‌های پروپان و بوتان با استفاده از فرایند سولفورکس به زیر ۳۰ (قسمت در میلیون) برسانند. در این فرایند، از محلول کاستیک به عنوان جاذب استفاده می‌شود و مرکاپتان‌هایی که دارای وزن مولکولی کمتری هستند و در پروپان و بوتان وجود دارند، به راحتی در سود سوزآور حل شده و جدا می‌شوند. در ادامه، سود سوزآوری که حاوی مرکاپتان‌ها بوده و سود سوزآور غنی نامیده می‌شود به بخش احیا رفته و در آنجا مرکاپتان‌های قابل حل در قلیا، جداسازی، و در حضور اکسیژن و کاتالیست به دی سولفیدها اکسید می‌شوند [۱، ۲]. اگرچه شیرین‌سازی پروپان و بوتان در این پالایشگاه‌ها به صورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد ولی

اطلاعات لازم و کافی برای بهینه کردن عوامل مؤثر در فرایندها در دسترس نیست. در این مقاله سعی شده است نقش عوامل مؤثر و متغیر در شیرین‌سازی این پالایشگاه‌ها، مخصوصاً فازهای ۹ و ۱۰ مورد بحث و بررسی قرار گیرد.

### ۲- فرایند استخراج مرکاپتان

واحدهای شیرین‌سازی و نم زدایی برش‌های بوتان و پروپان فازهای ۹ و ۱۰ به گونه‌ای مورد بهره برداری قرار گرفته‌اند که بتوانند محصولات گاز فشرده شده را در مخازن عظیم با میزان ناخالصی بسیار کم ذخیره کرده و بفروش برسانند. ناخالصی‌های سمی که به طور عمده در پروپان و بوتان وجود دارند عبارتند از متیل مرکاپتان، اتیل مرکاپتان، کربنیل سولفید و به مقدار بسیار ناچیزی سولفید هیدروژن. برای جداسازی این ناخالصی‌ها از فرایند سولفورکس

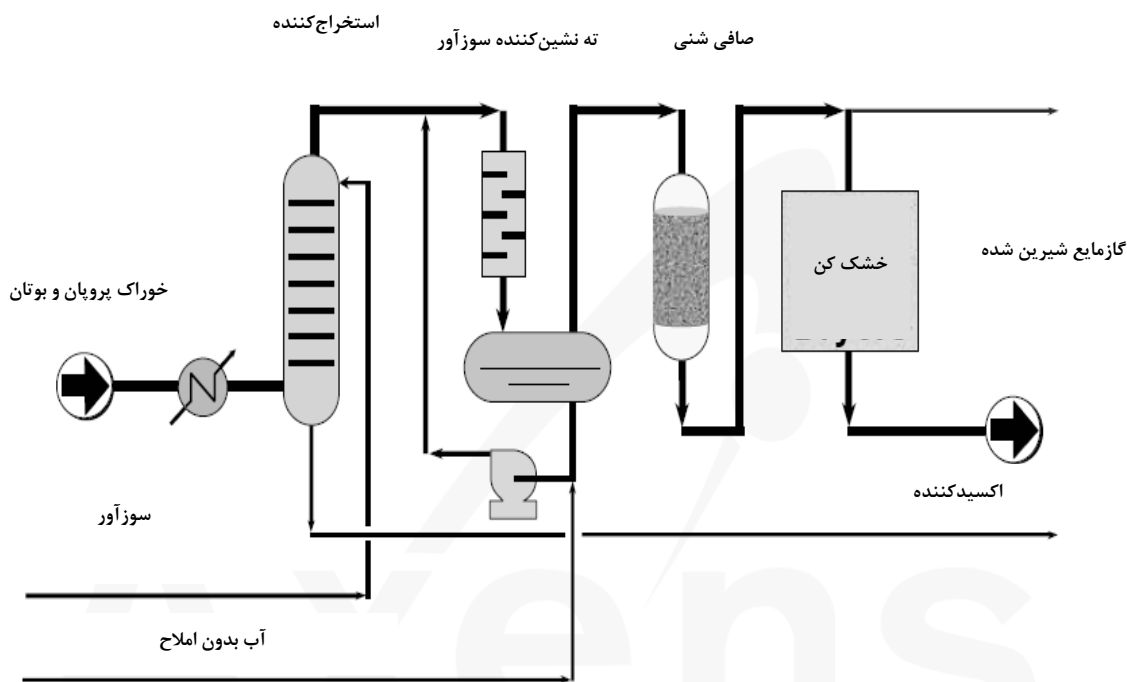
است که ترکیباتی مانند هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید نیز ممکن است در خوراک ورودی به برج استخراج در اثر هیدرولیز کربنیل سولفید وجود آمده باشند که آنها نیز در حضور محیط قلیایی و در برجهای شستشو به نمک تبدیل میشوند. چون هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید خاصیت اسیدی قویتری در مقایسه با مرکپتانها دارند اجازه شسته شدن مرکپتانهای سنگین تر را نمی‌دهند و کلیه مصرف قلیا را به خود اختصاص می‌دهند. این مسئله فقط در مورد پروپان صادق است چرا که کربنیل سولفید فقط در پروپان وجود دارد [۱-۳]. واکنشهای اکسایش این ترکیبات در برج‌های شستشو به قرار زیر است:



