



کاهش فلرینگ پروپان از طریق شیرین سازی پروپان در فرایند نیمه

پیوسته

عطیه قربانی^۱ مهندس فرایند پالایشگاه پنجم گاز پارس جنوبی- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی
محبوبه سلیمیان^۲ مهندس فرایند پالایشگاه پنجم گاز پارس جنوبی- کارشناسی ارشد مهندسی نفت

چکیده

فرایند شیرین سازی پروپان در پالایشگاه پنجم گاز پارس جنوبی توسط شست و شوی پروپان با کاستیک انجام می شود و پروپان شیرین پس از آب زدایی در بسترهای غربال مولکولی برای فروش ذخیره سازی می شود یا به خط سراسری گاز کشور تزریق می شود. کاستیک غنی از مرکاپتاید ها در سیکل احیا توسط واکنش اکسایش کاتالیستی احیا شده و به چرخه استخراج برگردانده می شود. این فرایند در پالایشگاه به صورت پیوسته انجام می شود ولی به دلیل در سرویس نبودن پمپی که بتواند کاستیک احیا شده را به برج استخراج پروپان برگرداند، پروپان قبل از ورود به واحد شیرین سازی به سمت مشعل فرستاده می شد. طی این بررسی برج استخراج پروپان ابتدا از کاستیک پر شد و به صورت نیمه پیوسته (فقط پروپان پیوسته از برج عبور کند) در سرویس قرار گرفت. طی این فرایند توتال سولفور و مرکاپتان موجود در کاستیک به طور مداوم اندازه گیری شد. نتایج این تست نشان داد که در صورت بروز مشکل در تزریق پیوسته کاستیک به برج استخراج می توان این فرایند را به صورت نیمه پیوسته انجام داد و از هدر رفت پروپان و آلودگی محیط زیست جلوگیری کرد و پس از اشباع کاستیک نیز می توان آن را به منظور جلوگیری از هدر رفت به سیکل احیا باز گرداند.

واژه های کلیدی: شیرین سازی پروپان، کاستیک، نیمه پیوسته، فلرینگ

1- بوشهر، عسلویه، پالایشگاه پنجم مجتمع گاز پارس جنوبی، مهندسی پالایش، at.gorbani@gmail.com

2- بوشهر، عسلویه، پالایشگاه پنجم مجتمع گاز پارس جنوبی، مهندسی پالایش، salimian.mahbobeh@gmail.com



در پالایشگاه پنجم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی به دلیل مشکلات عملیاتی در واحد احیای کاستیک، جریان کاستیک مورد نیاز به برج استخراج مرکپتان از پروپان قطع شد و به دلیل نبود امکان مرکپتان زدایی از پروپان، پروپان خروجی از برج دی پروپانایزر از طریق شیر تعبیه شده روی رفلاکس درام برج به مشعل فرستاده می شد. در بررسی به عمل آمده پیشنهاد شد تا این فرایند به صورت نیمه پیوسته بدون ارسال کاستیک به سیکل احیا و تا اشباع شدن کاستیک موجود در برج استخراج انجام شود و از این طریق از سوزانده شدن پروپان جلوگیری به عمل آید.

1-1 شرح فرایند

فرایند شیرین سازی پروپان در پالایشگاه پنجم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی توسط شست و شوی پروپان با کاستیک انجام می شود (شکل 1). در ابتدا پروپان ورودی در مبدل حرارتی خنک می شود و سپس وارد برج استخراج می شود. در برج استخراج پروپان با کاستیک شسته می شود و پس از خروج از برج وارد مبدل حرارتی می شود تا دمای آن به 70°C برسد و سپس وارد finishing drum می شود که در آنجا با کاستیک 7٪ شست و شوی نهایی می شود. پروپان شیرین پس از خنک شدن در مبدل حرارتی با گذشتن از درام propane caustic settler با آب شسته می شود و وارد فیلتر شده و به بخش آب زدایی می رود (شکل 2).

