



دومین همایش بین المللی نفت، گاز و پتروشیمی، 27 آذر ماه ۱۳۹۳، تهران، ایران  
بازیابی متانول از گازهای ارسالی به فلر در مجتمع پتروشیمی خارگ

علی اصغر روحانی<sup>۱</sup>، وحید امینیان<sup>۲</sup>

rohaniaa@ripi.ir

<sup>۱</sup> استادیار، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

Yas1414@Gmail.com <sup>۲</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

## چکیده

در واحد تقطیر متانول مجتمع پتروشیمی خارگ مقادیر زیادی از متانول که محصول اصلی این مجتمع نیز می باشد از طریق دو جریان ارسالی به فلر سوزانده می شود که دبی متانول در این دو جریان در مجموع برابر با ۲۰۰۰ کیلوگرم در روز می باشد. در این مقاله با استفاده از نرم افزار تجاری HYSYS Refinery واحد تقطیر آروماتیک مجتمع پتروشیمی خارگ شبیه سازی گردید. سپس استفاده از یک برج شستشو جهت بازیافت متانول از گازهای فلر بررسی گردید. نتایج شبیه سازی نشان داد که در صورت استفاده از یک برج سینی دار (۱۰ سینی) و میزان ۴۳۰۰ کیلوگرم در ساعت آب که از خود واحد تامین می گردد (بعنوان حلال) می توان حدود ۹۹/۹٪ متانول را از گازهای فلر بازیابی نمود که چنانچه این میزان متانول به تولید مجتمع افزوده شود منجر به سودآوری سالانه ۴۱۱۶۴۸۰ دلار خواهد شد.

## کلمات کلیدی

فلر، برج شستشو، HYSYS Refinery، بازیافت متانول

# Methanol Recovery of Sent Gases to Flare In Kharg Petrochemical Complex (KPC)

A. Rohani, V. Aminian

## ABSTRACT

In the Methanol Distillation Unit of Kharg Petrochemical Complex, large Amount of methanol sends to the feller by two streams. These gases are the main product of the Complex. Rate of the methanol in the two Streams is equal to 2000 kg/day. In this paper, methanol distillation unit simulated with using the HYSYS Refinery Commercial software. Then using of a Scrubbing tower for recovery of methanol from flare gases investigated. Simulation results shown that by using of 10 tray Tower and the rate of 4300 kg/hr of water that is supplied from the unit (As a solvent) we can be recycled about 99.9% methanol from flare gases. Then if this amount is added to the methanol production complex, it led to the 4116480\$ annual profitability.

## KEYWORDS

Flare, Washing Tower, HYSYS Refinery, Methanol Recovery

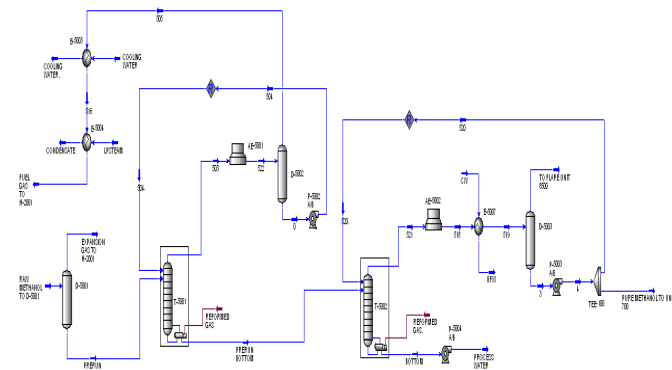
<sup>۱</sup> علی اصغر روحانی: پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوریهای پالایش، تلفن: ۴۸۲۵۵۰۱۹، شماره: ۴۴۷۳۹۷۳۸