استفاده شده است. این فرایند یک فرایند مؤثر و اقتصادی برای پالایش شیمیایی برشهای گازی و جداسازی گوگرد موجود در آنها به صورت مرکپتایدها و تبدیل مرکپتایدها به ترکیباتی است که کمتر مضر هستند [۱ و ۲]. واکنش اصلی در این فرایند به صورت زیر است:



در فرایند مذکور، مرکپتانهای قابل حل در قلیا، جداسازی شده و در قسمت احیا، سود سوزآور با حضور اکسیژن و کاتالیست سولفونیتد کبالت فتالوسیانین به دی سولفیدها اکسید می‌شوند. همانطوری که در شکل بالا نیز مشخص است، ترکیبات مرکپتان در برج استخراج با قلیا شستشو می‌شوند سپس پروپان یا بوتان خروجی از بالای برج وارد مخزن ته نشینی می‌شود تا در صورت فرار کردن محلول سود سوزآور در آنجا جدا شوند و بعد نیز وارد یک صافی شنی می‌شود تا اطمینان کامل از عدم فرار سود سوزآور حاصل گردد و محصول شیرین شده برای آگیری و رفتن به خشک کن‌ها خالص شده باشد. محصول نهایی برای ذخیره کردن فرستاده می‌شود. لازم به ذکر



شکل ۱- نمای واحد شیرین‌سازی پروپان و بوتان در فرایند سولفورکس [۳]

جدول ۱- ترکیبات جریان پروپان و بوتان ورودی به بخش استخراج براساس طراحی

ترکیبات	پروپان	بوتان
هیدروژن سولفید	ناچیز	ناچیز
کربونیل سولفید(قسمت در میلیون وزنی)	۱۱۸	ناچیز
متیل مرکاپتان( قسمت در میلیون وزنی)	۹۵۷	۸۴۰
اتیل مرکاپتان( قسمت در میلیون وزنی)	۳۱	۸۰۰۰
مرکاپتان‌های سنگین تر	ناچیز	ناچیز
اتان	۷/۰	ناچیز
پروپان	۲/۹۷	۳/۱
ایزوبوتان	۵/۱	۱/۳۷
نرمال بوتان	۵/۰	۴/۵۹
پنتان و سنگین تر	ناچیز	۳/۱
فشار واحد(بار)	۳۱	۱۱-۱۰

غلظت سود سوزآور در سیکل شیرین‌سازی و احیا: ۱۳ تا ۱۵/۵ درصد وزنی.

