

شناخت و ساخت پالایشگاه

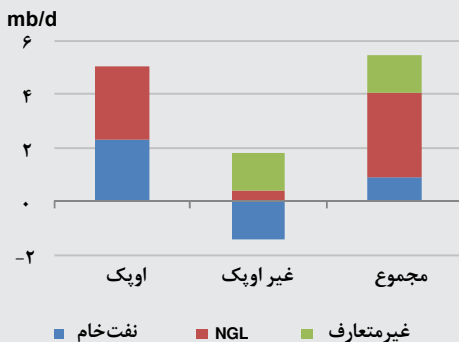
پالایشگاه NGL



بخش فرایند شرکت سپانیر

برخوردار می‌باشند و این موضوع موجب رونق این صنعت شده است. از طرف دیگر در صورت عدم استفاده از این مواد با ارزش باید آنها را در فلرها سوزاند که ضمن اتلاف میزان بسیار زیادی انرژی، آلودگی زیادی برای محیط زیست به همراه خواهد داشت.

هدف از این مقاله شناخت NGL، بررسی آمارهای مرتبط با آن و بررسی فرآیندها و فناوری‌های مورد استفاده در پالایشگاه‌های مستقل NGL و همچنین واحدهای جداسازی NGL و تفکیک آن در پالایشگاه‌های گاز می‌باشد.

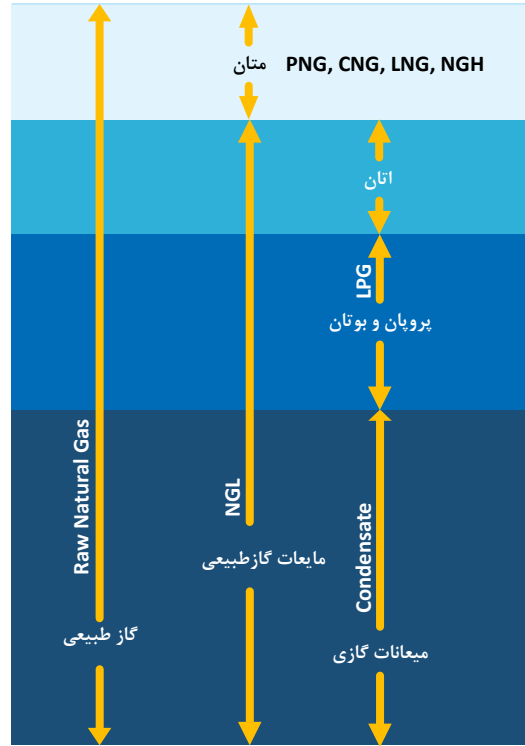


شکل ۱

تولید NGL در سال‌های اخیر دارای رشد محسوسی بوده است. بر اساس گزارش IEA از سال ۲۰۰۸ تا ۲۰۱۳ میلادی تولید روزانه مایعات گازی نزدیک به ۳ میلیون بشکه افزوده شده و به ۱۳/۳۲۰ میلیون بشکه در روز رسیده و پیش‌بینی می‌شود که این مقدار در سال ۲۰۱۴ به ۱۳/۵۷۰ میلیون بشکه در روز بالغ شود. نمودار شکل ۱ میزان رشد تولید NGL، نفت خام و انرژی‌های غیرمتعارف را بین سالهای ۲۰۰۸ و ۲۰۱۴ نمایش می‌دهد. این نمودار به خوبی نشان می‌دهد که تولید NGL نسبت به تولید نفت خام از رشد بیشتری برخوردار بوده است. بنابر همین گزارش میزان رشد تولید NGL علاوه بر نفت خام از رشد تولید گاز طبیعی نیز بیشتر بوده است. در مجموع بیش از ۶۰ درصد از گاز طبیعی بدست می‌آید. همچنین نمودارهای شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب میزان تولید NGL در سال‌های مختلف و رشد آن را در ایران و جهان نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل ۲ نیز مشاهده می‌نمایید NGL دربرگیرنده همه ترکیبات گاز طبیعی به غیر از متان می‌باشد. به صورت معمول با توجه به نوع مخزن، بیشتر پالایشگاه‌های گاز به منظور تولید CNG احداث می‌شوند و در عمل NGL یک محصول جانبی به حساب می‌آید. اما این محصول جانبی می‌تواند شامل فرآورده‌های با ارزشی نظیر اتان، پروپان، بوتان و میعانات گازی باشد. اتان به عنوان خوراک پتروشیمی و پروپان و بوتان به عنوان سوخت از ارزش بالایی برخوردار می‌باشند. از میعانات گازی نیز می‌توان بنزین، گازوئیل و سایر مواد با ارزش دیگر بدست آورد. در مجموع مواد استحصال شده از NGL از ارزش افزوده بالایی

۱ منابع گاز در ایران و جهان

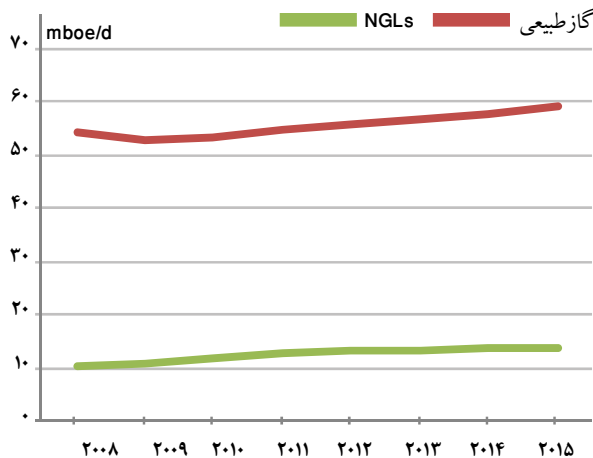
منابع گاز در سطح جهان به منابع تجدیدپذیر یا همان بیوگاز و منابع گازی فسیلی [منابع متعارف و غیرمتعارف] تقسیم می‌شوند. کل منابع گازی طبیعی متعارف شناخته شده جهان و ایران به ترتیب بالغ بر ۱۸۷/۳ و ۳۳/۶ تریلیون متر مکعب می‌باشند. در حال حاضر ایران مقام اول منابع گازی جهان [با توجه به اقتصادی نبودن تولید از برخی منابع گازی روسیه] را دارا می‌باشد و ایران شریک بزرگترین مخزن گاز طبیعی جهان [پارس جنوبی ایران به اضافه گنبدشمالی قطر] نیز می‌باشد. همچنین منابع متعارف به منابع گازی مستقل، منابع گاز میعانی و منابع گاز همراه نفت تقسیم می‌شود. منابع موجود و فعال در ایران شامل موارد اول و آخر می‌شود. میادین مستقل گازی: شامل میادین گاز پارس جنوبی، نار، کنگان، آغار و دالان، خانگیران، گنبدلی، سرخون، گرزین، تابناک، هما، شانول، تنگ بیچار، وراوی، قشم، و میدان گازی پازنان، مزدوران، سلمان و فارسی و ... تا پایان سال ۸۹ تعداد ۲۲ میدان فعال یا در حال توسعه در کشور وجود داشته است. میادین گاز همراه نفت خام: شامل میادین فعال اهواز، منصوری، آب تیمور، بینک، مسجدسلیمان، آغاچاری، مارون، گچساران، بی بی حکیمه، رامشیر، پازنان، کوپال، هفتگل، آزادگان، دارخوین، نروز، سروش، فروزان، رشادت و ... تا پایان سال ۸۹ تعداد ۷۸ میدان نفت خام فعال یا در حال توسعه در کشور وجود داشته است. گاز طبیعی خام استحصال از چاه‌های نفت عموماً به صورت گاز در تماس مستقیم ولی جدا از نفت باشد که به آن گاز همراه (Associated Gas) نفت خام گفته می‌شود.



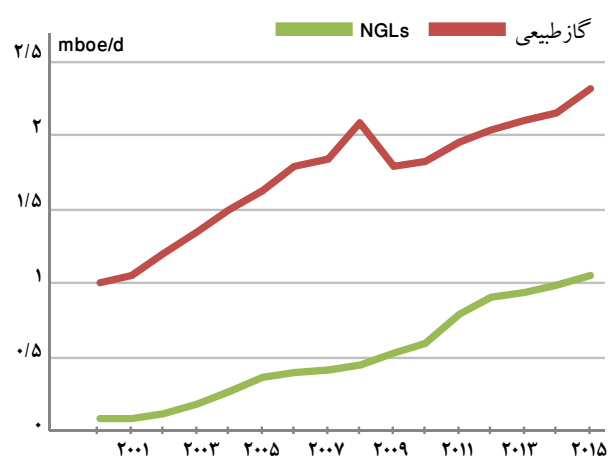
شکل ۲: ترکیبات هیدروکربنی، گاز طبیعی

نام ترکیب	پارس جنوبی	خانگیران	Lacq	Uch پاکستان	کرخه	کرکوک	Ekofisk نروژ	بورگان کویت	
۱ متان	۸۵/۰۸۶	۸۸/۳۵	۶۹	۲۷/۳	۴۸/۴۳	۵۶/۹	۸۳/۳	۷۴/۳	
۲ اتان	۵/۴۴۸	۰/۵۶	۳	۰/۷	۲۲/۸۵	۲۱/۲	۸/۵	۱۴	
۳ پروپان	۱/۹۹۱	۰/۰۹	۰/۹	۰/۳	۱۶/۵۷	۶	۳/۴	۵/۸	
۴ بوتان	۰/۵۹۲	۰/۰۵	۰/۵	۰/۳	۶/۶	۳/۷	۱/۵	۲	
۵ پنتان	۰/۳۳۷	۰/۰۴	۰/۵	۰	۱/۶۸	۱/۶	۱	۰/۹	
۶ دی‌اکسیدکربن	۱/۸۶	۶/۴۱	۹/۳	۴۶/۲	۲/۰۳	۷/۱	۲	۰	
۷ سولفید هیدروژن	۰/۵۵۵	۳/۸۵	۱۵/۳	۰	۰/۰۱	۳/۵	۰	۰/۱	
۸ نیتروژن	۳/۴۷۴	۰/۵۵	۱/۵	۲۵/۲	۱/۱۸	۰	۰/۳	۲/۹	
گاز طبیعی			گاز همراه نفت						

