

# مطالعه حذف $H_2S$ از نفت خام با استفاده از اسکونجرهای سنتزی و بررسی عوامل مؤثر بر شیرین سازی نفت‌های خام

پژوهش نفت

سال بیست و سوم  
شماره ۷۶

صفحه، ۴۸-۵۶ ۱۳۹۲

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱/۲۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۶/۲۹

علی اصغر پاسبان و علی اکبر میران بیگی\*

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های پالایش و فرآورش نفت

miranbeigiaa@ripi.ir

## مقدمه

امروزه ضرورت حذف سولفید هیدروژن از نفت خام و جریان‌های گازی بر هیچ یک از متخصصین و اهل فن پوشیده نیست. این ماده سمی علاوه بر ایجاد خوردگی شدید در ادوات فرآیندی، مسمومیت جدی انسان و موجودات زنده را در غلظت‌های مختلف به همراه دارد. مطابق قوانین سخت‌گیرانه زیست محیطی اتحادیه اروپا، نفتکش‌ها در صورت حمل نفت خام با سولفید هیدروژن بالای ۱۵ ppm در بنادر این اتحادیه مجوز تخلیه ندارند [۱ و ۲].

روش‌های مختلفی جهت حذف  $H_2S$  در نفت خام استفاده می‌شود. رایج‌ترین روش برای خارج کردن گاز حل شده از فاز نفتی، جداسازی آنها با استفاده از یک سری ادوات فرآیندی است که بر اساس فرآیند تبخیر ناگهانی<sup>۱</sup> کار می‌کنند و به آنها جداسازی چند مرحله‌ای یا MSS<sup>۲</sup> می‌گویند. از این فرآیند در شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب نیز استفاده می‌گردد. حذف سولفید هیدروژن با روش دفع و با استفاده از گاز طبیعی سرد یا داغ صورت می‌گیرد.

## چکیده

در این پژوهش تاثیر اسکونجرهای شیمیایی در کاهش و به حداقل رساندن مقدار  $H_2S$  در نفت خام مورد مطالعه قرار گرفته است. جهت ارتقای کیفیت و افزایش ارزش افزوده نفت‌های خام تولیدی و صادراتی، ابتدا عملیات عاری‌سازی سرد و عوامل مؤثر بر کارایی آن در حذف سولفید هیدروژن روی نفت‌های خام ترش بررسی شده است. در مرحله بعد چند نمونه اسکونجر سنتزی و اثر آنها بر کاهش  $H_2S$  چهار نمونه نفت خام ایران نیز آزمایش گردید. طراحی آزمایش‌ها و بررسی نتایج با استفاده از نرم‌افزار Minitab 14 انجام شده است. بدین منظور اثر عوامل مختلف مانند نسبت غلظت اسکونجر، دما و زمان تماس آن با نفت خام بر روی کاهش  $H_2S$  مطالعه شد. نتایج پژوهش نشان می‌دهد که اسکونجرهای شیمیایی سنتزی شماره ۱ و ۲ نسبت به سایر اسکونجرهای سنتزی از کارایی بهتری برخوردار هستند. به نحوی که در شرایط بهینه، (غلظت ۱۱۰۰ ppm و دمای  $50^{\circ}C$ ) در مدت زمان ۱۵ دقیقه، غلظت  $H_2S$  نفت خام را از ۹۵۰ ppm به کمتر از ۱۵ ppm کاهش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: اسکونجر، شیرین‌سازی نفت خام، هیدروژن

سولفید، فرآیندهای عاری‌سازی

1. Flash Drum  
2. Multi-Stage Separation

عبارتند از:

۱- برگشت‌ناپذیری واکنش حذف در فرآیندهای پالایشی نفت خام، ۲- سریع بودن سینتیک واکنش حذف، ۳- ارزان بودن و امکان تأمین آن از منابع داخلی، ۴- سازگاری با محیط زیست و قابلیت تجزیه بیولوژیکی، ۵- پایداری حرارتی و شیمیایی، ۶- مصرف کم و کارایی بالا، ۷- ایمن و ضد خوردگی و ۸- گزینش‌پذیری [۱۴ و ۱۵].

اگرچه تاکنون تمام ویژگی‌های فوق در یک اسکونجر سولفید هیدروژن جمع نشده، اما بیشترین سعی برای پوشش حداکثر این خصوصیات ممتاز در فرمولاسیون اسکونجرهای سنتزی در این پژوهش به کار برده شده است.

### بخش تجربی

#### تجهیزات، معرف‌ها و مواد شیمیایی مورد نیاز

تجهیزات عبارتند از: ستون شیشه‌ای به ارتفاع حدوداً ۱ m، ۲ عدد ستون تقطیر آکنده به ارتفاع ۱ m و معادل ۱۵ سینی تئوری، کندانسور الکلی تا دمای ۲۰ °C، تله ازت مایع تا دمای ۱۷۰ °C، پتانسیومتر، مموتیتاتور و سل‌های شیشه‌ای و حلال‌ها با خلوص آزمایشگاهی [۱۶].

