

# مطالعه تجربی و مدل سازی عوامل مؤثر بر کاهش انتشار BTEX در کارخانه های گاز و گاز مایع

علیرضا دهاقین\*، حسین تقدیسیان و رادا زراسوند اسدی

پژوهشکده محیط زیست و بیوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۳/۸/۵

## چکیده

وجود قوانین زیست محیطی سخت گیرانه در مورد انتشار ترکیباتی همچون بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین (BTEX)، اهمیت انتشار این ترکیبات را در صنایع نفت و گاز نشان می دهد. این ترکیبات در طی عملیات نمدایی از گاز، جذب حلال (گلایکول) شده و سپس در طی عملیات احیای حلال، به اتمسفر راه می یابند. در این پژوهش انتشار بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین از یکی از واحدهای مایعات گازی در جنوب کشور به صورت کمی و کیفی مورد ارزیابی قرار گرفته و راهکار مناسب جهت کاهش انتشار این آلاینده ها ارائه شده است. با توجه به تأثیر عوامل عملیاتی بر میزان انتشار این ترکیبات، فرآیند احیای گلایکول شبیه سازی شده و تأثیر این عوامل بر میزان انتشار ترکیبات فوق و همچنین تأثیر روش های کنترل بر کاهش انتشار آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می دهد میزان انتشار بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلین از خروجی برج احیاء حلال در این واحد به ترتیب در حدود ۳۷۷۰، ۱۰۰۷، ۱۵ و ۲۰ kg در سال می باشد. همچنین بررسی های انجام شده نشان می دهد که مناسب ترین گزینه جهت کاهش انتشار این ترکیبات در واحد عملیاتی مورد نظر، استفاده از خنک کننده های هوایی می باشد. وجود این سامانه باعث کاهش میزان انتشار BTEX به زیر حد استاندارد وضع شده در کانادا در سال ۱۹۹۷ می شود.

**کلمات کلیدی:** آلودگی هوا، نمدایی گاز طبیعی، بنزن، BTEX، شبیه سازی فرآیند نمدایی

## مقدمه

یا تری اتیلن گلایکول (TEG) مورد استفاده قرار می گیرد که در این میان، تری اتیلن گلایکول متداول ترین حلال مورد استفاده می باشد. مزیت اصلی تری اتیلن گلایکول نسبت به سایر حلال ها، نقطه جوش بالاتر آن است که منجر به کاهش هدررفت حلال هنگام عملیات احیاء می گردد. اما مشکل اصلی تری اتیلن گلایکول، وزن ملکولی بالاتر آن است که باعث جذب بیشتر BTEX شده که به پیامد آن انتشار این ترکیبات نیز به اتمسفر افزایش می یابد [۱].

در فرآیند پالایش گاز طبیعی، از واحدهای نمدایی با گلایکول، جهت حذف بخار آب از گاز استفاده می شود. هدف از این کار، بهبود و اصلاح نقطه شبنم گاز به منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات و یا خوردگی جهت انتقال و یا فروش آن می باشد. در این فرآیند معمولاً یکی از انواع حلال همچون اتیلن گلایکول (EG)، دی اتیلن گلایکول (DEG) و

می‌باشد. در جدول ۱ برخی از خواص فیزیکی و استانداردهای تماس اتیلن گلایکول و BTEX ارائه شده است.

استانداردهای سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و کانادا بیان می‌دارد که در واحدهای نهمزدایی با ظرفیت بیش از  $8000 \text{ m}^3$  گاز طبیعی در روز، این واحدها موظف به کاهش میزان انتشار هیدروکربن‌های خطرناک تا حد ۹۵٪ نسبت به واحدهای بدون وجود سامانه کنترل، می‌باشند. به علاوه میزان انتشار بنزن (حتی با وجود سامانه کنترل تکمیلی و یا بهینه‌سازی فرآیند) نباید از حد  $900 \text{ kg}$  در سال تجاوز نماید. در جدول ۲ استانداردهای کانادا برای انتشار بنزن در واحدهای نهمزدایی با گلایکول ارائه شده است.

تحقیقات مختلفی در خصوص بررسی اثر متغیرهای عملیاتی بر کارایی واحد نهمزدایی و میزان انتشار آلاینده‌های هوا به‌خصوص BTEX انجام شده است. برای نمونه Braek و همکاران یکی از واحدهای نهمزدایی ابوظبی را مورد بررسی قرار داده و ضمن سنجش میدانی انتشار ترکیبات آلی فرار و BTEX، با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌ساز به بهبود متغیرهای عملیاتی پرداخته و میزان انتشار ترکیبات مذکور را کاهش دادند [۱۱]. در پژوهش Darwish و همکاران نیز با استفاده از نرم‌افزار Aspen Plus، اثر استفاده از دو معادله حالت مختلف در پیش‌بینی میزان انتشار BTEX در یکی از واحدهای نهمزدایی امارات متحده عربی بررسی شده است. این تحقیق نشان داد که استفاده از معادلات حالت مختلف، منجر به پیش‌بینی نتایج انتشار متفاوتی در مقایسه با نتایج میدانی می‌شود [۱۲]. مشفقیان و همکاران نیز با ارائه یک مدل ترمودینامیکی اثر درجه حرارت، فشار، نرخ گلایکول گردشی و غلظت گلایکول را بر میزان جذب آروماتیک‌ها بررسی کرده و سپس میزان جذب BTEX توسط گلایکول را با ارائه یک نمودار، معرفی کرده‌اند [۱۳].

در فرآیند مورد بررسی در این پژوهش، از اتیلن گلایکول به‌عنوان حلال استفاده می‌شود. این حلال بیشتر در فرآیندهای میعان‌گازی<sup>۱</sup> که در دمای پائین از جریان گاز جدا می‌شوند؛ استفاده می‌شود. به این نوع گلایکول، بازدارنده هیدرات نیز اطلاق می‌شود.

بررسی‌های مختلف نشان می‌دهد که انتشار آلاینده‌های هوا از واحدهای نهمزدایی گلایکول عمدتاً مربوط به جداکننده سه‌فازی اولیه، برج احیای گلایکول، جوش‌آور برج احیای گلایکول، مبدل‌های حرارتی واحد احیای گلایکول و پمپ‌های تزریق و انتقال گلایکول می‌باشد [۴-۲]. مهم‌ترین آلاینده هوا در واحدهای نهمزدایی، ترکیبات BTEX و به ویژه بنزن می‌باشد [۷-۵]. این مواد به‌صورت طبیعی در گاز طبیعی وجود داشته و به همین دلیل در حین فرآیند نهمزدایی، جذب گلایکول شده و سپس در قسمت‌های مختلف فرآیند از جمله جداکننده سه‌فازی و یا برج احیاء گلایکول، آزاد می‌شوند. بخارات خروجی از برج احیای گلایکول شاخص‌ترین نقطه انتشار این ترکیبات می‌باشد. همچنین نشستی‌های موجود در فرآیند نیز می‌تواند منبع دیگری از انتشار چنین ترکیباتی باشد که در مقایسه با بخارات خروجی از برج احیاء، قابل توجه نیست.