جدول ۱: ترکیبات گاز طبیعی در میادین مختلف گاز طبیعی / گاز همراه نفت خام

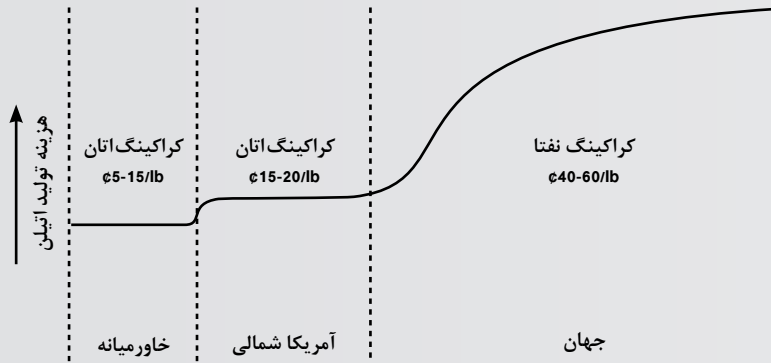


شکل ۴: تولید NGL در جهان

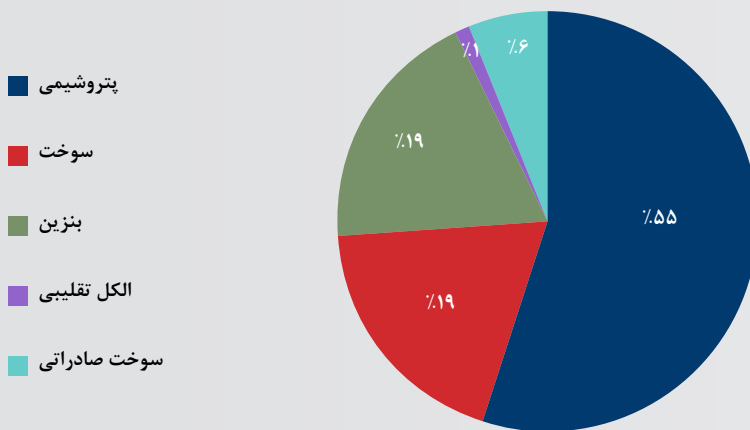


شکل ۳: تولید NGL در ایران

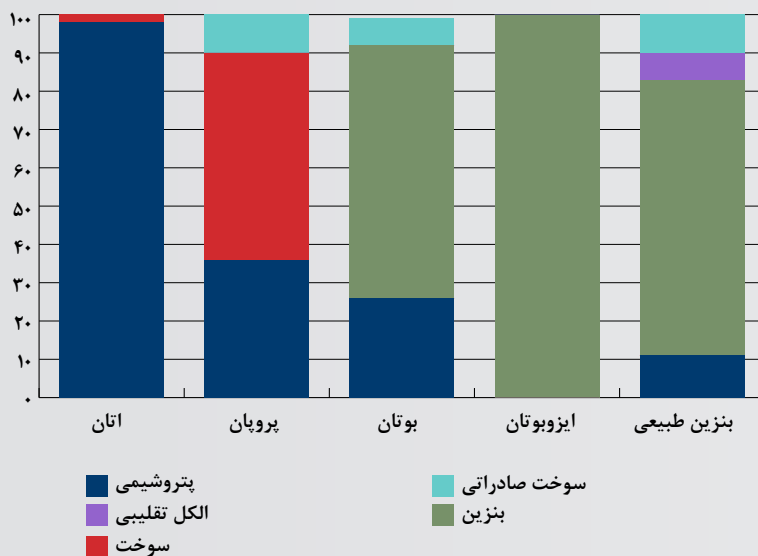
۲ مایعات گاز طبیعی (NGL)



شکل ۵: این شکل به خوبی نشان می‌دهد که تولید اتیلن از کراکینگ اتان به مراتب ارزان‌تر از کراکینگ نفتا تمام می‌شود. همچنین این شکل نشان می‌دهد که به دلیل ارزان‌تر بودن اتان در خاورمیانه نسبت به آمریکای شمالی تولید اتیلن در خاورمیانه ارزان‌تر از آمریکا می‌باشد.



شکل ۶: این شکل نشان‌دهنده مصارف NGL می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌نمایید، بیش از ۹۳٪ از NGL در پتروشیمی‌ها مصرف شده یا به عنوان سوخت استفاده می‌شود.



شکل ۷: شکل جاری نشان می‌دهد که محصولات یا خوراک‌های تولید شده از NGL شامل چه ترکیباتی می‌باشند. به عنوان مثال اتان عمدتاً به عنوان خوراک پتروشیمی مصرف می‌شود و ایزوبوتان به عنوان سوخت کاربرد دارد.

اصطلاح [NGL (Natural Gas Liquid)] یک اصطلاح معمول است که به ترکیبات شامل اتان و برش‌های سنگین‌تر در گاز طبیعی و برش‌های مشابه در نفت خام اشاره دارد. در گذشته به دلیل سطح فناوری و دانش فنی موجود بخشی از برش‌های نفت و گاز که با حداقل هزینه می‌شد از آنها به عنوان سوخت یا خوراک پتروشیمی استفاده نمود، دارای ارزش بیشتری بودند و برخی از برش‌ها نظیر NGLهای ناشی از نفت خام که استحصال آنها مشکل‌تر بود یا هزینه بیشتری داشت سوزانده می‌شدند. امروزه به دلیل ارتقاء سطح دانش فنی و فناوری و همچنین محدود بودن منابع انرژی‌های فسیلی و آلاینده‌گی سوختن NGLها، ضمن تحقیق و توسعه روش‌های اقتصادی برای تبدیل این برش‌ها به مواد با ارزش توسعه یافته است. در گذشته خوراک پتروشیمی‌ها از نفت خام و در سال‌های بعد از پروپان تهیه می‌شد، در سال‌های اخیر بیشتر از اتان به عنوان خوراک پتروشیمی‌ها استفاده می‌شود. بخش دیگری از ترکیبات موجود در NGL پروپان و بوتان می‌باشند که این دو ترکیب به عنوان یک سوخت با ارزش حرارتی مناسب استفاده می‌شوند. بخش دیگری از ترکیبات NGL را میعانات گازی یا بنزین طبیعی تشکیل می‌دهد. امروزه فناوری تبدیل این میعانات به بنزین، گازوئیل، سوخت جت و برخی فرآورده‌های دیگر به خوبی توسعه یافته است. با این طیف گسترده محصولات NGL و ارزش اقتصادی آنها، اهمیت توسعه واحدها و پالایشگاه‌ها کاملاً مشخص می‌باشد. شکل ۵ یک مقایسه میان هزینه تولید اتیلن از اتان در خاورمیانه و آمریکا و همچنین تولید اتیلن از کراکینگ نفتا را نشان می‌دهد. نمودارهای شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب تولید NGL از منابع مختلف، حوزه مصرف NGL را نشان می‌دهد. مقادیر این نمودارها مربوط به سال ۲۰۱۲ کشور آمریکا می‌باشند و این مقادیر برای مناطق دیگر متفاوت می‌باشند. به عنوان نمونه در حالی که در پارس جنوبی میزان اتان در حدود ۵/۴۴ درصد می‌باشد، در خانگیران میزان اتان ۰/۵۶ درصد، در میدان جفیر ۲۴ درصد، دارخوین ۱۰/۶ درصد و در میدان کرخه ۲۲/۸۵ درصد می‌باشد. جدول ۱ ترکیبات گاز طبیعی در میداین پارس جنوبی، خانگیران، Iacq فرانسه و Uch پاکستان و ترکیبات گاز همراه نفت خام میداین کرخه، کرکوک عراق، Ekokifisk نورژ و بورگان کویت را نشان می‌دهد. این تفاوت‌ها نشان می‌دهد که برای هر میدان نفتی یا گازی باید یک طرح مستقل داشت. همچنین اطلاعات جدول ۱ نشان می‌دهد که ترکیبات زائد و مضر نظیر سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن در برخی از میداین از کل میزان NGL بیشتر می‌باشد. در این میداین احتمالاً تولید مایعات گازی اقتصادی نخواهد بود. با توجه به مطالب گفته شده و نمودارهای ارائه شده به خوبی می‌توان دریافت که در سال‌های آینده تمرکز بیشتری بر روی بازیابی و استحصال NGL و تولید فرآورده‌های متعدد از آن وجود دارد و این موضوع باعث رقابت میان شرکت‌های فعال در حوزه دانش فنی و فناوری نفت گاز خواهد شد.

