



مقایسه فرایندهای شیرین سازی گازهای ترش و امکان سنجی اقتصادی

شیرین سازی گازهای ترش ارسالی به فلر به روش

تبدیل کاتالیستی H_2S به متیل مرکاپتان

سید عبدالمجید خاکسار^۱، مرتضی زیودار^{۲*}، رهبر رحیمی^۳

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

۲- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

۳- استاد گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

پیام نگار: mzivdar@eng.usb.ac.ir

چکیده

در کشور ایران سالانه صدها هزار تن گاز ترش حاصل از فرایندهای شیرین سازی از راه سامانه فلر، سوزانده می شود. رایج ترین روش برای شیرین سازی گازهای ترش، روش جذب H_2S به وسیله آمین و سپس استفاده از فرایند کلاوس برای تبدیل H_2S به سولفور است که در این صورت سالانه حجم زیادی سولفور تولید می شود. در این مقاله مطالعات امکان سنجی شیرین سازی گازهای ترش ارسالی به فلر به روش تبدیل کاتالیستی H_2S به متیل مرکاپتان، نشان می دهد که استفاده از این روش، سودآوری بسیار زیادی نسبت به فرایندهای تبدیل H_2S به سولفور دارد. در این مطالعه، یکی از شرکت های پتروشیمی کشور که سالانه بیش از ۸۰ هزار تن گاز ترش می سوزاند محل بررسی قرار گرفته است. بررسی ها نشان می دهد که با تبدیل کاتالیستی H_2S به متیل مرکاپتان در این مجتمع پتروشیمیایی، ضمن تولید یکی از مواد راهبردی و مورد نیاز کشور، سود ناخالص طرح، بیش از ۵۰۰۰ میلیارد ریال در سال است که بیش از چهار برابر سود ناخالص فرایند تبدیل H_2S به گوگرد است و کل هزینه های صرف شده در مدت زمانی کمتر از دو سال باز خواهد گشت.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۷/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۹/۲۱

شماره صفحات: ۱۷ تا ۳۰

کلیدواژه ها: متیل مرکاپتان،

H_2S ، گاز ترش، شیرین سازی

۱. مقدمه

فلرها در صنایع شیمیایی و به خصوص در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، از مهم ترین تجهیزات تأمین کننده ایمنی فرایند هستند. گازهای هیدروکربنی که در فرایندهای شیمیایی از قبیل پالایشگاه های نفت و گاز و پتروشیمی ها، قابل بازیابی^۱ یا برگرداندن^۲

نیستند، با ارسال به فلر، به طور ایمن سوزانده می شوند. بر اساس تعریفی که انجمن تولیدکنندگان نفت کانادا در سال ۲۰۱۲ ارائه کرده است، فلرینگ، سوزاندن کنترل شده بخشی از گازهای طبیعی است که به دلیل فنی یا اقتصادی، قابلیت فراوری برای فروش و یا استفاده را نداشته اند [۱]. فلر، یک تجهیز کلیدی در سامانه کنترل

* زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، گروه مهندسی شیمی

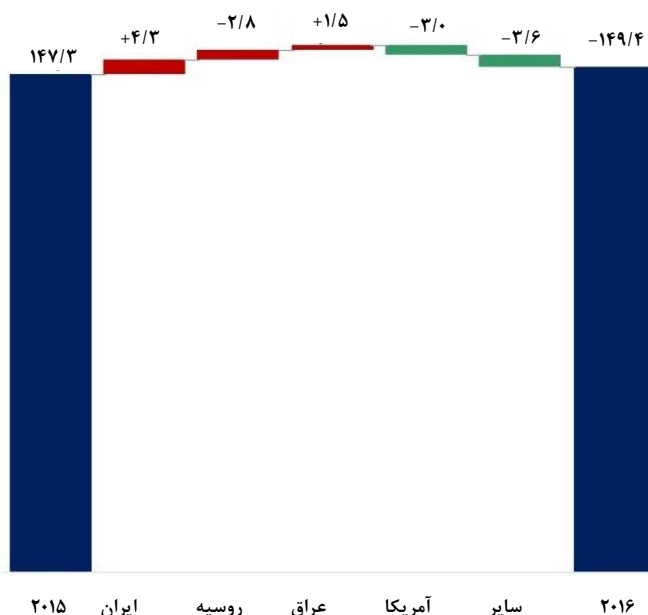
1. Recovery

2. Recycle

سال ۲۰۱۵، بیش از دو میلیارد متر مکعب افزایش یافته و کشورهای ایران، روسیه و عراق بیشترین رشد را در میزان فلرینگ داشته‌اند (شکل (۱)). بر اساس گزارش‌های همین مؤسسه بین‌المللی، کشورهای روسیه، عراق و ایران در بین ۳۰ کشور دارنده بیشترین حجم فلرینگ در فاصله سال‌های ۲۰۱۸-۲۰۱۴، رتبه اول تا سوم را داشته‌اند (شکل (۲)) [۳-۴].

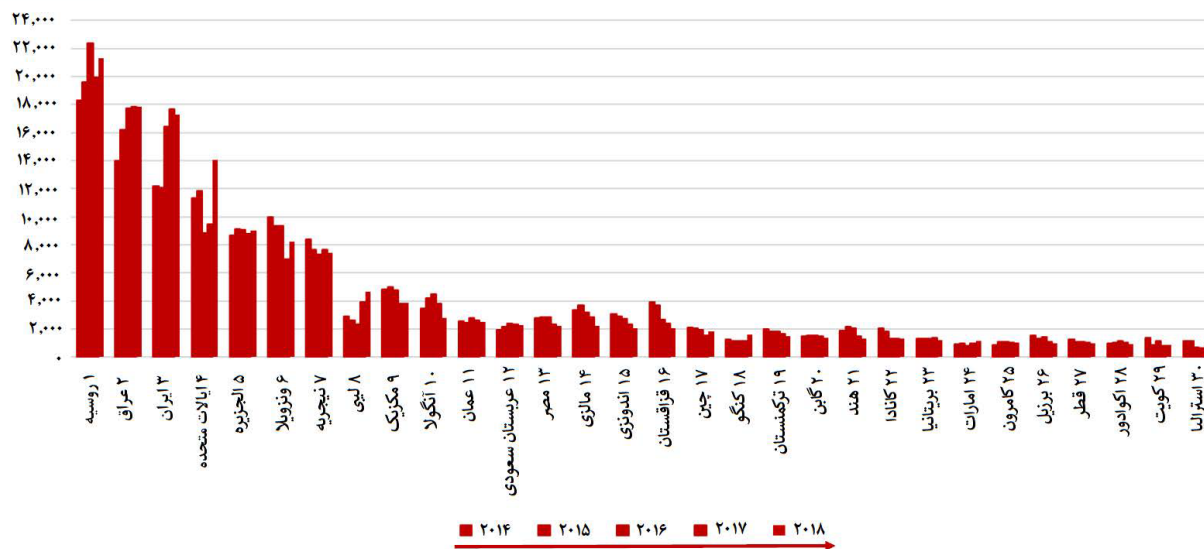
ایران نیز به عنوان یکی از بزرگ‌ترین دارندگان نفت و گاز جهان، در سال‌های اخیر، با افزایش ظرفیت تولید نفت و گاز طبیعی، حجم گاز بیشتری را نیز به سمت فلر ارسال کرده است. شکل (۳) تغییرات میزان فلرینگ را متناسب با تولید نفت در بین سال‌های ۲۰۱۸-۱۹۹۶ در سطح جهان نشان می‌دهد [۵]. آمار منتشر شده از سوی شرکت BP در مورد آمار تولید و مصرف نفت و گاز در سطح جهان، نشان می‌دهد که با وجود نوسان در تولید نفت کشور ایران، تولید گاز این کشور در سال‌های اخیر همواره رشد داشته است. بر همین اساس، با وجود کاهش نرخ تولید نفت ایران در فاصله سال‌های ۲۰۱۵-۲۰۱۱، به علت تحریم‌های خارجی، تولید گاز این کشور همواره در حال افزایش بوده است [۶]. شاید همین موضوع موجب افزایش چشمگیر میزان فلرینگ در ایران بوده است.

