



مؤسسه آموزش عالی انرژی
دانشکده فنی و مهندسی
پایان نامه دوره کارشناسی ارشد
مهندسی مکانیک - تبدیل انرژی
عنوان

مطالعه انتخاب گزینی حلال های آلی در بهینه سازی انرژی واحد شیرین سازی گازهای سمی

استاد راهنما:
دکتر مجتبی میرزایی

استاد مشاور:
دکتر حیدر مداح

پژوهشگر:
داود علمی

فصل / سال
بهمن ماه ۱۳۹۷

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تأییدیه‌ی صحت و اصالت نتایج

باسمه تعالی

اینجانب به شماره دانشجویی
دانشجوی رشته مقطع تحصیلی..... تأیید می‌نمایم که کلیه‌ی
نتایج این پایان‌نامه/رساله حاصل کار اینجانب و بدون هرگونه دخل و تصرف است و موارد
نسخه‌برداری شده از آثار دیگران را با ذکر کامل مشخصات منبع ذکر کرده‌ام. در صورت اثبات
خلاف مندرجات فوق، به تشخیص دانشگاه مطابق با ضوابط و مقررات حاکم (قانون حمایت
از حقوق مؤلفان و مصنفان و قانون ترجمه و تکثیر کتب و نشریات و آثار صوتی، ضوابط و
مقررات آموزشی، پژوهشی و انضباطی ...) با اینجانب رفتار خواهد شد و حق هرگونه اعتراض
در خصوص احقاق حقوق مکتسب و تشخیص و تعیین تخلف و مجازات را از خویش سلب
می‌نمایم. در ضمن، مسئولیت هرگونه پاسخگویی به اشخاص اعم از حقیقی و حقوقی و مراجع
ذی صلاح (اعم از اداری و قضایی) به عهده‌ی اینجانب خواهد بود و دانشگاه هیچ‌گونه مسئولیتی
در این خصوص نخواهد داشت.

نام و نام خانوادگی:

امضا و تاریخ

مجوز بهره‌برداری از پایان‌نامه

بهره‌برداری از این پایان‌نامه در چهارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که

توسط استاد راهنما به شرح زیر تعیین می‌شود، بلامانع است:

- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه / رساله برای همگان بلامانع است.
- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه / رساله با اخذ مجوز از استاد راهنما، بلامانع است.
- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه / رساله تا تاریخ ممنوع است.

نام استاد یا اساتید راهنما:

تاریخ:

امضا:

**تقدیم به همسر عزیز و فداکارم و فرزندان عزیزم و همچنین پدر و مادرم
که در این راه مرا همراهی کردند.**

تشکر و قدر دانی

حمد و سپاس خدای را که توفیق کسب دانش و معرفت را به ما عطا فرمود. در اینجا بر خود لازم می دانم از تمامی اساتید بزرگوار به ویژه اساتید بزرگوار ، به ویژه اساتید دوره کارشناسی ارشد که در طول سالیان گذشته مرا در تحصیل علم و معرفت و فضائل اخلاقی یاری نموده اند تقدیر و تشکر نمایم.

از استاد گرامی و بزرگوار جناب آقای دکتر مجتبی میرزایی که راهنمایی اینجانب را در انجام تحقیق ، پژوهش و نگارش این پایان نامه تقبل نموده اد ، نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم. از جناب آقای دکتر حیدر مداح به عنوان مشاور که با راهنمایی خود مرا مورد لطف قرار دادند کمال تشکر را دارم.

