

## تزریق روغن شستشو و نقش آن در پایداری تولید واحد مرکاپتان زدایی

علی صمدی افشار<sup>۱</sup>، حامد حرافی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>کارشناس ارشد تحقیق و توسعه، <sup>۲</sup>کارشناس ارشد آزمایشگاه

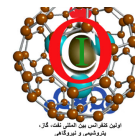
### چکیده

اساس مرکاپتان زدایی در واحدهای شیرین سازی گاز مایع مجتمع گاز پارس جنوبی بر مبنای فرایند SULFREX میباشد، که در آن با استفاده از واکنش اکسیداسیون کاتالیستی مرکاپتان و تبدیل به دی سولفید اویل (DSO)، کاستیک غنی شده احیا می گردد. در طول فرآیند دی سولفید ایل تولیدی از سیستم بایستی به عنوان محصول جانبی واحد، از سیستم خارج شود و در صورتی که این جداسازی کامل صورت نگیرد احتمال بالا رفتن میزان سولفور کل در خروجی واحد شیرین سازی بیشتر شده و در صورتیکه از مقدار 80 قسمت در میلیون وزنی تجاوز کند محصول خروجی به لحاظ کیفیت تنظیم نبوده و بایستی پروپان و بوتان را برای مدتی فلر کرد تا مشکل واحد شیرین سازی حل گردد. از اشاره به مراجع در چکیده خودداری شود.

واژه‌های کلیدی: مرکاپتان زدایی - دی سولفید ایل - اکسیداسیون - سولفور کل - روغن شستشو

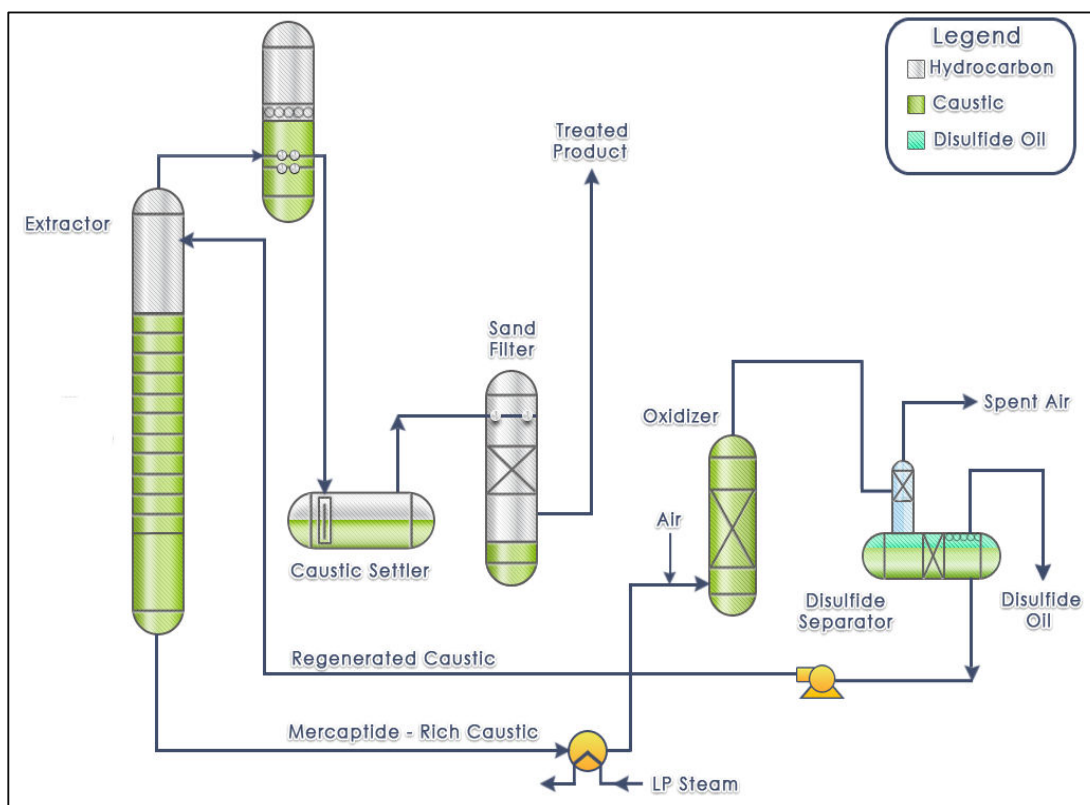
1- مجتمع گاز پارس جنوبی، پالایشگاه پنجم، [Ali.samadiatfshar@gmail.com](mailto:Ali.samadiatfshar@gmail.com)