گازهای ره‌اشده در شرایط اضطراری در یک پالایشگاه یا واحد شیمیایی است. گازهای هیدروکربنی ممکن است که در شرایط اضطراری از شیرهای اطمینان، شیرهای کنترل فشار جریان‌های هیدروکربنی و غیره آزاد شده باشند [۲]. در نتیجه سوختن گازهای هیدروکربنی در فلر، بخار آب و گاز دی‌اکسید کربن تولید می‌شود. انتشار گاز دی‌اکسید کربن، موجب گرم‌شدن کره زمین می‌شود. وجود فلر برای حفاظت از پالایشگاه‌ها و صنایع شیمیایی ضروری و حذف کامل آن ناممکن است؛ اما به دلیل آلودگی‌های ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای و نیز آلودگی‌های صوتی ناشی از پدیده فلرینگ، تلاش می‌شود که میزان گازهای ارسالی به فلر، تا حد امکان کاهش یابد. با این وجود به دلایل فنی از قبیل کیفیت نامطلوب خوراک صنایع شیمیایی، نبودن تنظیم دقیق سامانه‌های کنترل فشار و یا توقف‌های اضطراری میزان گازهای ارسالی به فلرها در اغلب پالایشگاه‌ها و صنایع شیمیایی، بیش از میزان طراحی است؛ همین امر، فلرینگ را به عنوان یکی از منابع مهم انتشار گازهای گلخانه‌ای در سطح جهان معرفی کرده است. بر اساس گزارش بانک جهانی، در جولای سال ۲۰۱۷، میزان گازهای سوزانده شده در فلرها در سال ۲۰۱۶، حدود ۱۴۹ میلیارد متر مکعب بوده است که در مقایسه با



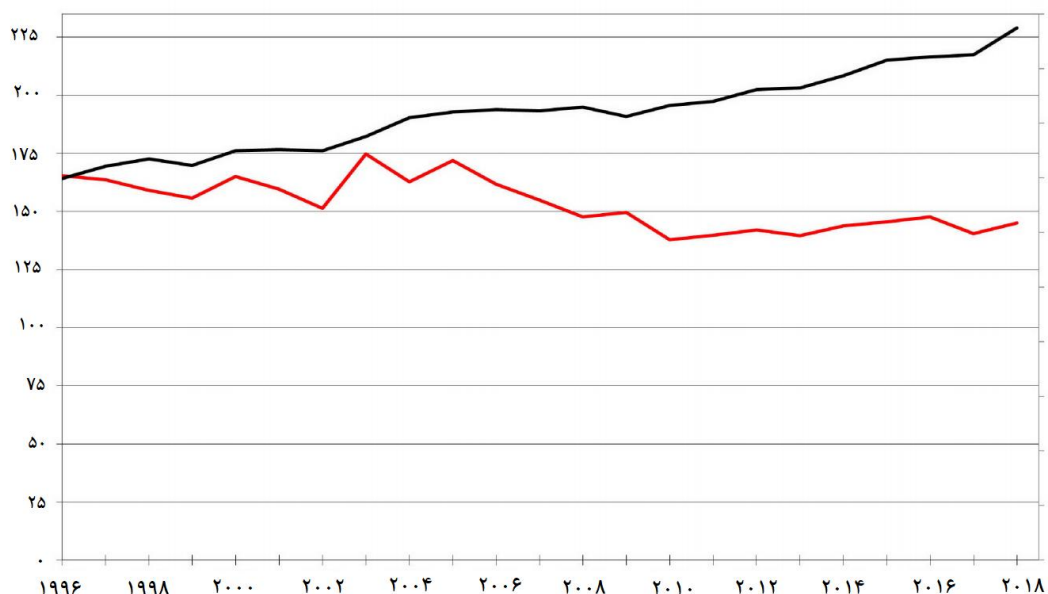
شکل ۱. وضعیت فلرینگ در سطح جهان در فاصله سال‌های ۲۰۱۵-۲۰۱۶ میلادی و تغییرات عمده (میلیارد متر مکعب) [۳].

میلیون متر مکعب
گاز فلر شده در سال



شکل ۲. سی کشور دارنده بیشترین حجم فلرینگ در فاصله سال‌های ۲۰۱۸-۲۰۱۴.

میلیارد مترمکعب
گاز فلر شده در سال



میلیون بشکه نفت
در روز

شکل ۳. حجم فلرینگ شناسایی شده در مقایسه با میزان تولید نفت خام در سطح جهان در بین سال‌های ۲۰۱۸-۱۹۹۶.

شده است. بخش قابل توجهی از گازهای ارسالی به فلر، شامل گازهای ترش حاوی ترکیبات سولفوردار، به خصوص H_2S است. با توجه به تعهداتی که دولت جمهوری اسلامی ایران مطابق پیمان

بررسی همه این اطلاعات نشان می‌دهد که با وجود کاهش نرخ تولید نفت ایران در سال‌های اخیر، سرمایه‌گذاری‌های انجام گرفته در زمینه پالایش گاز طبیعی، منجر به افزایش میزان فلرینگ کشور

این روش جدید که بر مبنای تبدیل کاتالیستی سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان استوار است، نسبت به فرایندهای رایج، ارزش افزوده بسیار زیادی ایجاد می‌کند. از موارد جذاب این فرایند، تولید متیل مرکاپتان بجای گوگرد است. متیل مرکاپتان، ماده اولیه بسیاری از ترکیبات گوگرد داری است که هم در صنایع نفت و گاز و پتروشیمی به کار می‌روند و هم در صنعت دام و طیور.

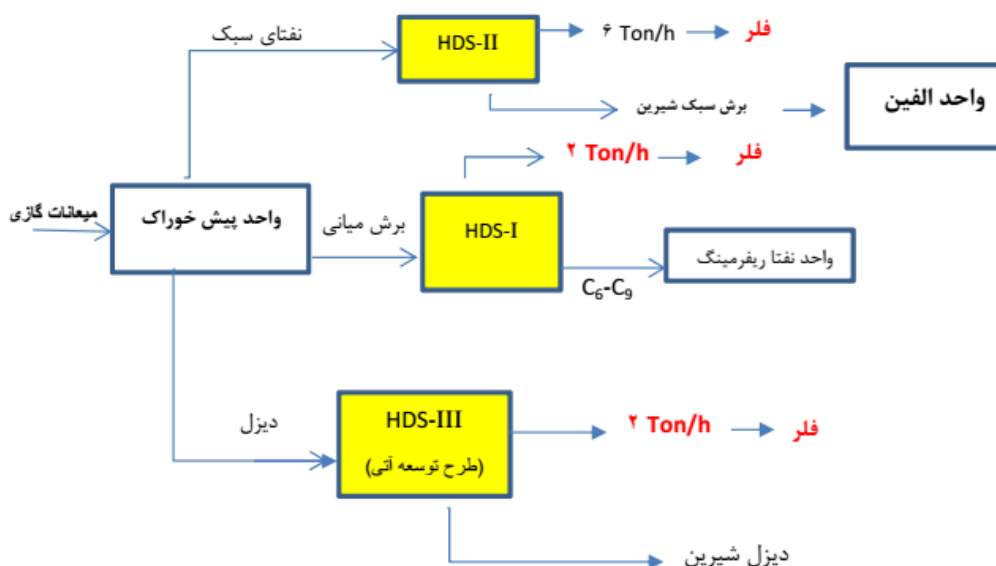
در این تحقیق، شیرین‌سازی گازهای ترش ارسالی به فلر در یکی از پتروشیمی‌های کشور، با حدود ۱۵٪ وزنی گاز سولفید هیدروژن، انجام شده است.