#### روش اندازه‌گیری H<sub>2</sub>S در نفت خام

با توجه به عدم وجود روشی استاندارد جهت اندازه‌گیری H<sub>2</sub>S در نفت خام، در سال ۲۰۰۰ میلادی در مجله تخصصی Analyst برای اولین بار روشی دقیق، حساس و قابل اطمینان جهت اندازه‌گیری مقادیر جزئی هیدروژن سولفید و گوگرد عنصری در نفت خام و فرآورده‌های حاصل از آن گزارش شده است که در این پژوهش، روش مذکور با نام اختصاری RIPI خوانده می‌شود [۱۶].

#### روش عاری‌سازی

روش عاری‌سازی بر اساس اهمیت گازی بودن هیدروژن سولفید پایه‌گذاری شده است. در این روش با استفاده از یک عامل خارجی نظیر گرم نمودن نفت خام تا دمای بهینه و یا تزریق گاز طبیعی، LPG و یا گاز نیتروژن اقدام به

از آنجایی که میزان فراریت سولفید هیدروژن بین اتان و پروپان قرار دارد، در نتیجه در جداکننده گاز-نفت، سولفید هیدروژن تمایل به ورود به فاز بخار دارد [۳-۵].

در فرآیند دفع، نفت خام از روی سینی‌های یک "برج چند مرحله‌ای" از بالا به پایین حرکت می‌کند. گاز طبیعی به صورت ناهمسو به سمت بالا حرکت می‌کند تا سولفید هیدروژن را از نفت خام جدا کند. گاز مورد استفاده ممکن است از یک جریان گازی شیرین تأمین شده یا اینکه بخار تولید شده توسط ریویلر در نفت خام انتهای برج باشد.

از جمله فرآیندهای دیگر حذف H<sub>2</sub>S در نفت خام می‌توان به روش استخراج اشاره نمود که جزء قدیمی‌ترین روش‌ها و ارزان‌ترین روش‌ها بوده و در عین حال فرآیندی سریع جهت حذف سولفید هیدروژن و مرکاپتان‌ها می‌باشد. اگرچه در استفاده از نمک‌های قلیایی نظیر سود و پتاس، میزان نمک و امولسیون بین آب و نفت افزایش یافته است و معضلات بازیافت<sup>۲</sup> سود وجود دارد، ولی اصلاح این فرآیند با استفاده از محلول‌های آمینی و آمونیاکی تا حدود زیادی از مشکلات این فرآیندها کاسته است [۶-۹].

با وجود به‌کارگیری فناوری‌های عاری‌سازی سرد و گرم و فرآیندهای اکسیداسیون و احیا جهت حذف سولفید هیدروژن از نفت خام، اسکونجرها همیشه در حذف سولفید هیدروژن نفت‌های خام ترش به‌کار گرفته می‌شوند. اسکونجر برحسب تعریف به دسته‌ای از مواد شیمیایی گفته می‌شود که با افزایش غلظت مشخصی از آن طی انجام یکی از فرآیندهای شیمیایی اسید-باز، تشکیل کمپلکس، تولید رسوب و اکسیداسیون-احیاء قادر به حذف و یا بلوکه نمودن هیدروژن سولفید ترجیحاً به صورت برگشت‌ناپذیر می‌باشد.

تاکنون مواد شیمیایی مختلفی به عنوان اسکونجر تجاری در میادین نفتی جهت کاهش سولفید هیدروژن استفاده شده‌اند. در این ارتباط به اسکونجرهای پایه فلزی روی، آهن و مس می‌توان اشاره نمود. همچنین از اسکونجرهایی مانند تریازین‌ها با تشکیل حلقه تیو نیتروژن، آمین‌ها، آکروئین‌ها، فرمالدهید و نیترات‌ها نیز می‌توان نام برد [۱۰-۱۳]. خصوصیات ممتاز یک اسکونجر جهت حذف یا کاهش میزان سولفید هیدروژن به کمتر از ۱۵ ppm

1. Multistage Column  
2. Regeneration

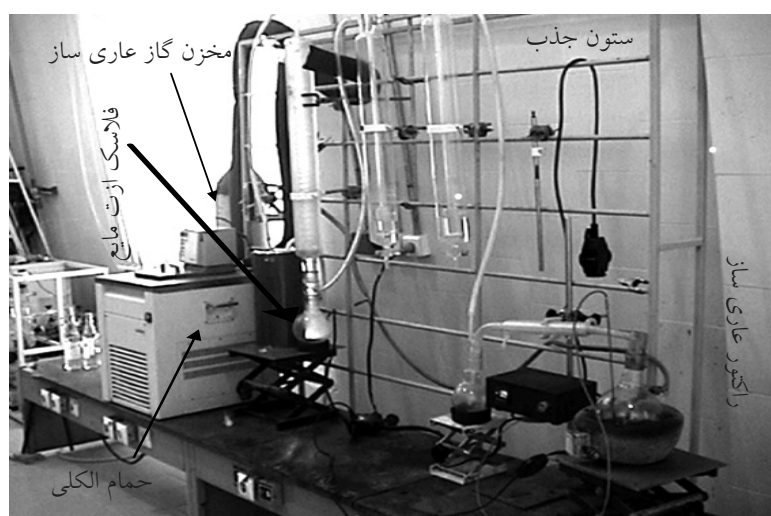
عاری سازی و شیرین سازی بخش گاز و هیدروکربن های سبک) در صنعت قابل اجرا بوده و به عنوان یک فرآیند فیزیکی و شیمیایی جهت کاهش سولفید هیدروژن شناخته می شود. بنابراین، در این کار پژوهشی طراحی آزمایش برای بررسی پارامترهای تجربی مؤثر بر فرآیند عاری سازی در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از نرم افزار Minitab 14 انجام گردید. متغیرهایی که به این نرم افزار داده شد، شامل چهار نوع نفت خام می باشد که مربوط به مناطق غرب و جنوب کشورمان است. همچنین دما، زمان و جریان گاز عاری ساز در یک فرآیند عاری سازی سرد به عنوان سایر متغیرها در نظر گرفته شد. محدوده های مورد مطالعه با توجه به شرایط عملیاتی، انتخاب و برای یک طراحی آزمایش مناسب به نرم افزار داده شد. دامنه مقادیر هر یک از متغیرها به شرح ذیل می باشد:

دما: ۷۰-۲۵ °C، زمان: ۶۰-۱۵ min و جریان گاز عاری ساز: ۲/۰-۰/۵ lit/min:

شکل ۱، سیستم آزمایشگاهی یک فرآیند عاری سازی سرد را به صورت ناپیوسته نشان می دهد. این سیستم متشکل از حمام الکلی تا دمای ۲۰- °C و تله ازت مایع تا دمای ۱۷۰- °C، یک راکتور عاری ساز و ۲ ستون جذب به طور متوالی می باشد. از نیتروژن به عنوان گاز عاری ساز استفاده شده است. به منظور بهینه کردن میزان غلظت محلول جاذب، دو ستون جذب تعبیه شده که اندازه گیری های سولفید و مرکاپتان، روی آنها پس از هر آزمایش انجام می شود.

عاری سازی هیدروژن سولفید از نفت خام می گردد. در این راستا بهینه سازی عواملی نظیر دما، زمان و یا دبی گاز تزریقی بسیار حائز اهمیت است.

به منظور جلوگیری از آلودگی های محیط زیستی ناشی از عاری سازی نفت خام، چند راه حل وجود دارد که بهترین آنها جذب گازهای اسیدی عاری شده نفت خام توسط محلول های آمینی یا آمونیاکی می باشد. در این راستا پس از عاری سازی، ترکیباتی نظیر پروپان و سنگین تر از آن مجدداً پس از متراکم شدن به نفت خام برمی گردد. از اینرو در این تکنولوژی، اگر اجزای سبک نفت خام پس از عاری سازی سولفید هیدروژن و به دنبال آن شیرین سازی اجزای سبک انجام یا به عبارت دیگر همه اجزای فرآیند به طور کامل استفاده شود تغییرات فاحشی در مشخصات نفت خام تولیدی حاصل نمی گردد. متأسفانه هم اکنون در بسیاری از کارخانجات شرکت های تولید نفت خام در داخل کشور این چرخه کامل نبوده و گازهای عاری شده، به جای بازیافت ترکیبات با ارزش، سوزانده می شوند. اگرچه این روش فیزیکی بوده و به دو صورت سرد و گرم قابل اجرا است، ولی امروزه هیدروکربن های سبک همراه با سولفید هیدروژن نیز در ستون های جذب<sup>۱</sup> به روش شیمیایی جذب می گردند که معمولاً بر پایه آمین و یا اکسیدهای فلزی نظیر آهن، مس، روی و کبالت می باشند. امروزه این روش به صورت یک بسته (شامل



شکل ۱- سیستم آزمایشگاهی یک فرآیند عاری سازی سرد

۷ به ترتیب از A به B اضافه می‌شود. اختلاط مخلوط B به مخلوط A اندکی گرمازا بوده و باید به تدریج اضافه شود. حداکثر افزایش دمای واکنش بین  $5^{\circ}C$  تا  $7^{\circ}C$  می‌باشد. لذا نیازی به تجهیزات تبرید برای خنک کردن و یا خارج کردن گرمای واکنش نیست.

### بحث و نتایج

#### مطالعات عاری سازی سرد

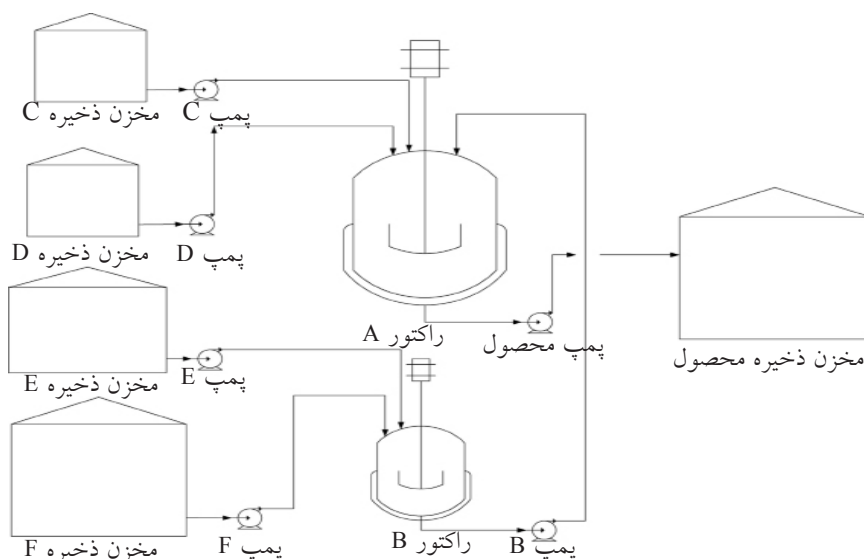
قبل از سنتز اسکونجرها مطالعات مقدماتی در خصوص روش عاری سازی سرد بر روی چهار نمونه از نفت‌های خام ترش میادین غربی و جنوبی کشور انجام شده است. در جدول شماره ۱ بعضی از عوامل مهم نفت‌های خام مورد پژوهش آمده است. مطابق جدول شماره ۱، نفت‌های خام مورد مطالعه، نفت‌های خام سبک و ترش می‌باشند.