2- مجتمع گاز پارس جنوبی، پالایشگاه پنجم، [Hamedharafi@yahoo.com](mailto:Hamedharafi@yahoo.com)



## 1- مقدمه

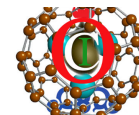
طراحی واحدهای مرکپتان زدایی فازهای پارس جنوبی بر اساس شیرین سازی برشهای پروپان و بوتان و رساندن مقادیر ناخالصی گوگرد در حد پایین تر از 80 PPM ، تحت فرایند سولفورکس می باشد. در این فرایند از محلول کاستیک جهت استخراج مرکپتانهای موجود در پروپان و بوتان استفاده میشود. مرکپتانهای با وزن مولکولی پایین قابلیت انحلال بالا در محلول کاستیک را دارا هستند. بنابراین هنگامی که هیدروکربن و فاز آبی کاستیک به طور مداوم در تماس با هم قرار می گیرند، جذب مرکپتانها میسر خواهد شد. پس از استخراج مرکپتانها و جداسازی آنها از فاز آلی، کاستیک غنی شده از مرکپتان به واحد احیا انتقال پیدا کرده تا در آن واحد توسط یک واکنش اکسیداسیون کاتالیستی به همراه هوا احیا گردد. در اثر این فرایند که در حضور کاتالیست انجام می گیرد، مرکپتانهای جذب شده به دی سولفاید اویل (DSO) تبدیل خواهد شد. در شکل 1 نمایی از واحد شیرین سازی گاز مایع نمایش داده شده است.



شکل 1- شماتیک کلی واحد شیرین سازی گاز مایع

## 2- مشخصات خوراک واحد احیا

واحد احیای کاستیک جهت احیای جریانهای کاستیک واحدهای شیرین سازی پروپان و بوتان در نظر گرفته شده است و کاستیک احیا شده مجددا در این واحدها به منظور جداسازی مرکپتانها در اکستراکتورها مورد استفاده قرار می گیرد. گردش



محلول کاستیک در سیکل احیا به عنوان یک پارامتر مورد نیاز خصوصیات محصولات و مشخصات ترکیبات ورودی واحد طراحی شده است. میزان جریان و مشخصات جریانهای کاستیک غنی شده از مرکپتان در جدول شماره 1 نمایش داده شده است.

جدول 1. مواد تشکیل دهنده خوراک ورودی به واحد

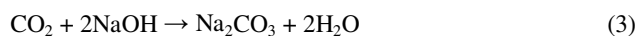
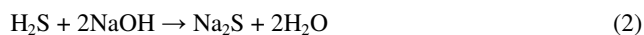
مقدار نرمال	مواد تشکیل دهنده
0.04	اکسیژن
0.26	نیترژن
92.1	آب
5.24	کاستیک
0.72	کربنات سدیم
0.72	سولفید سدیم
0.19	متیل مرکپتان
0.73	اتیل مرکپتان
13686.84	جمع (کیلوگرم بر ساعت)

محلول کاستیک غنی شده، شامل مرکپتاید (RSNA) و نمک های غیر قابل احیا شدن ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{S}$ ) است. غلظت نمک ها در کاستیک غنی شده از مرکپتان، تابعی از مشخصات پروپان و بوتان ورودی است که میزان باقیمانده آنها در کاستیک احیا شده با ازدیاد سیکل گردش کاستیک افزایش پیدا می کند.