۲. شرح مسأله

شرکت پتروشیمی نوری، با ظرفیت دریافت سالانه ۴,۵۰۰,۰۰۰ تن میعانات گازی^۱، بزرگترین تولیدکننده محصولات آروماتیکی در ایران و یکی از بزرگترین آن‌ها در جهان است؛ خوراک این مجتمع از پالایشگاه‌های گاز پارس جنوبی واقع در جنوب کشور تأمین می‌شود. همان‌گونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، این مجتمع در حال حاضر دارای دو واحد سولفورزدایی هیدروژنی است که در نتیجه آن، ۸ تن در ساعت گازهای ترش به سمت فلر ارسال می‌شود. مشخصات گازهای ارسالی به فلر در جدول (۱) نشان داده شده است.

آب و هوایی پاریس در مورد کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای پذیرفته است، لازم است تا با فوریت نسبت به کاهش فلرینگ خود اقدامات مؤثری انجام دهد. بخش مهمی از گازهای ارسالی به فلر، شامل گازهای ترشی است که در پالایشگاه‌های نفت و گاز و برخی پتروشیمی‌ها تولید می‌شوند. این گازها، به علت فشار پایین و میزان سولفید هیدروژن بالا، امکان ارسال به شبکه سوخت این مجتمع‌ها را ندارند و به ناچار به فلر فرستاده می‌شوند. رایج‌ترین روش‌های شیرین‌سازی گازهای ترش، فرایند ترکیبی آمین-کلاوس است. که دانش فنی آن نیز در کشور وجود دارد و می‌توان از آن برای حذف سولفید هیدروژن از این گازها استفاده کرد. ولی مشکل بزرگ این فرایند، تولید گوگرد است. هم‌اکنون نیز یکی از معضلات پالایشگاه‌های گاز کشور، انبارش حجم زیاد گوگرد است که به دلیل قیمت پایین این محصول و هزینه‌های بالای نگهداری آن و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از انتشار غبار گوگرد، وقت زیادی از مدیریت این مجتمع‌های بزرگ صنعتی هدر می‌رود.

هدف اول این مقاله آن است که ضمن مروری بر فرایندهای شیرین‌سازی گازهای ترش، یک فرایند جدید و مقرون به صرفه را برای شیرین‌سازی گازهای ترش ارسالی به فلر معرفی کند. هدف دیگر این مقاله آن است که نشان دهد که این فرایند جدید در مقایسه با فرایند آمین-کلاوس از اقتصاد جذاب تری برخوردار است.



شکل ۴. نمایی کلی از فرایندهای تولید گاز ترش در شرکت پتروشیمی نوری.

جدول ۱. مشخصات گازهای ارسالی به فلر.

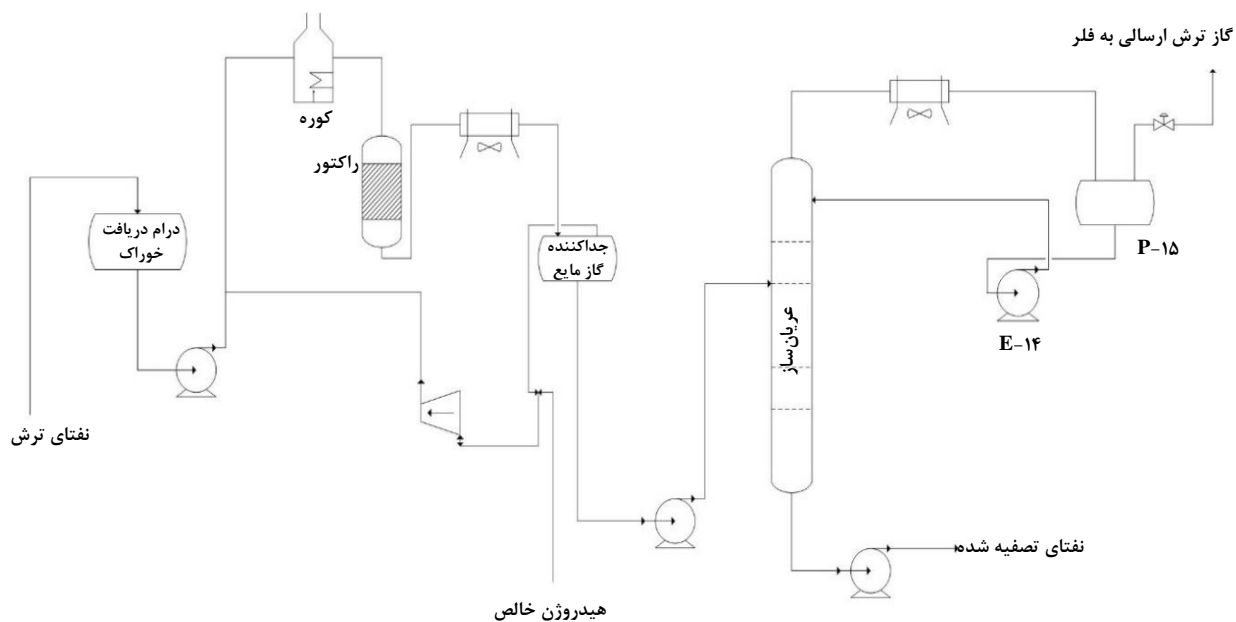
شماره جریان	منبع	پیوستگی انتشار	H ₂ S	C ³⁺	فشار	دما	دبی
			% wt	% wt	barg	°C	kg/h
۱	HDS-I	پیوسته	۳۷/۹۵	۶۱/۸	۱۲/۹	۴۷	۱۷۸۷
۲	HDS-II	پیوسته	۱۱/۹	۸۳/۹	۱۰/۲	۴۷	۴۱۴۵

ترش به روش‌های مختلفی انجام می‌شود. جدول (۲) برخی از فرایندهای فیزیکی-شیمیایی رایج برای شیرین سازی گاز طبیعی را نشان می‌دهد. شیرین سازی گاز به متغیرهایی مثل «گازهای اسیدی موجود و غلظت آن‌ها»، فشار، دما و ترکیب گاز ترش»، «نسبت CO₂ به H₂S موجود در گاز»، «حجم گاز پالایش شونده»، «مشخصات گاز شیرین شده» و «ملاحظات اقتصادی» بستگی دارد که انتخاب روش مناسب برای این کار، امری پیچیده است.

ظرف سه سال آینده نیز احداث واحد HDS-III، میزان تولید گازهای ترش این مجتمع، با ۲ ton/h افزایش به ۱۰ ton/h خواهد رسید. شکل (۵) نمایی کلی از یک فرایند واحد HDS را نشان می‌دهد.

۳. فرایندهای شیرین سازی گازهای ترش

مهم ترین مشکل گازهای ارسالی به فلر در شرکت پتروشیمی نوری، درصد بالای گاز H₂S موجود در آن‌هاست. حذف H₂S از گازهای



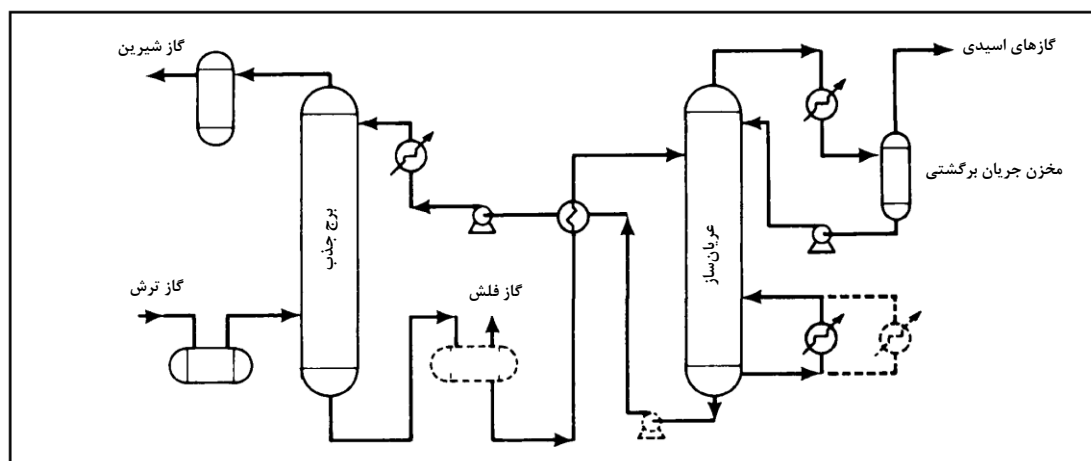
شکل ۵. فرایند شیرین سازی برش نفتا در یک واحد HDS.