چندین مؤسسه از جمله انجمن تحقیقات سرطان دنیا، انجمن حفاظت محیط زیست آمریکا و اداره خدمات بهداشت آمریکا، بنزن را عامل سرطان خون (لوسمی) و درجه سرطان‌زایی آن یک معرفی کرده‌اند [۹ و ۸]. مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر انتشار بنزن از واحدهای نهمزدایی گاز عبارتند از: میزان بنزن موجود در گاز ورودی به کارخانه، نوع و میزان گلایکول گردشی، دمای گلایکول احیاء شده (دمای جوش‌آور برج جذب)، فشار برج جذب و شرایط جداکننده سه‌فازی. بر خلاف بنزن، دیگر ترکیبات آروماتیک این گروه یعنی تولوئن، اتیل بنزن و زایلن تأثیر کمتری بر سلامتی افراد داشته و خاصیت سرطان‌زایی آنها کمتر و یا ناشناخته

1. Natural Gas Liquids (NGL)

جدول ۱ - خواص فیزیکی و برخی از استانداردهای تماس اتیلن گلیکول و ترکیبات BTEX [۱۰ و ۱۱]

پارا زایلین	زایلین		اتیل بنزن	تولون	بنزن	اتیلن گلیکول	فرمول
	متا زایلین	ارتو زایلین					
$C_8H_{10}$	$C_8H_{10}$	$C_8H_{10}$	$C_8H_{10}$	$C_7H_8$	$C_6H_6$	$C_2H_6O_2$	
۱۰۶/۱۶	۱۰۶/۱۶	۱۰۶/۱۶	۱۰۶/۱۶	۹۲/۱۴	۷۸/۱۱	۶۲/۰۷	وزن ملکولی (g/mol)
۰/۸۶	۰/۸۶	۰/۸۸	۰/۸۶۶	۰/۸۷۰	۰/۸۷۶	۱/۱۱۳	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )
نامحلول	نامحلول	نامحلول	۰/۱۵	۰/۵۲	۱/۸۱	کاملا محلول	حلالیت در آب ۲۰ °C (g/l)
۲۰/۳	۲۰/۳	۲۰/۳	۱۸	۳۱	۶۰	---	حلالیت در اتیلن گلیکول ۲۵ °C (g/lit)
۱۳	-۴۸	-۲۵	-۹۵	-۹۵	۵/۵۳	-۱۲/۹	نقطه ذوب (°C)
۱۳۸	۱۳۹	۱۴۴	۱۳۶	۱۱۱	۸۰/۱	۱۹۷/۳	نقطه جوش (°C)
۰/۳۴	۰/۶۲	۰/۸۱۲	۰/۶۶۹	۰/۵۹۰	۰/۶۵۶	۲۴/۹	گرانروی ۲۰ °C (cP)
۰/۱ تا ۳	۰/۱ تا ۳	۰/۱ تا ۳	۰/۲ تا ۱/۶	۰/۵ تا ۲۶۰	۰/۲ تا ۱۶	---	غلظت در مناطق روستایی (μg/m <sup>3</sup> )
تا ۷۷۵	تا ۷۷۵	تا ۷۷۵	تا ۳۶۰	تا ۱۳۱۰	تا ۳۴۹	---	غلظت در نواحی صنعتی با ترافیک بالا (μg/m <sup>3</sup> )
TWA=۱۰۰ STEL=۱۵۰	TWA=۱۰۰ STEL=۱۵۰	TWA=۱۰۰ STEL=۱۵۰	TWA=۱۰۰ STEL=۱۲۰	۲۰	TWA=۰/۵ STEL=۲/۵	TWA=۱۰۰ (mg/m <sup>3</sup> )	استاندارد محیط کار توسط ACGIH* (ppm)
							استاندارد NFPA 704

American Conference of Industrial Hygienists\*

جدول ۲ - استاندارد زیست محیطی کانادا برای انتشار بنزن در واحدهای نمزدایی با گلیکول [۷]

استاندارد	شرایط جغرافیایی واحد عملیاتی	سال
۵ تن در سال	فاصله از مناطق مسکونی و یا تاسیسات عمومی بیشتر از ۷۵۰ متر	قبل از ژانویه ۱۹۹۹
۳ تن در سال	فاصله از مناطق مسکونی و یا تاسیسات عمومی کمتر از ۷۵۰ متر	از ژانویه ۱۹۹۹ تا ژانویه ۲۰۰۷
۳ تن در سال	-----	بعد از ژانویه ۲۰۰۷
۱ تن در سال	-----	

شده است. در این راستا ابتدا اندازه گیری میدانی از میزان انتشار BTEX از واحد مورد نظر انجام شد و سپس با استفاده از شبیه سازی کامل فرآیند، تأثیر متغیرهای عملیاتی بر میزان انتشار BTEX بررسی گردید. در نهایت نیز یک سامانه کنترلی جهت کاهش میزان انتشار ترکیبات BTEX پیشنهاد و با استفاده از داده های شبیه سازی، میزان کاهش انتشار آلاینده ها مشخص شد.

رحیم پور و همکاران نیز در پژوهشی دیگر با بهینه سازی شرایط عملیاتی واحد نمزدایی پالایشگاه گاز سرخون، کارآیی این واحد را بهبود بخشیده و نشان دادند که علاوه بر افزایش محصول LPG، به میزان قابل توجهی انتشار گازهای گلخانه ای نیز کاهش می یابد [۱۴].

در این پژوهش، انتشار BTEX از یک واحد نمزدایی در یکی از کارخانه های گاز مایع جنوب کشور بررسی

## روش تحقیق

روش‌های مختلفی جهت تعیین میزان انتشار BTEX از واحدهای نهم‌دایمی گلایکول وجود دارد که برخی از مهم‌ترین این روش‌ها عبارتند از [۱۵]:

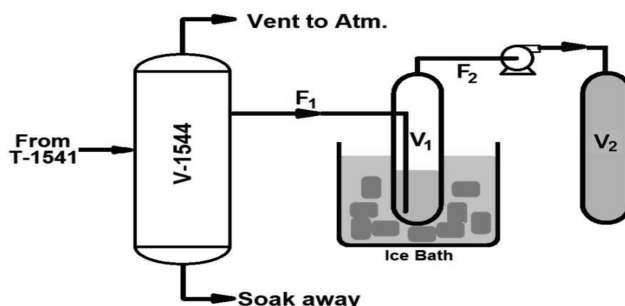
- ۱- آنالیز گاز ورودی و خروجی کارخانه
- ۲- آنالیز گلایکول غنی و آب‌گیری شده جهت تعیین میزان آلودگی جدا شده از گلایکول در برج احیاء
- ۳- آنالیز مستقیم بخارات خروجی از برج احیاء
- ۴- شبیه‌سازی فرآیند احیاء گلایکول با استفاده از نرم‌افزارهای شبیه‌ساز همچون HYSYS و یا GRI-Calc (در صورت عدم امکان آنالیز مستقیم) در روش اول میزان آروماتیک‌های موجود در خوراک اصلی کارخانه و همچنین محصولات نهایی اندازه‌گیری شده و سپس بر اساس موازنه جرم، میزان آروماتیک‌های منتشر شده محاسبه می‌گردد. لازم به توضیح است که آنالیزهای معمول گاز طبیعی عموماً شامل ترکیبات  $C_1$  تا  $C_6^+$  می‌باشد. در حالی که به منظور استفاده از این روش، می‌بایست آنالیز گاز ورودی و محصولات از  $C_1$  تا  $C_{10}^+$  موجود باشد. در روش دوم نیز از موازنه جرم بر روی جریان گلایکول استفاده می‌شود. در این روش میزان BTEX در گلایکول غنی و رقیق به دقت اندازه‌گیری شده و سپس با استفاده از موازنه جرم، میزان انتشار این آلاینده‌ها محاسبه می‌گردد. در روش سوم بخارات خروجی از برج احیاء گلایکول به‌صورت مستقیم آنالیز شده تا میزان انتشار BTEX مشخص شود. لازم به یادآوریست که بخارات خروجی از برج احیاء گلایکول اصلی‌ترین مکان انتشار این آلاینده‌ها می‌باشد و انتشار از نقاط دیگر در مقایسه با بخارات خروجی از برج احیاء، قابل توجه نیست. در روش چهارم با استفاده از شبیه‌سازی فرآیند و انتخاب مدل ترمودینامیکی مناسب، میزان انتشار آلاینده‌ها به هوا پیش‌بینی می‌شود. در این روش آنالیز خوراک واحد، اطلاعات فرآیندی و همچنین شرایط کارکرد عملیاتی واحد مورد نیاز می‌باشد. لازم به توضیح است که این روش به‌عنوان روش جایگزین و در شرایطی که آنالیز مستقیم امکان‌پذیر نباشد،

توصیه می‌گردد. چرا که این روش در مقایسه با سه روش تجربی نخست، دقت لازم را نداشته و بسته به خطای شبیه‌سازی و دقت معادلات حالت انتخاب شده در آن، دارای خطا خواهد بود.

در این پژوهش از روش سوم یعنی آنالیز مستقیم بخارات خروجی از برج احیاء گلایکول جهت سنجش میزان انتشار BTEX استفاده شده است. در این راستا با نمونه‌برداری از بخارات منتشر شده و آنالیز آن و اندازه‌گیری دبی بخارات خروجی، دبی جرمی انتشار آلاینده‌ها به اتمسفر، مشخص می‌گردد.

## مواد و روش‌ها

شکل ۱ طرح کلی سامانه نمونه‌برداری از بخارات خروجی برج احیاء گلایکول را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در فرآیند واقعی، بخارات خروجی از برج احیاء گلایکول (T-1541) ابتدا وارد ظرف جداکننده (V-1544) می‌شود. در این ظرف به علت افت نسبی دما، بخشی از این بخار (عمدتاً بخار آب) به‌صورت مایع جدا و به سامانه پالایش پساب وارد می‌شود و بخار باقی مانده نیز به اتمسفر تخلیه می‌شود. به منظور تعیین انتشار BTEX تخلیه شده به اتمسفر (BTEX موجود در جریان Vent to Atm)، نمونه‌برداری از بخار موجود در ظرف جداکننده (V-1544) انجام می‌شود. در این راستا بخارات نمونه‌برداری شده پس از عبور از حمام یخ و جدا شدن مایعات قابل چگالش در ظرف  $V_1$ ، به مخزن جمع‌آوری گاز  $V_2$  هدایت می‌شوند. سپس با استفاده از پمپ‌های مخصوص، حجم مشخصی از این گاز به لوله‌های حاوی کربن فعال هدایت شده و سپس این لوله‌ها جهت آنالیز به آزمایشگاه ارسال می‌گردد. نمونه‌های کربن فعال پس از انتقال به آزمایشگاه، با استفاده از حلال دی‌سولفیدکربن مورد استخراج قرار گرفته و با دستگاه کروماتوگرافی گازی مطابق روش NIOSH-1501 آنالیز می‌شوند [۱۶].



شکل ۱- طرح‌واره سامانه نمونه‌برداری از بخار خروجی برج احیاء گلاپکول: T-1541 برج احیاء؛ V-1544: ظرف جداکننده؛  $F_1$ : بخار نمونه‌برداری شده؛  $V_1$ : ظرف مایع‌سازی بخار نمونه‌برداری شده؛  $F_2$ : گاز غیر قابل چگالش جهت جمع‌آوری و آنالیز؛  $V_2$ : ظرف جمع‌آوری گاز جهت آنالیز

جدول ۳ - نتایج اندازه‌گیری بنزن، تولوئن، اتیل‌بنزن و زایلن

میزان انتشار BTEX به جو (kg/hr) در جریان $F_1$				غلظت در جریان $F_2$ ( $g/m^3$ )				حجم فاز مایع شده در حمام یخ (cc)	حجم فاز مایع شده در حمام یخ (cc)	تاریخ
زایلن‌ها	اتیل‌بنزن	تولوئن	بنزن	زایلن‌ها	اتیل‌بنزن	تولوئن	بنزن			
۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۱۴	۰/۱۱۳	۰/۳۹	۰/۱۲۰	۰/۱۰	۷/۸۷	۲۷/۱۶	۲۲۰۰	۵۳۰	۸۶/۱۲/۲
۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۲	۰/۱۲۲	۰/۴۷	۰/۲۰	۰/۱۴	۸/۵۰	۳۲/۷۰	۱۳۰۰	۳۵۰	۸۷/۲/۹
۰/۰۰۲۳	۰/۰۰۱۷	۰/۱۱۵	۰/۴۳	۰/۱۶	۰/۱۲	۸/۰	۲۹/۹۳	۱۷۵۰	۴۴۰	میانگین

مورد استفاده در شبیه‌سازی بیان شده است. شکل ۲ طرح کلی شبیه‌سازی فرآیند احیاء گلاپکول در این پژوهش را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، جریان گلاپکول غنی (Rich Glycol) ابتدا با گذر از دو مبدل حرارتی E-1544 و E-1543 به کسب حرارت از گلاپکول رقیق پرداخته و سپس وارد جداکننده سه‌فازی V-1541 می‌شود. در این جداکننده سه‌فازی، گازهای محلول در اتیلن گلاپکول، به‌صورت بخارات هیدروکربنی از گلاپکول جدا شده و از بالای جداکننده سه‌فازی توسط جریان HCVap. to Flare به مشعل هدایت می‌گردد. جریان میانی این جداکننده سه‌فازی شامل اجزاء نامحلول و ترکیبات ناشی از تجزیه حرارتی حلال می‌باشد که به‌صورت سرکف (Skim Oil) از روی فاز اتیلن گلاپکول جدا شده و به سامانه پالایش پساب ارسال می‌گردند. جریان زیرین جداکننده سه‌فازی نیز گلاپکول غنی است که در نهایت پس از گذر از مبدل حرارتی E-1542 به برج احیاء گلاپکول (T-1541) وارد می‌شود تا گلاپکول رقیق (یا آب‌گیری شده) را برای استفاده مجدد در واحد جذب، فراهم نماید.