نتایج نشان می‌دهد که غلظت حجمی محلول آمونیاک نباید کمتر از  $0.05\%$  حجمی در هر بچ باشد، به طوری که برای نفت خام با میزان سولفید هیدروژن بالا نیز جوابگو باشد.

#### فرمولاسیون اسکونجرهای سنتزی

شکل ۲ دیاگرام جریان فرآیندی جهت تولید یک نمونه اسکونجر سولفید هیدروژن را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مذکور آمده است در فرآیند ساخت اسکونجر-۱، ابتدا مخلوط A از ترکیب حلال‌های C و D به نسبت حجمی ۱:۱ تهیه شده و در دمای  $25^{\circ}C$  و تحت فشار اتمسفریک به مدت ۳۰ الی ۴۵ دقیقه با سرعت  $400$  الی  $600$  دور در دقیقه هم‌زده شده است.

این کار به منظور اطمینان از اختلاط کامل و هم‌وزن بودن مخلوط صورت گرفته است (این مخلوط  $30\%$  حجمی از فرمولاسیون حاصل را شامل می‌شود). سپس مخلوط B از  $30\%$  حجمی از ماده E در حلال F مطابق روش مذکور تهیه شده و به تدریج به مخلوط A به نسبت حجمی ۳ به



شکل ۲- دیاگرام جریان فرآیندی تولید اسکونجر ۱

جدول ۱- مقدار سولفید هیدروژن و عوامل مهم نفت‌های مورد مطالعه

| نام نفت خام | درجه API | Sulfur (wt%) | $H_2S$ (ppm) | RVP (psi) |
|-------------|----------|--------------|--------------|-----------|
| نفت خام A   | ۴۵/۳     | ۰/۵۴         | ۵۱۰          | ۷/۵۰      |
| نفت خام B   | ۴۳/۶     | ۰/۵۷         | ۷۱           | ۱۰/۳۰     |
| نفت خام C   | ۴۱/۵     | ۰/۶۴         | ۳۴۴          | ۹/۲۵      |
| نفت خام D   | ۳۴/۵     | ۱/۴۳         | ۹۵۰          | ۷/۹۰      |

تحت ۰/۵ lit/min جریان گاز عاری ساز، در دمای ۵۵ °C و مدت زمان ۳۰ دقیقه، میزان سولفید هیدروژن آن به حدود ۰/۴ ppm رسیده است. اندازه‌گیری‌ها با استفاده از روش RIPI انجام گرفته است [۱۶].

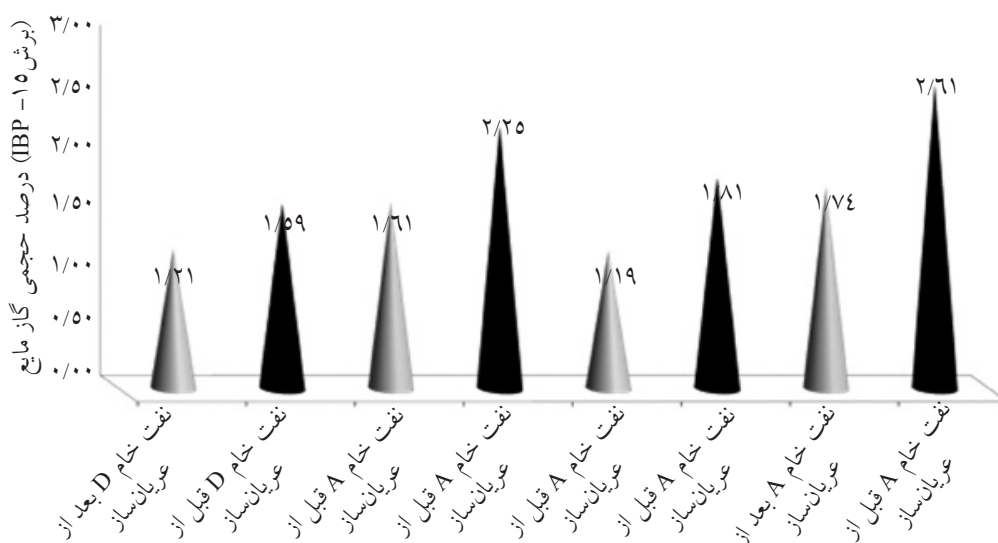
با توجه به نتایج حاصل، اگرچه در روش عاری‌سازی به صورت سرد و گرم امکان کاهش سولفید هیدروژن به مقادیر کمتر از ۵ ppm وجود دارد، ولی هزینه‌های تأسیسات و فرآیندی بسیار بالا است. همچنین در صورت عدم نصب فرآیندهای تکمیلی جهت متراکم نمودن گازهای LPG، اتلاف گازهایی نظیر پروپان و بوتان نفت خام، موجب ضرر اقتصادی می‌گردد. به علاوه فرستادن این گازها به مشعل، آلودگی زیست محیطی را به دنبال دارد. در شکل ۳ مقایسه اتلاف برش سبک گاز مایع LPG برای چهار نفت خام مورد مطالعه قبل و بعد از فرآیند نشان داده شده است.