جدول ۲. مقایسه روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف برای شیرین‌سازی گازهای ترش.

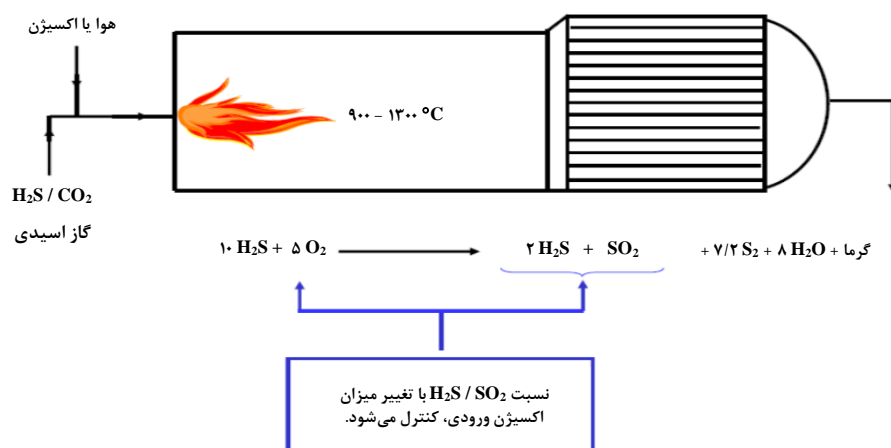
پسماندها	عامل/عوامل شیرین‌سازی	مثال	روش شیرین‌سازی
گاز سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن	انواع آمین‌ها	آلکانول آمین	واکنش‌های شیمیایی فاز مایع
گاز سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن	سولفولان / دی‌ایزو پروپانول آمین	سولفینول	جذب فیزیکی در فاز مایع
گوگرد	اکسید آهن	آهن اسفنجی	روش خشک

تلفیق فرایند آمین و کلاوس، منجر به جداسازی گاز سولفید هیدروژن به صورت گوگرد خالص می‌شود. شکل (۷). نمایی از یک فرایند کلاوس را نشان می‌دهد.

به طور کلی حذف H_2S از گازها، با دو روش جذب در فاز مایع و جذب در فاز جامد انجام می‌شود؛ روش جذب آمین، رایج‌ترین روشی است که در پالایشگاه‌های گاز، برای شیرین‌سازی گازهای ترش به کار می‌رود. شکل (۶) طرحواره یک واحد جذب آمین را نشان می‌دهد.



شکل ۶. فرایند آلکانول آمین در شیرین‌سازی گازها [۷].



شکل ۷. نمایی از فرایند کلاوس و واکنش‌های آن [۸].

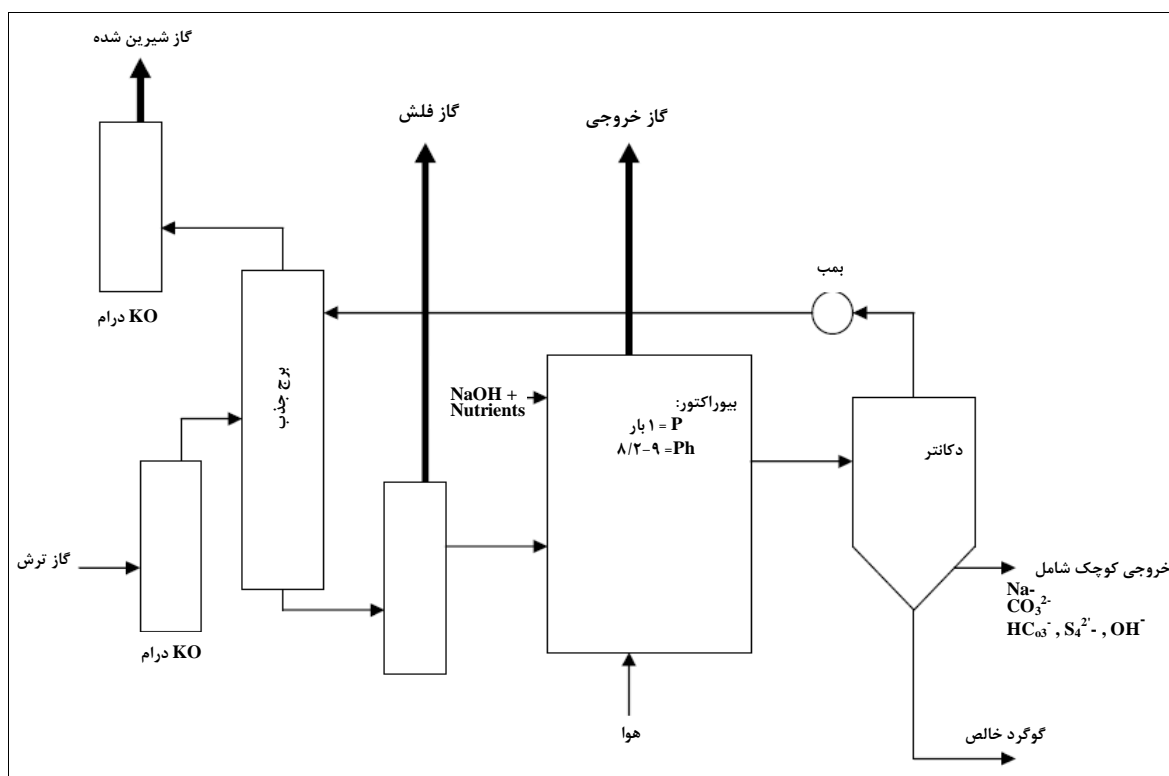
شکل (۹) که برگرفته از همین چارت است، راهنمای بسیار ساده‌ای برای انتخاب روش مناسب شیرین سازی گازهای ترش است. نکته اصلی در انتخاب روش شیرین سازی، دبی گاز ترش است [۹]. با توجه به دبی گازهای ترش در پتروشیمی نوری و بر اساس شکل (۹)، در بین فرایندهای رایج که گاز H_2S را به گوگرد تبدیل می‌کنند، روش THIOPAQ (تصفیه زیستی) نسبت به سایر روش‌های موجود ارجحیت دارد؛ اما مشکل عمده این روش، دسترسی نداشتن به ریزاندام‌های مناسب برای حذف H_2S از گاز ترش (در مقیاس صنعتی) است. علاوه بر این، تمامی روش‌های مذکور، بر پایه تبدیل گاز H_2S به گوگرد سولفوری استوار هستند که به علت تولید بسیار زیاد آن در جهان، بازار مصرف آن چندان مناسب نیست. در نتیجه روش‌های ارائه شده در این چارت، اعم از فرایند آمین-کلاوس و THIOPAQ اقتصاد چندان جذابی ندارد.

از سال ۲۰۰۳ دو شرکت هلندی شیل^۱ و پکس^۲ یک فناوری زیستی ارائه کردند که قادر است محدوده وسیعی از گازهای ترش را با شرایط عملیاتی مختلف، شیرین سازی کند. شکل (۸) نمایی از این فناوری جدید را نشان می‌دهد [۸].

مهم‌ترین نکته فنی این فرایند، یافتن ریزاندام‌های مناسبی است که قادر باشند با سرعت مناسب، H_2S را به گوگرد عنصری تبدیل کنند. تا کنون تنها شرکت‌های شیل و پکس موفق به تولید و تکثیر این ریزاندام‌ها در مقیاس صنعتی شده‌اند.