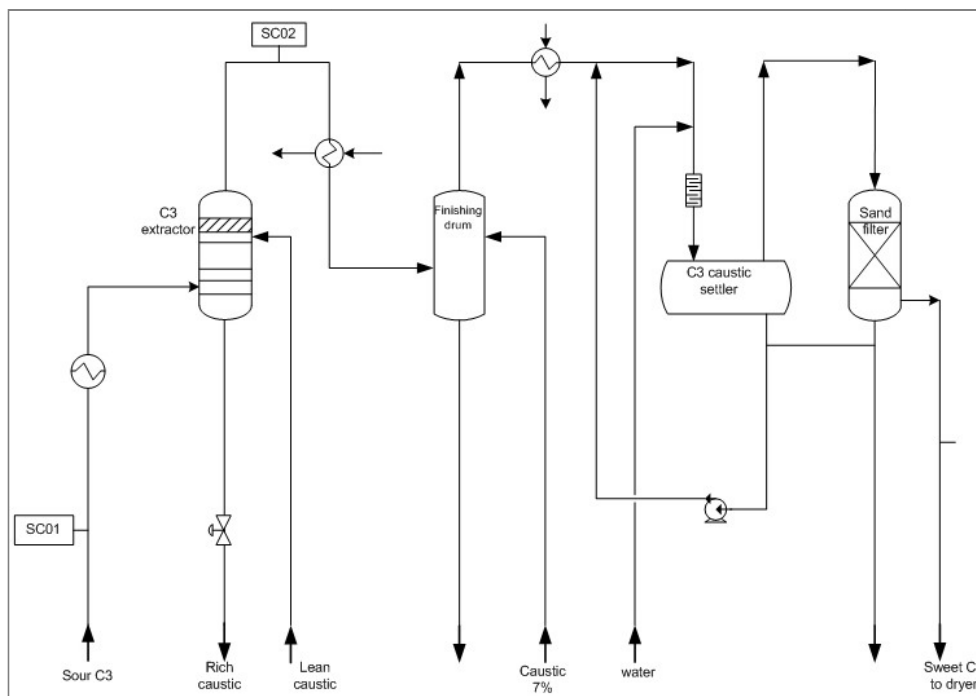
در برج استخراج، پروپان از پائین و کاستیک از بالا وارد می شود. برج دارای 15 سینی است و فشار استخراج 28-30 barg می باشد. این در حالی است که فشار درامی که در آن کاستیک احیا شده، قبل از ارسال به واحد مرکپتان زدایی، توسط بوتان شست و شوی نهایی می شود¹، 23 barg است که این فشار توسط پمپ ارسال کاستیک به فشار 36 barg در حالت نرمال می رسد و به واحد مرکپتان زدایی فرستاده می شود. در واحد مرکپتان زدایی قبل از ورود کاستیک به برج، جریان کاستیک توسط شیر کنترلی در محدوده مجاز تنظیم می شود. در حین این عمل فشار کاستیک هم کمتر شده و وارد برج می شود. کاستیک در تماس با پروپان مرکپتان آن را جذب کرده و از طریق شیر خروجی در زیر برج استخراج فشار آن کاهش پیدا کرده و وارد اکسیدایزر می شود تا طی واکنش اکسایش کاتالیستی مرکپتاید² آن جدا شده و با تشکیل دی سولفیداوایل³ احیا شود و به سیکل استخراج برگردانده شود.

finishing drum دارای هفت سینی است و برای جداسازی نهایی COS به کار می رود. کاستیک موجود در این درام پس از اشباع شدن به واحد تصفیه پساب می رود، زیرا کاستیک آن به دلیل تبدیل شدن به نمک قابل احیا نیست. [1]