واحد احیا، عملیات احیای کاستیک غنی شده توسط اکسیداسیون کاتالیستی را طبق واکنش زیر انجام میدهد:



در اثر حضور کاتالیست این واکنش به سرعت در دمای محیط در محلول انجام می گیرد. در صورت وجود COS، عملیات هیدرولیز آن به  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$  انجام می شود.  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  توانایی واکنش با کاستیک را دارا هستند:



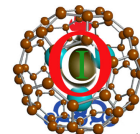
این واکنشهای جانبی مشکلاتی را ایجاد خواهند کرد:

- 1- میزان مصرف کاستیک در سیکل احیا بیشتر شده و ضرورت جایگزینی آن با کاستیک تازه ایجاد میشود.
- 2- حضور نمکهای سدیم در محلول کاستیک توانایی جذب مرکپتاها را کاهش میدهند.
- 3- ازدیاد نمکها سبب ایجاد رسوب در سیستم و مشکلات متعاقب آن خواهد شد.

جریانهای کاستیک غنی شده از واحدهای تصفیه پروپان و بوتان پس از گرم شدن با بخار فشار پایین، توسط یک میکسر با میزان مناسب هوا مخلوط میشوند و در نهایت وارد اکسیدایزر می گردند. اکسیداسیون مرکپتانهای همراه جریانهای کاستیک در اکسیدایزر به محصول دی سولفاید (DSO) در حضور هوا و کاتالیست انجام میشود. مقدار کاتالیست در نظر گرفته شده برای سیکل کاستیک 100 قسمت در میلیون وزنی می باشد که میزان نیازمندی سیستم به کاتالیست وابسته به بازدهی

## اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی

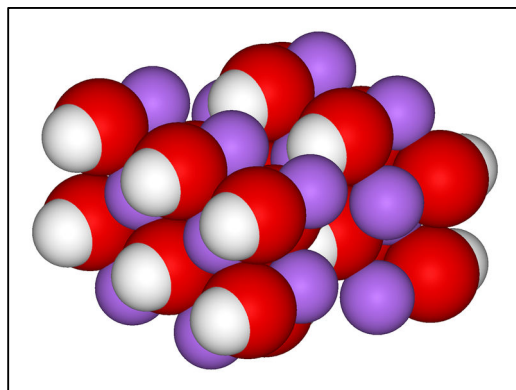
مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



واکنش بین نفت و آب. جریان خروجی از بالای اکسیدایزر به یک جدا کننده سه فاز (DSO SEPARATOR) جهت جداسازی جریانهای هوای اضافی (فاز گازی)، دی سولفاید (فاز آلی) و کاستیک احیا شده (فاز آبی) وارد میشود. هوای اضافی جهت استفاده در بویلرها به واحد یوتیلیتی ارسال میشود. DSO تولیدی نیز توسط پمپ به تانک ذخیره ارسال و کاستیک احیا شده نیز مجددا جهت استخراج مرکابتانهای واحدهای شیرین سازی گاز مایع استفاده می گردد.

### 3- مشخصات کاستیک مورد استفاده:

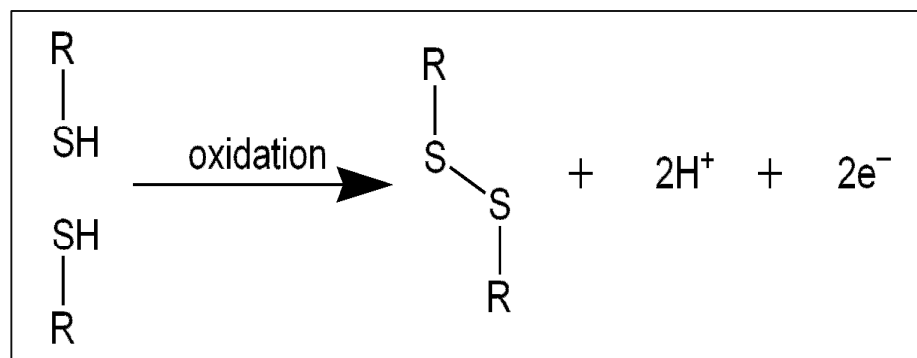
کاستیک مورد استفاده در پالایشگاه پنجم، کاستیک 40٪ وزنی است و کاستیکی که برای واحد شیرین سازی گاز مایع به کار می رود 14٪ وزنی غلظت داشته و دانسیته حدود 1140 کیلوگرم بر متر مکعب دارد. این ماده به صورت محلول آلكالینی در سیستم شیرین سازی در حال چرخش بوده و دمای عملیاتی حدود 36 درجه سانتی گراد دارد.