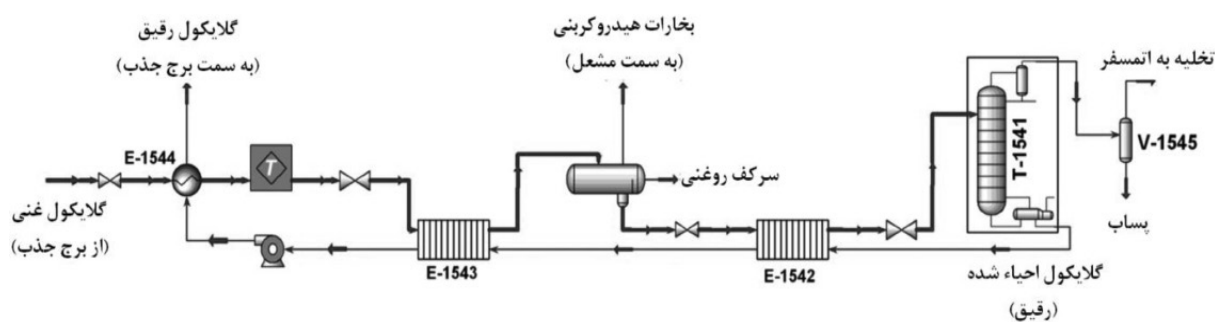
با مشخص شدن میزان BTEX موجود در ظرف  $V_2$  (یا همان جریان  $F_2$ ) و انجام محاسبات تعادل ترمودینامیکی برای ظرف  $V_1$ ، دبی و میزان BTEX جریان  $F_1$  نیز مشخص شده و به پیامد آن میزان BTEX موجود در جریان تخلیه به اتمسفر (Vent to Atm.) مشخص می‌گردد. نتایج نمونه‌برداری انجام شده و میزان BTEX موجود در جریان‌های  $F_1$  و  $F_2$  در جدول ۳ ارائه شده است.

### شبیه‌سازی واحد احیاء گلاپکول

به منظور بررسی تأثیر عوامل مختلف عملیاتی بر کارکرد واحد احیاء گلاپکول و میزان انتشار آلودگی در واحد مورد نظر، شبیه‌سازی این واحد با کمک نرم‌افزار HYSYS انجام پذیرفت. در این راستا ابتدا شبیه‌سازی فرآیند با کمک اطلاعات طراحی انجام شد. سپس به منظور انطباق هر چه بیشتر شبیه‌سازی با شرایط عملیاتی واقعی، داده‌های عملیاتی فرآیند جمع‌آوری و در شبیه‌سازی، مورد استفاده قرار گرفت. در جدول ۴ برخی از مهم‌ترین داده‌های طراحی و عملیاتی

جدول ۴- داده‌های عملیاتی طراحی و واقعی واحد احیاء گلیکول در کارخانه گاز و گاز مایع

دبی (m <sup>3</sup> /hr)		فشار (bar)		دما (°C)		نام جریان
محدوده عملیاتی	داده طراحی	محدوده عملیاتی	داده طراحی	محدوده عملیاتی	داده طراحی	
۵ تا ۸	۸	۸ تا ۸/۵		-۲۵ تا -۱۰	۳ تا ۱۷	Rich Glycol
		۸	۸	-۲۵ تا -۱۰	۳	To E-1544
۵ تا ۸		۷	۷	۱۹	۱۷	E-1544 outlet
۵ تا ۸		۷	۷	۲۰	۱۷	To E-1545
		۶/۵	۶/۵	۲۰	۲۵	To E-1543
		۶	۶	۶۵ تا ۶۰	۵۲	To V-1541
		۵ تا ۴/۵	۵ تا ۴/۵		دما ثابت	V-1541 outlet
۱۰٪ دبی کل	۱۰٪ دبی کل	۴/۹ تا ۴/۵	۴/۹ تا ۴/۵		دما ثابت	F-1541 & 2 outlet
		۴/۹ تا ۴/۵	۴/۹ تا ۴/۵		دما ثابت	To E-1542
		۴/۹ تا ۴/۵	۴/۹ تا ۴/۵	۹۰	۹۳	T-1541 Feed
		۰/۲	۰/۳	۱۲۰ تا ۱۱۸	۹۳	V-1542 outlet (Lean Gly)
		۰/۲		۱۱۰	۷۲	E-1542 outlet
		۰/۲		۸۰ تا ۶۰	۳۷	E-1543 outlet
		۴۵ تا ۴۱	۶۱ تا ۵۵	۸۰ تا ۶۰		To E-1544
		۴۵ تا ۴۱	۶۱ تا ۵۵	۵۵ تا ۳۸	۲۱	E-1544 outlet (Lean Gly)



شکل ۲- نمودار جریانی واحد احیاء گلیکول (بدون سامانه کنترلی)

مناسب دما، بخارات گلیکول مایع شده و بخار آب و سایر ترکیبات فرار به ظرف جداکننده V-1545 هدایت می‌شوند. در ظرف V-1545 به علت افت دما، بخش عمده‌ای از بخار (عمدتاً بخار آب) به صورت مایع جدا شده و توسط جریان Soak Away به سامانه پالایش پساب هدایت می‌شوند. بخار باقی‌مانده که شامل ترکیبات آب، BTEX و

به منظور جداسازی بهینه در جدا کننده سه فازی، می‌بایست زمان ماند مناسبی را برای گلیکول غنی در آن در نظر گرفت. پس از جداکننده سه فازی، گلیکول غنی وارد برج احیاء می‌گردد. در جوش آور برج احیاء به علت تفاوت نقطه جوش آب و گلیکول، بخار آب و دیگر ترکیبات فرار از اتیلن گلیکول جدا می‌شوند. در خنک کننده بالای برج نیز با تنظیم



مقادیر طراحی و عملیاتی پرداخته شد تا حساسیت فرآیند نسبت به این تغییرات مشخص شود. در شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب تأثیر دمای جوش‌آور برج احیای گلایکول بر درصد جرمی گلایکول احیا شده و میزان هدر رفت آن از بالای برج احیاء با فرض این که دمای بالای برج  $100/3^{\circ}\text{C}$  باشد، رسم شده است. در شرایط عملیاتی واقعی، جزء جرمی گلایکول در جوش‌آور  $76\%$  و دمای جوش‌آور و خنک‌کننده برج احیاء به ترتیب  $114^{\circ}\text{C}$  و  $100/3^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دمای جوش‌آور اگر چه غلظت گلایکول رقیق افزایش می‌یابد، اما از سوی دیگر میزان هدر رفت گلایکول از بالای برج نیز افزایش می‌یابد. این بدان معناست که می‌بایست یک بهینه‌سازی بین جزء جرمی گلایکول احیا شده در پایین برج و هدرروی بیشتر آن از بالای برج انجام داد. شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش هفت درجه‌ای دمای جوش‌آور برج احیای گلایکول، میزان هدر رفت گلایکول در حدود چهار برابر افزایش می‌یابد. چنین حساسیت بالایی، نشان‌دهنده اهمیت دقت ابزار کنترلی، کالیبراسیون منظم آنها و همچنین دقت اپراتورهای اتاق کنترل در کارکرد بهینه واحد می‌باشد.