## ۱- مقدمه

این سیستمها کمک کند. همچنین ضمن ارائه قسمتهای مختلف فلر و کارکرد هر کدام از اجزاء سازنده آن، مراحل طراحی فلر ارائه شده است [۱]. در صنعت عواملی همچون قطع جریان برق، تغییر در خوراک ورودی واحدها، بهره برداری بیش از ظرفیت طراحی از واحدهای تولیدی، تعمیر و نگهداری نامناسب، انحراف از روش های درست و دستورالعمل های بهره برداری و اشتباهات انسانی از جمله عواملی هستند که موجب تغییرات فرآیندی و بالا رفتن فشار در مخازن، برجها و سایر تجهیزات صنعتی می گردد. تغییرات فشار به نوبه خود می تواند موجب صدمات جبران ناپذیری به تجهیزات صنعتی و بعضاً صدمات جانی گردد [۲]. از عمده ترین روش های ایمن سازی دستگاههای صنعتی در مقابل ازدیاد فشار فلرها می باشند. فردهی فرآیند سوختن و احتراقی است که در آن مواد آلی و گازهای اضافی سوختنی قبل از آنکه مشکلی برای تأسیسات بوجود آورند از کلیه قسمتهای واحد توسط شبکه ای از خطوط لوله به منطقه ای با فاصله مناسب از واحدهای عملیاتی ارسال شده و به صورت کنترل شده ای سوزانده می شوند. فلرها از نظر نوع وسیله مهارکننده دودکش، به صورتهای دکلی، کابلی خود ایستا و سه پایه ای برای صنایع کوچک وجود داشته و از نظر عامل اختلاط با گاز فلر برای بهسازی سوخت شعله، دارای انواع مختلفی از جمله القایی با بخار، به همراه هوا، به همراه فشار و بدون کمک می باشند. و از نظر ارتفاع بصورتهای مرتفع و زمینی وجود دارند. احداث فلر و سوزاندن گاز در آن، پیامدهای زیست محیطی مختلفی دارد که در صورتی درست لحاظ نشوند، می تواند در آینده تأثیرات منفی عمده ای بر انسان، گیاهان و جانوران، و محیط اطراف داشته باشد. آلودگی هوا از مهمترین تبعات منفی سوزاندن گاز در فلرها می باشد. انتشار استانداردهای سختگیرانه نشر و پخش گاز و کاهش میزان فلرینگ، گامی موثر در کنترل آلودگی های هوای ناشی از فلر کردن گاز می باشد. همچنین یک فلر گاز، با توجه به ویژگی های گازی که در آن سوزانده می شود، می تواند آلایندهای حرارتی، صوتی، بصری و غیره نیز داشته باشد. در طول عملیات بسیاری از کارخانه های صنعتی هیدروکربن، برای کنترل شرایط فرآیند نیاز به تهویه کردن (ونت) گاز است. در شرایط حساس و ضروری و غیرقابل پیش بینی، شیرهای اطمینان (فشارشکن) برای کاهش فشار بیش از حد تجهیزات وارد عمل می شوند. در بسیاری از دهه های قرن اخیر فرآیندهای تهویه و جریان های آزاد گاز بصورت تک به تک یا جمعی بدون اینکه بسوزند به هوا هدایت می شدند. همچنین گازهای به دست آمده و جدا شده از تولیدات نفت نیز بصورت نسوز به هوا تهویه می شدند. رسم و عادت تهویه گازها بصورت نسوز یا نسوخته در اواخر دهه ۱۹۴۰ میلادی شروع به تغییر کرد و این تغییر زمانی آغاز شد که آگاهی های جمعی و محیطی مردم و مسئولین افزایش یافت و اهمیت و سلامتی خواسته ای را بوجود آورد که تهویه کردن گازها به هوا