فشار بخار رد این نفت‌های خام، در محدوده نفت‌های خام تثبیت شده بوده که قابل صدور یا فرآورش در پالایشگاه‌های داخلی می‌باشند. دلیل بالا بودن سولفید هیدروژن در نفت‌های C، A و D به عدم کارایی واحدهای عریان‌ساز در تأسیسات سطح‌الارضی مربوط می‌شود. نتایج مطالعه عاری‌سازی در جدول شماره ۲ آمده است. این نتایج مربوط به طراحی آزمایش توسط روش تاگوچی<sup>۱</sup> و با استفاده از نرم‌افزار Minitab14 است که حداقل شامل ۱۷ آزمایش می‌باشد.

نتایج اندازه‌گیری‌های چهارنمونه نفت خام قبل و بعد از عاری‌سازی، تحت شرایط معین حاصل شده است. پس از اخذ نتایج هر آزمایش، نرم‌افزار نتایج بهینه را مشخص می‌نماید. تحلیل داده‌های حاصل نشان دهنده آن است که در این میان، آزمایش‌های ردیف ۱، ۱۳ و ۱۵ بهترین نتایج را داشته‌اند. برای مثال نفت خام D دارای ۹۵۰ ppm سولفید هیدروژن است که

جدول ۲- بهینه‌سازی عوامل موثر بر فرآیند حذف سولفید هیدروژن با استفاده از تکنولوژی عاری‌سازی

| No | Crude | H <sub>2</sub> S Content (ppm) | زمان (min) | دما (°C) | Flow lit/min | H <sub>2</sub> S Content (ppm) after treatment |
|----|-------|--------------------------------|------------|----------|--------------|------------------------------------------------|
| ۱  | A     | ۵۱۰                            | ۱۵         | ۲۵       | ۵/۰          | <۱                                             |
| ۲  | A     | ۵۱۰                            | ۳۰         | ۴۰       | ۱            | <۱                                             |
| ۳  | A     | ۵۱۰                            | ۴۵         | ۵۵       | ۵/۱          | <۱                                             |
| ۴  | A     | ۵۱۰                            | ۶۰         | ۷۰       | ۲            | <۱                                             |
| ۵  | B     | ۷۸                             | ۱۵         | ۴۰       | ۵/۱          | <۱                                             |
| ۶  | B     | ۷۸                             | ۳۰         | ۲۵       | ۲            | <۱                                             |
| ۷  | B     | ۷۸                             | ۴۵         | ۷۰       | ۵/۰          | <۱                                             |
| ۸  | B     | ۷۸                             | ۴۵         | ۶۰       | ۲            | <۱                                             |
| ۹  | B     | ۷۸                             | ۶۰         | ۵۵       | ۱            | <۱                                             |
| ۱۰ | C     | ۳۴۴                            | ۱۵         | ۵۵       | ۲            | <۱                                             |
| ۱۱ | C     | ۳۴۴                            | ۳۰         | ۷۰       | ۵/۱          | <۱                                             |
| ۱۲ | C     | ۳۴۴                            | ۴۵         | ۲۵       | ۱            | <۱                                             |
| ۱۳ | C     | ۳۴۴                            | ۶۰         | ۴۰       | ۵/۰          | <۱                                             |
| ۱۴ | D     | ۹۵۰                            | ۱۵         | ۷۰       | ۱            | ۲۹                                             |
| ۱۵ | D     | ۹۵۰                            | ۳۰         | ۵۵       | ۵/۰          | ۲۰                                             |
| ۱۶ | D     | ۹۵۰                            | ۴۵         | ۴۰       | ۲            | ۹/۷                                            |
| ۱۷ | D     | ۹۵۰                            | ۶۰         | ۲۵       | ۵/۱          | <۱                                             |



شکل ۳- نتایج اتلاف گازهای سبک قبل و بعد از فرآیند عاری‌سازی سرد

این مطالعه به منظور کاهش مؤثر سولفید هیدروژن از نفت خام و افزایش سرعت عمل اسکونجرها، ۴ نمونه اسکونجر فرمولاسیون و سنتز شده و مورد ارزیابی قرار گرفتند. با توجه به اینکه مصرف اسکونجر تابع زمان، دما، نوع نفت خام و نوع مکانیسم واکنش حذف می‌باشد، در بررسی مقدماتی هر ۴ نمونه اسکونجر برای سه نمونه نفت خام A، C، و D مورد آزمایش قرار گرفتند. جدول شماره ۳ نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های سولفید هیدروژن را قبل و بعد از اضافه کردن اسکونجرها با استفاده از روش RIPI نشان می‌دهد. نتایج حاکی از این است که کلیه اسکونجرهای سنتز شده از سرعت عمل بالایی برخوردار بوده و با یک اختلاط مناسب ۶۰۰ الی ۱۰۰۰ دور در دقیقه در مدت زمان کمتر از ۵ دقیقه در دمای  $25^{\circ}C$ ، قادر به کاهش میزان سولفید هیدروژن به کمتر از ۱ ppm می‌باشند.

