

چکیده

نم زدایی و مرکاپتان زدایی به دلیل ارتقا کیفیت محصولات تولیدی گاز مایع شامل پروپان و بوتان همواره یکی از فرآیندهای کلیدی در پالایشگاه گازی می باشد. سالیان متمادی تکنولوژی های مختلفی جهت این موارد به کار رفته است که متداول ترین آنها شستشو با کاستیک جهت حذف مرکاپتان و نم زدایی بوسیله جاذ های مولکولی جهت حذف آ همراه می باشد. از سوی دیگر مقدار ترکیبات گوگردی جریان های خروجی این واحدها ۸۰ ppmw است در حالیکه در استاندارد جهانی این محصولات این مقدار ۳۰ ppmw است. روش های مذکور به دلیل قدیمی بودن تکنولوژی به کار رفته در آنها مشکلات متعددی از جمله مصرف زیاد مواد شیمیایی، آلودگی های زیست محیطی و ... داشته که در این مقاله به آنها پرداخته خواهد شد. این در شرایطی است که ساخت پالایشگاه های گازی ایران بویژه منطقه پارس جنوبی عسلویه، همواره بر اساس این روشها طراحی شده است. بنابراین با نگاهی عمیقتر در این مطالعه، سعی شده است تا با کاربرد فناوری نانو و بویژه استفاده از جاذ های نانوساختار، نه تنها مشکلات محیط زیستی، هزینه های تعمیر و نگهداری، منابع انسانی و خوردگی تجهیزات را مرتفع نمود که کیفیت محصولات این واحدها را حد استانداردهای روز جهانی که ۳۰ ppmw است بهبود بخشید.

کلمات کلیدی: مرکاپتان زدایی - نم زدایی - جاذ - نانو ساختار

Study of Demercaptanization and Dehydration of propane and butane using Nanotechnology

A. Ghorbani, A. Eftekhari, A. Rashidi

ABSTRACT

Demercaptanization and dehydration improve the quality of the final liquefied petroleum gas LPG, propane and butane, and therefore are of great important operations in natural gas refinery. The most common technology in demercaptanization and dehydration are caustic wash and molecular absorbent, respectively. Caustic wash technology usually can reduce the sulphur content of LPG up to 80 ppmw while the universal standard is 30 ppmw. Moreover, there is a need for wastewater treatment after caustic wash process. Caustic wash and molecular absorbent are being currently used in South Pars Gas complex SPGC in Assalouye, Iran. However, the cost for the chemical are high and waste caustic treatment in cause environmental pollutions. In this study, we apply nanotechnology and nano-structured absorbents in dehydration and demercaptanization operations to resolve the environmental pollutions, high cost of chemical and equipment, corrosion as well as improving the final LPG quality up to 30 ppmw.

KEYWORDS

Demercaptanization, dehydration, absorbent, nano-structured.

^۱ عطیه قربانی، بوشهر بندر عسلویه- شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی- پالایشگاه پنجم- مهندسی فرایند- تلفن: ۰۷۷۲۷۳۱۷۰۹۲
نماینر: ۰۷۷۲۷۳۱۷۷۴۰

۱- مقدمه

مرکپتان ها از جریان گاز توسط یک جاذب جامد واز طریق واکنش صورت می گیرد. اکثر این فرایندها احیا ناپذیر هستند اگرچه بعضی از آنها قابلیت احیا نسبی دارند و در هر سیکل احیا، جاذب بخشی از فعالیت خود را از دست می دهد. جاذب های احیاناپذیر شامل اکسیدهای فلزی، اکسیدهای ترکیبی فلزات و جامدات قلیایی می باشند.

جاذب هایی که در فرآیندهای خشک احیاء پذیر بکار می روند عبارتند از غربال های مولکولی. در بعضی موارد در کنار غربال های مولکولی از آلومینای فعال، سیلیکا ژل، کربن فعال و غیره بعنوان کاتالیست هیدرولیز استفاده می شود. غربال های مولکولی به عنوان جاذبهای احیاء پذیر طی سی سال اخیر کاربردهای بسیاری داشته اند. این انواع از جاذب ها علاوه بر جداساز سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن قادر به جداسازی ترکیبات سولفور آلی مانند سولفید کربنیل، دی سولفید کربن و مرکپتان های سبک با بازده بالا می باشند. این جاذب ها معمولاً برای حذف آب از جریان های گازی فشار بالا و حذف مرکپتان ها به همراه دیگر آلاینده ها از محصولات هیدروکربنی سبک به کار می روند و عموماً در مواردی استفاده می شوند که خلوص بسیار بالای محصول مورد نیاز است. بنابراین در صورتی که از غربال های مولکولی مناسب استفاده شود، امکان رطوبت زدایی و شیرین سازی گاز مایع در یک مرحله وجود دارد و محصولی با مشخصات رطوبتی و سولفور مورد نیاز تولید خواهد شد که تست خوردگی را نیز برای سولفورهای فرار با موفقیت طی می کند. [۳]