فلر دودکش یا لوله عمودی امتداد یافته ای است که بعنوان یکی از قسمتهای ضروری در چاه های نفت، پالایشگاه ها، پتروشیمی ها و کارخانه مواد شیمیایی جهت سوختن گازها و مایعات زائد، قابل اشتعال و سمی، تخلیه شده، بکار می رود و می تواند از بروز خطرات آتش سوزی ها، انفجار و صدمه دیدن کارکنان جلوگیری نماید. در واقع فلر مواد قابل اشتعال و سمی و بخارات خورنده را به ترکیبات کم ضررتر تبدیل می نماید. فلرها همواره حین فعالیت گرما و صدا تولید می کنند (آلودگی زیست محیطی)، میزان و نوع گازهای انتشار یافته از فلر تابع راندمان احتراق و نوع گاز ارسالی به فلر می باشد. بررسی کاهش شبکه فلر از دو جهت کلی حائز اهمیت می باشد، اول آنکه گازهای ارسالی به فلر دارای ارزش اقتصادی قابل توجهی بوده و نکته دوم تأثیرات مخرب زیست محیطی ناشی از احتراق ترکیبات فوق الذکر در فلر است (موضوع مورد بررسی در این پایان نامه). بنابراین پرداختن به موضوع فلر بستر مناسبی برای انجام فعالیت های تحقیقاتی در سطح کشور و کل دنیا بشمار می آید. بر اساس اطلاعات بانک جهانی در سال ۲۰۰۵، کل گازهای گلخانه ای تولید شده در دنیا، توسط فلرها ۲۱۳ میلیون تن بوده و ایران با تولید ۲۸/۵ میلیون تن و سهم ۱۳/۲ درصدی در رتبه دوم دنیا بعد از نیجریه قرار دارد که این مقدار معادل ۱۴ بلیون متر مکعب گاز طبیعی به ارزش ۱۰ میلیارد دلار می باشد. حال آنکه این مقدار گاز می تواند برای اهداف دیگری از جمله تولید انرژی مورد استفاده قرار گیرد. تا کنون در ایران طرحی به منظور بازبایی ترکیبات ارسالی به فلر واحدهای پالایشگاهی و پتروشیمیایی اجرا نشده است. در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی یکی از مهمترین مسائل مربوط به محیط زیست، دفع مناسب گازهای هیدروکربنی زائد موجود در واحدها و مجتمع های صنعتی است. از متداولترین روش های موجود، سوزاندن این گازهاست. روش ها و تجهیزات متفاوتی جهت انجام این کار موجود است، که بنا به ماهیت های متفاوت این مواد می توان از آن ها استفاده نمود. متداول ترین نوع این تجهیزات فلرها هستند. فلرها تجهیزات مناسبی جهت سوزاندن گازهای زائد و رهاسازی آن ها در محیط می باشند. احتراق در انتهای بالایی دودکش فلر و در ارتفاع، جایی که آتشیان فلر و جرقه زن ها قرار گرفته اند، انجام می گیرد. شبکه فلر دارای اجزاء و محدودکننده هایی می باشد که لازم است در طراحی فلر، دقیقاً مورد توجه قرار گرفته و بطور صحیح بکار برده شوند. در این نوشتار ضمن پرداختن به ضرورت سوزاندن گازهای زائد و روشهای دفع این مواد، تأثیرات این نوع تجهیزات بر محیط زیست مورد بررسی قرار گرفته، فاکتورهای تأثیرگذار در طراحی و ملاحظات خاص طراحی این تجهیزات آورده شده اند تا طراح یا اپراتور بتواند با شناخت این عوامل به عملکرد بهتر