شکل 2- نمایی از کریستال سدیم هیدروکسید

### 4- مشخصات دی سولفید ایل تولیدی:

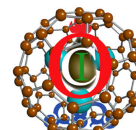
دی سولفید ایل یا همان RSSR مایع آلی آبی رنگی است که بوی بسیار بدی داشته ولی برخلاف این خاصیت، در صنایع عطر سازی کاربرد دارد.



شکل 3- مراحل تولید دی سولفید ایل

## اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی

مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



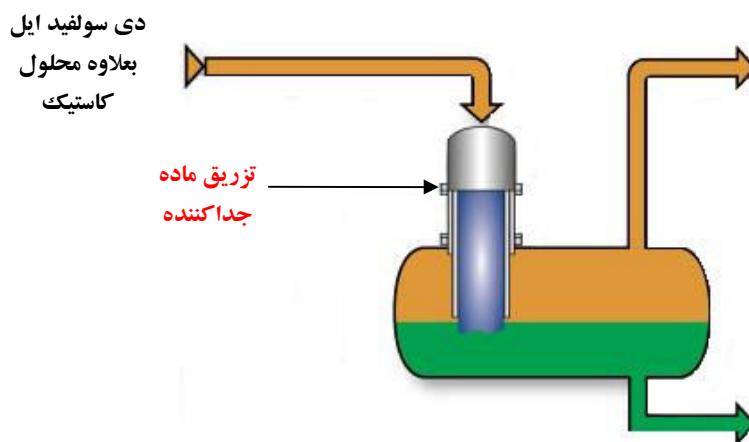
این ماده شیمیایی از محصولات فرعی و جانبی واحد احیا کاستیک است و همانطوریکه قبلا توضیح داده شد در اثر اکسیداسیون مرکاپتاید تولید می شود. برخی از مشخصات طراحی این ماده در خروجی از واحد در جدول 2 نشان داده شده است.

جدول 2- مشخصات دی سولفید تولیدی و خروجی از واحد احیا کاستیک

شدت جریان خروجی از واحد		490-350 کیلوگرم بر ساعت
مواد تشکیل	C <sub>1</sub> disulfide	22-20 درصد مولی
	C <sub>2</sub> disulfide	79-77 درصد مولی
دهنده ان	آب	درحد 100 (قسمت در میلیون وزنی)
در خروجی واحد	کاستیک	ناچیز
	کانالیست	ناچیز
دما		45-40 درجه سانتی گراد
فشار		5 بار
دانسیته		979 کیلوگرم بر مترمکعب

### 5- تزریق ماده جدا کننده و تاثیر آن در فرآیند تولید پایدار واحد:

ماده جداکننده که در واقع محلول شستشوی آلی نام دارد (solvent wash) با توجه به داشتن پایه شیمیایی آلی، از طریق ترکیب با مواد تشکیل دهنده دی سولفید ایل، باعث کاهش دانسیته DSO شده و در نتیجه به دلیل سبک شدن آن، عملیات جداسازی دی سولفید ایل از کاستیک بهتر انجام می شود. در شکل 4 این موارد نشان داده شده است.