۴. مقایسه روش‌های مختلف شیرین سازی گازهای ترش

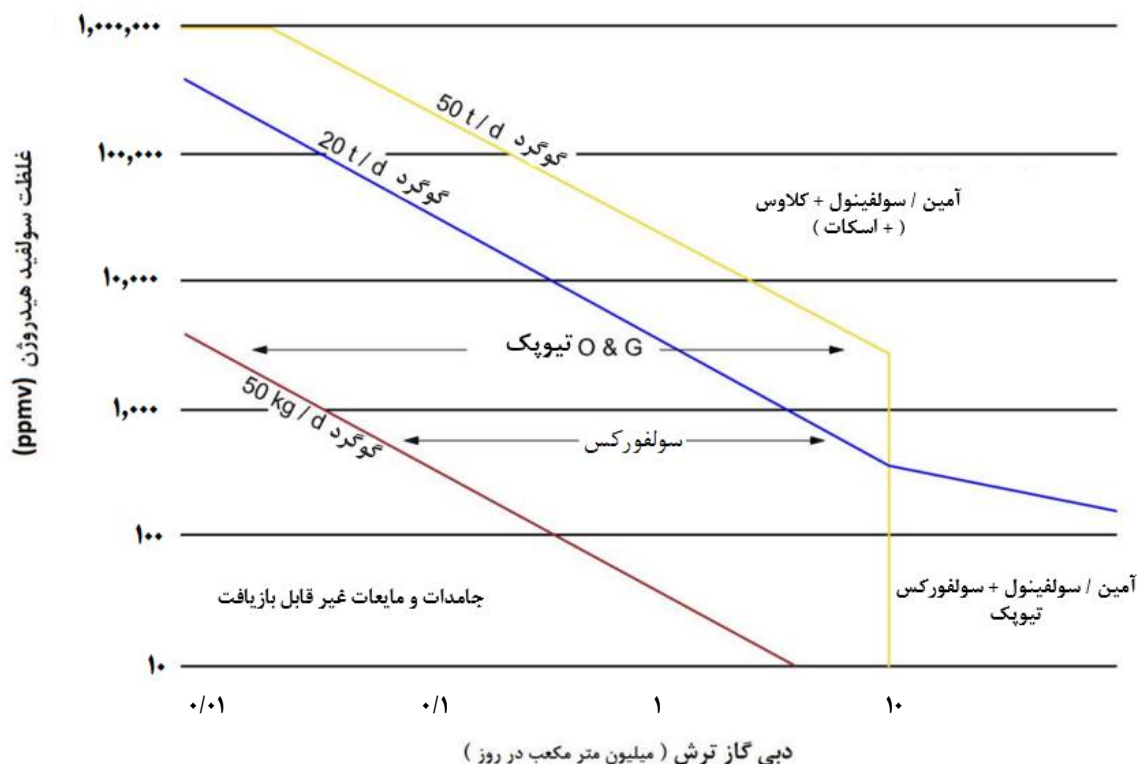
کمپانی شیل به عنوان یکی از شرکت‌های بزرگ و فعال جهان در زمینه فرایندهای نفت و گاز، چارتری را برای انتخاب فرایند مناسب برای حذف سولفید هیدروژن از جریان‌های گازی ارائه کرده است.



شکل ۸. نمایی از فرایند زیستی شیل - پکس [۹].

1. Shell

2. Paques



شکل ۹. دستورالعمل ساده انتخاب فرایند مناسب برای شیرین‌سازی گازهای ترش حاوی H₂S [۱۰].

روش‌های تولید متیل مرکاپتان از ترکیب H₂S و متانول است. این واکنش در فشار بین ۱۵-۱۰ barg و دمای حدود ۳۰۰°C انجام می‌شود [۱۱ و ۱۲]. از نکات قابل توجهه در این فرایند، کک گرفتن سریع کاتالیست است. این تبدیل، ضمن واکنش گرمای H₂S و متانول در حضور کاتالیزور مناسب به شرح زیر انجام می‌گیرد:



تولیدکنندگان تجاری متیل مرکاپتان دنیا از فرایند مبتنی بر واکنش‌های فوق برای تولید این محصول شیمیایی استفاده می‌کنند. واکنش (۱) منجر به محصول مطلوب (متیل مرکاپتان) شده و باید شرایط طراحی راکتور و کاتالیزور به سمت حداکثر کردن روند این

۵. تبدیل کاتالیستی سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان

همان‌گونه که ذکر شد، اغلب فرایندهای رایج برای حذف H₂S، بر پایه تبدیل H₂S به گوگرد کار می‌کنند. در بهترین شرایط که گوگرد استحصال شده کیفیت لازم برای عرضه را دارا باشد، بازار نامناسب و قیمت نسبتاً پایین آن برای دارندگان این فرایند مشکل‌ساز می‌شود. به همین دلیل، یافتن فرایندی جایگزین، برای تبدیل مستقیم H₂S به فرآورده‌های گوگردی ارزشمندتر، در سال‌های اخیر مورد توجه خاص قرار گرفته است. بر همین اساس، در این تحقیق، فرایند تبدیل H₂S به متیل مرکاپتان مطالعه شده است. نقش متیل مرکاپتان در تولید مواد گوگردار، همچون اتیلن و پروپیلن در تولید محصولات پتروشیمی است. متیل مرکاپتان از مواد ارزشمند و بسیار پر مصرف در صنعت، کشاورزی و دامداری است. از این ترکیب برای تهیه مواد شیمیایی و افزودنی‌های گوگردار از قبیل دی‌متیل دی‌سولفاید و متیونین استفاده می‌شود. یکی از

واکنش باشد. محصول واکنش (۲)، (دی متیل سولفید) نیز محصول ارزشمندی است که جداسازی آن مستلزم به کارگیری تجهیزات جداسازی بیشتری است. زنجیره کامل واکنش متانول و H_2S را در حضور کاتالیزور، به شرح شکل (۱۰) توصیف کرده اند [۱۳].

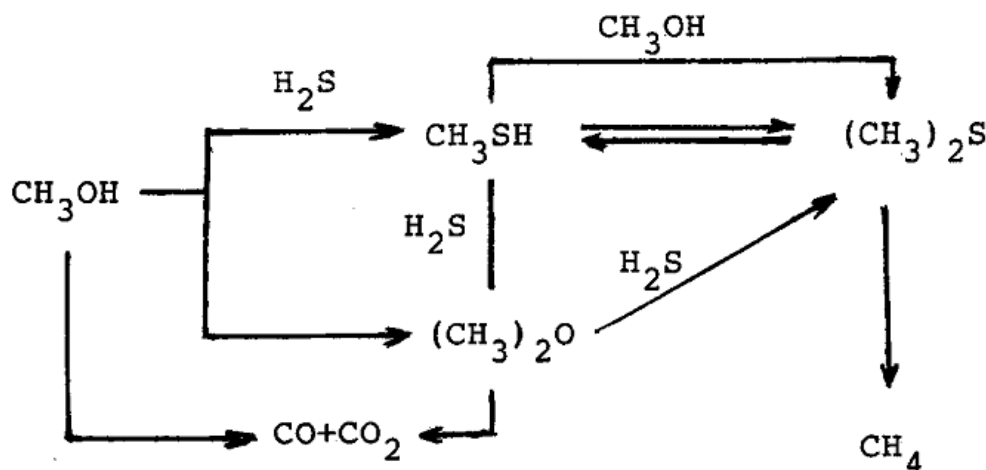
در سال ۲۰۰۴، یرماکف و مشکینا، مدل جنبش شناختی واکنش بین متانول و سولفید هیدروژن را در حضور کاتالیست اکسید تنگستن با کُد تجاری IKT به دست آوردند [۱۴]. آزمایش‌ها در یک راکتور بستر ثابت و تحت شرایط: $T=598-653K$, $P=0.1-1.0$ Mpa و $P_{H_2S}^0/P_{MeOH}^0=0.4-15.0$ انجام شد. بر اساس نتایج این تحقیق، سرعت واکنش تولید متیل مرکاپتان از رابطه زیر به دست می‌آید.