و T-5002 (Methanol Column) می باشد. برج T-5001 در اصل یک برج دفع می باشد که مشتمل بر 40 سینی غربالی با فاصله 24 in و کندانسور کاملاً برگشتی است. در برج T-5001 گازهای سبک نظیر دی اکسید کربن، منواکسید کربن، هیدروژن از جریان متانول خام جداسازی می شود. خوراک از روی سینی 30 ام (شماره گذاری از بالا به پائین) وارد برج می شود، بخار بالاسری که عمدتاً شامل متانول می باشد در فشار 210 kpa به منظور چگالش به کولر هوایی AE-5001 ارسال می شود، افت فشار در این کولر هوایی برابر با 20 kpa می باشد. جریان خروجی از کولر هوایی مذکور تا دمای 64 درجه سانتیگراد کندانس شده و به مخزن رفلکس (جدا کننده دو فاز) D-5002 وارد می شود، بخار بالاسری این جدا کننده شامل گازهای سبک و مقدار زیادی متانول خام می باشد. مایع گرفته شده از جدا کننده D-5002 در پمپ رفلکس (P-5002) به فشار 288 kpa رسیده و به سینی 40 ام برگردانده می شود. بخار بالاسری که از جدا کننده D-5002 گرفته می شود ابتدا در مبدل گرمایی E-5003 در تبادل حرارت با آب خنک کننده تا دمای 40 درجه سانتیگراد خنک می شود، سپس در مبدل E-5004 در تبادل با بخار فشار پائین تا دمای 120 درجه سانتیگراد پیشگرم شده و بعنوان سوخت مورد استفاده قرار می گیرد (شکل 1).



شکل (1): شماتیک طراحی با Aspen HYSYS (فرآیند فعلی)

ریبویلر برج T-5001 از دو مبدل گرمایی E-5001 و E-5002 تشکیل شده است. به جهت صرفه جویی در مصرف بخار و انرژی، از جریان داغ خروجی از راکتور ریفورمینگ با دمای 116 درجه سانتیگراد برای تامین بخشی از گرمای مورد نیاز در مبدل E-5002 استفاده شده و در مبدل دیگر بوسیله بخار فشار پائین جریان ورودی را تا دمای 96 درجه سانتیگراد حرارت می دهند. محصول پسماند برج T-5001 که عاری از گازهای سبک است در پمپ P-5002 به فشار 200 kpa رسیده و به برج T-5002 (Methanol Column) ارسال می شود [7]. در برج T-5002 متانول از آب جداسازی شده و با خلوص 99/9999 درصد وزنی تولید می شود. ایت برج شامل 86 سینی غربالی می باشد. خوراک از سینی 26 ام وارد برج می شود، جریان بخار اشباع خروجی از بالای برج در دمای 70 درجه سانتیگراد عمدتاً شامل متانول می باشد وارد کندانسور اولیه شده (کولر هوایی AE-5002) و در فشار ثابت تا دمای

تبدیل به سوزاندن آن ها و استفاده از فلرها گردید. سوختن باعث نیاز به ساخت پایلوت ها و چاشنی های آن ها و همچنین نیازمندی هایی که برای اطلاع و آگاهی از فاکتورهای طراحی فلرها لازم است می گردد. در بسیاری از موارد، فلرینگ گازها با دود سیاه، متراکم و قابل اعتراض همراه بود که این موضوع در شکل نشان داده شده است در ادامه این روند برای توسعه و گسترش پایلوت های فلر و سیستم چاشنی آن ها پیشگامان صنعت جان استیل زینک و روبرت رید موفق شدند اولین مشعل بدون دود فلر را در اواخر دهه 1950 میلادی اختراع کنند [3-6].

## ۲- بیان مسئله

میزان و نوع گازهای انتشار یافته از فلر تابع راندمان احتراق و نوع گاز ارسالی به فلر می باشد. بررسی کاهش شبکه فلر از دو جهت کلی حائز اهمیت می باشد، اول آنکه گازهای ارسالی به فلر دارای ارزش اقتصادی قابل توجهی بوده و نکته دوم تاثیرات مخرب زیست محیطی ناشی از احتراق ترکیبات فوق الذکر در فلر است. بنابراین پرداختن به موضوع فلر بستر مناسبی برای انجام فعالیت های تحقیقاتی در سطح کشور و کل دنیا بشمار می آید.