۳ واحدهای پالایشگاه NGL

در پالایشگاه گاز بخشی از NGL در ابتدای پالایشگاه تحت عنوان میعانات گازی جدا شده و بعد از تثبیت به واحدهای تصفیه و فرآوری یا یک پالایشگاه ویژه نظیر پالایشگاه میعانات گازی ستاره خلیج فارس ارسال می‌گردد. بخش دیگری از NGL با جدا کردن گاز خشک [متان] بدست می‌آید که در ادامه تحت عنوان پروپان و بوتان تصفیه شده و به صورت LPG به فروش می‌رود. در حوزه نفت خام پس از جمع‌آوری گازهای سرچاهی این گازها توسط کمپرسورهای چند مرحله‌ای تا فشار مورد نیاز فشرده شده و برای پالایش و فرآوری به پالایشگاه NGL ارسال می‌گردند. در این بخش گاهی به NGL گاز همراه نفت خام APG گفته می‌شود. در پالایشگاه NGL برای پالایش و فرآوری از واحدهای مختلفی استفاده می‌شود که شکل ۸ بلوک دیاگرام این نوع پالایشگاه را مشاهده می‌نمایید. لازم است به این نکته توجه شود که با توجه به خوراک ورودی و هدف از ساخت پالایشگاه، چیدمان‌های کاملاً متفاوتی در این رابطه وجود دارد. در یک پالایشگاه گاز ترکیبات سنگین NGL در تاسیسات دریافت از جریان گاز جدا شده و پس از تثبیت به صورت میعانات گازی به واحدهای فرآوری و تصفیه ارسال شده یا به عنوان یک محصول به فروش می‌رسد. بخش دوم NGL پس از شیرین‌سازی و آب‌زدایی، با تنظیم نقطه شبنم هیدروکربن از جریان گاز طبیعی جدا می‌شود. این بخش که عمدتاً شامل پروپان و بوتان می‌باشد، پس از تصفیه در فاز مایع به صورت NGL یا جداگانه به فروش می‌رسد. در ادامه واحدهای مهم این پالایشگاه بررسی می‌شوند. پالایشگاه NGL دارای شباهت زیادی به پالایشگاه گاز طبیعی می‌باشد. البته اگر این پالایشگاه برای تولید بنزین یا گازوئیل از میعانات گازی نیز طراحی شده باشد، این بخش آن به بخش‌های میانی و انتهایی پالایشگاه نفت شباهت خواهد داشت. به هر حال در این مقاله فقط بخش پالایش و تصفیه NGL و تفکیک فرآورده‌ها بررسی خواهد شد.

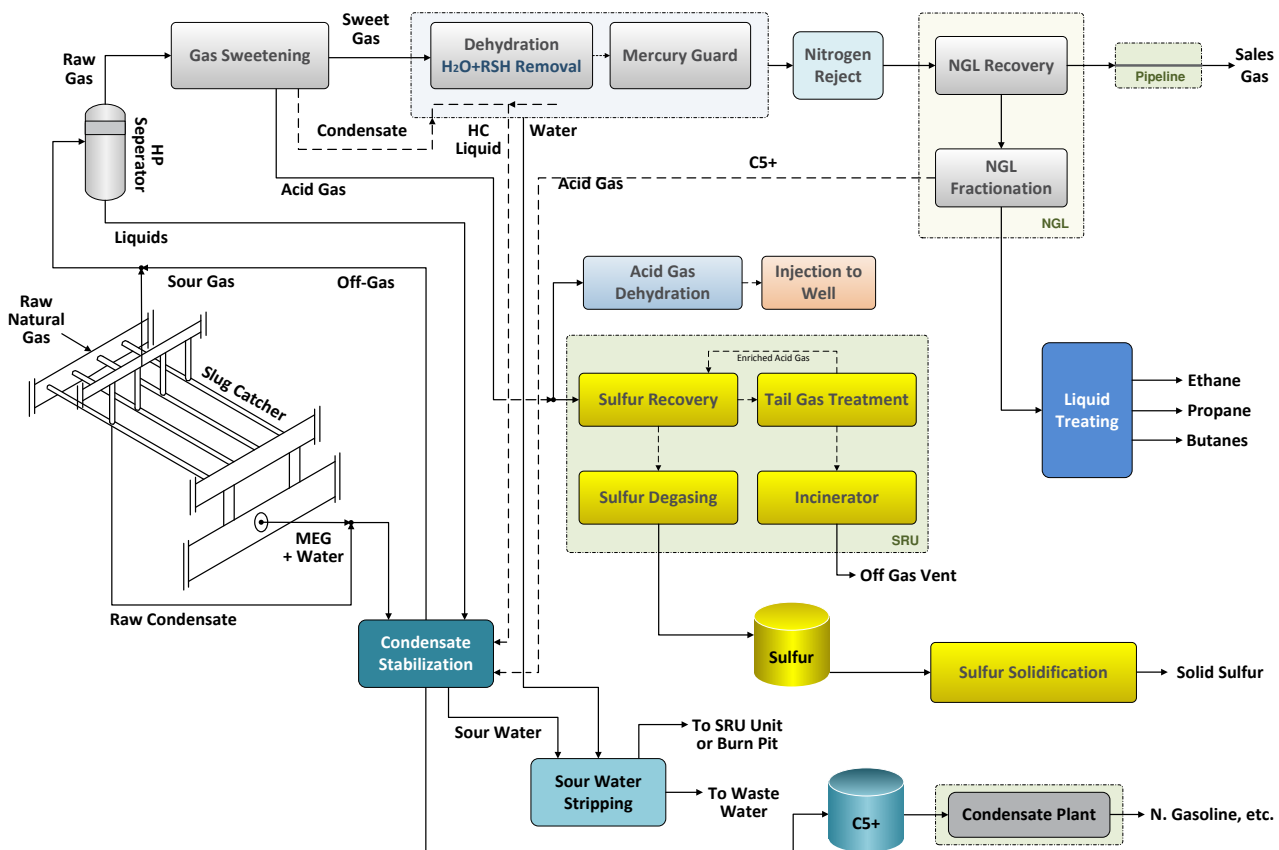
۱ تاسیسات دریافت، تجهیزات این واحد با توجه به نوع مخازن بالادست

تعیین می‌شوند، از طرفی این واحد اولین واحد دریافت خوراک یک پالایشگاه محسوب می‌گردد. در اغلب موارد در صورتی که چاه تغذیه کننده صرفاً چاه گاز باشد در واحدهای دریافت کننده از slug catcher یا جداکننده‌های سه فازی استفاده می‌شود. اما در صورتی که چاه تغذیه کننده حاوی نفت و گاز توامان باشد با توجه به جدایش گاز از نفت در چند مرحله در ظروف تفکیک، دارای خوراک‌های ورودی با فشارهای مختلف خواهیم بود. در این صورت برای همسان‌سازی فشارها در طی چند مرحله از کمپرسورهای مختلف برای افزایش فشار خوراک‌های کم فشار تا میزان فشار خوراک غالب و پرفشار استفاده می‌شود. در انتها گاز خروجی با دما و فشاری که می‌بایست ثابت نگه داشته شود و مبنای طراحی واحدهای پایین دست قرار می‌گیرد به واحد شیرین‌سازی منتقل می‌شود.

۲ واحد شیرین‌سازی

برای شیرین‌سازی گاز روش‌های متعدد موجود است که انتخاب روش مناسب در تعیین روش‌های عملیات واحدهای پایین دست تاثیر دارد؛ برای انتخاب روش شیرین‌سازی مناسب، باید به موارد زیر توجه نمود:

- « قواعد و مقررات زیست محیطی از لحاظ میزان مجاز ترکیبات گوگرد در محیط نوع و غلظت ناخالصی‌های موجود در گاز ترش »
- « مشخصه‌های مورد نیاز برای گاز شیرین »
- « مشخصه‌های تعریف شده برای گازهای اسیدی »
- « دما و فشار گاز خوراک ورودی و محصول »
- « حجم و اجزاء تشکیل دهنده گاز ترش »
- « انتخابی بودن یا نبودن فرایند جداسازی »
- « هزینه‌های ثابت و جاری »



شکل ۸: چیدمان فرایندی یک پالایشگاه گاز که در آن NGL نیز به عنوان یک محصول تولید می‌شود

برای نم زدایی روش های مختلفی وجود دارد که از جمله آن می توان به موارد زیر اشاره نمود:

- « جذب آب توسط جاذب های مایع
- « جذب آب توسط جاذب های جامد
- « آزدایی توسط CaCl_2
- « آزدایی توسط غشا
- « آزدایی توسط عملیات سردسازی
- « آزدایی توسط عملیات عریان سازی (Stripper)
- « آزدایی توسط تقطیر

دو روش آخر مربوط به آزدایی از مایع می باشند که در این مقاله مورد بحث قرار نمی گیرند. معمول ترین روش آزدایی استفاده از جاذب های مایع و جامد می باشد. از لحاظ اقتصادی جاذب های مایع برای رسیدن به یک حد مورد نظر از میزان آب ترجیح داده می شوند زیرا عملیات و نیز نگهداری و کنترل ساده تری دارند. جاذب های مایع می توانند برای آزدایی از گاز ترش نیز استفاده شوند ولی بایستی در هنگام طراحی مسئله حلالیت گازهای اسیدی در محلول جاذب را نیز در نظر داشت. گلایکول ها (مانند دی اتیل گلایکول DEG و تری اتیل گلایکول TEG) بعنوان جاذب های پر مصرف در این روش مورد استفاده قرار می گیرند. در مورد جاذب های جامد بایستی گفت که هزینه راه اندازی و عملیات این جاذب ها بیشتر از مایع می باشد اما در مواردی ناگزیر به استفاده از این روش هستیم، از جمله:

- « میزان بالای H_2S در گاز خوراک ورودی
- « نیاز به نقطه شبنم (Dew point) خیلی پایین
- « کنترل همزمان نقطه شبنم هیدروکربن و آب
- « شرایط خاص نظیر گازهای حاوی اکسیژن

انواع مختلفی از جاذبها در صنعت مورد استفاده قرار می گیرند. مهم ترین آنها عبارتند از:

- « سیلیکاژل
- « آلومینا
- « غربال مولکولی

CaCl_2 نیز میتواند بعنوان یک خشک کن مورد استفاده در عملیات رطوبت زدایی گاز طبیعی مطرح شود. کلرید کلسیم خشک میتواند در اثر جذب آب شکل های مختلفی از کلرید کلسیم آبدار شده ($x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaCl}_2$) ارائه نماید. در این روش یک بستر ثابت از CaCl_2 خشک در نظر می گیرند که گاز از پایین وارد و از بالای آن خارج می گردد. برای بازدهی بیشتر می توان سه یا چهار سینی نیز در پایین این بستر

مهمترین نکته در واحد کلاوس ننگه داشتن دمای شعله در 930C - 982C می باشد و در صورت کاهش دمای شعله پایداری آنها از بین می رود و این نکته در غلظت های H_2S زیر ۵۰٪ دیده می شود که برای جبران این دما به روش های پیش گرم کردن گاز اسیدی به اضافه Co firing می توان اشاره نمود.

در زمانی که قوانین زیست محیطی جهت انتشار سولفور به هوا خیلی سخت گیرانه و یا میزان انتشار خیلی کم باشد (Zero Emission) و همچنین هزینه ساخت واحد بازیافت سولفور بالا و از طرفی قیمت سولفور تولیدی پایین می باشد روش تزریق گازهای اسیدی به چاه مطرح می گردد.

اجزای اصلی شامل: کمپرسور، خط لوله و تجهیزات تزریق به چاه [شرایط تزریق توسط مشخصه های مخزن مشخص می شود] می باشد.

در این مبحث، مهمترین نکته میزان آب موجود می باشد که بایستی گاز اسیدی را ابتدا نم زدایی نمود زیرا مهمترین نکته این فرایند جلوگیری از پدیده تشکیل هیدرات می باشد که می تواند با توجه به شرایط فشار خروجی از کمپرسور اتفاق بیفتد. با توجه به شرایط تعادل ترمودینامیک، خط لوله بایستی تا می تواند کوتاه و نزدیک به plant باشد. در صورت افزایش طول خط لوله خطرات ایمنی افزایش می یابد زیرا خط ممکن است با گاز اسیدی مایع شده پر شده و شکست خط موجب آزاد شدن میزان زیادی H_2S گردد.

جهت جلوگیری از هیدرات روش های ذیل امکان پذیر است:

۱- تزریق Inhibitor (از قبیل متانول) ۲- گرم کردن ۳- نم زدایی

مهمترین مباحث شامل: ایمنی، انتخاب متریال مناسب، شناسایی رفتار فازی سیال شامل تعادل فازی در مخلوط گاز اسیدی و تشکیل فاز مایع هیدرات در طراحی تزریق گاز اسیدی می باشد. خارج کردن هیدروکربن های سبک و نیتروژن باعث کاهش توان مصرفی کمپرسور می گردد.

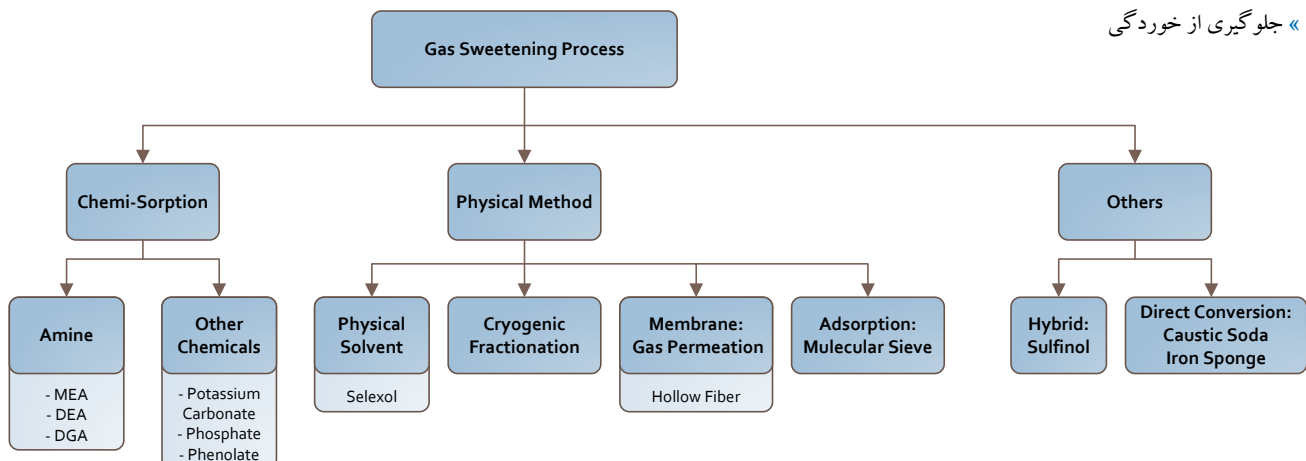
۴ واحد نم زدایی و حذف فلزات سنگین

گاز طبیعی و گاز همراه در هنگام استخراج و استحصال معمولاً دارای مقادیری آب می باشند. همچنین این گازها شامل CO_2 و H_2S نیز هستند که در جریان جداسازی این اجزا معمولاً از محلول هایی نظیر آمین، کربنات پتاسیم و... استفاده می شود که این امر خود سبب اشباع شدن گاز از آب می گردد. فرایند نم زدایی فرایندی است که برای جداسازی آب از گاز طبیعی و گازهای همراه به منظورهای زیر استفاده می گردد:

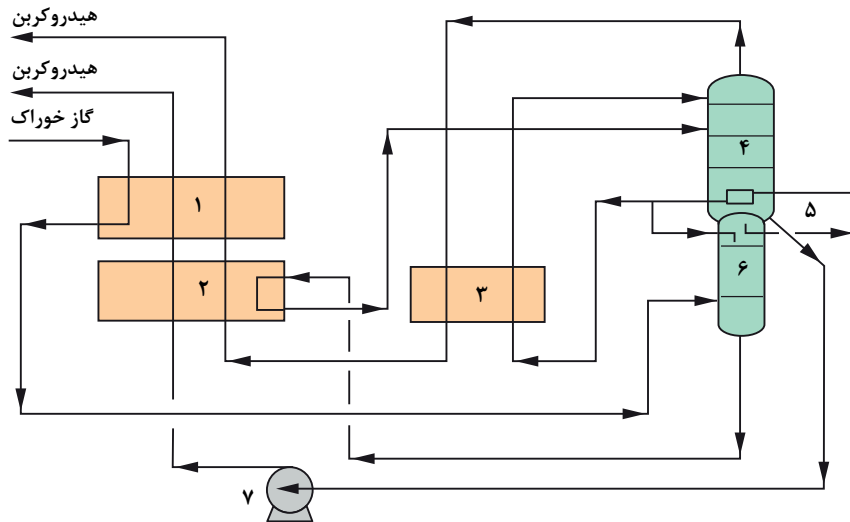
« جلوگیری از تشکیل هیدراتات و مایع شدن آب در حین عملیات و نیز در مراحل انتقال

« حصول مشخصه مورد نظر محصول از لحاظ میزان آب موجود

« جلوگیری از خوردگی



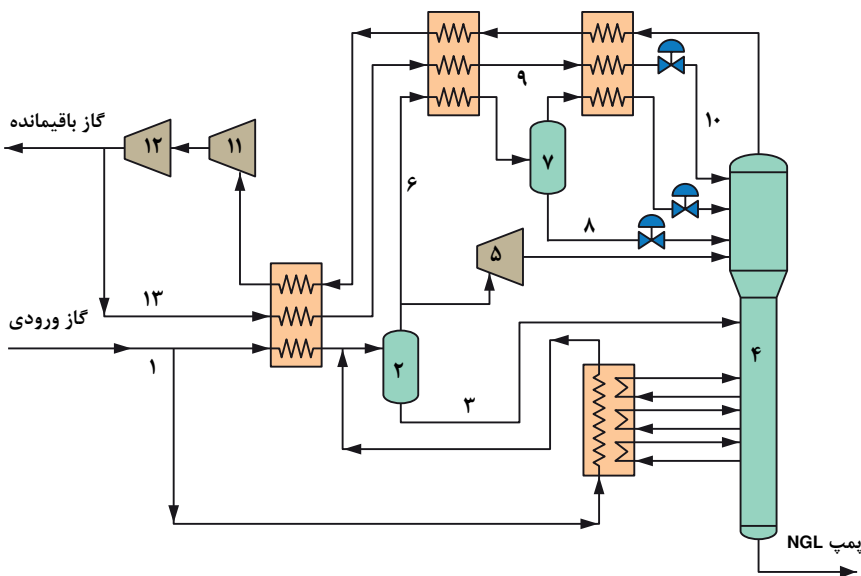
شکل ۱۰: انواع روش های شیرین سازی گاز طبیعی