دمای استخراج در هر دو مورد بین ۳۱ تا ۴۰ درجه سلسیوس.

### ۳-۱ تأثیر غلظت محلول سود سوزآور بر فرایند استخراج و

#### واکنش تبدیل مرکاپتانها به مرکاپتایدها

سود سوزآور به عنوان ماده اولیه مورد استفاده در شیرین‌سازی گاز مایع و جداسازی مرکاپتانها، دارای منابع بسیار محدودی است. مقدار سود سوزآور مهمترین عامل کنترل‌کننده اقتصاد فرایند مرکاپتان زدایی با سود سوزآور میباشد طبق مطالعات انجام شده مقدار سود سوزآور مصرفی مورد نیاز برای مرکاپتان زدایی از گاز مایع به مقدار اولیه مرکاپتان در گاز مایع، درجه جداسازی مورد نظر و غلظت اولیه سود سوزآور بستگی دارد [۵۶]. اطلاعات و آزمونهای انجام شده در واحدهای مرکاپتان زدایی از گاز مایع با سود سوزآور، نشان داده اند که مقدار اشباع محلول سود سوزآور توسط مرکاپتانها مهمترین معیار برای تشخیص بازدهی مرکاپتان زدایی آن محلول می‌باشد.

لذا برای کم کردن اثر این نمکها در فواصل زمانی لازم و با توجه به نتایج آزمایشگاهی و عملکرد واحد شیرین‌سازی مقداری از محلول بازی در قسمت احیا تخلیه می‌شود و در ازای آن مقداری سود سوزآور تازه به سیستم افزوده می‌گردد تا هم غلظت محلول بازی در حد طبیعی قرار گیرد و هم مقدار قابل توجهی از نمکهای تشکیل شده که هم باعث کاهش جذب مرکاپتان شده و هم باعث رسوب در لوله کشی و گرفتگی در سامانه می‌گردند جدا شوند [۱ و ۲]. همچنین بایستی یادآور شد که جداسازی مرکاپتانها بستگی به انحلال پذیری مرکاپتان مربوطه در محلول قلیایی دارد که آن نیز به نوبه خود به عوامل زیر بستگی دارد:

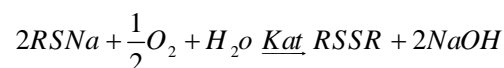
۱- وزن مولکولی مرکاپتان

۲- درجه شاخه دار بودن مولکول مرکاپتان

۳- غلظت محیط قلیایی

۴- درجه حرارت سیستم

با افزایش وزن مولکولی مرکاپتان، انحلال پذیری محلول قلیایی کاهش می‌یابد. همچنین افزایش شاخه‌های جانبی سبب کاهش انحلال پذیری می‌گردد [۴]. پس از جداسازی مرکاپتانها توسط قلیا، محلول قلیا طبق واکنش زیر احیا می‌گردد:



با توجه به این توضیحات، فرایند استخراج ترکیبات ترش و به دنبال آن احیای محلول جاذب از طریق اکسایش، فرایند سولفورکس را تشکیل می‌دهد.