در واحد تقطیر و خالص سازی واحد متانول مجتمع پتروشیمی خارگ دو جریان گازی که حاوی 2 تن متانول در روز می باشند به فلر ارسال و سوزانده می شوند. جریان اول از مخزن D-5001 و جریان دوم از بخش بالائی برج دفع گازهای سبک از مبدل گرمایی E-5004 به فلر ارسال می گردند [7]. این دو جریان علاوه بر متانول گازهای دیگری نظیر CO<sub>2</sub>، CO، H<sub>2</sub>O، N<sub>2</sub> را شامل می شوند که در میان این ترکیبات ارزش متانول با توجه به اینکه محصول اصلی این واحد نیز می باشد [7] از سایر ترکیبات موجود بیشتر بنظر می رسد که البته با توجه به قیمت هر گالن از آن بازیابی آن از گازهای فلر می تواند منجر به سود آوری خوبی برای این واحد گردد:

$$8000 \times \text{قیمت هر پوند متانول} \times \text{دبی متانول بازیابی شده (lb/h)}$$

$$= \text{سود حاصل از بازیابی متانول از گازهای فلر}$$

$$= 4116480 \text{ دلار در سال} = 8000 \times 0.96 \times \text{دلار} \times 536 \text{ (lb/h)}$$

$$= \text{سود حاصل از بازیابی متانول از گازهای فلر}$$

$$8000 \text{ دوره کارکرد کارخانه می باشد.}$$

## ۳- واحد تقطیر متانول مجتمع پتروشیمی خارگ

در این واحد متانول خام از واحد سنتز در شرایط عملیاتی T=40 درجه سانتیگراد و 550 kpa با شدت 99180 kg/h بصورت دو فاز وارد جدا کننده عمودی D-5001 می شود، بخار بالاسری این جدا کننده براساس طراحی می بایست بعنوان سوخت مورد استفاده قرار گیرد که به دلیل خراب بودن کمپرسور مکش، این جریان به فلر ارسال و سوزانده می شود [7]. مایع گرفته شده از جدا کننده D-5001 خوراک واحد تقطیر می باشد. واحد تقطیر متانول پتروشیمی خارگ شامل دو برج تقطیر بنام های عملیاتی T-5001 (Prerun Column)

۶۵ درجه سانتیگراد بطور جزئی کندانس می شود [۷]. خروجی از کولر هوایی جهت چگالش نهائی وارد مبدل گرمائی E-۵۰۰۷ می شود و در تبادل گرما با سیال خنک کننده (Cooling Water) در فشار ثابت بطور کامل به مایع تبدیل می گردد (شکل ۱).