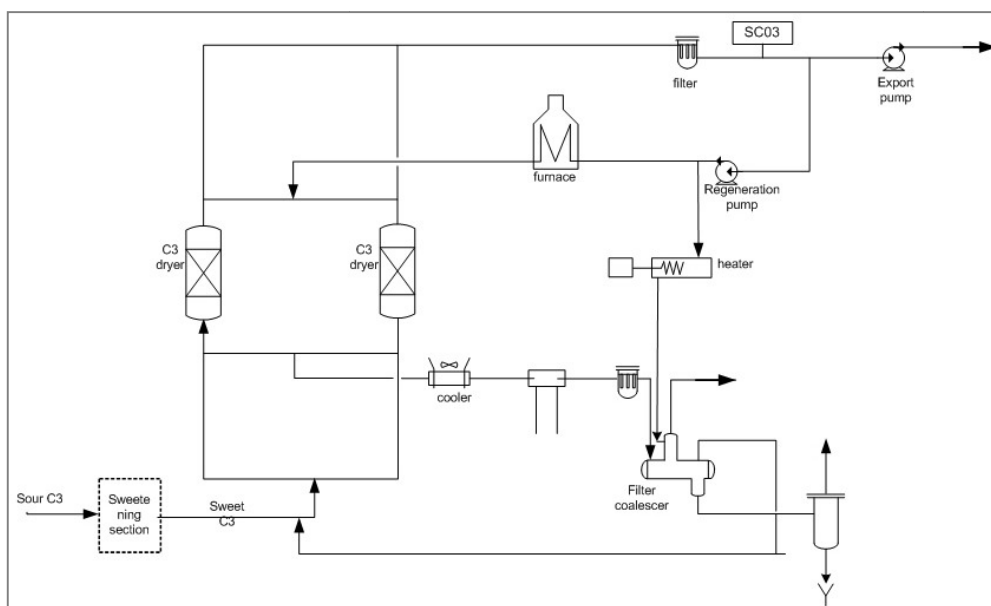
¹ C₄ washing drum

² Mercaptide

³ DSO



شکل 1- نمای شماتیک بخش شیرین سازی پروپان

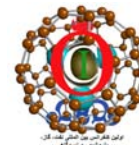


شکل 2- نمای شماتیک بخش خشک سازی پروپان

2-1 شرح مشکل فرایندی

به دلیل مشکل در طراحی پمپ انتقال دهنده کاستیک از درام جداساز سه فازی واحد احیای کاستیک¹ به درام شست و شوی کاستیک، کاستیک با فشار بالا به این درام وارد می شد و به دلیل مشکل در طراحی پمپ انتقال

¹ DSO separator



کاستیک از درام ذکر شده به واحد شیرین سازی پروپان، فشار خروجی کاستیک از این پمپ در حدود 49 bar بود. در حالیکه فشار مجاز آن 36 bar است. این فشار زیاد باعث نشت کاستیک به مکانیکال سیل پمپ شده و پمپ از سرویس خارج می گردید. به دلیل نبود این پمپ امکان فرستادن کاستیک احیا شده به برج استخراج وجود نداشت و در نتیجه کل واحد شیرین سازی پروپان از سرویس خارج می گردید. بنابراین پروپان از واحد بالادستی از طریق شیر تعبیه شده روی رفلاکس درام برج دی پروپانایزر به مشعل فرستاده می شد. این امر موجب هدر رفت مقدار زیادی از پروپان شده و مشکلات محیط زیستی زیادی در پی داشت.

2- شرح پروژه

2-1 طرح پیشنهادی

در این طرح پیشنهاد شد بدون روشن کردن پمپ از طریق اختلاف فشار واحد احیای کاستیک و شیرین سازی پروپان، کاستیک به برج استخراج فرستاده شود تا برج کاملا از کاستیک پر شود و سپس کاستیک ورودی به برج قطع شود. خروجی برج نیز بسته باشد تا سطح کاستیک در برج حفظ شود. پروپان در مسیر نرمال وارد واحد می شود و پس از گذشتن از برج استخراج و finishing drum وارد بخش آب زدایی و سپس به خط سراسری ارسال گردد. این کار تا اشباع شدن کاستیک برج ادامه پیدا می کند، سپس پروپان مجدد سوزانده می شود تا کاستیک داخل برج به بخش احیا وارد شود و پس از احیا مجددا وارد برج می شود تا پروپان به صورت نیمه پیوسته شیرین سازی شود و سیکل ادامه پیدا می کند.