در جدول شماره ۳ مقادیر مصرفی هر اسکونجر برای نفت خام‌های مختلف گزارش شده است. اسکونجرهای شماره ۱، ۲ و ۳ به ترتیب بهترین نتایج را داشته‌اند. علی‌رغم غلظت‌های بالای سولفید هیدروژن در نمونه‌های نفت خام، مقادیر مصرفی اسکونجرهای سنتز شده بسیار ناچیز بوده و برای سه اسکونجر اول نسبت  $[H_2S]/[Scavenger]$  حداکثر ۱/۳ می‌باشد. علاوه بر سرعت بالا و حجم مصرفی کم اسکونجرهای سنتز شده، گزینش‌پذیری آنها نسبت به سولفید هیدروژن و مرکاپتان از دیگر مزایای این اسکونجرها است.

همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، در فرآیندهای عاری‌سازی مقداری از گازهای پر ارزش سبک نظیر پروپان و بوتان به همراه سولفید هیدروژن از نفت خارج می‌گردد. به‌طور مثال برای نفت خام A این مقدار در حدود ۰/۹٪ حجمی می‌باشد که برای یک فرآیند ۱۰۰ هزار بشکه‌ای، ۹۰۰ بشکه در روز خواهد شد. از طرفی در همین نفت خام مطابق جدول شماره ۱، غلظت سولفید هیدروژن در حدود ۵۱۰ ppm می‌باشد که با گاز اتلافی در فرآیند به هوا فرستاده شده یا در مشعل سوزانده می‌شود. محاسبات نشان می‌دهد مقدار سولفید هیدروژن در گاز خروجی از این فرآیند در حدود ۵۰۰۰۰ ppm خواهد بود. به همین دلیل شیرین‌سازی گازها و برش‌های سبک نفتی و برگرداندن آنها به نفت خام در فرآیندهای عاری‌سازی ضروری می‌باشد.

#### ارزیابی اسکونجرهای سنتزی و عوامل مؤثر بر عملکرد آنها

در مواردی که مشکلاتی بر سر راه فرآیندهای عاری‌سازی سرد و گرم به وجود می‌آید، نظیر خرابی تجهیزات، نواقص طراحی و عدم بهینه‌سازی مطلوب شرایط عملیاتی و یا فرسودگی تأسیسات و خوردگی، از سایر روش‌ها نظیر استخراج و یا افزودنی‌ها به عنوان راه‌های کوتاه‌مدت جهت کاهش سولفید هیدروژن به حد مجاز (کمتر از ۱۵ ppm) برای صادرات نفت‌های خام کمک گرفته می‌شود.

یکی از این راه‌ها استفاده از اسکونجر می‌باشد. از این رو در



جدول ۳- ارزیابی کارایی اسکونجرهای فرموله شده برای کاهش سولفید هیدروژن به کمتر از ۱۵ ppm

| میزان مصرف اسکونجر بر حسب (ppm) |           |           |           | مقدار سولفید هیدروژن قبل از تزریق اسکونجر (ppm) | نام نفت خام |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------------------------|-------------|
| اسکونجر-۴                       | اسکونجر-۳ | اسکونجر-۲ | اسکونجر-۱ |                                                 |             |
| ۵۹۵۰                            | ۲۳۹۰      | ۱۱۱۰      | ۷۰۰       | ۵۱۰                                             | نفت خام A   |
| ۲۷۱۵                            | ۱۰۶۰      | ۶۱۵       | ۳۵۰       | ۳۴۴                                             | نفت خام C   |
| ۴۶۴۰                            | ۱۶۱۰      | ۹۱۰       | ۵۹۰       | ۹۵۰                                             | نفت خام D   |

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، با افزایش دما میزان اسکونجر مصرفی کمتر می‌شود. این روند ناشی از بستگی مستقیم دمایی ثابت سرعت واکنش و افزایش سرعت واکنش حذف می‌باشد. بنابراین بهترین نتایج از نظر مطالعات صورت گرفته در بالاترین دما حاصل می‌شود. با این حال دمای بهینه با توجه به محدودیت‌های شرایط عملیاتی، پایداری حرارتی مواد و صرفه جویی در مصرف انرژی در حدود  $50^{\circ}\text{C}$  در نظر گرفته شده است. مدت زمان انجام آزمایش ۵ min و سرعت اختلاط اسکونجر با نفت خام ۱۵۰۰ rpm بوده است.