شکل ۱: فرایند حذف نیترژن، متعلق به شرکت Costain Energy & Process

۶ «واحد استخراج NGL»

هزینه‌های فرایندی برای فرایندهای گازی معمولاً به دو دسته تقسیم می‌شود: حذف آلاینده‌ها و بازیافت مایعات هیدروکربنی. دی‌اکسید کربن بیک آلوده‌کننده پرردرس است که معمولاً در چاه‌های گاز طبیعی یافت می‌شود. اگر چه اکثر شرکت‌های انتقال گاز و مصرف‌کننده‌ها یک غلظت چند درصدی CO_۲ در جریانهای گاز طبیعی را قبول می‌کنند ولی در بسیاری از فرایندهای بازیافت NGL نیاز به حذف CO_۲ جهت جلوگیری از تشکیل جامد (یخ) در قسمت‌های سرد واحد فرایندی می‌باشد. راندمان فرایند انتخاب شده برای بازیافت مایعات هیدروکربنی بسیار مهم است، و انعطاف‌پذیری فرایند برای بازیافت یا حذف اتان بدون کاهش راندمان بازیافت پروپان معمولاً فاکتور مهم در مشخص نمودن سودآوری فرایندهای گازی می‌باشد. با در نظر گرفتن ماهیت تغییر اتان به عنوان خوراک پتروشیمی، فرایندهای گازی بایستی قادر به پاسخگویی سریع در تغییر فرایند جهت ماکزیم نمودن سود باشند. وقتی که ارزش اتان به شکل مایع زیاد است، ماکزیم بازیافت باعث افزایش سود پالایشگاه گازی می‌شود و همچنین وقتی ارزش اتان پایین است فروختن اتان با گاز صادراتی به دلیل ارزش حرارتی آن باعث افزایش درآمد پالایشگاه خواهد شد. بنابراین زمانی که تجارت مایعات هیدروکربنی پایین باشد، راندمان حذف اتان بدون کاهش در راندمان بازیافت پروپان نکته کلیدی در سودآوری پالایشگاه می‌باشد.

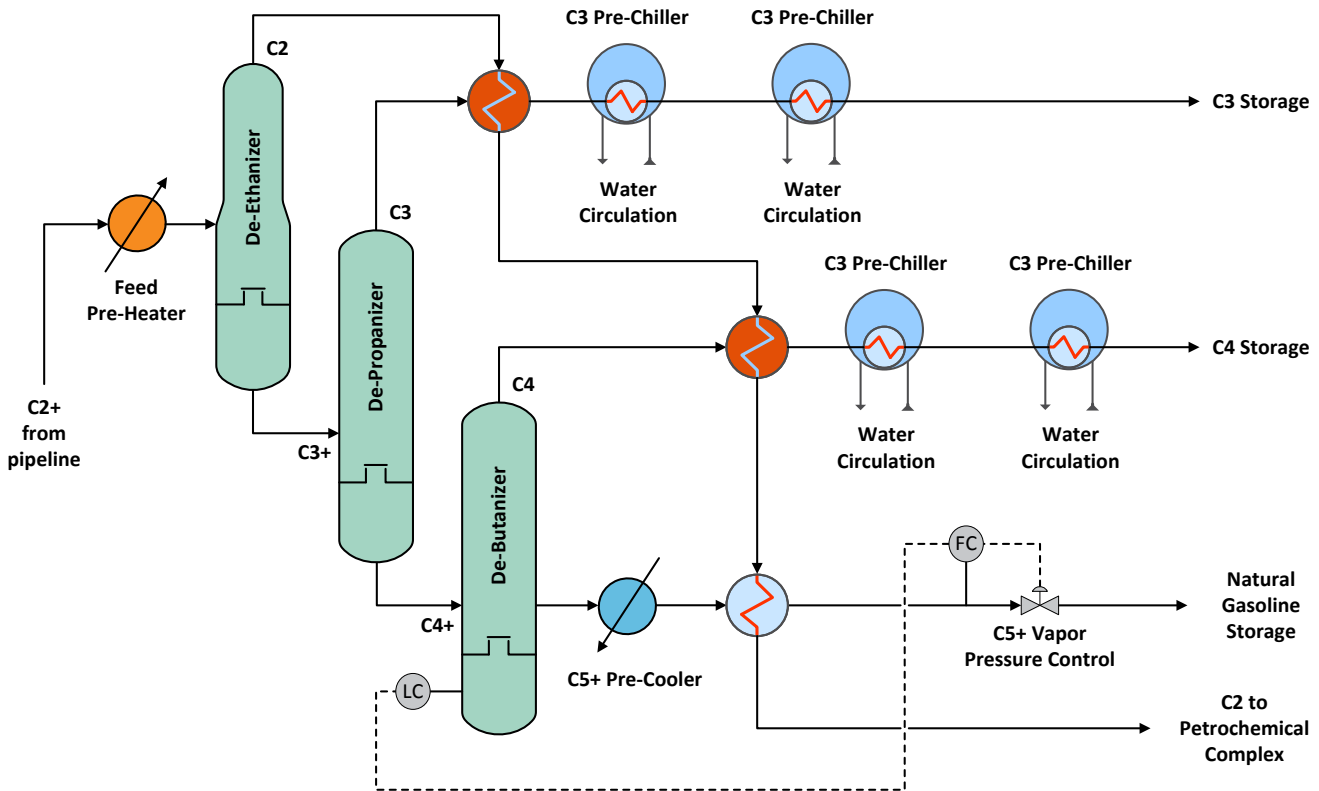


شکل ۱۲: فرایند NGL-Max برای جداسازی NGL از جریان گاز طبیعی، امتیاز این فرایند متعلق به Randall Gas Technologies می‌باشد.

خشک قرار دارد تا گاز پیش از این که وارد بستر گردد با محلول brine خروجی از بستر تماس یافته و در حین این تماس نیز مقداری از آب موجود در گاز جذب گردد. این روش می‌تواند یک روش جایگزین برای روش گلابیکول (البته در مقادیر کم خوراک) در نظر گرفته شود. غشاها نیز می‌توانند اجزا گاز نظیر آب، دی‌اکسید کربن و هیدروکربن‌ها را با توجه به میزان نفوذپذیری آنها از یکدیگر جدا کنند زیرا هر یک از این اجزا با توجه به مشخصات فیزیکی خود با یک سرعت مختلف در غشاء نفوذ و از آن عبور می‌نمایند. نیرو محرکه‌ای که سبب عبور اجزا از غشا می‌گردد اختلاف فشار جزئی در دو طرف غشا می‌باشد.

۵ «واحد دفع نیترژن»

واحد دفع نیترژن (NRU)، نیترژن را از گاز به صورت انتخابی حذف می‌کند. از این روش می‌توان برای هر سیستمی که حذف نیترژن از گاز طبیعی را انجام می‌دهد، استفاده کرد. انتخاب فرایند مناسب برای دفع نیترژن به عوامل متعددی مربوط می‌شود که عبارت است از مقدار گاز خوراک، مقدار مایعات گاز طبیعی در مخلوط متان و میزان نیترژن در گاز ورودی. برای مقدار جریان‌های زیاد خوراک، فرایندهای فوق سردسازی (Cryogenic) به‌طور معمول به کار گرفته می‌شود. فرایند مذکور، یک فرایند تقطیر می‌باشد که با بهره‌گیری از تفاوت فراریت میان متان (نقطه جوش ۱۶۱/۶°C - در فشار ۱۰/۱۳bar) و نیترژن (نقطه جوش ۱۹۵/۸°C - در فشار ۱۰/۱۳bar) به جداسازی مورد نیاز می‌رسد. در این فرایند، یک سیستم فشرده سازی وستون تقطیر به شدت درجه حرارت مخلوط گاز را کاهش می‌دهد تا به یک نقطه‌ای برسد که در آن متان مایع شود و نیترژن بصورت گاز باقی می‌ماند. برای مواردی که مقدار خوراک ورودی کمی کمتر می‌شود، می‌توان از یک سری مبدل‌های حرارتی به عنوان جایگزین برای ستون تقطیر استفاده کرد. برای مقدار جریان‌های پایین خوراک گاز، استفاده از یک سیستم جذب نوسانات فشار [Pressure Swing Adsorption] PSA روش معمول‌تری از فرایندهای فوق سردسازی می‌باشد. در PSA، متان و نیترژن را می‌توان با استفاده از جاذب با اندازه دهانه بسیار نزدیک به قطر مولکولی گونه‌ی بزرگتر، در این مورد متان (۳/۸ آنگستروم)، از هم جدا کرد. این به این معنی می‌باشد که نیترژن قادر است در جاذب منتشر شود و سایت‌های جذب را پر کند، در حالی که متان نمی‌تواند. جاذب می‌تواند احیا شود و یک جریان خالص نیترژن را ایجاد کند. PSA یک روش انعطاف‌پذیر برای دفع نیترژن می‌باشد.