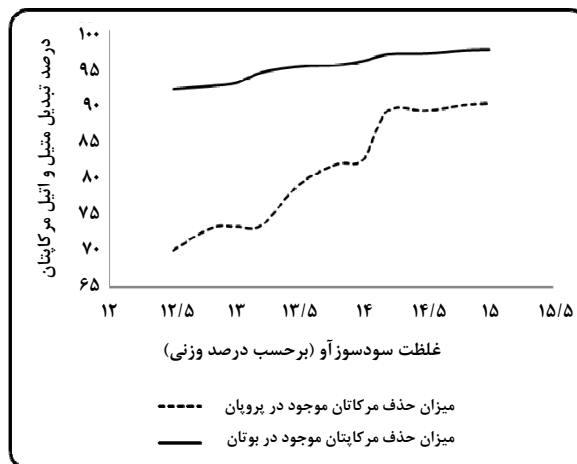
### ۳- بحث و بررسی

تمام نتایج و اطلاعاتی که در زیر مطرح گردیده است بر اساس نتایج آزمایشگاهی و در حالت طبیعی عملیاتی پالایشگاه پنجم گاز پارس جنوبی جمع آوری و بهینه شده اند. خصوصیات خوراک ورودی و شرایط طبیعی عملیاتی واحد شیرین‌سازی از تاریخ آوریل تا نوامبر ۲۰۱۰ مطابق جدول (۱) است.

جریان خوراک پروپان و بوتان ورودی به برج استخراج به ترتیب: ۸۰ و ۵۰ مترمکعب در ساعت.

جریان سود سوزآور ورودی به برج استخراج پروپان و بوتان جهت شستشو: ۴/۸ و ۵/۳ مترمکعب در ساعت.

استخراج افزایش پیدا می‌کند لذا می‌توان گفت که استخراج مرکاپتان‌ها از پروپان و بوتان در دماهای پایین‌تر بهتر صورت می‌گیرد. ولی این پایین بودن دما یک حداقلی دارد که حدود ۲۰ درجه سلسیوس است زیرا ممکن است در دماهای کمتر از آن پدیده حمل سود سوزآور با برش‌های هیدروکربنی انجام گیرد. همچنین با کاهش دما احتمال رسوب نمک‌های سولفید سدیم و کربنات سدیم وجود دارد و این امر باعث گرفتگی مسیر چرخش سود سوزآور در فرایند شود. حداکثر دما نیز حدود ۴۰ درجه سلسیوس است که در دماهای بیشتر از آن میزان استخراج کاهش پیدا می‌کند. برای اینکه دمای بهینه استخراج مورد نیاز برای فرایند را به دست آورد آزمایشهایی بین این دو حد بالا و پایین انجام گرفته است که نتایج آنها به صورت زیر می‌باشند:



شکل ۲- درصد حذف مرکاپتان‌های موجود در پروپان و بوتان در غلظت‌های مختلف سود سوزآور و دمای ۳۷ درجه سلسیوس



شکل ۳- میزان تبدیل مرکاپتان موجود در پروپان بر حسب دمای استخراج (غلظت سود سوزآور ۱۴/۲ درصد وزنی)



شکل ۴- میزان تبدیل مرکاپتان موجود در بوتان بر حسب دمای استخراج (غلظت سود سوزآور ۱۴/۲ درصد وزنی)

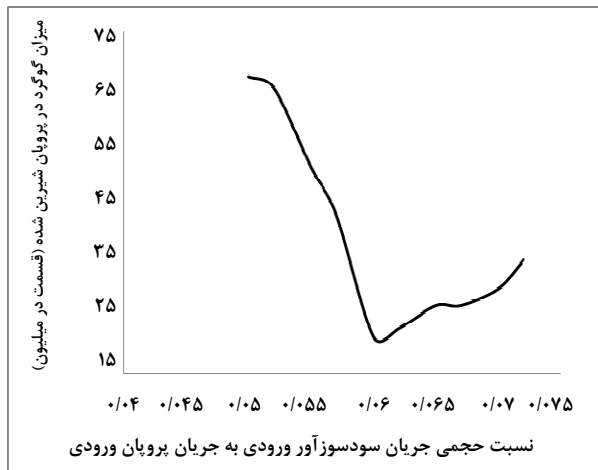
با توجه به مطالب ذکر شده انتظار می‌رود که با افزایش غلظت سود سوزآور میزان استخراج نیز افزایش یابد. برای رسیدن به جواب این مسئله آزمایش‌های با غلظت‌های مختلف سود سوزآور انجام گرفته است که نتایج آن در شکل (۲) آورده شده است. همانگونه که از نمودار نیز مشخص است در ابتدا با افزایش غلظت سود سوزآور میزان ضریب استخراج و به دنبال آن درصد تبدیل مرکاپتان به مرکاپتاید بیشتر می‌شود و لی بعد از مقدار معینی در حدود ۱۴ تا ۱۴/۲ درصد وزنی غلظت سود سوزآور، این افزایش به صورت محسوسی تغییر نمی‌کند دلیل این امر را می‌توان در پدیده<sup>۱</sup> حمل مایع با چگالی کمتر توسط مایع چگالتر، بررسی کرد که به دنبال افزایش عامل استخراج‌کننده، گرانیروی محلول بیشتر شده و در نتیجه جداسازی فازهای آبی و هیدروکربنی سخت‌تر می‌شود [۷-۵]. این مطلب را نباید فراموش کرد که غلظت بیش از حد سود سوزآور مخصوصاً در حدود ۱۸ درصد وزنی، میزان جذب یون‌های مرکاپتان را به دلیل وجود آنیون‌های هیدروکسید موجود در محلول به شدت کم می‌کند.