برای پایش دقیق وضعیت واحد نقاطی جهت نمونه گیری انتخاب شد تا به وسیله بررسی نتایج آزمایشگاه در این نقاط در صورت بروز هر گونه مشکل به خصوص برای خشک کن ها¹ جریان پروپان قطع شود.

2-2 امکان سنجی انجام پروژه

در این بخش دو اثر مهم مورد بررسی قرار گرفت. که در ادامه توضیح داده می شود.

2-2-1 تاثیر روی مقدار مرکاپتان کل گاز ارسالی به خط سراسری

برای بررسی اثر انجام این پروژه روی مقدار مرکاپتان کل گاز ارسالی به خط سراسری، بدترین حالت که حداکثر مقدار جریان پروپان با حداکثر مقدار توتال سولفور پروپان خروجی بود در نظر گرفته شد.

حداکثر مقدار جریان پروپان ترش ورودی به واحد شیرین سازی: $80 \text{ m}^3/\text{h}$ (40/48 ton/h)

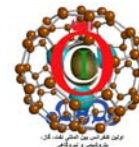
حداکثر مقدار توتال سولفور پروپان خروجی از واحد شیرین سازی: 80 ppm wt%

حداقل مقدار جریان گاز ارسالی به خط سراسری: 31808/5 ton/day

حداکثر مقدار مرکاپتان جریان گاز ارسالی به خط سراسری قبل از اختلاط با پروپان: 7/5 ppm mol % ؛ لذا در این حالت مقدار نهایی مرکاپتان در گاز ارسالی به خط سراسری بصورت زیر بدست آمد .

$$\frac{\left((40.48 \times 24) \left(80 \times \frac{44}{32} \right) \right) + (31808.5 \times 7.5)}{(31808.5 + 971.5)} = 10.5 \text{ ppm mol} \quad (1)$$

¹ dryer



این محاسبات نشان می دهد در بدترین شرایط مقدار مرکاپتان گاز ارسالی به خط سراسری از حالت مجاز خارج نخواهد شد ($10/5 \text{ ppm mol } \%$) و افزایش مرکاپتان خط به دلیل تزریق پروپان به آن حدود 40٪ خواهد بود. این در حالیکه است که نتایج آزمایشات نشان داد توتال سولفور پروپان ورودی به واحد شیرین سازی (پروپان ترش) 78 ppm است که کمتر از 80 ppm مجاز است. بنابراین می توان مطمئن بود با به جریان در آوردن پروپان بدون پمپ کاستیک به صورت نیمه پیوسته مشکلی در مرکاپتان خروجی خط بوجود نخواهد آمد.

2-2-2 تاثیر روی غربالهای مولکولی بخش آب زدایی

مشکل عمده در این قسمت جذب COS توسط این جاذب ها است که در زمان احیا غربال های مولکولی بر اثر هیدرو لیز به H_2S تبدیل می شود [2]. H_2S باعث از بین رفتن غربال های مولکولی و کاهش عمر مفید آنها می شود. طبق اسناد واحد شیرین سازی، مقدار مجاز مرکاپتان پروپان شیرین 80 ppm در نظر گرفته شده است که پائین تر از این مقدار روی درایر ها تاثیری نخواهد داشت ولی اگر مقدار آن بیشتر باشد در کنار احتمال وجود H_2S ، ممکن است غربال های مولکولی در سیکل تعریف شده احیا، کاملا احیا نشوند و به مرور نقطه شبنم پروپان افزایش یابد.

