

## بازیابی گازهای ارسالی به فلر در شرکت پتروشیمی نوری (برزویه)

تقی صانعی-سید عبدالمجید خاکسار \*

\* کارشناس ارشد فرایند- شرکت پتروشیمی نوری a-khaksar @ bpciran.com

چکیده: یکی از منابع مهم تولید گازهای گلخانه ای در کشورمان، صنعت پتروشیمی در عسلویه و ماهشهر است که با سوزاندن روزانه هزاران تن گاز در مشعلها (Flare)، حجم بسیار زیادی از گاز های CO<sub>2</sub> و NOx تولید میکنند که علاوه بر از بین رفتن حجم زیادی از سرمایه ملی، آسیبهای فراوانی به اکوسیستم منطقه وارد کرده و هزینه های بسیاری از جمله شیوع بیماریهای تنفسی و پوستی را بدنبال خواهد داشت. شرکت پتروشیمی نوری واقع در منطقه ویژه انرژی پارس بدنبال آن است تا با اجرای پروژه شیرین سازی گازهای ترش ارسالی به مشعل، روزانه از انتشار بیش از ۳۸۰ تن گاز CO<sub>2</sub> جلوگیری کند و منبع درآمد جدیدی از محل فروش گازهای شیرین شده برای خود فراهم آورد. این مقاله نشان می دهد که با اجرای این پروژه سالانه بیش از ۱۴/۵ میلیارد ریال درآمد نصیب این مجتمع بزرگ صنعتی خواهد شد.

کلمات کلیدی: پیمان کیوتو ، گازهای گلخانه ای ، H<sub>2</sub>S Removal ، Sour off gas ، Flare

### ۱. مقدمه

افزایش بیش از حد گازهای گلخانه ای در طول یکصد سال گذشته موجب افزایش دمای کره زمین به میزان ۰/۴ C<sup>o</sup> شده است. پیش بینی ها حاکی از آن است که در قرن آینده، این افزایش دما به ۳/۵-۱/۵ C<sup>o</sup> خواهد رسید. این افزایش دما، اثرات زیست محیطی بسیاری از جمله ذوب شدن یخهای مناطق قطبی، افزایش سطح دریاها، شور شدن آبهای زیر زمینی، تبخیر بیشتر آبهای سطحی، آسیب به مزارع و... به دنبال خواهد داشت. [۱]

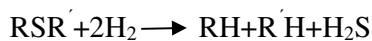
با تصویب پیمان کیوتو، در سال ۱۹۹۷ بسیاری از کشورهای صنعتی و در حال توسعه از جمله ایران متعهد شدند تا نسبت به کاهش انتشار گازهای گلخانه ای اقدام کنند. البته کاهش این گازها در بسیاری از موارد، صرفه اقتصادی زیادی نیز به دنبال خواهد داشت. [۲]

یکی از گازهای گلخانه ای مهم، گاز دی اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) است که عمدتاً در اثر سوزاندن سوختهای فسیلی تولید می شود. این مساله در مراکز صنعتی کشورمان و به خصوص در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی نمود بیشتری دارد و یکی از منابع عمده تولید گاز CO<sub>2</sub> در صنعت نفت، فلرینگ گازهای سبک ناخواسته است که علاوه بر هدر رفتن میزان بالای انرژی، محیط زیست را نیز آلوده می کند شرکت پتروشیمی نوری (برزویه) به

عنوان بزرگترین تولید کننده ترکیبات آروماتیکی در جهان، روزانه حجم نسبتاً زیادی از گازهای ترش را از طریق سیستم فلرینگ می سوزاند. لذا به دنبال آن است تا با یافتن راهکارهای مناسب، ضمن شیرین کردن این گازها، علاوه بر کاهش انتشار آلاینده ها، از نظر اقتصادی نیز سود بالایی را کسب کند. آنچه در این مقاله می خوانید، بررسی علل تولید گازهای ترش و ارائه راهکارهایی برای شیرین سازی آنهاست.