فرایندهای هیبریدی انواعی از فرایندهای احیاناپذیر هستند که از فرایندهای خشک احیاناپذیر و احیاناپذیر توأم استفاده می کنند، در این فرایندها پس از بسترهای جاذب احیاناپذیر، بستری از غربال های مولکولی استاندارد درجه (4A) به منظور خشک کردن و حذف دی اکسید کربن به کار می رود

فرایندهای مرطوب، که البته احیاناپذیر هستند، با کمک حلال های فیزیکی (مانند سود)، حلال های هیبریدی (فیزیکی- شیمیایی) یا حلال های شیمیایی (آمین ها) انجام می شوند.

حلال های فیزیکی مانند سود (هیدروکسید سدیم)، سلکسورب و غیره برای جداسازی مرکپتان ها و ترکیبات گوگردی سنگین تر و نیز مقادیر کم سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن به کار می روند. حلال فیزیکی هیدروکسید پتاسیم نیز در جداسازی سولفید هیدروژن و متیل مرکپتان از گاز مایع موثر می باشد.

مدت زیادی است که در صنعت پالایش فراورده های هیدروکربنی مایع، از محلول های سودسوزآور برای استخراج ناخالصی های اسیدی مانند سولفید هیدروژن، مرکپتا نها و سایر ترکیبات گوگرددار آلی استفاده می شود. هنوز هم فرایندهای شیرین

گاز طبیعی ممکن است بعد از عمل آوری با آمین یا استخراج از ذخیره زیرزمینی با آب اشباع شده باشند. به منظور کاهش خوردگی خطوط لوله و حذف گرفتگی خط ناشی از تشکیل هیدرات، لازم است که آب حذف شود. برای جلوگیری از تشکیل آب آزاد نقطه شبنم آب باید کمتر از پایین ترین دمای خط لوله باشد.

گزینه های قابل دسترس زیادی برای نم زدایی وجود دارد، که همه آنها در یکی از سه گروه زیر قرار می گیرند:

- جاذب های فاز مایع، که معمولاً گلیکول ها هستند
- جاذب های فاز جامد، که معمولاً شامل آلومینای فعال، سیلیکاژل و غربال مولکولی هستند.
- تراکم به وسیله سرد شدن یا فشردن. [۱]

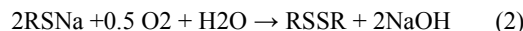
انتخاب تکنولوژی به میزان آب جریان خروجی، شرایط بازیابی قابل دسترس، هزینه سیستم جداسازی و نم زدایی بالا دستی بستگی دارد. از ناخالصی های دیگر برش های گاز، ترکیبات گرگردی هستند که از جمله آنها سولفید هیدروژن و مرکپتان و سولفید کربنیل است. سولفید کربنیل در حضور آب تمایل به هیدرولیز شدن و تولید سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن دارد. بنابراین این ماده بایستی به منظور جلوگیری از خوردگی جداسازی شود. از طرفی این مواد سمی هستند و دارای بو بد و فراریت بالا می باشند. سولفید هیدروژن و مرکپتان ها باعث خوردگی خط لوله و سیستم ذخیره سازی در خلال فرایند تصفیه و انتقال سیال می شوند. از آنجا که این مواد در آب محلول هستند، مشکلاتی را هنگام تصفیه آب پس ماند تانک ها و واحدهای نمک زدایی ایجاد می کند.

حضور مرکپتان ها در اکثرهای فرایندهای بالادستی باعث تشکیل سریع کک روی لایه کاتالیست میشود. بعضی از مرکپتان های دارای نقطه جوش بالاتر برش بنزین با سایر ناخالصی ها واکنش داده و صمغ های غیر فرار تولید می کند. این صمغ ها در قسمت های مختلف موتور باقی می ماند. [۲]

برای جداسازی ناخالصی های گاز مایع، با توجه به نوع ناخالصی ها و مقدار آنها روش های مختلفی وجود دارند. به طور کلی فرایندهای سولفورزدایی از گاز مایع شامل فرایندهای مرطوب، فرایندهای خشک احیاناپذیر و فرایندهای خشک احیاناپذیر می باشند. در صورت وجود مرکپتان ها در گاز مایع و یا زیاد بودن مقدار گاز مایع، شیرین سازی با استفاده از غربالهای مولکولی و یا با استفاده از حلال های فیزیکی یا هیبریدی (فیزیکی- شیمیایی) انجام می شود و روش های دیگر مانند استفاده از حلال های آمینی (شیمیایی) یا جاذب های فلزی موثر نیستند.