3-2 مقدمات عملیاتی جهت جلوگیری از فلرینگ پروپان

به منظور آماده سازی واحد جهت انجام پروژه مذکور مقدمات زیر انجام شد.

1. توتال سولفور پروپان در سه نقطه به شرح زیر اندازه گیری شد.

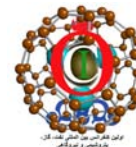
جدول 1- نقاط نمونه گیری

SC-01	محل نمونه گیری پروپان ترش ورودی به واحد شیرین سازی
SC-02	محل نمونه گیری مربوط به پروپان خروجی از برج استخراج است، تفاوت در توتال سولفور این نقطه و نقطه قبل کارایی برج استخراج را نشان می دهد.
SC-03	محل نمونه گیری مربوط به پروپان خروجی از غربال های مولکولی است و تفاوت توتال سولفور این نقطه با نقطه قبل، جذب مرکاپتان توسط غربال های مولکولی را نشان می دهد.

- هر زمان توتال سولفور نقطه SC-03 بیشتر از 80 ppm شد جهت جلوگیری از آسیب دیدن غربال های مولکولی، پروپان بایستی به مشعل فرستاده شود.
- ترکیب در صد پروپان ورودی به واحد شیرین سازی باید استاندارد باشد زیرا مقدار اتان بیش از 2٪ موجب می شود تا CO_2 همراه با اتان در برج استخراج با کاستیک واکنش دهد و موجب تشکیل نمک کربنات سدیمی می شود که قابل احیا نیست و در نتیجه آن مصرف کاستیک زیاد می شود. [3]
- تستهای غلظت، total and free alkalinity و RSNa کاستیک از محل نمونه گیری کاستیک خروجی از برج اندازه گیری شود تا در صورت اشباع شدن کاستیک در مدت زمان انجام پروژه، تمهیدات لازم جهت جلوگیری از افزایش توتال سولفور پروپان خروجی از برج انجام شود.
- این پروژه از تاریخ 14-May-2011 بمدت چهار روز انجام شد. به دلیل مشکل در واحد های بالادستی جریان پروپان ورودی به واحد $20 \text{ m}^3/\text{h}$ بود.

4-2 بررسی نتایج آزمایشگاه

آزمایشات در دو نوبت در هر روز انجام شدو نتایج توتال سولفور در جدول 2 نشان داده شده است.



جدول 2- نتایج توتال سولفور پروپان

SC-01	65/27	-	60/9	54/36	84	60	62/4	61/4
SC-02	15/67	11/5	18/13	5	5	5/6	4/5	5/84
SC-03	26/75	27/5	7/73	6/19	8/5	8/6	4/3	4/24

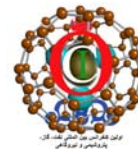
بررسی نتایج نشان می دهد که عملکرد برج استخراج با وجود جریان نیافتن کاستیک در آن مطلوب بوده است. شیرین سازی در برج استخراج انجام شده است و مابقی استخراج که به عملکرد finishing drum و خشک کن ها مربوط است اندک و قابل اغماض است. نتایج RSNa مربوط به برج استخراج در جداول زیر قابل مشاهده است.

جدول 3- نتایج تست های کاستیک خروجی برج استخراج

rich caustic outlet of extractor									
Concentration	wt%	13/05	12/63	13/05	13/1	12/7	13/1	12/6	13/1
Free Alkalinity	g/l	150/02	145/27	150/07	150/6	145/5	150/6	144/9	151/4
Total Alkalinity		155/6	150/07	155/6	154/7	150/3	156/1	149/7	153/2
RSNa	mg/kg	-	441	488/8	433/3	466	510/7	515/3	489/1