## ۲. شرح فرایند

عمده ترین خوراک پتروشیمی نوری (برزویه)، میعانات گازی است که از فازهای مختلف پارس جنوبی دریافت می شود. پس از جداسازی برشهای سبک و سنگین، برش میانی آن که حاوی ترکیبات C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> است پس از شیرین سازی، جهت عملیات آروماتیک سازی به واحدهای بعدی ارسال می شود. برش سبک تولید شده جدا سازی شده، که عمدتاً شامل ترکیبات C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> است عمده ترین خوراک مایع پتروشیمی جم (الفین دهم) را تشکیل میدهد. به علت درصد بالای مرکاپتا نهایی سبک در این برش (گوگرد بالاتر از ppm wt ۴۰۰۰) پتروشیمی جم قادر به دریافت این خوراک نخواهد بود و فروش آن نیز امکان پذیر نیست. لذا با استفاده از امکانات موجود در مجتمع که مختص شیرین سازی برش اصلی خوراک و بنزین پیرولیز دریافتی از پتروشیمی جم می باشد، اقدام به شیرین سازی برش سبک می گردد. در فرایند شیرین سازی برش سبک، با استفاده از کاتالیست فلزی کبالت- مولیبدن که بر روی پایه آلومینا استوار است اقدام به شیرین سازی ترکیبات گوگرد دار می شود.



گاز H<sub>2</sub>S تولید شده در این واکنشها، توسط یک استریپر از برش سبک شیرین شده جدا می شود. از آنجا که میزان سولفور موجود در گاز ترش خروجی از بالای استریپر، بسیار زیاد است ( ۱۰-۸ درصد وزنی) امکان استفاده از این گاز در شبکه سوخت مجتمع وجود ندارد. لذا بناچار از طریق سیستم فلرینگ سوزانده می شود. مقدار گاز ترش ارسالی به فلر در حال حاضر تقریباً ۹۶ ton در روز است که با احداث یک واحد شیرین سازی برش سبک، طی سالهای آتی، میزان تولید گاز ترش تا ۱۳۰ ton در روز نیز افزایش خواهد یافت. درصد ترکیبات این گاز مطابق جدول ۱- است:

## ۳. فرایند شیرین سازی گازهای ترش

گازهای ترش خروجی از بالای استریپر، در حالت نرمال دارای شرایط عملیاتی زیر هستند.