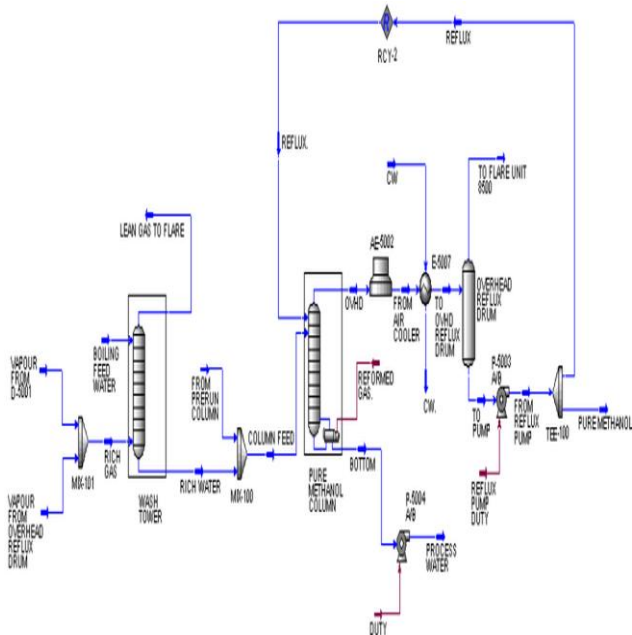
#### ۴- بازیابی متانول از گازهای فلر

راه حل ارائه شده در این پروژه بر مبنای خاصیت انحلال پذیری متانول در آب و استفاده از برج شستشو (Washing Tower) می باشد. ابتدا دو جریان ارسالی به فلر در یک جمع کننده یکی شده و وارد جدا کننده دو فازی (Surge Drum) می شوند. در این جدا کننده مایعات احتمالی که ممکن است بدلیل تغییر دما ایجاد شوند از بالای جدا کننده خارج می گردد. بخار بالاسری جدا کننده با فشار ۱۳۰ kpa وارد برج شستشو شده (تعداد مراحل لازم با توجه به طراحی مشخص می شود) و در تماس با آب قرار می گیرد (دبی آب برابر با ۴۳۰۰ kg/hr). در اینجا آب بعنوان حلال عمل نموده و متانول را از جریان گازی جدا می کند (دما، دبی و فشار آب با استفاده از نرم افزار محاسبه خواهد شد).

جریان بخار خروجی از برج شستشو تقریباً عاری از متانول بوده و شامل دی اکسید کربن، اکسیژن، متان، منواکسید کربن، هیدروژن و سایر گازهای بی اثر می باشد که می توان نام این جریان را Waste Gas گذاشت. این گاز با توجه به حضور متان، منواکسید کربن و هیدروژن می تواند محترق شود و بعنوان سوخت مورد استفاده قرار گیرد.

جریان مایع خروجی از بخش تحتانی برج شستشو (جریان Rich Solvent) می باشد که شامل متانول بازیابی شده و آب است. این جریان به همراه خوراک وارد برج T-۵۰۰۲ شده و متانول از آب تفکیک می گردد. به این ترتیب روزانه ۲ تن متانول بازیابی شده از جریان ارسالی به فلر به تولید این مجتمع افزوده خواهد شد. به منظور صرفه جوئی در مصرف حلال (آب) می توان حلال مورد نیاز برای شستشو را از پائین برج T-۵۰۰۲ تامین نمود (شکل ۲). لازم به ذکر است که با توجه به اینکه متانول سوختی پاک و دوستدار محیط زیست می باشد (ارزش حرارتی متانول برابر با ۶۳۸۱۰۰ kJ/kmole می باشد) می توان از آن بعنوان سوخت در کوره ها و هیترهای مجتمع استفاده نمود. گازهای ارسالی به فلر که قبلاً بعنوان سوخت مورد استفاده قرار می گرفتند دارای ارزش حرارتی برابر با ۳۹۶۲۰۰ kJ/kmole می باشند که در مقایسه با ارزش حرارتی متانول بازیابی شده به مراتب کمتر می باشد، علیهذا بازیابی متانول و استفاده از آن بعنوان سوخت دو مزیت عمده در پی دارد:

- ۱- تولید گرمای بیشتر
- ۲- عدم تولید SO<sub>x</sub> و NO<sub>x</sub> در اثر احتراق



شکل (۲): بازیابی متانول از گازهای ارسالی به مشعل با استفاده از روش ارائه شده

#### ۵- نتیجه گیری

در این تحقیق کاهش فلرینگ مجتمع پتروشیمی خارگ (واحد متانول) با استفاده از بازیافت متانول بعنوان یک محصول با ارزش اقتصادی مورد بررسی و روشی برای آن ارائه گردیده است. ابتدا مقدمه ای در ارتباط فلر، انواع آن، چگونگی احتراق و محصولات احتراق بیان گردید، سپس کارهای انجام شده در زمینه کاهش فلرینگ در داخل و خارج از کشور مرور شد. در ادامه با توجه به هدف این تحقیق (بازیافت متانول از گاز فلر) بر روی واحد متانول و بخش تقطیر متانول تمرکز شد. ابتدا واحد تقطیر که متکل از دو برج تقطیر می باشد با در نظر گرفتن تمامی جزئیات بطور کامل تشریح و جریان ارسالی به فلر و مقدار متانول موجود در آن مشخص شد، سپس قیمت متانول در این جریان محاسبه و گزارش گردید.