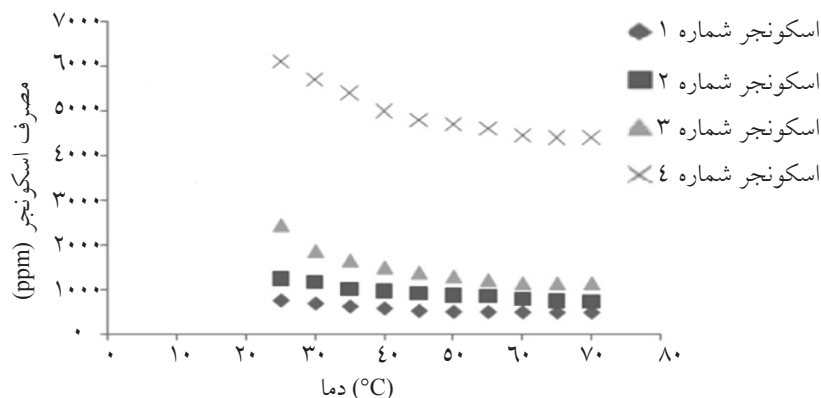
### بررسی اثر زمان بر کارایی اسکونجرها

در این بررسی، اسکونجرهای ۱ و ۲ با استفاده از روش RIPI بر روی نفت خام D مورد ارزیابی قرار گرفتند. شرایط عملیاتی عبارت بود از دمای  $50^{\circ}\text{C}$ ، سرعت اختلاط ۱۵۰۰ rpm و غلظت بهینه هر اسکونجر در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  که برای اسکونجر ۱ و ۲ به ترتیب ۷۰۰ ppm و ۱۱۰۰ ppm می‌باشد. نتایج بررسی‌های سینتیکی در جدول شماره ۴ ارائه شده است.

مقادیر مصرفی اسکونجر با در نظر گرفتن کاهش هیدروژن سولفید به کمتر از ۱۵ ppm، بهینه شده است. این بهینه‌سازی توسط انجام هم‌زمان فرآیند تزریق اسکونجر و کنترل غلظت هیدروژن سولفید از روی پتانسیل الکترود انتخابی نقره-سولفید نقره (ویژه برای اندازه‌گیری‌های  $\text{H}_2\text{S}$ ) صورت گرفته است. نتایج روش RIPI روی برخی از اسکونجرهای تجاری نشان می‌دهد که میزان مصرف اسکونجرهای مذکور برای حذف مؤثر و سریع سولفید هیدروژن در زمان ۱۵ تا ۲۰ min مقدار بالایی در حدود  $1/60$  تا  $1/40$  ( $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{Scavenger}]$ ) می‌باشد. علاوه بر آن برخی از آنها نظیرتری آزین‌ها، آلدهیدها و آمین‌ها سمیت بالایی داشته و اثرات جانبی زیادی نظیر تشکیل رسوبات پایدار و خورنده در لوله‌ها، خطوط انتقال نفت خام و برج‌های تفکیک در پالایشگاه‌ها به دنبال دارند.

### بررسی اثر دما بر کارایی اسکونجرها

به منظور بررسی اثر دما بر عملکرد اسکونجرهای سنتز شده، آزمایشات تجربی در گستره دمایی  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $70^{\circ}\text{C}$  انجام شد. نتایج این ارزیابی‌ها در شکل شماره ۴ ارائه شده است.



شکل ۴- تأثیر دما بر میزان مصرف اسکونجر در نفت خام D

جدول ۴- اثر زمان بر میزان کاهش سولفید هیدروژن در نفت خام (دمای ۵۰ °C، سرعت اختلاط ۱۵۰۰ rpm و غلظت بهینه اسکونجر در دمای ۵۰ °C، نفت خام D)

| زمان (دقیقه)                                           | ۰   | ۱   | ۲   | ۳   | ۴  | ۵  | ۶  | ۷   | ۸   | ۹   | ۱۰  | ۱۱  | ۱۲  | ۱۳  | ۱۴  | ۱۵  |
|--------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| میزان H <sub>2</sub> S بعد از تزریق اسکونجر ۱، ۱ (ppm) | ۹۵۰ | ۶۳۰ | ۱۷۱ | ۳۴  | ۱۱ | ۵  | ۲  | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۵ |
| میزان H <sub>2</sub> S بعد از تزریق اسکونجر ۲، ۲ (ppm) | ۹۵۰ | ۸۴۰ | ۴۸۸ | ۲۰۸ | ۸۴ | ۴۲ | ۲۱ | ۱۵  | ۶/۲ | ۳/۶ | ۱/۴ | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۵ | ۰/۵ |

۱۵ ppm می‌باشند.

بر اساس آزمایشات انجام شده می‌توان به نتایج زیر اشاره کرد:

۱- کارایی اسکونجرها وابسته به مکانیسم واکنش حذف می‌باشد، به طوری که واکنش‌های اسید-باز و اکسیداسیون-احیاء از بیشترین سرعت عمل برخوردارند.

۲- کارایی اسکونجرها به شرایط عملیاتی به ویژه زمان، دما، سرعت اختلاط و نوع نفت خام وابسته است. در بین این پارامترها اثر زمان بسیار مشهودتر و مؤثرتر است.

۳- به‌کارگیری اسکونجرها در شرایطی محدود و در غلظت‌های پایین سولفید هیدروژن برای شیرین‌سازی نفت خام اثربخش است.

۴- هزینه‌های تحمیلی، عدم معضلات جانبی در فرآیندهای پالایشی و مسائل زیست محیطی باید مد نظر قرار گیرند.