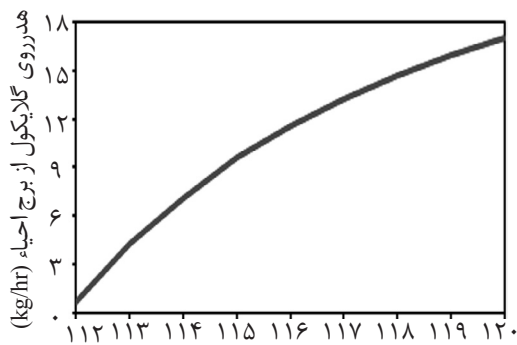
در شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب تأثیر دمای خنک‌کننده بالای برج احیاء بر میزان هدر رفت گلایکول در دو حالتی که جزء جرمی گلایکول رقیق در پائین برج  $76/0\%$  و  $78/0\%$  باشد رسم شده است. چنانچه مقایسه این دو شکل نشان می‌دهد در یک دمای معین برای خنک‌کننده بالای برج، با افزایش درصد گلایکول در پائین برج میزان هدر رفت گلایکول افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش دمای دو درجه‌ای خنک‌کننده برج احیاء از  $100/5^{\circ}\text{C}$  به  $102/5^{\circ}\text{C}$ ، میزان هدر رفت گلایکول تقریباً دو برابر می‌شود. این امر نشان‌دهنده اهمیت تنظیم حسگر دمای خنک‌کننده بالای برج و کالیبراسیون منظم آن می‌باشد چرا که با تغییر اندک دما در بالای برج، میزان هدرروی گلایکول به شدت افزایش می‌یابد.

مقدار کمی گلایکول است از طریق جریان Vent to Atm. به اتمسفر تخلیه می‌شود. چنانچه پیشتر بیان شد، این جریان شاخص‌ترین نقطه انتشار آلاینده‌های بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن می‌باشد. همچنین این جریان یکی از مهم‌ترین نقاط انتشار گلایکول نیز می‌باشد. البته عمده هدرروی حلال گلایکول به صورت مایع و در جریان میانی جدا کننده سه فازی V-1541 و جریان Soak Away می‌باشد که به سامانه پساب وارد می‌شوند، ولی انتشار این حلال به اتمسفر تنها در بخارات خروجی ظرف V-1545 است که در مقایسه با دو جریان فوق بسیار کمتر می‌باشد.

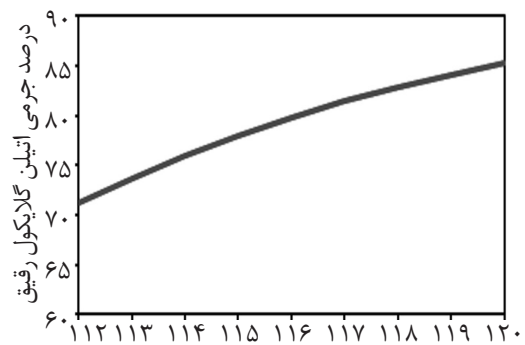
## نتایج و بحث

**بخش تجربی:** چنانچه در جدول ۳ مشخص است، در شرایط عملیاتی عادی، میزان انتشار مهم‌ترین آلاینده یعنی بنزن  $43/0\text{ kg/hr}$  می‌باشد که این مقدار، سالیانه  $3770\text{ kg}$  خواهد بود. مقایسه این ارقام با استانداردهای کانادا نشان می‌دهد که میزان انتشار بنزن، بیش از رقم قابل قبول این استانداردها می‌باشد (برای نمونه طبق استاندارد سال ۲۰۰۷ کشور کانادا برای واحدهای احیاء گلایکول، حداکثر انتشار بنزن  $1\text{ ton}$  در سال می‌باشد). به همین دلیل جهت دستیابی به استاندارد کشور کانادا می‌بایست از سامانه‌های کنترل تکمیلی جهت کاهش میزان انتشار بنزن استفاده نمود. میزان انتشار دیگر آروماتیک‌ها یعنی، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن نیز به ترتیب در حدود  $1007$ ،  $15$  و  $20\text{ kg}$  در سال می‌باشد.

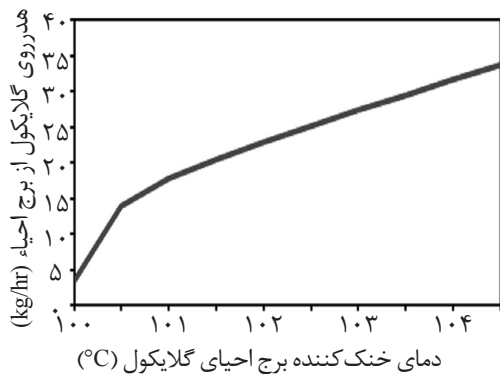
**بخش مدل سازی:** با شبیه‌سازی فرآیند و بررسی دقت و صحت نتایج مدل سازی با داده‌های عملیاتی، امکان بررسی عوامل مختلف تأثیرگذار بر انتشار ترکیبات BTEX و هدرروی گلایکول فراهم می‌گردد. در این راستا ابتدا با انجام مطالعات موردی گوناگون، عوامل فرآیندی مؤثر مورد شناسایی قرار گرفت و سپس به بررسی دقیق تک تک این عوامل حول



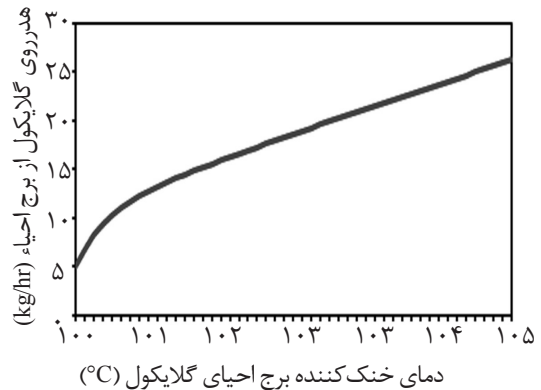
شکل ۴- تأثیر دمای جوش آور برج احیای گلایکول بر هدررفت گلایکول از بالای برج (دمای بالای برج ۱۰۰/۳ °C)