در سال ۲۰۱۹ خاکسار و زیودار نشان دادند که حضور گازهایی همچون پروپان و بوتان در کنار گاز سولفید هیدروژن، تنها موجب کاهش فشار جزئی H_2S شده و گازهای پروپان و بوتان هیچ دخالتی در واکنش‌ها نخواهند داشت. آن‌ها برای این کار از یک پایلوت نیمه صنعتی به قطر ۵ cm و ارتفاع ۲۷cm استفاده کردند. سپس موازنه جرم و انرژی و تکانه حاکم بر فرایند برای این راکتور نوشته شد. مدل سازی جنبش شناختی نیز بر اساس معادلات جنبش شناسی ارائه شده از سوی یرماکف و مشکینا [۱۴] انجام شد. کاتالیست به کار رفته در تحقیق آن‌ها، همان کاتالیست یرماکف و مشکینا بود. معادلات دیفراسیلی و جبری به دست آمده با استفاده از نرم افزار

$$r_{MeSH} = \frac{k_{MeSH} k_1 P_{H_2S} P_{MeOH}}{P_{H_2O} + k_1 P_{MeOH} + k_5 P_{H_2O}^2} \quad (3)$$

در رابطه بالا، K_1 و K_5 نسبت ثابت‌های تعادلی واکنش‌های میانی است.

تمام تحقیقاتی که در زمینه تبدیل کاتالیستی گاز سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان انجام گرفته، با استفاده از گاز H_2S خالص و متانول بوده است و هیچ گونه بررسی عمیقی بر روی اثر حضور سایر ترکیبات هیدروکربنی از قبیل پروپان و بوتان بر روی سرعت واکنش

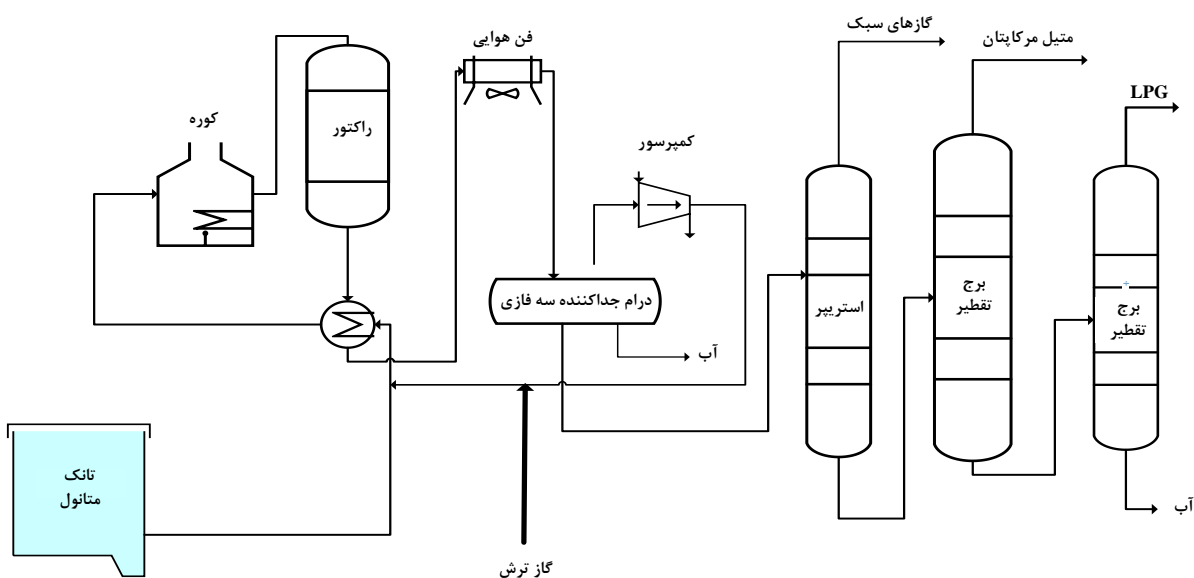


شکل ۱۰. زنجیره واکنش بین متانول و سولفید هیدروژن [۱۳].

۶. اقتصاد طرح

در این بخش، هزینه‌ها و درآمد طرح تبدیل کاتالیستی سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان، بر مبنای قیمت‌های ابتدای سال مالی ۱۳۹۹ (صورت‌های مالی منتهی به ۱۳۹۸/۱۲/۲۹) بوده است. قبل از بررسی اقتصاد طرح، شرح مختصری از فرایند واحد تبدیل سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان ارائه می‌شود. شکل (۱۱) طرحواره ای از یک واحد تولید متیل مرکاپتان را نشان می‌دهد. گاز ترش، با ترکیب درصد نزدیک به ترکیب مندرج در جدول (۳) پس از اختلاط با متانول در فشار ۱۰ bar وارد کوره می‌شود و تا دمای ۳۶۰ درجه سلسیوس حرارت می‌بیند تا وارد فاز گاز شوند. سپس این مخلوط گازی وارد راکتور می‌شود. در این راکتور، سولفید هیدروژن بر اساس واکنش‌های (۱) و (۲) به متیل مرکاپتان تبدیل می‌شود. محصول خروجی راکتور پس از چند مرحله سردسازی با دمای ۴۷ درجه سلسیوس وارد یک درام جداکننده سه فاز می‌شود تا در آنجا ترکیبات هیدروکربنی مایع از گازهای کندانس نشده و آب جدا شود. گازهای خروجی از این درام که حاوی مقدار قابل توجهی سولفید هیدروژن هستند به وسیله یک کمپرسور تا فشار ۱۰ bar فشرده می‌شوند و به راکتور بر می‌گردند و مایعات هیدروکربنی برای جداسازی متیل مرکاپتان و LPG به برج‌های تقطیر وارد می‌شوند.

MATLAB و با به کارگیری روش اولر حل شدند. [۱۵]. این نتایج، تحولی عظیم در فرایندهای شیرین‌سازی گازهای ترش به وجود خواهد آورد. خاکسار و زیودار نشان دادند که می‌توان از همان جنبش‌شناسی مربوط به واکنش تبدیل H_2S خالص به متیل مرکاپتان برای شیرین‌سازی گازهای ترش حاوی H_2S نیز استفاده کرد. این بدان معناست که می‌توان جنبش‌شناسی پیشنهادی پرماکف و مشکینا [۱۴] را که برای تبدیل H_2S خالص به متیل مرکاپتان ارائه شده بود برای گازهای ترش حاوی H_2S نیز به کار برد. هر چه فشار جزئی H_2S موجود در گاز ترش، بیشتر باشد سرعت واکنش بیشتر خواهد شد. شرایط عملیاتی به کاررفته در بررسی‌های خاکسار و زیودار، دمای بین ۲۸۰-۴۰۰ درجه سلسیوس و فشار بین ۸-۱۰ barg بود. بررسی‌های آن‌ها نشان داد که برای یک مخلوط گازی حاوی گازهای پروپان، بوتان و H_2S با فشار عملیاتی بین ۸-۱۰ barg، نسبت مولی $H_2S/MeOH = 1/7$ و دمای حدود ۶۳۳ کلوین بهینه‌ترین شرایط عملیاتی برای تبدیل گاز H_2S به متیل مرکاپتان است [۱۵]. تأمین این شرایط عملیاتی برای گازهای ترش کم فشار، از قبیل گازهای ترش خروجی از واحدهای HDS در پالایشگاه‌های نفت و یا گازهای ترش خروجی از واحد آمین در پالایشگاه‌های گاز، بسیار مقرون به صرفه‌تر از سایر فرایندهای شیرین‌سازی است. با این فرض، محاسبات اقتصادی طرح انجام شده که نتایج آن در ادامه می‌آید.



شکل ۱۱. طرحواره واحد تولید متیل مرکاپتان.

جدول ۳. ترکیب درصد گاز ترش.

ترکیب	درصد وزنی
پروپان	۶۰
بوتان	۲۵
سولفید هیدروژن	۱۵
دبی (Kg/h)	۱۰۰۰۰

۱-۶ هزینه ثابت طرح

هزینه‌های ثابت طرح شامل خرید تجهیزات عمده (با توجه به شکل (۱۱))، کاتالیست و مواد شیمیایی، خرید دانش فنی، هزینه مطالعات مهندسی پایه و تفصیلی، هزینه تأمین زمین، هزینه ساختمان و نصب و سایر هزینه‌ها با تقریب $\pm 20\%$ در جدول (۴) آمده است. قیمت‌های ارائه شده در این جدول بر اساس تجربه نویسندگان این مقاله در پروژه‌های مختلف نفت و گاز کشور است.