در فرایندهای خشک احیاناپذیر، جداسازی سولفید هیدروژن و

شوند و با تبدیل مرکاپتاید های سدیم به سود احیا می شود و محلول سود احیاشده پس از جداسازی به برج های استخراج مرکاپتانها از پروپان و بوتان برگردانده می شود. بنابراین در این فرایند محلول سود به همراه کاتالیست در سیستم چرخش می کنند.



از مشکلات عمده ی این فرایند تامین کاتالیست و کاستیک آن است. به دلیل تشکیل نمک ها و تولید آب و هدررفت کاتالیست به دلیل اختلاط آن با دی سولفید اویل تولید شده به عنوان محصول جانبی، نیاز است که به مقداری از کاستیک خارج گردیده و به جای آن کاستیک جدید و کاتالیست جدید جایگزین گردد. تصفیه کاستیک دور ریز مشکل بوده و مشکلات محیط زیستی فراوانی به همراه دارد. از طرفی راندمان جذب مرکاپتان در این فرایند پایین است و مقدار توتال سولفور (مجموع ترکیبات گوگردی) محصولات خروجی تا 80 ppmw است که با توجه به نیاز بازار جهانی به محصولات با کیفیت بالاتر، مشتریان اندکی دارد.

شکل (۲): واحد نم زدایی جهت خشک نمودن جریان های پروپان و

بوتان

این نوع جاذب امکان جذب مرکاپتان ها را ندارد و فقط جهت نم زدایی قابل استفاده است.

هدف از این تحقیق تولید و به کارگیری جاذب نانو ساختاری است که بتوان با توجه به مشخصات فرایندی واحدهای مذکور در پالایشگاه پنجم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی، امکان فراورش این محصولات و رساندن آن ها به کیفیت مطلوب متناسب با بازارهای جهانی اعم از کاهش ترکیبات گوگردی، مقدار آب موجود در محصول را فراهم آورد.

تامین این جاذب در داخل کشور امکان پذیر است و می تواند جایگزین واحد شست و شو با کاستیک و بخش نم زدایی شود.

۲- بحث و بررسی

۲-۱- سنتز و مشخصه یابی جاذب

مقدار یک گرم نانو لوله کربنی را با ۷۵ میلی لیتر اسید سولفوریک ۹۶ درصد و ۲۵ میلی لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد مخلوط می کنیم. مخلوط حاصله را به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد در آلتراسونیک حمامی قرار می دهیم. پس از آن محلول را کوئینچ می کنیم تا نانو لوله کربنی عامل دار شده ته نشین شود. سپس محلول را از صافی عبور می دهیم و رسوب را شست و شو می دهیم. pH آن به ۷ برسد. با توجه به بارگذاری مورد نظر نیکل روی نانو لوله کربنی، مقدار لازم نیترات نیکل را به رسوب حاصله اضافه می نماییم. به آن حرارت داده و محلول هم زده می شود. محلول را از صافی عبور داده و با آب شست و شو داده تا pH آن به ۷ برسد. محصول به دست آمده را در دمای ۷۰ تا ۸۰ درجه در آون خشک نموده و آن را در دمای بین ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه می نماییم تا ناخالصی های احتمالی موجود در آن خارج شود.

تصویر TEM^۲ گرفته شده از جاذب تولید شده نشان دهنده قرارگیری ذرات نیکل بر روی ساختار نانو لوله کربنی است.

شکل (۱): واحد شست و شو با کاستیک و احیای کاستیک

در بخش نم زدایی، آب گیری از جریان توسط بسترهای جاذب مولکولاریسیو انجام می شود. در خصوص پروپان و بوتان مولکولاریسیو 4A جهت نم زدایی پیشنهاد شده است. واحد به صورت دو بستر موازی عمل می کند که در آن یک بستر در حال جذب و بستر دیگر در حال احیا می باشد. جهت احیای بستر یک شاخه از جریان خشک در خروجی واحد گرفته می شود که پس از گرم شده تا دمای ۲۸۰ درجه سانتیگراد و تبدیل به شدن به بخار، در جهت عکس جریان جذب که از پایین به بالا است، وارد بستر در حال احیا می شود. پس از جذب آب بستر توسط این جریان گازی، جریان پس از خروج از بستر درخک شده و به مایع تبدیل می شود. سپس وارد یک جداکننده دو فازی می شود. آب در قسمت پایین جدا می شود و جریان پروپان یا بوتان مایع به جریان ورودی به واحد برمی گردد.