بدلیل اینکه پروپان در فاز کاستیک بطور یکنواخت در یک مقطع توزیع نشده است و با توجه به مدت زمان اندک انجام تست، نتایج تغییر RSNa نیز بطور پراکنده می باشد ولیکن بطور کلی می توان نتیجه گرفت که افزایش RSNa کاستیک لایه پایینی برج حدود 80ppm بوده است. ناحیه اشباع کاستیک از مرکپتان از پایین برج شروع می شود و بصورت لایه لایه به بالا رشد می کند این بدین معنی است که حتی در صورت اشباع شدن کاستیک پایین برج، ناحیه انتقال جرم در منطقه بالای برج می تواند وجود داشته باشد که می تواند عمل جداسازی مرکپتان را انجام دهد. با توجه به تفاوت اندک بین total & free alkalinity، اثر وجود اتان به همراه پروپان تا پنج درصد (شرایطی که در تست وجود داشت) و در نتیجه آن وجود CO₂ در جریان پروپان، روی ایجاد نمک در کاستیک تاثیر زیادی نداشت و این نشان می دهد حتی می توان درمواقع لزوم در صورت وجود اتان در پروپان باز از این روش بهره برد. با توجه به اینکه finishing drum تعداد هفت سینی دارد با پر کردن این درام از کاستیک با غلظت مناسب می توان انتظار داشت مشابه یک برج استخراج در جذب مرکپتان کارایی داشته باشد. اشکال آن نبود امکان بازیابی این کاستیک است زیرا این کاستیک به واحد تصفیه پساب می رود و وارد بخش احیا نمی شود. [1]

در شرایط عملیاتی موجود در زمان انجام این تست حجم کاستیک درون finishing drum بسیار کم بود (1/6 حجم کل درام) و غلظت آن نیز بدلیل محلول سازی نامناسب بالا بود و امکان تخلیه و محلول سازی مجدد هم وجود نداشت، لذا این تست عملاً بدون تکیه بر کارایی این درام انجام شد.



تغییر غلظت کاستیک درون این درام به دلیل جدا بودن سیستم محلول سازی آن ، امکان دارد و با توجه به نیاز می توان غلظت آن را از هفت درصد که حداقل غلظت جهت جذب مرکاپتان ها است، تا چهارده درصد که حداکثر غلظت موثر در استخراج مرکاپتان هاست ، تغییر داد.[3]

2-5 آنالیز اقتصادی

با توجه به اینکه در حالت عادی در صورت از سرویس خارج شدن پمپ کاستیک، کل پروپان سوزانده می شود لذا با انجام فرآیند نیمه پیوسته شیرین سازی پروپان می توان تا زمانی که پروپان از رنج مشخصات لازمه خود به عنوان یک محصول خارج نشده است آنرا نسوزاند و در این حالت صرفه اقتصادی قابل ملاحظه ای بدست آورد.

در این پروژه چهار روزه از سوزاندن 227 ton/day پروپان جلوگیری شد و با توجه به قیمت هر تن پروپان که 9360000 ریال بوده است، در هر روز دو میلیارد و صد و بیست میلیون ریال و در مجموع هشت میلیارد و پانصد میلیون ریال صرفه جویی شد. این مبلغ در حالتی بود که جریان پروپان از حالت معمولی کمتر بوده است. در صورتی که 80 متر مکعب در ساعت پروپان (مقدار نرمال) در جریان باشد و این کار جهت جلوگیری از سوزانده شدن محصول انجام شود، در هر روز هشت میلیارد و پانصد میلیون ریال صرفه جویی خواهد شد.