جدول (۵) اجزای اصلی محاسبه قیمت نیز در تکمیل جدول (۴) آمده است. جدول (۴) نشان می‌دهد که هزینه‌های ثابت^۱ این پروژه، از مراحل طراحی تا خرید و نصب تجهیزات، بیش از ۹۰۰۰ میلیارد ریال خواهد بود.

در اینجا، برای سهولت محاسبات، هزینه تأمین کاتالیست، جزء هزینه‌های ثابت اولیه طرح در نظر گرفته شده است. قیمت کاتالیست شامل سه بخش عمده پایه کاتالیست، نمک فلزی، و عملیات تلقیح و ساخت کاتالیست است. قیمت پایه کاتالیست از جنس گاما آلومینا (که برای این کاتالیست مورد نیاز است) بین ۴۰-۵۰ دلار در هر کیلوگرم است. با فرض $WHSV=0.5$ برای این واکنش، مقدار کاتالیست مورد نیاز ۲۰,۰۰۰ کیلوگرم است که برای اطمینان بیشتر، ۳۰,۰۰۰ کیلوگرم کاتالیست در نظر گرفته می‌شود. با فرض ۱۵٪ وزنی اکسید فلزی موجود روی سطح کاتالیست، مقدار نمک فلزی مورد نیاز ۴۵۰۰ کیلوگرم خواهد بود. هزینه تلقیح نیز معمولاً بین ۲-۵ دلار به ازای هر کیلوگرم کاتالیست است؛ لذا با توجه اینکه نمک تنگستات پتاسیم در زمره نمک‌های فلزی گرانبها نیست، قیمت کاتالیست به شرح جدول (۵) تخمین زده می‌شود.

جدول ۴. هزینه‌های ثابت طرح (نرخ تسعیر دلار = ۲۰۰ هزار ریال).

ردیف	آیتم	هزینه	
		ارزی (میلیون دلار)	ریالی (میلیون)
۱	خرید دانش فنی	۱	۰
۲	طراحی پایه و تفصیلی	۲	۷۰,۰۰۰
۳	خرید تجهیزات ثابت	۲۰	۴,۱۰۰,۰۰۰
۴	کاتالیست	۳	۶۰۰,۰۰۰
۵	خرید و آماده‌سازی زمین	۰	۲۰۰,۰۰۰
۶	خرید سایر تجهیزات (تجهیزات برق 66e و ابزار دقیق و لوله و اتصالات و غیره)	۸	۲,۰۰۰,۰۰۰
۷	ساختمان و نصب تجهیزات	۰	۲,۰۰۰,۰۰۰
۸	جمع کل	۳۴	۹,۳۷۰,۰۰۰

جدول ۵. اجزای عمده قیمت‌گذاری کاتالیست.

اجزای قیمت گذاری کاتالیست	مقدار مورد نیاز (کیلوگرم)	هزینه (دلار) به ازای هر کیلوگرم)	دلار
پایه کاتالیست	۳۰۰۰	۵۰	۱۵۰۰۰۰
نمک فلزی	۴۵۰۰	۲۰۰	۹۰۰۰۰۰
تلقیح	۳۰۰۰	۵	۱۵۰۰۰
جمع کل هزینه‌ها + ۱۵٪ بالاسری			۲,۹۳۰,۰۰۰

۲-۶ هزینه‌های عملیاتی

عمده‌ترین هزینه‌های عملیاتی طرح، هزینه خوراک و سرویس‌های جانبی است که در این بخش به آن پرداخته می‌شود.

۲-۶-۱ هزینه‌های خوراک: خوراک‌های اصلی این فرایند، گاز ترش و متانول هستند. دبی گاز ترش مورد نظر، ۱۰ Ton/h است. با توجه به این که جریان گاز ترش، برای سوخته‌شدن به فلر ارسال می‌شود، در محاسبات اقتصاد طرح، رایگان در نظر گرفته می‌شود.

از سوی دیگر، با توجه به نسبت مولی $H_2S/MeOH = 1/7$ ، مهم‌ترین هزینه عملیاتی در این فرایند، مربوط به تأمین متانول است. مطابق برآوردهای انجام شده، میزان متانول مورد نیاز در این فرایند، ۷۰۰۰ تن در سال است (هر سال، معادل ۳۳۰ روز کاری یا ۷۹۲۰ در نظر گرفته شده است). با توجه به صورت‌های مالی حساب‌رسی شده شرکت پتروشیمی زاگرس منتهی به ۱۳۹۸/۱۲/۲۹، مندرج در سایت رسمی گدال^۱، قیمت متوسط هر تن متانول در سال ۱۳۹۸، بیست و یک میلیون ریال بوده است. بدین ترتیب، هزینه سالانه تأمین متانول مورد نیاز طرح از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$۱۴۷,۰۰۰ = ۲۱ \times ۷۰۰۰ \text{ : هزینه خرید متانول (میلیون ریال)}$$

۳-۶ درآمدهای طرح

در صورت اجرای این پروژه، سالانه بیش از ۱۷۰۰۰ تن متیل مرکاپتان و بیش از ۶۸۰۰۰ تن LPG تولید خواهد شد. بر اساس صورت‌های مالی حساب‌رسی شده شرکت پتروشیمی نوری منتهی به ۱۳۹۸/۱۲/۲۹، مندرج در سایت رسمی گدال، قیمت متوسط هر تن LPG، معادل ۲۹ میلیون ریال بوده است؛ با احتساب قیمت ۱۲۰۰ دلار به ازای هر تن متیل مرکاپتان، با توجه به قیمت‌های مندرج در سایت علی بابا^۲، و با در نظر گرفتن نرخ تسعیر ۲۰۰,۰۰۰ ریال برای هر دلار، درآمدهای ناشی از فروش محصولات طرح، در جدول (۷) نشان داده شده است.

جدول ۷. درآمد ناشی از فروش محصولات.

ردیف	نام محصول	تولید سالانه (تن)	قیمت هر تن (میلیون ریال)	قیمت کل (میلیون ریال)
۱	LPG	۶۸۰۰۰	۲۹	۱,۹۷۲,۰۰۰
۲	متیل مرکاپتان	۱۷۰۰۰	۲۴۰	۴,۰۸۰,۰۰۰
۳	جمع کل درآمدها			۶,۰۵۲,۰۰۰

1. www.codal.ir

۲. قیمت سرویس‌های جانبی، بر اساس قیمت‌های تحویلی به شرکت‌های پتروشیمی منطقه پارس جنوبی لحاظ شده است.

3. https://www.alibaba.com/

۴-۶ سود ناخالص

با در نظر گرفتن مدت استهلاک پانزده‌ساله برای تجهیزات (هزینه‌های ثابت)، سود ناخالص طرح از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\text{سود ناخالص (میلیون ریال)} = \text{درآمد} - (\text{هزینه‌های عملیاتی} + \text{هزینه استهلاک}) = ۵,۲۳۵,۳۳۳$$

در رابطه بالا استهلاک = (۱۵ / هزینه‌های ثابت)

همان‌گونه که اعداد و ارقام نشان می‌دهد، سود ناخالص طرح بیش از هزار میلیارد ریال در سال خواهد بود. لذا با راه‌اندازی این طرح، کلیه هزینه‌های آن ظرف مدتی کمتر از دو سال، مستهلک خواهد شد.