[۸]

جدول (۱): امکان سنجی عملکرد جاذب نانوساختار در مقیاس

صنعتی

نتایج نشان می دهد که این جاذب در خصوص جداسازی ترکیبات گوگردی کارایی مناسبی دارد. در برآورد مدت زمان سیکل جذب فرض شده است که این جاذب جایگزین جاذب های موجود در بسترهای خشک کن موجود در واحدهای تصفیه و فرآورش پروپان و بوتان گردد که نتیجه رضایت بخشی را به همراه داشته است. در نتیجه می توان با جایگزین نمودن این جاذب با نوع 4A موجود در بسترهای این واحدها واحد شست و شو با کاستیک را حذف نموده و حذف ترکیبات گوگردی را به تنهایی با استفاده از جاذبی تولیدی انجام داد و همزمان توتال سولفور جریان خروجی را به کمتر از 30 ppmw رساند.

نکته مهم دیگر این است که بوتان ترش ورودی به واحد شست و شو با کاستیک خشک می باشد(زیرا در فرایندهای بالا دستی به همراه برش های سبک تر گاز خشک و سپس جداگردیده است) و به هنگام عبور از واحد شست و شو با کاستیک آب جذب کرده و اشباع می گردد. بنابراین با حذف بخش شست و شو با کاستیک نیازی به نم زدایی از جریان های پروپان و بوتان وجود ندارد.

با این وجود همانطور که در بررسی ها مشخص است مقدار کم آب می تواند به جداسازی ترکیبات گوگردی کمک نماید و در فرایند حذف ترکیبات گوگردی، آب احتمالی موجود نیز حذف می گردد.

۳- نتیجه گیری

فرایندهای تصفیه و فرآورش پروپان و بوتان در پالایشگاه پنجم گاز پارس جنوبی در مرحله اول شامل حذف مرکاپتان ها توسط فرایند شست و شو با کاستیک است که در آن به دلیل تماس این جریان ها با محلول آبی و کاستیک و اشباع شدن آن از آب، مرحله نم زدایی از این جریان ها توسط بسترهای خشک کن 4A در ادامه آن وجود دارد.

شست و شو با کاستیک مستلزم مصرف زیاد کاستیک و کاتالیست مورد استفاده جهت احیای کاستیک استو از طرفی کاستیک دور ریز نیز مشکلات محیط زیستی فراوانی به همراه دارد. بعلاوه مقدار توتال سولفور محصولات تولیدی این فرایند ppmw ۸۰ است که بالاتر از استانداردهای جهانی است و مشتریان اندکی دارد.

یکی دیگر از مشکلات این فرایند، جذب آب توسط جریان های پروپان و بوتان طی فرایند شست و شو با کاستیک است که موجب می شود تا نم زدایی توسط بسترهای خشک کن 4A نیز در ادامه این فرایند افزوده شود.

جاذب نانو ساختار تولید شده قدرت بالایی در جذب ترکیبات گوگردی دارد و می توان در بسترهای موجود در واحد های تصفیه پروپان و بوتان بارگیری شده و توتال سولفور جریان های خروجی واحد را به کمتر به جریان های خروجی واحد را به کمتر از ppmw

دست آمده در خصوص جذب سولفید هیدروژن به زمان جذب در خصوص مرکاپتان ها نسبت داده می شود. در مطالعات گذشته مشخص شد که جذب مرکاپتان ها از جذب سولفید هیدروژن بیشتر است.

سپس باتوجه به جریان خوراک و مقدار ترکیب گوگردی آن در تست ، مقدار کل ترکیب گوگردی جذب شده در سیکل به دست می آید.

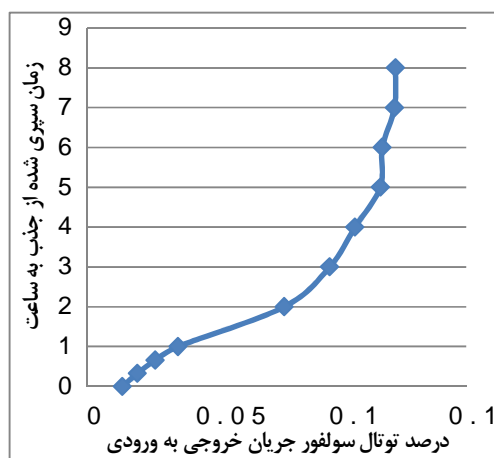
به نسبت جرم جاذب در واحد صنعتی به تست آزمایشگاهی مقدار مرکاپتان قابل جذب ناخالصی در سیکل به دست می آید.