شکل 4- شماتیک مخزن جداکننده کاستیک و دی سولفید ایل



همانطوریکه قبلا گفته شد، هدف از طراحی مخزن جداکننده کاستیک و دی سولفید ایل، جداسازی این دو ماده می باشد به طوریکه هم کاستیک سبک (با حداقل مرکاپتاید) روانه بخش استخراج شده و هم محصول جانبی خالص تری تولید گردد. زیرا در صورت عدم جداسازی بهتر، یا مقداری کاستیک وارد DSO شده که علاوه بر ناخالص کردن محصول جانبی، باعث هدر رفت کاستیک شده و مصرف کاستیک بالا می رود و یا اینکه مقداری از DSO وارد محلول کاستیک شده و به بخش استخراج خواهد رفت که علاوه بر از دست دادن مقداری از محصول فرآیند، احتمال افزایش توتال سولفور محصول اصلی فرآیند شیرین سازی (پروپان و بوتان شیرین که حداکثر بایستی حاوی 80 قسمت در میلیون وزنی مواد سولفوری باشند) بوجود می آید. زیرا در اندازه گیری میزان سولفور کل محصول شیرین شده پروپان و بوتان، دستگاه های آزمایشگاهی هر آنچه که پایه S دارد را به عنوان سولفور می شناسد. بنابراین با توجه به اینکه دانسیته DSO حدود 1 و دانسیته محلول کاستیک حدود 1/1 گرم بر سانتی متر مکعب می باشد و به دلیل نزدیکی دانسیته های این دو ماده، احتمال بروز موارد بالا در برخی موارد حتمی است خصوصا اگر مقداری از DSO وارد محلول کاستیک شود به دلیل بالا رفتن میزان سولفور کل محصولات، احتمال Off شدن محصول وجود داشته و گاهی مجبور به توقف خوراک ورودی به این بخش خواهیم بود و در نتیجه نه تنها سود حاصل از فروش گاز مایع کاهش خواهد یافت، بلکه به دلیل فلر کردن مقادیر زیادی از پروپان و بوتان، عدم پایداری تولید در واحد شیرین سازی بوجود خواهد آمد. همانطوری که در شکل 4 نیز به وضوح مشخص است برای جلوگیری از بروز چنین مشکلاتی می توان ماده جداکننده جهت سبک تر کردن DSO (تفاوت دانسیته دو ماده بیشتر شده و در نتیجه فصل مشترک کمتری خواهند داشت) به ورودی مخزن جداکننده اضافه نمود که در نتیجه هم DSO تولیدی حداقل کاستیک را خواهد داشت و هم کاستیک Lean حداقل مواد پایه سولفوری خواهد داشت.

### 6- نتیجه گیری

هدف از طراحی مخزن جداکننده کاستیک و دی سولفید ایل (DSO Separator)، جدا نمودن کامل این دو ماده آلی و غیرآلی می باشد و هرچه مقادیر این دو در یکدیگر کمتر باشد فرآیند شیرین سازی و تولید محصولات اصلی (پروپان و بوتان) فرعی (دی سولفید ایل) با پایداری بیشتری و بدون هیچگونه توقفی میسر خواهد بود ولی اگر این امر محقق نشود احتمال فلر کردن هزاران دلار گاز مایع دور از واقعیت نخواهد بود. بنابراین برای جلوگیری از بروز چنین مشکلاتی تزریق مداوم و به مقدار کم روغن شستشو به چرخه کاستیک محلول راه کار منطقی و عملی خواهد بود.

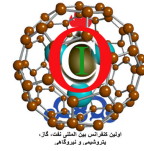
### مراجع

[1] C.P.D., Propane Treatment, Operating Manual, Basis of Design & Unit Operating Considerations, Iran South Gas Field (2005) Phases 9&10.

Reference to a book:

[2] C.P.D., Butane Treatment, Operating Manual, Basis of Design & Unit Operating Considerations, Iran South Gas Field (2005) Phases 9&10.

[3] C.P.D., Caustic regeneration, Operating Manual, Basis of Design & Unit Operating Considerations, Iran South Gas Field (2005) Phases 9&10.



# Injection of Washing Oil and Its Role on Demercaptanization Production Stability

Ali Samadiafshar<sup>1\*</sup>, Hamed Harrafi<sup>2</sup>

1- South Pars Gas Complex, Assaluyeh, Iran, Ali.Samadiafshar@Gmail.com

2- South Pars Gas Complex, Assaluyeh, Iran, Hamedharrafi@yahoo.com

## Abstract

General LPG sweetening method used in Iran's South Pars Gas Complex is Sulfrex liquid-liquid extraction and caustic regeneration processes which uses caustic as alkaline solution to extract mercaptans from propane and butane cuts and also uses catalyst to regenerate of exhaust caustic.

**Keywords:** Demercaptanization, DSO, Oxidation, total sulfur, wash oil