### ۳-۲ تأثیر مقدار دمای استخراج بر واکنش تبدیل مرکاپتانها به مرکاپتایدها

با کاهش دما، ثابت یونش مرکاپتان‌ها کاهش یافته و ضریب

1. Salting-Out Effect

حجمی بهینه برای جریان سود سوزآور به جریان پروپان حدود ۰/۰۶ و نسبت حجمی بهینه برای جریان سود سوزآور به جریان بوتان حدود ۰/۱۰۶ می‌باشد. که این مقادیر در واقع کمترین ناخالصی را برای پروپان و بوتان گارانتی می‌کنند.



شکل ۵- میزان خلوص پروپان به صورت تابعی از نسبت جریان حجمی سود سوزآور به پروپان ورودی (غلظت سود سوزآور ۱۴/۲ درصد وزنی)



شکل ۶- میزان خلوص پروپان به صورت تابعی از نسبت جریان حجمی سود سوزآور به بوتان ورودی (غلظت سود سوزآور ۱۴/۲ درصد وزنی)

#### ۴- جمع بندی

بر اساس نتایج به دست آمده در آزمون‌های متعدد آزمایشگاهی، غلظت حدود ۱۴ تا ۱۴/۲ درصد وزنی برای سود سوزآور، دمای

همانطوری که از شکل‌های (۳) و (۴) مشخص است، میزان تبدیل مرکاپتان تا دماهای حدود ۳۴ تا ۳۵ درجه سلسیوس به صورت افزایشی است ولی بعد از این دماها میزان تبدیل سیر نزولی پیدا کرده و نهایتاً در نزدیک دمای ۴۰ درجه سلسیوس به ۸۶ درصد در پروپان و ۹۶/۲ درصد در بوتان می‌رسد. لذا زمانیکه دمای پروپان و بوتان ورودی به واحدهای شیرین‌سازی از واحدهای پایین دستی به ترتیب ۵۵ و ۴۰ درجه سلسیوس است، دمای بهینه پیشنهادی برای فرایند استخراج حدود ۳۴ تا ۳۵ درجه سلسیوس می‌باشد.

۳-۳ تأثیر مقدار و میزان جریان سود سوزآور ورودی به استخراج کننده‌ها در واکنش تبدیل مرکاپتانها به مرکاپتایدها مقدار سود سوزآور موجود در سیستم شیرین‌سازی و جریان ورودی آن به استخراج کننده ها، یکی از مهمترین مواردی است که بر روی استخراج مرکاپتان‌ها و تبدیل آن‌ها به مرکاپتایدها تأثیر گذار هستند [۷ و ۵]. برای درک بهتر، تشریح چند نکته ضروری است.