مقدار کل مرکاپتان ورودی به واحد صنعتی براساس مقدار جریان خوراک و مقدار مرکاپتان آن به دست می آید.

با تقسیم مقدار مرکاپتان قابل جذب در سیکل به مقدار مرکاپتان ورودی به واحد در واحد زمان، زمان سیکل محاسبه می شود. در صورتی که زمان سیکل به دست آمده از نظر صنعتی معقول باشد، میتوان از این جاذب در صنعت نیز استفاده نمود.

۴-۲- ارائه نتایج

نتایج مربوط به عملکرد جذب نانوجاذب در نمودار زیر قابل مشاهده است.



نمودار (۱): نمودار عملکرد جذب نانو جاذب تولید شده

با استفاده از نمودار و معادلات توضیح داده شده و مشخصات واحد های تصفیه و فرآورش پروپان و بوتان مدت سیکل جذب جریان های پروپان و بوتان با استفاده از جاذب تولید شده محاسبه شد.

جریان	ترکیب گوگردی قابل جذب (kg/cycle)	مدت زمان سیکل	بارگذاری مرکاپتان در بستر (درصد وزنی)
بوتان	۱۱۵۲	۲۳/۵ ساعت	۶۷/۷
پروپان	۱۵۶۹/۳	۷/۶۸ روز	۳۹
۶	شرکت چرخه علم و صنعت ۱۳۹۳		

T.J.Bandos; **Desulfurization on Activated Carbon**, Academic press, 20

A.K.Dalai, E.L.Tollefson and Yang, E.Sasaoka; [۵]

“Kinetics and mechanisms of the reaction of mercaptomethyl on activated carbon in a fixed-bed reactor”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(11), pp 4726-4733, 1997.

Andrey Ryzhikov, Vasile Hule, Didier Tichit, [۶]

Catherine Leroi, Didier Anglerot, Bernard Coq, Philipp Trens,

“Methyl mercaptan and carbonyl sulfide traces removal through adsorption and catalysis on zeolites and layered double hydroxides”, *Applied Catalysis A: General*, No. 397, pp 218-224, 2011.

General, No. 397, pp 218-224, 2011.

[۷] علیرزاده، سید علی محمد؛ مطالعه و انجام مرکاپتان زدایی از جریان

پارس جنوبی به کمک نانوکاتالیست بر پایه CNT، مرکز تحقیقات

نانوتکنولوژی، ۱۳۸۹

GS, OIEC, IOEC; **operating manual of catalytic regenerator**, South Pars Gas Complex, 2006.

GS, OIEC, IOEC; **Butane treatment and drying unit**, South Pars Gas Complex, 2006.

GS, OIEC, IOEC; **Propane treatment and drying unit**, South Pars Gas Complex, 2006.

۳۰ برساند. بنابراین واحد شست و شو با کاستیک حذف گردیده و جریان های پروپان و بوتان فقط نیاز به حذف ترکیبات گوگردی دارند. این جایگزینی به دلیل عدم نیاز به تاسیس واحد جدید و استفاده از تجهیزات موجود در واحدهای تصفیه پروپان و بوتان با حداقل هزینه قابل انجام است و نه تنها هزینه های عملیاتی و مشکلات محیط زیستی را کاهش می دهد که موجب بهبود کیفیت محصولات تولیدی پالایشگاه گردیده و سودآوری ریالی فراوانی به همراه دارد.

۴- مراجع

Marc Blachman, Terry McHugh; **Sour Gas** [۱]

Dehydration Technology, Elsevier, 2000.

Zicari; **Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas** [۲]

Using Cow-Manure, Master's Thesis, Cornell University, Ithaca, NY, 2003.

Treesh, Mark E, Aves, Richard J; “Marathon uses mol sieve to remove mercaptan from gas stream”, *The Oil and Gas Journal*, Volume 104; Issue 16; 24 April 2006.

زیرنویس ها

¹ Axens

² DSO

³ Total Sulphur

⁴ Transmission electron microscopy

⁵ Gas Hourly Space Velocity

⁶ Weight Hourly Space Velocity