شکل ۳- تأثیر دمای جوش آور برج احیای گلایکول بر درصد جرمی اتیلن گلایکول رقیق (دمای بالای برج ۱۰۰/۳ °C)



شکل ۶- تأثیر دمای خنک کننده برج احیاء گلایکول بر هدررفت گلایکول از بالای برج (جزء جرمی اتیلن گلایکول در پایین برج = ۰/۷۸)



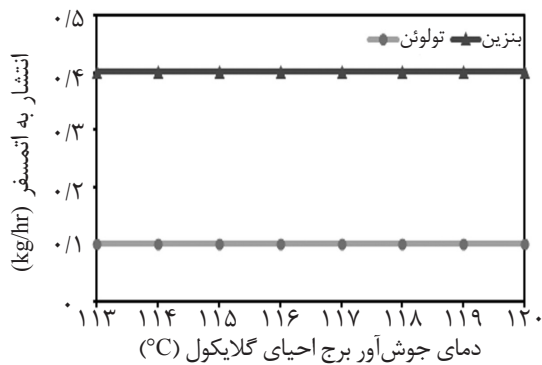
شکل ۵- تأثیر دمای خنک کننده برج احیاء گلایکول بر هدررفت گلایکول از بالای برج (جزء جرمی اتیلن گلایکول در پایین برج = ۰/۷۶)

جهت تأمین بار حرارتی جوش آور به کمترین مقدار خود می‌رسد، اما از سوی دیگر هدررفت گلایکول از بالای برج به شدت افزایش می‌یابد. از این رو می‌بایست دمای خنک کن بالای برج چنان انتخاب شود که بین هدرروی بیشتر حلال و کاهش مصرف انرژی در جوش آور برج، تعادل مناسبی برقرار باشد. در شکل ۸ تأثیر دمای جوش آور بر میزان انتشار بنزن و تولوئن (به‌عنوان بیشترین اجزاء در میان ترکیبات BTEX) در شرایطی که جزء جرمی گلایکول در جوش آور برابر ۰/۷۶٪ و دمای خنک کن بالای برج برابر ۱۰۰/۳ °C باشد، رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دمای جوش آور میزان انتشار هر دو آلاینده به اتمسفر تغییری نمی‌یابد.

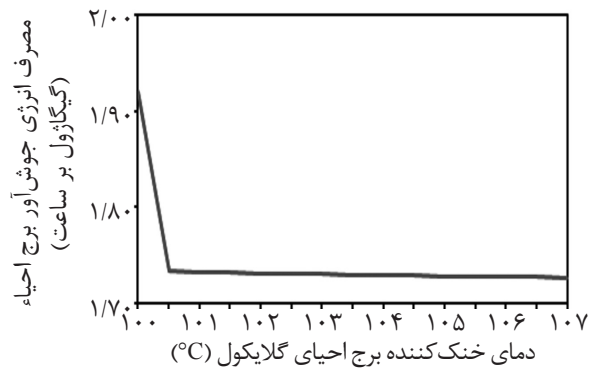
همچنین انتخاب دمای مناسب در خنک کننده بالای برج، بر میزان انتشار آلاینده‌ها نیز تأثیر دارد. در شرایط کارکرد عادی برج، میزان انتشار گلایکول به اتمسفر توسط جریان Vent to Atm. در حدود ۰/۰۴۴ kg/hr در ساعت معادل ۳۸/۵ kg در سال می‌باشد.

در شکل ۷ تأثیر دمای خنک کن برج احیاء بر بار حرارتی جوش آور در شرایطی که جزء جرمی گلایکول رقیق در پایین برج ۰/۷۶٪ باشد، نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در بازه دمایی ۱۰۰ تا ۱۰۰/۵ °C به علت افزایش چگالش بخار آب و بازگشت آن به برج، نرخ تغییرات بار حرارتی جوش آور نیز شدید بوده و پس از آن شیب تغییرات اندک می‌باشد. این امر نشان می‌دهد اگر چه با تنظیم دمای خنک کننده برج احیاء در دمای ۱۰۰/۵ °C یا بیشتر، میزان مصرف انرژی





شکل ۸- تأثیر دمای جوش آور برج احیاء گلایکول بر میزان انتشار بنزن و تولوئن به اتمسفر در شرایط کارکرد عادی برج



شکل ۷- تأثیر دمای خنک کن برج احیاء گلایکول بر بار حرارتی جوش آور برج (جزء جرمی گلایکول رقیق در پائین ۰/۷۶)

دلیل همواره در شرایط کارکرد عادی واحد، پس از جداکننده سه فاز، بنزن به همراه گلایکول به برج احیاء گلایکول وارد می شود.

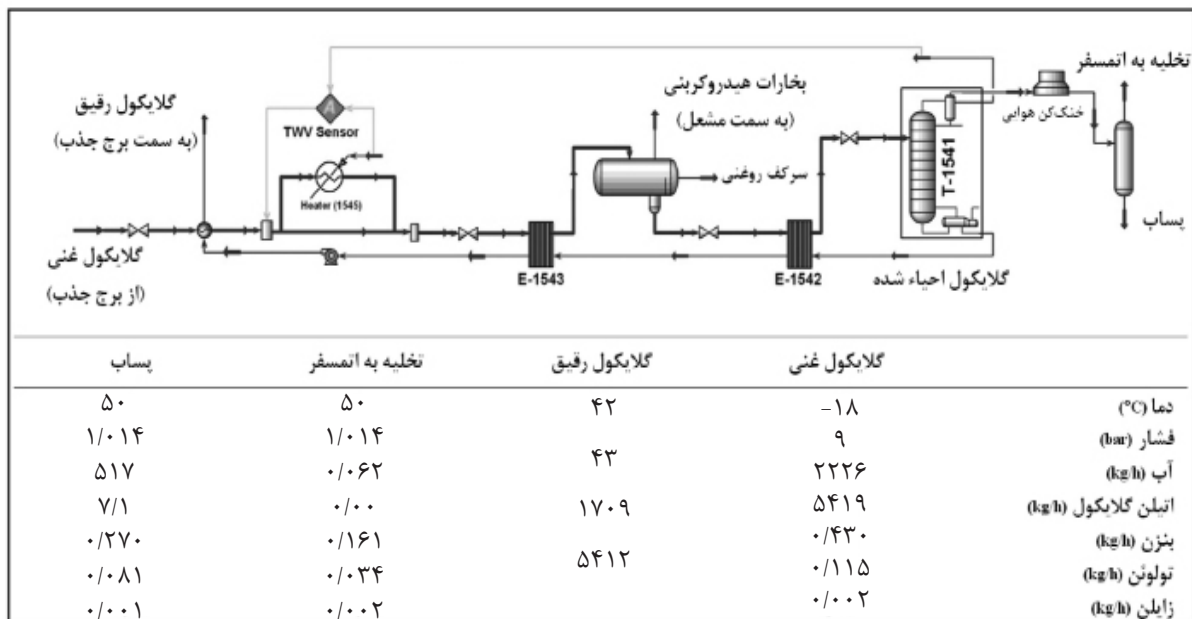
**پیشنهاد روش کنترل مناسب:** به طور کلی به منظور کاهش انتشار آلاینده های BTEX از واحدهای احیاء گلایکول از دو روش سامانه تبریدی و فرآیند احتراق استفاده می شود. در روش نخست با نصب سامانه تبادل حرارتی تلاش می شود تا بخارات حاوی BTEX چگالش یافته و به سیستم پالایش پساب هدایت شود. اما در روش دوم تلاش می شود تمامی جریان هایی که حاوی ترکیبات BTEX هستند به سامانه احتراقی مانند مشعل و یا زباله سوز هدایت شوند تا در طی فرآیند احتراق به ترکیبات بی خطر اکسید شوند. معمولاً استفاده از سامانه های احتراقی مانند مشعل به تنهایی توصیه نمی شود و در مناطقی که استانداردهای سخت گیرانه تری داشته و یا کنترل بو نیز مد نظر باشد به عنوان یک فرآیند تکمیلی به فرآیند چگالش افزوده می شود. به همین دلیل رویکرد در پیش گرفته شده در این پژوهش استفاده از سامانه تبریدی، جهت کاهش انتشار BTEX در جریان بخار خروجی از مخزن (V-1545) می باشد. در این راستا اولین گزینه، استفاده از خنک کننده های گلایکول موجود در واحد می باشد. شبیه سازی انجام شده نشان می دهد در صورتی که از خنک کننده های گلایکول استفاده شود به دلیل انتقال میزان قابل توجهی