۸۰۰۰ × قیمت هر پوند متانول × دبی متانول بازیابی شده (lb/h)

= سود حاصل از بازیابی متانول از گازهای فلر  
 = ۴۱۱۶۴۸۰ دلار در سال = ۸۰۰۰ × ۰/۹۶ × دلار ۵۳۶ × (lb/h)

سود حاصل از بازیابی متانول از گازهای فلر محاسبات نشان داد که ۴۱۱۶۴۸۰ \$/year از طریق هدر رفت متانول در جریان ارسالی به فلر اتلاف شده که می توان با بازیابی متانول در این جریان به نوعی شاهد بازگشت سرمایه نیز بود. ابتدا واحد تقطیر متانول بوسیله نرم افزار تجاری و قدرتمند HYSYS Refinery در حالت Steady State و با بسته ترمودینامیکی PR برای پیش بینی رفتار گازهای غیر ایده آل و محاسبه K-Value ها و NRTL برای پیش بینی رفتار محلول های غیر ایده آل، شبیه سازی و بررسی گردید (شکل ۱). سپس با توجه به بالا بودن حلالیت متانول در

Brzustowski, T.A., Flaring in the Energy Industry, Progress in Energy and Combustion Science 2,129-141, 2011.

[۳] آب(حلال)، استفاده از یک برج شستشو برای جذب متانول از گازهای فلر پیشنهاد گردید. نتایج شبیه سازی نشان داد که استفاده از یک برج

Karim, G. A., Rowe, R.D; and Tollefson, E. L, A review of flaring in the sour gas industry,with particular reference to the emission of pollutants.Report to the environmental protection,service of Environment Canada under Contract No. OG8400242, 2013

[۴] شستشو (یک برج با تعداد ۱۰ سینی) با توجه به انحلال پذیری بالای

متانول در آب، می تواند منجر به بازیافت ۹۹/۹۹ درصدی متانول از گازهای فلر گردد. با توجه به نیاز به آب برای شستشوی گازهای فلر، پیشنهاد گردید تا میزان حلال مورد نظر از برج تقطیر متانول و از بخش تحتانی (محصول پائین برج تقطیر متانول) تامین شود تا به این شکل حلال در خود رآیند تهیه و مجددا مورد استفاده قرار گیرد که به این ترتیب هزینه تامین حلال نیز نخواهد بود. با توجه به بالا بودن دبی متانول بازیابی شده، پیشنهاد گردید که آب و متانول خروجی از پائین برج شستشو به برج تقطیر متانول ارسال و همراه با خوراک اصلی این برج تقطیر و متانول موجود در آن به تولید مجتمع اضافه گردد.

Pohl, J.H and N. R. Soelberg. Evaluation of the efficiency of industrial flares:Flare head design and gas composition.Final Repor October 82 Dcember 84,Energy and Environmental Research Corporation, Irvine, CA, Report No.PB-86-100559/XAB.140 pp,2012

[۵]

R. K. Sharma and V. Harishbabu, Minimize your refinery flaring, Journal of Hydrocarbon,Processing, February, 2013.

[۶]

## ۶- مراجع

KHARG PETROCHEMICAL COMPLEX.Methanol Distillation Unit

[۷]

Johnson. M.R. and L.W.Kostiuk, A Parametric Model for the Efficiency of a Flare in Crosswind,Proceedings of the Combustion Institute 29,1943 1950, 2012

Gogolek, P.E.G. and A.C.S Hayden, Efficiency of Flare Flames in Turbulent Crosswind,American Flame Research Comettee(AFRC) 2002 Spring Meeting,Ottawa,On,May 8-0,2011

[۲]