۵- با توجه به اینکه ترکیب شیمیایی نفت خام‌های موجود متفاوت است، گزینش‌پذیری اسکونجرها در واکنش انتخابی با H<sub>2</sub>S در به حداقل رسیدن تداخلات شیمیایی و مصرف کمتر آنها بسیار موثر است.

### تشکر و قدردانی

بخشی از حمایت مالی برای انجام این تحقیق از طریق پژوهش و فناوری شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب تامین شده است و بدین وسیله از حمایت به عمل آمده توسط آن امور تشکر و قدردانی می‌گردد.

نتایج ارائه شده جدول بالا نشان می‌دهد که هر دو اسکونجر فرموله شده ۱ و ۲ از سرعت عمل بالایی برخوردارند، به طوری که میزان سولفید هیدروژن نفت را در زمانی کمتر از ۵ دقیقه برای اسکونجر ۱ و ۷ دقیقه برای اسکونجر ۲ از ۹۵۰ ppm به کمتر از ۱۵ ppm می‌رسانند. این نتایج حاکی از آن است که زمان نسبت به دما نقش اساسی‌تری در کارایی اسکونجر بازی می‌کند.

### نتیجه‌گیری

امروزه با توجه به سلامت پرسنل، مسائل زیست محیطی و جلوگیری از خوردگی تأسیسات، حذف یا کاهش سولفید هیدروژن در نفت‌های خام به کمتر از ۱۵ ppm ضروری است. با وجود اینکه فرآیندهای عاری‌سازی گرم و یا سرد در تأسیسات فرآورش نفت‌های خام جهت کاهش سولفید هیدروژن به کار می‌رود، ولی با توجه به ماهیت این فرآیندها، در مواقعی مانند مشکلات عملیاتی، تغییرات دبی خوراک، مشکلات رسوب‌گذاری بر روی سینی‌های برج عریان‌ساز، فرآیندهای تکمیلی و یا مواد شیمیایی جهت کنترل و حذف سولفید هیدروژن مورد نیاز می‌باشد. یکی از سریع‌ترین روش‌ها، استفاده از اسکونجرهای شیمیایی است. در این پژوهش، نتایج بررسی عملکرد چهار اسکونجر سنتزی نشان می‌دهد که اسکونجرهای شماره ۱ و ۲ از کارایی بالاتری برخوردار بوده و در مدت زمان کمتر از ۱۵ min قادر به کاهش H<sub>2</sub>S نفت خام به کمتر از

### مراجع

- [1]. Occupational safety and health administration (OSHA). U.S. Department of Labor, [www.osha.gov](http://www.osha.gov), Oct. 2005.
- [2]. Useful energy usage statistics from the energy information administration of the U.S. department of energy (<http://eia.doe.gov/emeu/iea>) march 2003.



- [3]. Compton D. R., *Method of removing hydrogen sulfide*, US Patent 20110139686, 2011.
- [4]. Mock J.M., "Gas stripping process for removal of sulfur-containing components from crude oil" ConocoPhillips Company, pp.1-3, 2010.
- [5]. KARAS, L. J., "Process for removing hydrogen sulfide in crude oil" Vol. WO2010027353A1: General Electric Company, 2010.
- [6]. Taylor G. N., "Method of scavenging hydrogen sulfide and/or mercaptans using triazines", EP 2364768 A1, Appl. No. 11157511.4, 2011.
- [7]. Linovski J., *Hydrogen sulfided-containing crude oil treatment process*, RU 2269566, 2006.
- [8]. Buller J., "*H<sub>2</sub>S Scavengers for Non-Aqueous Systems*", Society of Petroleum Engineers Inc., Vol. SPE93353, 2005.
- [9]. Kelland M. A., "*Production chemicals for the oil and gas industry*", chapter 15, hydrogen sulfide scavenger series, CRC press publisher, USA, 2009.
- [10]. Karas L. J., *Process for removing hydrogen sulfide in crude oil*, US Patent 20110155646, 2011.
- [11]. Ma X., Sakanishi K. and Mochida I., "*Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel*", *Indust. & Eng. Chem. Res.*, Vol. 33, pp. 218-222, 1994.
- [12]. Babich I. V. and Moulijn J. A., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel*, Vol. 82, pp. 607-631, 2003.
- [13]. Rajagopal K. and Lacedra R., "*Modeling and simulation of hydrogen sulfide removal from petroleum production lines by chemical scavenger*", *Chem. Eng. Comm.*, Vol. 196, pp. 1237-1248, 2009.
- [14]. Yongfeng Duan Y. X. and Xia Daohong, "*Removal of hydrogen sulfide from light oil with solid base*", *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, pp. 237-244, 2004.
- [15]. Mel'nikova L. A. and Lyapina N. K., "*Structural group composition of organosulfur compounds of distillates of Orenburg crude*", *Neftekhimiya*, Vol. 18, pp. 291-297, 1978.
- [16]. Sid Kalal H., Miran Beigi A. A., Farazmand M. and Tash Sh. A., "*Determination of trace elemental sulfur and hydrogen sulfide in petroleum and its distillates by preliminary extraction with voltammetric detection*", *Analyst*, Vol. 125, pp. 903-908, 2000.