چرا که نقطه جوش این دو جزء پایین تر از دمای جوش آور در شرایط کارکرد عادی برج بوده و از این رو در کمترین دمای جوش آور نیز تمام این دو ترکیب از گلایکول جدا می شوند. بررسی اثر تغییر دما و فشار جداکننده سه فاز بر جزء جرمی بنزن در جریان های خروجی به مشعل (HC Vap. To Flare) و سامانه پساب (Skim Oil) نشان می دهد با تغییر فشار و دمای جداکننده سه فاز، جزء جرمی بنزن در هر دو جریان تغییری نمی یابد که این امر به دلیل حل شدن کامل بنزن در گلایکول می باشد. به بیان دیگر در این شرایط، غلظت بنزن در گلایکول در زیر حد اشباع خود می باشد به گونه ای که بنزن به طور کامل در گلایکول حل شده و از این رو تغییر دما و فشار تأثیری بر عملکرد جداکننده سه فاز ندارد. همچنین چنانچه غلظت بنزن موجود در گلایکول در حد اشباع باشد، با کاهش دما، حلالیت بنزن در گلایکول کاهش یافته که باعث جدا شدن بنزن در فاز میانی جداکننده سه فاز و هدایت آن به سمت جریان سامانه پساب می شود. بر عکس چنانچه دمای جداکننده سه فاز افزایش و یا فشار آن کاهش یابد، فراریت بنزن افزایش یافته و این جزء به سمت جریان مشعل هدایت می شود. با این همه میزان بنزن موجود در خوراک گاز طبیعی کارخانه هرگز چنان بالا نیست که حلالیت بنزن در گلایکول به حد اشباع خود برسد و به همین

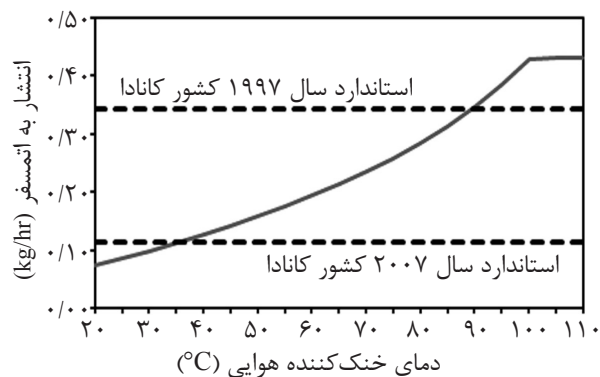
مشاهده می‌شود با کاهش دمای جریان خروجی از بالای برج احیاء تا  $50^{\circ}\text{C}$  توسط خنک‌کن هوایی، میزان انتشار بنزن از  $430 \text{ gr/hr}$  (معادل  $3/77 \text{ t/y}$ ) تا حدود  $160 \text{ gr/hr}$  (معادل  $1/4 \text{ t/y}$ ) کاهش می‌یابد و این بدان معناست که با استفاده از فرآیند چگالش، میزان انتشار بنزن در حدود  $63\%$  کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، با کاهش دمای جریان خروجی از خنک‌کننده برج احیاء گلیکول تا  $50^{\circ}\text{C}$ ، استاندارد سال ۱۹۹۷ کانادا کاملاً رعایت خواهد می‌شود اما جهت دستیابی به استاندارد سال ۲۰۰۷ کانادا، استفاده از خنک‌کننده هوایی به تنهایی کافی نبوده و می‌بایست از سامانه‌های تکمیلی کاهش انتشار BTEX همچون سامانه احتراقی بهره گرفت. چرا که با توجه به شرایط اقلیمی منطقه و گرمسیر بودن آن، کارکرد خنک‌کننده هوایی با محدودیت‌هایی همراه بوده و از این رو امکان دستیابی به استاندارد سال ۲۰۰۷ کانادا تنها با استفاده از سامانه چگالش امکان‌پذیر نمی‌باشد. لازم به توضیح است که استفاده از این سامانه باعث کاهش انتشار بخارات گلیکول نیز می‌شود.

انرژی از بخارات خروجی از مخزن V-1545 به گلیکول غنی، دمای گلیکول غنی به حدی افزایش می‌یابد که امکان خنک کردن گلیکول خروجی از برج احیاء، که در حال حاضر در خنک‌کن‌های گلیکول-گلیکول انجام می‌گیرد، وجود ندارد. همچنین در صورت استفاده از خنک‌کننده‌های تماس مستقیم<sup>۱</sup> نیز مقادیر قابل توجهی آب مصرف می‌شود که در این منطقه به دلیل کمبود آب، استفاده از این روش نیز توصیه نمی‌شود.

بدین ترتیب تنها سیستم کنترلی که کمترین اختلال را در فرآیند احیاء گلیکول ایجاد می‌نماید استفاده از خنک‌کننده‌های هوایی می‌باشد [۵]. در این راستا مطابق شکل ۹ از یک خنک‌کننده هوایی قبل از ظرف V-1545 استفاده می‌شود. تبادل حرارتی انجام شده در خنک‌کن هوایی باعث می‌شود که ترکیبات BTEX پس از گذر از خنک‌کن هوایی مایع شده و سپس در ظرف V-1545، به سامانه پالایش پساب هدایت شوند. در شکل ۱۰ اثر خنک‌کننده هوایی بر میزان انتشار آلاینده بنزن نشان داده شده است. همان‌گونه که



شکل ۹- نمودار جریانی واحد احیاء گلیکول همراه با سامانه خنک‌کننده هوایی جهت کاهش انتشار آلاینده‌ها از برج احیاء



شکل ۱۰- تأثیر دمای خنک کننده هوایی بر میزان انتشار بنزن در جریان خروجی به اتمسفر

### نتیجه گیری

گونه ایست که همواره غلظت بنزن در گلایکول در زیر حد اشباع خود می باشد.