در بعضی موارد و در حین آزمایشات دیده شد که میزان گوگرد موجود در محصولات بیشتر از حد مجاز بوده است در صورتیکه هم غلظت سود سوزآور بهینه بود و هم دمای استخراج. دلیل این امر را می‌توان تماس ناکافی سود سوزآور و برش‌های پروپان و بوتان عنوان کرد یعنی هرچه میزان جریان ورودی به استخراج کننده با میزان جریان پروپان و بوتان ورودی، متناسب باشد، سطح تماس دو مایع بهینه شده و محصول، دارای ناخالصی کمتری خواهد بود.

این مورد را نیز باید در نظر گرفت که اگر جریان سود سوزآور ورودی در مقایسه با خوراک پروپان و بوتان ورودی به استخراج کننده‌ها بیشتر باشد احتمال دارد مقداری اکسیژن حل شده در سود سوزآور نیز وارد سیستم شود و از آنجا که هم کاتالیست و سود سوزآور و هم اکسیژن وجود دارد سیستم شبیه اکسیدکننده عمل کرده و دی سولفید ایل تشکیل می‌شود و در نتیجه میزان گوگرد در محصولات شیرین شده، بالا خواهد رفت. لذا برای اینکه بتوان مقادیر بهینه جریان سود سوزآور به استخراج کننده‌ها را محاسبه کرد آزمون‌هایی در چندین مرحله انجام گرفته است که نتایج آن در شکل‌های (۵) و (۶) آمده است.

نسبت حجمی: حجم سود سوزآور به حجم گاز مایع بر اساس نتایج آزمایشات و شکل‌های بالا می‌توان گفت که نسبت

### مراجع

- [1] Mehmandoost, M. "Propane Treatment, Operating Manual", Basis Of Design & Unit Operating Considerations, Iran South Gas Field: Phases 9&10 (2005).
- [2] Mehmandoost, M. "Butane Treatment, Operating Manual", Basis Of Design & Unit Operating Considerations, Iran South Gas Field, Phases 9&10 (2005).
- [3] Laurent Savary. "Gas Processing with Axens' Technology, From Purification to Liquefaction" (2004)
- [4] Yousefian, B., Larijani, Y. "Mercaptans Removal Workshop" NIGC-POGC (2000).
- [5] Mallaki, Z. "Revamping of Merox LPG sweetening unit for deeper desulfurization" M. Sc. Thesis, Iran: Sharif University of Technology (2007).
- [6] Tukov, G. V., Ivanova, N. N., et al. "Establishing Standards for Consumption of Caustic Soda in Treating Liquefied Gases (LPG) to Remove Mercaptans" Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 11, NO. 11-12. 869-872 (1975).
- [7] Ruiting Liu, Daohong Xia, Yuzhi Xiang, and Yongliang Tian, "Effects of Caustic Concentration on the LPG Sweetening", Petroleum Science and Technology. 23: 711-721 (2005).

حدود ۳۴ تا ۳۵ درجه سلسیوس برای استخراج مرکاپتان و نسبت حجمی جریان سود سوزآور به جریان پروپان ورودی حدود ۰/۰۶ و نسبت حجمی جریان سود سوزآور به جریان بوتان ورودی حدود ۰/۱۰۶ مقادیر بهینه برای استخراج مرکاپتان‌ها می‌باشند که در صورت رعایت این موارد در شرایط عملیاتی پالایشگاه‌های پارس جنوبی انتظار می‌رود که میزان گوگرد همیشه زیر ۳۰ (قسمت در میلیون) باشد. نکته جالب اینکه این شرایط بهینه پروپان و بوتان تولیدی فقط با اعمال شرایط ذکر شده عملی است و نیازی به خرید مواد و یا نصب هرگونه تجهیزات و وسایل دیگری نیست.

### ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از زحمات خانم مهندس الهه زارعی کرد شولی و خانم مهندس ثمر فدایی و دیگر کارکنان عزیز آزمایشگاه تشکر و قدردانی کرده و از حمایت‌های آقای مهندس محمد حسینی سپاسگزارند.