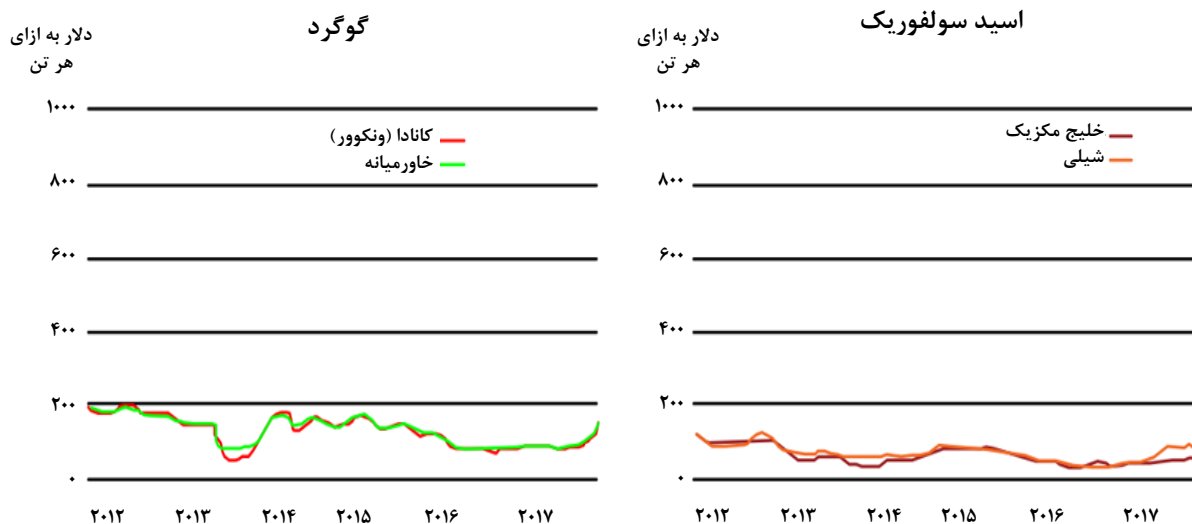
۷. مقایسه اقتصاد این طرح، با طرح شیرین‌سازی به روش فرایند آمین و کلاوس

بر اساس گزارش‌های مرکز مطالعات زنجیره ارزش، میزان تولید گوگرد در سطح دنیا در سال ۲۰۱۶، بیش از ۶۰ میلیون تن بوده

که سهم ایران از این بازار، حدود ۲ میلیون تن بوده است. بیش از ۹۰٪ از گوگرد تولیدی در دنیا، صرف تولید اسید سولفوریک می‌شود [۱۶]. شکل (۱۲) تغییرات قیمت گوگرد و اسید سولفوریک را در سال‌های ۲۰۱۲ تا ۲۰۱۷ میلادی نشان می‌دهد.

اگر گازهای ترش ارسالی به فلر در شرکت پتروشیمی نوری، با ترکیب و ظرفیت مندرج در جدول (۱)، با نصب یک واحد تصفیه آمین، شیرین شوند و گاز سولفید هیدروژن، در یک واحد کلاوس به گوگرد تبدیل شود، محصولات طرح، سالانه حدود ۱۱ هزار تن گوگرد و ۶۸۰۰۰ تن LPG خواهد بود. با فرض قیمت ۲۰۰ دلار به ازای هر تن گوگرد، درآمد ناشی از فروش آن، کمتر از ۲/۵ میلیون دلار (معادل ۴۸۰ میلیارد ریال) در سال خواهد بود. در این حالت، درآمد عملیاتی طرح، حاصل از فروش گوگرد و LPG، کمتر از ۲۰۰۰ میلیارد ریال خواهد بود که کمتر از یک سوم درآمد عملیاتی روش تبدیل H_2S به متیل مرکاپتان است.

با توجه به این که هزینه اجرای این دو طرح، مشابه یکدیگر است، سود ناخالص پروژه تولید متیل مرکاپتان، بیش از چهار برابر فرایند شیرین‌سازی گاز ترش به روش جذب آمین است.



شکل ۱۲. روند تغییرات قیمت گوگرد و اسید سولفوریک در بین سال‌های ۲۰۱۲-۲۰۱۷ میلادی [۱۵].

۸. نتیجه‌گیری کلی

در این مقاله فرایندهای مختلفی برای حذف H_2S معرفی و بررسی شد و سعی بر آن بود تا برتری‌ها و کاستی‌های هر یک روشن شود. هدف اصلی این تحقیق شناسایی یک فرایند مناسب و اقتصادی‌تر، برای بازیافت گازهای ترش ارسالی به فلر بود. در این راستا، دو فرایند «تبدیل کاتالیستی سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان» و «روش جذب آمین» به طور خاص، با یکدیگر مقایسه شدند. یکی از مهم‌ترین فرضیات این مقایسه، خوراک و ظرفیت صنعتی یکسان برای هر دو فرایند بود.

بررسی‌ها نشان داد که روش تبدیل کاتالیستی سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان در مقایسه با فرایند جذب آمین، به عنوان یک فرایند شیرین‌سازی رایج، از اقتصاد بهتری برخوردار است؛ به طوری که سود ناخالص فرایند تبدیل کاتالیستی سولفید هیدروژن به متیل مرکاپتان، بیش از چهار برابر سود ناخالص فرایند شیرین‌سازی گاز ترش به روش آمین-کلاوس با ظرفیت و کیفیت خوراک مشابه است.

نتایج بررسی‌های انجام گرفته بر روی گازهای ترش پترشیمی نوری نشان می‌دهد که با شیرین‌سازی گازهای ترش این مجتمع پتروشیمیایی، ضمن جلوگیری از انتشار حجم زیادی از آلاینده‌های زیست محیطی - که از اهداف اصلی این طرح بوده است - سود آوری بیشتری یعنی سود ناخالص سالانه بیش از ۵۰۰۰ میلیارد ریال را نصیب شرکت می‌کند.

مراجع

- [5] World Bank Energy Website, "Global gas flaring and oil production: 1996 -2018", NOAA, Colorado School of Mines, GGFR, BP, EIA. (2020).
- [6] "BP Statistical Review of World Energy", British Petrolume Annually Report, 65th Edition, pp. 20-32, (2016).
- [۷] رضاپور، م. ج.، فریدانی، م.، "بررسی فرایندهای شیرین‌سازی گاز طبیعی و مقایسه این فرایندها با یکدیگر"، سومین کنفرانس بین‌المللی نوآوری‌های اخیر در شیمی، مهندسی شیمی، تهران، (۱۳۹۵).
- [8] Axens Company web site, <https://www.axens.net/product/process-licensing/20127/smartsulf.html>
- [9] Cline, C., Hoksberg, A., Abry, A., Janssen, A., "Biological process for H_2S removal from gas streams the shell-paques/thiopaqTM gas desulfurization process", Laurance Reid Gas Cond. Conf., (2003).
- [10] Shell Global Solutions: Tegnology Portfolio, (2014).
- [11] Sauer, J., Boeck, W., Hippel, L. V., Burkhardet, W., Rautenberg, S., Arntz, D., Hofen, W., "Catalyst, process for its preparation, and use for synthesis of methyl mercaptan", US5852219A, (1997).
- [12] Brand, A., Quashning, V., "Catalyst for the production of methyl mercaptan from methanol and H_2S ", US7687667B2, (2004).
- [13] Kudenkov, V. M., Kiseleva, L. I., Mashkina, A. V., "Interaction of methanol with hydrogen sulfide in the presence of K_2WO_4/Al_2O_3 ", React. Kinet. Catal. Lett., 45, pp. 227-233, (1991).
- [14] Yermakova, A. V., Mashkina, A. V., "Kinetic Model of the Reaction of Methanol with Hydrogen Sulfide", Kinet. Catal., 45, pp. 522-529, (2004).
- [15] Khaksar, S. A. M., Zivdar, M., Rahimi, R., "Investigation on the catalytic conversion of hydrogen sulfide to methyl mercaptan as a novel method for gas sweetening: Experimental and modeling approaches", Journal of Natural Gas Science and Engineering, 61, pp 97-105, (2019).
- [۱۶] مرکز مطالعات زنجیره ارزش، "بررسی وضعیت بازار و زنجیره ارزش گوگرد"، <https://vcnstudy.ir>، خرداد، (۱۳۹۷).
- [1] Emam, E. A., "Gas flaring in industry: an overview", Pet. Coa., 57, pp. 532-555, (2015).
- [2] Cheremisinoff, N. P., "Pressure safety design practices for refinery and chemical operations", 1st edition, William Andrew, (1991).
- [3] World Bank Energy Website, "New Gas Flaring Data Shows Mixed Results", NOAA, Colorado School of Mines, GGFR, (2017).
- [4] World Bank Energy Website, "The New Ranking-Top 30 Flaring Countries (2014-2018)", NOAA, Colorado School of Mines, GGFR, (2019).