۶- مهم ترین منبع انتشار BTEX و گلایکول به اتمسفر در کارخانه مورد نظر، بخارات خروجی از برج احیاء می باشد که بر اساس محاسبات و اندازه گیری های انجام شده، سالیانه حدود  $4812 \text{ kg BTEX}$  و  $38/5 \text{ kg}$  گلایکول به هوا وارد می شود. از این میان سهم بنزن به عنوان مهم ترین و خطرناک ترین آلاینده در حدود  $3770 \text{ kg/hr}$  می باشد.

۷- به منظور کاهش انتشار آلاینده های خروجی از برج احیاء گلایکول تا حد استانداردهای جهانی می بایست از سیستم های کنترل تکمیلی استفاده شود که مناسب ترین گزینه جهت کاهش انتشار این بخارات، استفاده از خنک کننده هوایی می باشد.

۸- استفاده از خنک کننده هوایی و کاهش دمای بخارات خروجی از برج احیاء تا  $50^\circ\text{C}$  باعث می شود میزان انتشار بنزن از  $3/77$  به حدود  $1/4 \text{ t/y}$  کاهش یابد.

۹- حساسیت بالای دمایی در خنک کننده و جوش آور برج احیاء نشان دهنده اهمیت تنظیم و کالیبراسیون منظم حسگرهای دمایی در بالا و پایین برج می باشد. چرا که تغییر اندک دما در هر یک از این دو نقطه کارکرد برج، میزان جداسازی و هدر رفت گلایکول را به شدت تغییر می دهد.

۱- دمای خنک کن برج احیاء تأثیر زیادی در میزان هدر رفت گلایکول از بالای برج دارد، به گونه ای که با افزایش دما از  $100/5^\circ\text{C}$  تا  $102/5^\circ\text{C}$ ، میزان هدررفت گلایکول از خنک کن تقریباً دو برابر می شود.

۲- با کاهش دمای خنک کننده برج احیاء در بازه دمایی  $100^\circ\text{C}$  تا  $100/5^\circ\text{C}$  اگر چه میزان هدررفت گلایکول کاهش می یابد اما مصرف انرژی جوش آور به شدت افزایش می یابد. محاسبات انجام شده نشان می دهد دمای بهینه و مناسب برای خنک کن بالای برج احیاء در حدود  $100/3^\circ\text{C}$  می باشد.

۳- افزایش دمای جوش آور برج احیاء اگر چه باعث افزایش غلظت گلایکول در گلایکول احیاء شده می گردد، اما از سوی دیگر میزان هدررفت گلایکول در بالای برج را به شدت افزایش می دهد. با افزایش هفت درجه ای دمای جوش آور برج احیاء گلایکول، میزان هدررفت گلایکول در حدود چهار برابر افزایش می یابد.

۴- غلظت بهینه گلایکول در گلایکول احیاء شده،  $76\%$  (وزنی) می باشد که جهت دستیابی به این غلظت، دمای جوش آور باید در حدود  $114^\circ\text{C}$  تنظیم شود.

۵- تغییر فشار و دمای جداکننده سه فازی، تأثیری بر عملکرد آن در جداسازی بنزن ندارد چرا که شرایط خوراک گاز طبیعی کارخانه به

## مراجع

- [1]. Ebeling O. H., Lydon L. A., and Covington K. K., "Reduce emissions and operating costs with appropriate Glycol selection, proceeding of the seventy," Seventh GPA Annual Convention, Tulsa Gas Processors Association, 1998.
- [2]. Vincent M. W. and Jerry A., "Influence of process operations on VOC and BTEX emissions from Glycol dehydration units," Proceeding of the Seventh GPA Annual Convention, Tulsa Gas Processors Association, 1998.
- [3]. American Petroleum Institute, "Specification for glycol-type gas dehydration units," API Specification 12 GDV(SPEC 12 GDV), First edition, 1990.
- [4]. USEPA Document No: EPA 430-B-03-0B, "Optimize glycol circulation and install flash tank separators in glycol dehydrators," 2003.
- [5]. "Control of benzene emissions from glycol dehydrators," Canadian Association of Petroleum Producers (CAPP) Publication, Best Management Practices, 2006.
- [6]. ACGIH, "Threshold limited value for chemical substances and physical agents," American conference of Governmental Industrial Hygienists, 1997.
- [7]. U. S. Code of Federal Registration, 40CFR Part 63, "National emission standards for hazardous air pollutants: oil and natural gas production and natural gas transmission and storage," Final Rule, Vol. 64, No.116, Jun.17, 1999.
- [8]. Smith Martyn T., "Advances in understanding benzene health effects and susceptibility," Ann. Rev. Pub. Health, 31, pp. 133-48, 2010.
- [9]. Rana S. V. and Verma Y., "Biochemical toxicity of benzene," J. Environ. Biol. Vol. 26, No. 2, pp. 157-68, 2005.
- [10]. Frederic L. and Michael B., "A short primer on benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the environment and in hydraulic fracturing fluids," Griffith University, Smart Water Research Center, 17 Nov. 2010.
- [11]. Braek A. M., Almehaideb R. A., Darwish N., and Hughes R., "Optimization of process parameters for glycol unit to mitigate the emission of BTEX/VOCs," Process Safety and Environmental Protection, Vol. 79, Issue 4, July 2001.
- [12]. Darwish N. A., Al-Mehaideb R. A., Braek A. M., and Hughes R., "Computer simulation of BTEX emission in natural gas dehydration using PR and RKS equations of state with different predictive mixing rules," Environmental Modelling & Software, Vol. 19, Issue 10, 2004.
- [13]. Moshfeghian M. and Hubbard R. A., "Quick estimation of absorption of aromatics compounds (BTEX) in TEG dehydration process," Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Gas Processing Symposium, pp. 288-294, 2012.
- [14]. Rahimpour M. R., Saidi M., and Seifi M., "Improvement of natural gas dehydration performance by optimization of operating conditions: A case study in Sarkhun gas processing plant," Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 15, 2013.
- [15]. Rueter C. O., Reif D. L., and Myers D. B., "Glycol dehydrator BTEX and VOC emission testing results at two units in texas and louisiana," USEPA document .No: EPA/ 600/SR-95/046, 1995.
- [16]. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4<sup>th</sup> ed., Hydrocarbons, Aromatic: Method 1501, Issue 3, 2003.