شکل ۱۳: PFD ساده شده فرایند معمول تفکیک NGLها

۷ « واحد تفکیک NGL

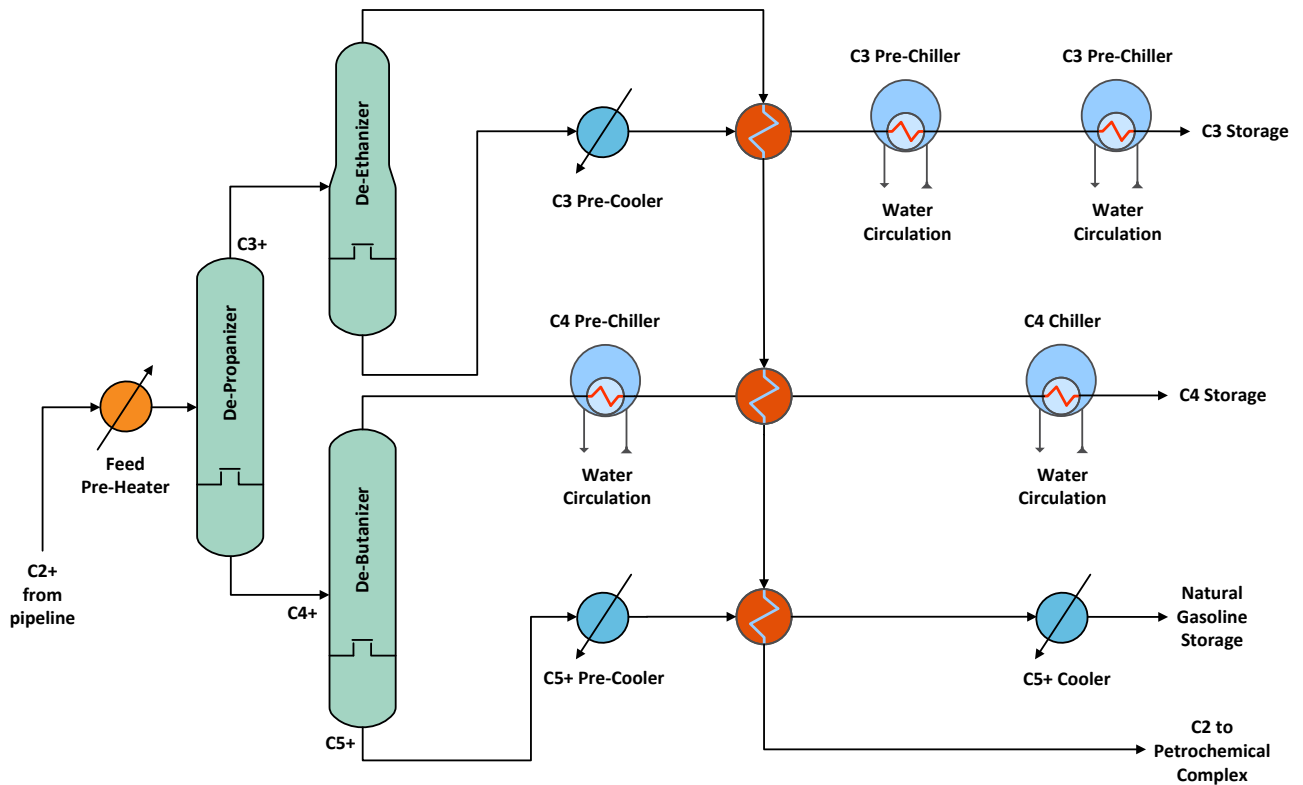
پس از آنکه در واحد NGL متان موجود در خوراک (گازهای ارسال شده از چاه‌ها) جدا شد، مابقی هیدروکربن‌ها در برشی به نام C2+ به واحد تفکیک CFU ارسال می‌گردد. طی فرایند تفکیک که شامل دو آلترناتیو و Scheme متفاوت می‌باشد هیدروکربن‌های مختلف طی فرایند تقطیر جدا می‌شوند. در روش اول، ابتدا در برج De-Ethanizer اتان با درصد Recovery حدود ۹۳٪ از سایر هیدروکربن‌ها جدا و جهت مصرف به پتروشیمی ارسال می‌گردد. سپس در برج De-Propanizer پروپان با غلظت ۹۸٪ جدا شده و در نهایت در برج Debutanizer بوتان نیز با غلظت ۹۸٪ جدا می‌گردد که این دو محصول یعنی پروپان و بوتان جهت تصفیه نهایی به واحدهای Polishing جهت حذف مرکاپتان‌ها و سایر ترکیبات گوگردی ارسال و سپس به مخازن ذخیره فرستاده می‌شوند. محصول C5+ نیز به عنوان مواد اولیه تولید بنزین و سایر هیدروکربنها از بخش تحتانی برج Debutanizer به مخازن ذخیره ارسال می‌گردد. همان‌گونه که گفته شد این تفکیک به دو روش صنعتی متداول انجام می‌گیرد:

- « روش مرسوم Conventional Fractionation
- « روش Split Fractionation

سه تکنیک اصلی که اخیراً برای بازیافت کندانس هیدروکربنی استفاده می‌شود شامل:

- « External or mechanical refrigeration
- « Joule - Thompson expansion
- « Expansion turbine

روش جذب با استفاده از Lean Oil یک تکنیک قدیمی است که در فرایندهای جدید استفاده نمی‌گردد. « سردسازی خارجی یا مکانیکال به وسیله سیکل بخار- متراکم‌سازی، انجام می‌شود که به طور نمونه از پروپان یا فلوتور به عنوان سیال سردساز استفاده می‌نماید. سیال سردساز گاز فرایندی را در مبدل‌های Shell & Tube Kettle، و یا Hair Pin Exchanger خنک می‌نماید. « انبساط به روش Joule-Thompson یا طرح جداسازی در دمای پایین، یک فرایند آنتالپی ثابت می‌باشد. رفتار غیرایده‌آل گاز ورودی منجر به کاهش دما متناسب با کاهش فشار می‌شود. میزان کاهش دما برابر $0.45^{\circ}\text{C} - 0.13^{\circ}\text{C}$ به ازاء هر bar کاهش فشار می‌باشد. فرایند ژول-تامسون یک فرایند Self-refrigeration برخلاف سردساز مکانیکی می‌باشد. مجدداً سیال کندانس شده بایستی پایدار شود تا مشخصه RVP را جهت انتقال سیال برآورده نماید. « انبساط با استفاده از Turbo expander یک روش جایگزین برای J.T. Valve می‌باشد. میزان افت دما برابر $1^{\circ}\text{C} - 0.8^{\circ}\text{C}$ به ازاء هر bar کاهش فشار می‌باشد. این فرایند به مانند J.T. Valve یک فرایند Self-Refrigeration می‌باشد. معمولاً در فرایندهای انبساطی به روش توربین دمای سیال فرایندی در Cold Separator تا 45°C کاهش می‌یابد. تاکنون، فرایند خنک‌سازی گاز (Gas Sub cooled Process) و فرایند بازگشت جزئی از محصول بالای برج (Overhead Recycle) مربوط به Ortloff از موثرترین روشهای بازیافت NGL به ویژه برای گازهایی که شامل غلظت قابل توجهی از دی‌اکسیدکربن است، می‌باشد. اخیراً Ortloff فرایندهای بازیافت NGL را توسعه داده است که مرتبه‌های بالاتری از راندمان را در غلظت‌های بالاتر CO_2 ممکن می‌سازد. جدیدترین روش از روش‌های فرایندی که تعریف شده است شامل تقسیم بخار و ایجاد رفلاکس در برج دی‌متانایزر یا دی‌اتانایزر می‌باشد. متداول‌ترین روش که در اکثر پالایشگاه‌ها برای بازیافت NGL استفاده می‌شود شامل تقسیم بخار همراه با فرایند متداول GSP (Gas Sub cooled Process) مطابق با شکل ۱۲ می‌باشد. در این فرایند قسمتی از گاز ورودی کندانس و سرد شده و در فشاری معادل فشار برج فلاش شده و به عنوان خوراک بالای برج وارد میشود.

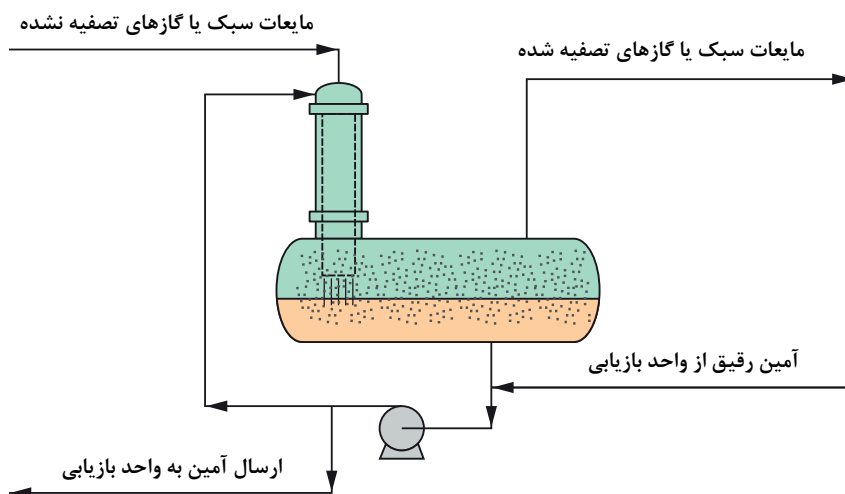


شکل ۱۴: PFD ساده شده فرایند Split تفکیک NGLها

براین اساس میزان Duty کندانسور و ریویولر و در نهایت هزینه مربوط به مصارف Utility و انرژی بهینه می گردد. سایر پارامترهای طراحی از قبیل تعداد مراحل جداسازی و همچنین تعیین سینی مناسب برای ورود خوراک به برج نیز به ترتیب بر اساس جریان رفلکس و Duty ریویولر محاسبه و تعیین می شوند.