دبی: ۳۵۰۰ Nm<sup>3</sup>/hr ~ ۱۵۶/۱۷ Km<sup>3</sup>/hr ~ ۵۸۰۰ Kg/h

دما: ۴۷ درجه سانتیگراد

فشار: ۳/۵ barg

جدول ۱: درصد ترکیبات موجود در گاز ترش ارسالی به فلر

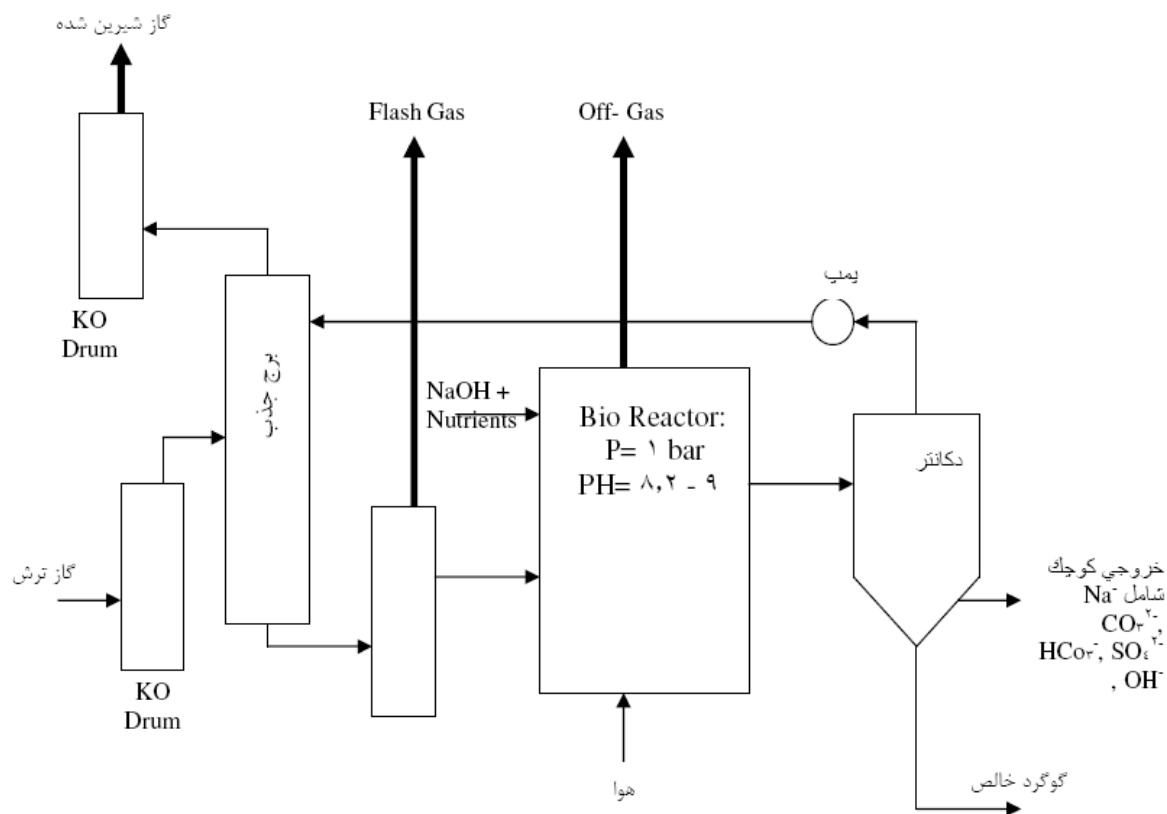
ترکیب	درصد وزنی	درصد مولی
H <sub>2</sub> S	۱۱/۸	۹/۳۴
H <sub>2</sub>	۱/۳	۲۰/۹۰
Methane	۴	۶/۴۱
Ethane	۵/۵	۴/۶۸
Propane	۷/۸	۱۸/۶۰
n-Butane	۴۰/۳	۹۴/۲۲
i-Butane	۲۶/۴	۱۶/۲۹
n-Pentane	۰/۷	۰/۱۷
i-Pentane	۲/۲	۰/۶۷

در هر صورت، گازهای ترش تولید شده، از نظر فشار، دارای فشار پایین محسوب می شوند. از طرف دیگر میزان H<sub>2</sub>S موجود در آن بسیار بالا می باشد. لذا سیستمی که انتخاب می شود باید قابلیت حذف این درصد بالای H<sub>2</sub>S را ترجیحاً طی یک فرایند فشار پایین داشته باشد تا هزینه اولیه پروژه پایین بیاید. البته تاکنون روشهای مختلفی برای شیرین سازی گازها ارائه شده است که هر یک از آنها دارای نقاط ضعف و قوتی هستند. از جمله فرایندهای تصفیه با آمین و روش کلاوس، که برای ظرفیتهای بالا و میزان سولفور بالا (بیش از ۵۰ تن در روز) اقتصادی هستند. برای سولفورزدایی از مقادیر گازی کوچک، فرایندهای Liquid Redox به همراه تصفیه آمینی پیشنهاد می شود. [۳]

اخیراً شرکت شل، از طریق فرایندهای بیوتکنولوژی اقدام به جداسازی H<sub>2</sub>S از جریان گاز با استفاده از یک حلال قلیائی نموده و سپس سولفیدهای جذب شده توسط این حلال، به وسیله یک سری از میکرو ارگانیسم ها به سولفور خالص تبدیل می کند. این شیوه جدید نسبت به فرایند Liquid Redox و کلاوس، دارای مزایای بسیاری می باشد از جمله:

- مصرف مواد شیمیائی کمتر
- قابلیت کار در ظرفیتهای پایین
- کاهش H<sub>2</sub>S تا حد ۴ ppm- vol
- تبدیل کامل سولفیدها به گوگرد عنصری در راکتور بایو (Bioreactor)
- عدم نیاز به جایگزینی کاتالست بایو
- قابلیت تصفیه جریانهای گازی که میزان H<sub>2</sub>S در آنها بالاتر از ۱۰۰ ppm-vol و فشار آنها بین ۷۵-۱ barg باشد.
- به علت جذب بالای H<sub>2</sub>S، هیچگونه خطری در بخشهای پایین دستی وجود ندارد
- کنترل عملیات و Line-Up واحد بسیار آسان است.
- مقدار زیادی از یک حلال ارزان قیمت مصرف می شود.

یک نمای کلی از فرایند مذکور در شکل زیر نشان داده شده است. این فرایند که به عنوان Shell-Poques/Thiopaq نامیده می شود، H<sub>2</sub>S موجود در گاز را توسط محلول NaOH جذب میکند. این فرایند می تواند در فشار ۱-۷۵ barg انجام پذیرد. برای گازهائی که حاوی ترکیبات هیدرو کربنی نیز هستند توصیه می شود که از یک برج سینی دار یا برج Packed استفاده شود. سپس سولفیدهای حل شده، در راکتور THIOPAG تبدیل به گوگرد خالص می شوند.



شکل ۱: نمای ساده ای از فرایند SHELL-PAQUES/THIOPAQ

واکنشهای مهمی که در برج جذب صورت می گیرند عبارتند از:

۱. جذب H <sub>2</sub> S	$H_2S + OH^- \rightarrow$	$HS^- + H_2O$	OH <sup>-</sup> مصرف می شود
۲. جذب H <sub>2</sub> S	$H_2S + CO_3^{2-} \rightarrow$	$HS^- + HCO_3^-$	
۳. جذب CO <sub>2</sub>	$CO_2 + OH^- \rightarrow$	$HCO_3^-$	OH <sup>-</sup> مصرف می شود
۴. تشکیل کربنات	$HCO_3^- + OH^- \rightarrow$	$CO_3^{2-} + H_2O$	OH <sup>-</sup> مصرف می شود

مهمترین واکنشها در راکتور عبارتند از (در فشار اتمسفریک):

۵. تولید گوگرد	$HS^- + 1/2 O_2 \rightarrow 1/8 S_8 + OH^-$	$OH^-$ تولید می شود
۶. تولید گوگرد	$HS^- + 2 O_2 + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$	$OH^-$ مصرف می شود
۷. تولید بی کربنات	$CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$	$OH^-$ تولید می شود
۸. تجزیه بی کربنات	$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$	$OH^-$ تولید می شود

واکنشهای بالا نشان می دهد که NaOH مصرف شده در فرایند جذب  $H_2S$ ، درون راکتور و در فرایند تولید گوگرد، مجدداً تولید می شود.

بطور نرمال تنها ۳/۵٪ از سولفیدها تبدیل به سولفات می شوند که به منظور جلوگیری از تجمع یون سولفات در محیط واکنش، جریان کوچکی از راکتور گرفته می شود و به جای آن محلول تازه آب و کاستیک به سیستم تزریق می شود. [۴]