3- نتیجه گیری

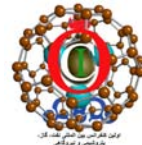
1. در این طرح زمانی که پروپان در بدترین حالت یعنی حداکثر مقدار جریان پروپان با حداکثر مقدار توتال سولفور با گاز ارسالی به خط سراسری مخلوط شود، مقدار مرکاپتان گاز ارسالی از حالت مجاز خود خارج نخواهد شد (% 10/5 ppm mol) و افزایش مرکاپتان خط به دلیل تزریق پروپان به آن حدود 40٪ خواهد بود.
2. در این پروژه چهار روزه با انجام فرآیند نیمه پیوسته شیرین سازی پروپان از سوزاندن 227 ton/day پروپان جلوگیری شد و در مجموع هشت میلیارد و پانصد میلیون ریال صرفه جویی شد . در صورت دریافت جریان نرمال خوراک پروپان، این مقدار در هر روز چهار برابر افزایش می یابد.
3. این روش در زمانی که مقدار مرکاپتان پروپان ترش کم باشد روشی کاملاً عملی و قابل استفاده است و انتظار می رود این حالت برای طولانی مدت نیز قابل استفاده است.
4. از مزیت های این روش امکان احیای کاستیک و برگرداندن آن به سیکل است.

4- پیشنهادات

- جهت بهبود کیفیت پروپان خروجی در شرایط مشابه پیشنهادات زیر ارائه می گردد.
1. به جهت کاهش توتال سولفور ورودی به خشک کن ها، پروپانی که جهت احیای غربال های مولکولی استفاده می شود به مشعل فرستاده شود. در حالت عادی این جریان پس از گذشتن از خشک کن ها در مسیر احیا، به ابتدای بخش خشک سازی یعنی به جریان پروپانی که به خشک کن در حال جذب وارد می شود می پیوندد. این جریان 7% کل جریان پروپان است.
 2. در صورتی که finishing drum به طور کامل از کاستیک پر شود خود می تواند مانند برج استخراج عمل کند و تاثیر عمده ای روی کارایی این روش دارد. مقدار غلظت کاستیک در این درام را می توان از 7٪ تا 14٪ با توجه به شرایط خوراک تغییر داد.

اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی

مرکز همایش های بین المللی هتل المپیک تهران



تشکر و قدردانی

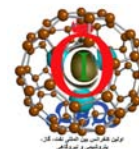
لازم است از آقای مهندس چهارلنگ رئیس مهندسی فرایند پالایشگاه پنجم که در فراهم آوردن شرایط لازم جهت انجام تست همکاری و تلاش فراوان نموده اند و از همکاران آزمایشگاه که انجام تست های این پروژه را بر عهده گرفتند، تشکر کنیم.

مراجع

[1] "OPERATING MANUAL (UNIT 114)", DB-6340S-114-P312-5000-Rev.1

[2] اسحاقی، نیره، 1389، "مدل سازی و شبیه سازی واحد نم زدایی از گاز طبیعی با استفاده از غربال های مولکولی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان

[3] ملاکی، زینب، 1386، "کاهش سولفور محصول LPG فازهای 4 و 5 مجتمع پارس جنوبی از 80ppm به 30 ppm"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف



Reduce Propane Flaring by Sweetening in Semi Continues Process

Atiyyeh Ghorbani, Mahbube Salimian

South Pars Gas Complex, Fifth Refinery, Assaluyeh Port, Bushehr, Iran
At.ghorbani@gmail.com, salimian.mahbobeh@gmail.com

Abstract

Propane sweetening process in fifth refinery of South Pars Gas Complex is done by caustic wash and sweet propane after dehydration in dryers is stored for sale or inject to IGAT. Rich caustic regenerate by oxidation process in presence of catalyst and then come back to extraction section. This process is a continues process in refinery, but because the pump that send caustic to extractor failed, propane was sent to flare before entering sweetening unit. During this study propane extractor filled with caustic and put in service in semi continues process (only propane pass the extractor). Propane total sulphur and caustic RSNa measured during this project. Test results show that in the case of any problem to sent lean caustic to propane extractor, sweetening can be done in semi continues process to prevent loss of propane and environmental pollution. After caustic saturation, it can be sent to regeneration cycle to prevent loss of caustic.

Keywords: propane sweetening, caustic, semi continueus, flaring