«مقایسه روش های تفکیک C2+»

اولین مزیت روش Conventional Fractionation هزینه سرمایه گذاری اولیه می باشد که به علت کمتر بودن قطر برج ها و شرایط فشار عملیاتی کمتر و فشار طراحی پایین تر می باشد. مزیت دیگر این روش نسبت به Split Fractionation مربوط به هزینه کمتر عملیاتی سیکل تبرید (Refrigeration Power) می باشد. علاوه بر این مزایا، Duty و سیر کولاسیون کمتر برای سیستم Heat Medium را نیز می بایست مدنظر قرار داد. لذا با توجه به موارد فوق مناسب ترین روش برای فرایند تفکیک روش Conventional Fractionation می باشد.



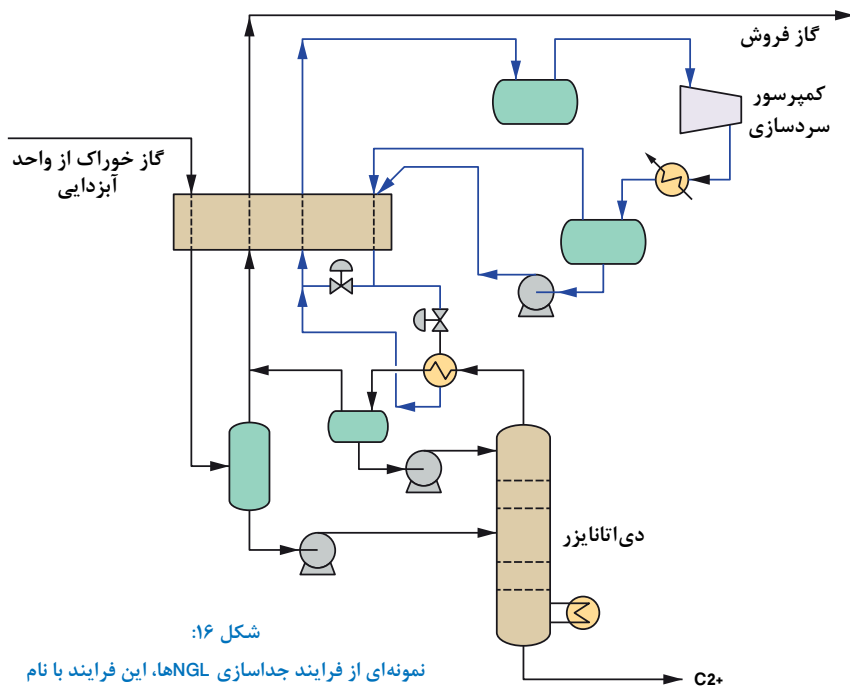
شکل ۱۵: نمونه ای از فرایند جداسازی H₂S و COS از پروپان. این فناوری متعلق به شرکت Merichem می باشد.

در روش Conventional Fractionation بر اساس توضیحات فوق از سه برج تفکیک کننده تقطیر که به صورت سری قرار گرفته اند استفاده می شود. توضیحاتی که در پاراگراف فوق ارائه شده است مربوط به این روش می باشد. در این روش نهایتاً محصولات پروپان و بوتان پس از تبرید به حالت مایع به مخازن ذخیره ارسال می شوند. و اما در روش Split Fractionation فرایند تفکیک و ترتیب جداسازی کمی متفاوت می باشد و بدین ترتیب می باشد که برش C₂₊ ابتدا وارد برج De-Propanizer می گردد که طی فرایند تقطیر پروپان و ترکیبات سبکتر از قسمت فوقانی و C₄₊ از بخش تحتانی برج تقطیر خارج و به بخش بعدی ارسال می شوند. مخلوط C₃₊ وارد جداکننده C₂/C₃ شده که در این برج اتان و پروپان تفکیک می شوند. در ادامه برش C₄₊ نیز وارد Splitter دوم شده که طی این فرایند بوتان از برش C₅₊ جدا شده و سپس جهت ذخیره سازی به مخازن ارسال می گردد. پروپان و بوتان نیز مانند روش اول پس از تبرید به مخازن ذخیره ارسال می شوند. در هر دو روش مقادیر مربوط به هزینه سرویس های جانبی و سرمایه گذاری اولیه و همچنین هزینه عملیات مورد مقایسه قرار می گیرد و با توجه به شرایط مربوطه و پارامترهای طراحی و محدودیتهای موجود یکی از این فرایندها مورد استفاده قرار خواهد گرفت. در طراحی برجهای تقطیر مربوط به واحد CFU پارامتر فشار بسیار حائز اهمیت می باشد.

انتخاب روش مناسب برای تصفیه نیازمند بررسی و ارزیابی در مورد آن پروژه خاص بوده و فرایند انتخابی که بر اساس معیارهای اقتصادی از بین تمامی گزینه‌هایی که مناسب برای تامین محصول با کیفیت مورد نظر تشخیص داده می‌شوند، انجام می‌پذیرد و این نتیجه قابل تعمیم به سایر پروژه‌ها نیز نخواهد بود. روش‌های مختلفی که تا کنون جهت کاهش ترکیبات گوگردی مورد استفاده قرار می‌گیرد از اساس مکانیسم‌های زیر در حذف ناخالصی‌ها پیروی می‌نمایند:

- « فرایند جذب توسط حلال‌های شیمیایی
- « فرایند جذب توسط حلال‌های فیزیکی
- « فرایندهای جذب سطحی
- « فرایندهای غربال مولکولی
- « فرایندهای زیستی

در صنعت پالایشگاهی، واحدهای مراکس مطرح‌ترین فرایند برای حذف مرکپتان می‌باشند که در فرایندهای جداسازی تحت عنوان **Absorption** یا جداسازی با حلال طبقه بندی می‌گردند. علاوه بر روش جذب با حلال، برای حذف مرکپتانها، روش جداسازی تحت عنوان **Adsorption** یا جذب سطحی وجود دارد که جداسازی ناخالصی‌ها با مواد جامد جاذب صورت می‌گیرد. جداسازی بوسیله جذب سطحی یکی از روش‌هایی است که تکنولوژی جدیدتری نسبت به فرایندهای جداسازی دیگر دارد و بوجود آمدن جاذب‌هایی با سطح بارگیری بالا، بیانگر رشد این بخش از صنعت می‌باشد. این فرایند برای حذف میزان ناخالصی‌هایی که دارای غلظت پایین می‌باشد از لحاظ اقتصادی به صرفه می‌باشد. فرآیند غربال مولکولی می‌تواند مرکپتان و سولفید هیدروژن را همزمان از جریان مایع هیدروکربوری سبک حذف نماید. هم اکنون واحدهای زیادی در سرویس شیرین‌سازی پروپان مایع می‌باشند و عملیات فرایندی جهت بوتان و یا جریانهای سنگین تر کاملاً مشابه آن می‌باشند. غربال مولکولی بصورت انتخابی می‌تواند ترکیبات قطبی مانند آب، سولفید هیدروژن و مرکپتان را از ترکیبات غیر قطبی جدا کند. البته شایان ذکر است که غربال مولکولی در مقابل ترکیباتی مانند دی‌سولفید کربن (CS_۲)، COS و سولفور عنصری از کارایی خوبی برخوردار نیست. به طور کلی چنانچه وزن مولکولی هیدروکربورها زیاد شود، وزن مولکولی ترکیبات سولفوری نیز افزایش می‌یابد. رقابت بین هیدروکربورها و ترکیبات سولفوری، مطابق با وزن مولکولی آنها بیشتر می‌شود. از این رو است که می‌بینیم H_۲S را به سادگی از جریان بوتان و پروپان می‌توان حذف

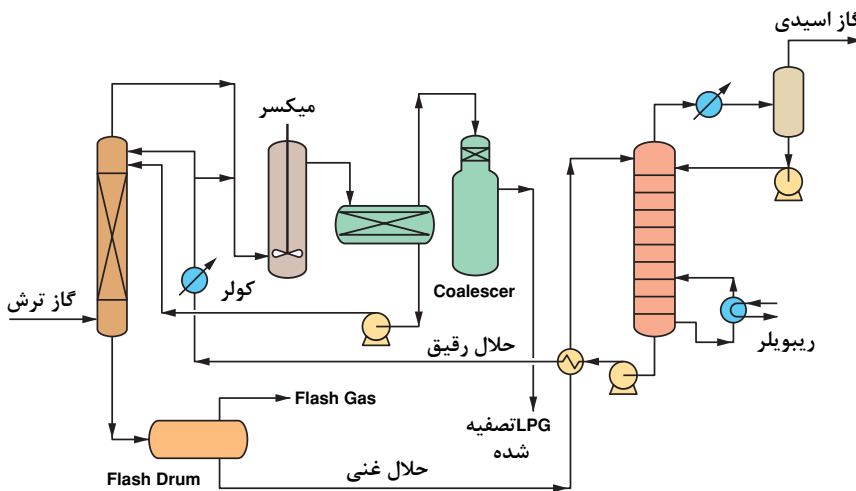


شکل ۱۶: نمونه‌ای از فرایند جداسازی NGLها، این فرایند با نام Prico-NGL توسط شرکت Black & Veatch ارائه می‌شود.