#### ۴. فواید اقتصادی اجرای طرح

هم اکنون، روزانه ۹۰ ton گاز ترش معادل  $54300 Nm^3$  در شرکت پتروشیمی نوری (برزویه) سوزانده می شود که ظرف سالهای آتی، این مقدار تا  $72000 Nm^3$  در هر روز قابل افزایش است. با فرض آنکه ۱۰٪ مولی از گازهای ارسالی به فلر،  $H_2S$  باشد، با شیرین سازی این گاز، روزانه  $65000 Nm^3$  گاز شیرین تولید خواهد شد که قسمت عمده این گاز شیرین را ترکیبات چهار کربنه تشکیل میدهد. با فرض قیمت ۶۹۰ ریال به ازای هر نرمال متر مکعب از این گاز (قیمت NG در بهار سال ۱۳۸۸) روزانه درآمدی در حدود ۴۵ میلیون ریال میتوان نصیب این شرکت خواهد شد. به این رقم، باید درآمد ناشی از فروش گوگرد خالص را نیز اضافه نمود.

از آنجا که بر طبق پیمان کیوتو، خرید و فروش گازهای گلخانه ای مجاز شمرده شده است، کشورهای بزرگ صنعتی که قادر به کاهش میزان انتشار گازهای گلخانه ای به میزان تعیین شده نیستند میتوانند با سرمایه گذاری در صنایع کشورهای در حال توسعه مثل ایران، در کاهش انتشار این گازها سهیم باشند و با توجه به میزان سرمایه گذاری انجام شده، درصدی از کاهش آلاینده را بنام خود ثبت کنند.

#### ۵. نتیجه گیری

با اجرای پروژه شیرین سازی گازهای ترش در پتروشیمی نوری، روزانه از انتشار ۳۸۰ تن گاز  $CO_2$  و بیش از ۲۲ تن گاز  $SO_2$  در محیط جلوگیری خواهد شد و سود زیادی نیز از فروش گازهای شیرین شده حاصل خواهد شد. برای این منظور میتوان از روش Liquid redox و یا روش جدید Shell-PAQUES/THOPAQ استفاده نمود. که روش جدید از نظر هزینه های عملیاتی بین ۵-۲/۵ برابر کمتر از روش Liquid Redox است. با اجرای این پروژه در آمد حاصل از فروش گازهای شیرین شده، با احتساب قیمت NG در بهار ۱۳۸۸، بیش از ۱۴/۵ میلیارد ریال در سال (۳۳۰ روز کاری) خواهد بود.

۱. سایت ملاصدرا، "اثر گلخانه ای"، سایت انجمن فیزیكدانان جوان ایران [www.huppa.com](http://www.huppa.com)

**2. "KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK  
CONVENTION ON CLIMATE CHANGE"UnitedNation,1998**

۳. Gary.J.Nagi ,Liquid redox enhances Claus Process ; Sulphur No. 274; May-June 2001

۴. Cameron Cline, et.al., "Biological Process For H<sub>2</sub>S Removal From Gas Streams:  
The SHELL-AQUES/THIOPAQ Gas Desulfurization Process", Laurance reid Gas  
Conditioning Conference; Feb.2003;

# Recovery of flare gas in Nouri ( borzouyeh) Petrochemical Company

Taghi Saneei<sup>1</sup>-seyed abdoImajid khaksar<sup>2\*</sup>

1) Head Technical Services Department (t\_Saneei @ BPCiran.Com)

2) Senior Process Engineer ( a\_ khaksar @ bpciran.Com)

**Key words: Kyoto protocol,H<sub>2</sub>S removal, Sour off gas, flare**

## **Abstract:**

Iranian petrochemical plants are some of the main sources of greenhouse gases emission in this country. Thousands tons of vent gases are burnt in these plants and enormous volume of CO<sub>2</sub>,SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> are produced by flaring systems. Recovery of flare gases reduces the amount of air pollution and makes new sources of income for these plants. This paper shows the amount of flare gases in Nouri Petrochemical Company (NU.P.C) and suggests a new method for recovery of sour flare gases. Recovery of these sour gases avoids emission of 380 ton/hr CO<sub>2</sub> in the atmosphere and increases the revenue of this company by at least , 1.5 million US\$ annually.