۸ فرایند شستشوی نهایی گازهای ترش

عموماً یکی از آخرین مراحل پالایش گاز ترش، فرایند شستشوی نهایی (Polishing) می‌باشد. عوامل زیادی در انتخاب فرایند مناسب برای حذف ترکیبات گوگردی موثر هستند که مهم‌ترین آنها عبارتند از:

- « مقدار و نوع اجزای هیدروکربنی
- « مشخصات نهایی محصول
- « دبی جریان مورد فراوری
- « دما و فشار خوراک و محصول
- « گزینش پذیری مورد نیاز برای جداسازی ترکیبات گوگردار
- « روش مصرف ترکیبات گوگردار
- « میزان هدررفت حلال و در نتیجه هزینه حلال جبرانی
- « تجهیزات جانبی مورد نیاز فرایند
- « توانایی فرایند در مقابل تغییرات در میزان و ترکیب خوراک



شکل ۱۷: نمونه‌ای از فرایند تصفیه در فاز مایع، این فناوری متعلق به شرکت شل می‌باشد که به صورت مستقیم یا توسط Jacobs Engineering Group ارائه می‌شود.

« معایب فرایند مراکس »

« این فرایند تنها می تواند مرکاپتان ها را تبدیل به دی سولفید نماید، بنابراین کل میزان گوگرد ثابت خواهد ماند. »
 « در بین مرکاپتانها تنها انواع متیل تا پروپیل و اندکی بوتیل قابل استخراج با محلول سودا-مراکس هستند. »
 « در صورت وجود H_2S در خوراک، سود موجود در محلول سودا-مراکس به صورت برگشت ناپذیر واکنش داده و تبدیل به سولفور یا بی سولفور سدیم می گردد. لذا قبل از فرایند سودا-مراکس حتماً باید خوراک در مجاورت سود رقیق (غالباً محصول سود مستعمل واحد مراکس) قرار گیرد تا H_2S را پیش از تماس با محلول اصلی حذف نماید. »

« با وجود حداقل بودن مواد زائد و دور ریز شیمیایی، نیازمند طراحی و احداث واحد تصفیه سباب کاستیکی آلوده به ترکیبات گوگردی (Spent Caustic) می باشد. »

« سیکل خنک سازی پروپان »

واحد خنک سازی یک سیکل بسته است که در آن پروپان فلش، تبخیر، کمپرس و کندانس می شود. این واحد پروپان مایع را جهت خنک سازی آماده می کند که اغلب در موارد زیر استفاده می شود:

« چیلر خنک کننده خوراک ورودی به واحدهای NGL


EXTRACTION

« خنک کردن C_2+ در واحد NGL Extraction در حالتی

که از روش J.T استفاده می شود.

« خنک کردن گازهای اسیدی

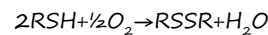
« خنک کردن گاز تر قبل از ورود به خشک کن ها.

سیکل خنک سازی پروپان متشکل است از کمپرسورهای یک یا چند مرحله ای جهت افزایش فشار گاز پروپان، تجهیزات خنک کننده جهت کندانس کردن پروپان خروجی از کمپرسورها که اغلب کولرهای هوایی می باشند، ظروف جدا کننده ورودی کمپرسورها و Surge Drum که در خروجی کمپرسور، بعد از چیلر جهت ذخیره پروپان مایع استفاده می شوند. دما و فشار گاز پروپان خروجی از این واحد با توجه به شرایط فرایندی اغلب بین $30-40$ barg و $20-30$ °C می باشد. 

منابع

- 1: www.airliquide.com
- 2: www.worleyparsons.com
- 3: Handbook of Natural Gas Transmission & Processing; Saied Mokhtab, William A. Poe; 2012 Gulf Professional Publishing
- 4: 2012 Gas Processes Handbook, Gulf Publishing Company
- 5: Fundamentals of Natural Gas Processing; Arthur J. Kidnay, William R. Parrish; 2006; Taylor and Francis Group
- 6: www.linde-engineering.com

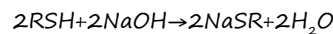
نمود در حالیکه حذف مرکاپتانهای سنگین از هیدروکربورهای سنگین تر دشوارتر انجام می پذیرد. در این فرایند علاوه بر شیرین سازی، آزدایی نیز جهت مایع ترش صورت می پذیرد. قسمت اصلی این فرایند شامل دو بستر می باشد. ابتدا مایع ترش بصورت یک جریان پایین رونده از بستر شماره یک عبور می کند، چنانچه این بستر از ترکیبات گوگردی و یا آب اشباع شود، بستر شماره دو در سرویس قرار می گیرد. و بستر شماره یک را احیاء می نمایند. در عملیات احیاء، کلیه مایعات از درون بستر تخلیه شده و سپس گاز داغ به آن وارد می شود. این گاز را می توان به عنوان سوخت سوزاند. بعد از اتمام عملیات احیاء، بستر را توسط پاشش جریان مایع، سرد می نمایند. علاوه بر روش فوق، رایج ترین روش، فرایند مراکس جهت جداسازی مرکاپتان از LPG، مانند پروپان، بوتان و یا مخلوطی از پروپان و بوتان و همچنین از نفتای سبک می باشد. مرکاپتانهای سبک دارای خاصیت اسیدی بوده و وجودشان در محصولات باعث خوردگی تجهیزات و پایین آمدن کیفیت محصولات می شود. فرایند مراکس بمنظور جدا کردن مرکاپتانها و یا تبدیل آنها به دی سولفید بکار می رود. این فرایند بر اساس توانایی کاتالیست مراکس در اکسایش مرکاپتانها به دی سولفید، و با استفاده از هوا به عنوان منبع اکسیژن با واکنش کلی زیر انجام می پذیرد:



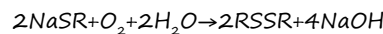
عمل اکسایش در حضور محلول قلیایی آبی نظیر سدیم یا پتاسیم هیدروکسید انجام می شود. در حالتی که مرکاپتان در محلول قلیایی باشد در حضور کاتالیست مراکس به دی سولفید اکسید تبدیل خواهد شد. دی سولفید تشکیل شده در محلول سود نامحلول بوده، با سهولت در ته نشین ساز ثقلی از آن جدا می شود. بنابراین سود مجدداً برای استخراج قابل استفاده خواهد بود. واحدهای مراکس متناسب با نوع خوراک و نیز هدف فرایندی در تیپ های مختلفی طراحی می گردند. دو فرایند اصلی برای مراکس مطرح است:

۱- استخراج (Extraction): در این فرایند مرکاپتان های گاز، LPG و نفتای سبک در یک فرایند غیر همسو توسط سود محتوی کاتالیست مراکس استخراج می شود. مرکاپتان های با هوا به دی سولفید اکسید تبدیل شده و پیش از برگشت کاستیک در دکانتور تفکیک می گردند.

واکنش مرحله اول



واکنش مرحله دوم



۲- شیرین سازی (Sweetening): مطرح ترین طرح برای مراکس شیرین سازی بنزین و میعانات، طرح Minalk است. تبدیل مرکاپتان به دی سولفید با استفاده از یک بستر ثابت از کاتالیست مراکس با استفاده از هوا و تزریق پیوسته ولی جزئی از کاستیک انجام می پذیرد. محصول شیرین شده خروجی S از راکتور حاوی مقداری کمتر از ۱ppm سدیم خواهد بود. شیرین سازی هیدروکربن های سنگین تر مانند سوخت جت نیز شباهت زیادی به طرح Minalk دارد به غیر از اینکه از حجم زیادی کاستیک غلیظ به مرور بر روی بستر کاتالیستی مورد استفاده قرار می گیرد.

با این وجود وجه مشخصه تمامی فرایندهای مراکس می تواند بصورت زیر باشد:

« مزایای فرایند مراکس:

« پایین بودن هزینه های عملیاتی و سرمایه گذاری: نظر به اینکه محیط این فرایند خورنده نمی باشد، تجهیزات آن نیاز به آلیاژ خاصی ندارد و این امر باعث حداقل شدن هزینه های سرمایه گذاری خواهد شد. در بسیاری از موارد می توان از تجهیزات موجود که به هر دلیلی از پروسه خارج شده اند در سیستم مراکس استفاده نمود. »

« سادگی شرایط عملیاتی: این فرایند دارای شرایط عملیاتی بسیار ساده می باشد. معمولاً در محدوده وسیعی از خوراک و میزان مرکاپتان موجود در خوراک کاربرد دارد و تنها با تنظیم دبی هوا می توان در محدوده های مختلف کار کرد. »

« قابل حصول بودن اطلاعات: از این روش به تعداد زیادی واحدهای فرایندی در حال بهره برداری وجود دارد. »
 « حداقل بودن مواد زائد و دور ریز شیمیایی: این فرایند دارای حداقل مصرف مواد شیمیایی بوده و مصرف کاستیک تنها از طریق مواد اسیدی موجود در خوراک و CO_2 موجود در فضای تجهیزات صورت می پذیرد. »