چکیده

وجود گازهای اسیدی در بسیاری از جریان‌ها و فرآیندها، خصوصاً در جریان گازهای طبیعی، نامطلوب می‌باشد بنابراین حذف این گازها یکی از مسائل مهم در سیستم‌ها می‌باشد. شناخت فرآیندهای شیرین‌سازی و در کنار آن بررسی بازدهی انرژی تجهیزات موجود در آن‌ها از اهمیت بسزایی در کنار کیفیت گازهای خروجی برخوردار می‌باشد. آنالیز اکسرژی یکی از راهکارهای نوین در زمینه بررسی میزان اتلافات و بازگشت ناپذیری‌ها در فرآیند می‌باشد که کمک می‌کند تجهیزات دارای اتلاف بالا شناسایی و در جهت رفع آن اقدام نماییم. در این مطالعه سعی گردیده است تا با شبیه‌سازی واحد شیرین‌سازی پالایشگاه گاز سیری به بررسی کارایی تجهیزات از دیدگاه اکسرژی پرداخته شود. نتایج نشان داد که برج دفع، برج جذب و مبدل بیشتری اتلاف اکسرژی را دارند. پس از بررسی مدل اولیه، آنالیز حساسیت سنجی بر روی اکسرژی فرآیند صورت گرفت. نتایج شبیه‌سازی با نرم افزار Aspen Hysys حاکی از کاهش H_2S به کمتر از 4 ppm و به مقدار 0.091 Kmole/h و گاز CO_2 به کمتر از یک درصد مولی و به مقدار 306.0145 kmol/h است.

کلمات کلیدی: آمین، اکسرژی، اتلاف، گاز شیرین

فهرست مطالب

.....	أ
..... فصل اول	٢
..... کلیات تحقیق	٢
..... ١-١ - مقدمه	٢
..... ٢-١ - ضرورت‌های خاص :	٣
..... ٣-١ - عوامل انتخاب فرآیند :	٤
..... ٤-١ - فرآیندهایی که براساس حلالهای شیمیایی قرار دارد:	٥
..... ٥-١ - سیستم فراورشی مونو اتانول آمین (MEA) :	٦
..... ٦-١ - سیستم فراورشی دی اتانول آمین (DEA) :	٧
..... ٧-١ - سیستم فراورشی تری اتانول آمین (TEA) :	٨
..... ٨-١ - سیستم فراورشی دی گلایکول آمین (DGA) :	٩
..... ٩-١ - سیستم فراورشی دی ایزو پروپانول آمین (DIPA) :	٩
..... ١٠-١ - سیستم فراورشی متیل دی اتانول آمین (MDEA) :	٩
..... ١١-١ - روش تحقیق	١٠
..... ١-٢ - مقدمه :	١٣
..... ٣-٢ آنچه باید درباره CCS بدانید:	١٩
..... ١-٣-٢ جداسازی (جذب) کربن دی اکسید:	١٩
..... ٢-٣-٢ جداسازی کربن دی اکسید قبل از احتراق (Pre-combustion capture):	٢٥
..... ٣-٣-٢ احتراق با اکسیژن خالص (Oxy-fuel combustion)	٢٧
..... ٤-٣-٢ انتقال کربن دی اکسید:	٣٠
..... ٤-٢ - مقایسه حلالهای گوناگون در عملیات جذب:	٣١
..... فصل سوم :	٣٤

۳۴	تشریح و شبیه سازی واحد حذف آلایندههای گازی
۳۶	۱-۳ - مقدمه
۳۶	تشریح فرآیند
۳۹	۲-۳ شبیه سازی
۴۱	فصل چهار:
۴۱	تحلیل نتایج شبیه سازی
۴۴	۱-۴ - مقدمه
۴۴	نتایج شبیه سازی
۴۹	۲-۴ - تحلیل انرژی واحد حذف آلایندههای گازی
۵۰	۳-۴ - مطالعه ی اقتصادی واحد ۱۰۱ در حذف آلایندههای زیست محیطی از گاز
	۴-۴ - مقایسه ی مصرف Utilitiesها و بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱ با دو حلال کنونی (MDEA) و حلال
۵۱	پیشنهادی (MDEA+PZ)
۵۳	۵-۴ - بررسی انرژی و اقتصادی واحد ۱۰۱ با دمای بهینه شده ی حلال پیشنهادی MDEA+PZ
۵۴	۶-۴ - مطالعه ی بازده و اتلاف اکسرژی حلال MDEA با MDEA+PZ واحد ۱۰۱
۵۷	۷-۴ - طراحی مبدل حرارتی 101-E-101 در واحد ۱۰۱ برای حلال پیشنهادی MDEA+PZ
۵۹	نتیجه گیری:
۶۱	پیشنهادهای:
۶۲	منابع:

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱). شیرین سازی گاز ترش به وسیله آمین..... ۶
- شکل (۱-۲): مراحل جداسازی کربن دی اکسید به روش جدا سازی پس از احتراق (Post-combustion capture)..... ۲۱
- شکل (۲-۲): تاسیسات و مراحل جداسازی کربن دی اکسید با استفاده از آمین ها..... ۲۲
- شکل (۳-۲): مراحل جداسازی با استفاده از آمونیاک..... ۲۵
- شکل (۴-۲): مراحل جداسازی کربن دی اکسید به روش جداسازی پیش از احتراق (Pre-combustion capture)..... ۲۷
- شکل (۵-۲): مراحل و تاسیسات جداسازی به روش احتراق با اکسیژن خالص (Oxy-fuel combustion)..... ۲۷
- شکل (۱-۳) شماتیک کلی واحد ۱۰۱ شیرین سازی مجتمع پارس جنوبی..... ۳۷
- شکل ۳-۲. شماتیک کلی از شبیه سازی واحد ۱۰۱ پالایشگاه پارس جنوبی..... ۴۰
- شکل ۱-۴-۱- نمودار تغییرات دما در سینی های برج جذب ۱۰۱-C-101..... ۴۵
- شکل ۲-۴-۲- نمودار تغییرات فشار در سینیهای برج جذب 101-C-101..... ۴۶
- شکل ۳-۴-۳- مقایسه ی Utility های فرآیندی..... ۴۷
- شکل ۴-۴-۴- دیاگرام Utility های واحد ۱۰۱ پالایشگاه گاز..... ۴۸
- شکل ۵-۴-۵- مقایسه ی مصرف Utilities های برای دو حلال کنونی و پیشنهادی در واحد ۱۰۱..... ۵۰
- شکل ۶-۴-۶- بررسی Utilities های مصرفی با دمای بهینه شده با حلال پیشنهادی MDEA+PZ..... ۵۱
- شکل ۷-۴-۷- مقایسه بازده اکسرژی حلال MDEA با حلال MDEA+PZ در واحد ۱۰۱..... ۵۴
- شکل ۸-۴-۸- مقایسه بازده اکسرژی حلال MDEA با حلال MDEA+PZ در واحد ۱۰۱..... ۵۴
- شکل ۹-۴-۹- نتایج طراحی مبدل ۱۰۱-E-۱۰۱ برای واحد ۱۰۱ با حلال پیشنهادی MDEA+PZ..... ۵۷
- شکل ۱۰-۴-۱۰- آرایش قرار گیری لوله ها در مبدل حرارتی ۱۰۱-E-۱۰۱..... ۵۸

فهرست جداول

- جدول (۱-۳) مشخصات خوراک ورودی به واحد ۱۰۱ ۴۰
- جدول (۱-۴) نتایج شبیه‌سازی برج جذب 101-C-101 ۴۵
- جدول (۲-۴) بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱ ۵۱
- جدول (۳-۴) هزینه‌های عملیاتی و Utility های برخی از تجهیزات واحد ۱۰۱ ۵۱
- جدول (۴-۴) بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱ با حلال MDEA+PZ در دمای بهینه ۵۴
- جدول (۵-۴) نتایج شبیه‌سازی مبدل حرارتی 101-E-101 برای واحد ۱۰۱ با حلال پیشنهادی MDEA+PZ ۵۸

فصل اول

کلیات تحقیق

جداسازی ناخالصی های درون گازها و مایعات از جنبه های ایمنی، کنترل خوردگی، تنظیم ترکیب استاندارد محصولات گاز و مایع، جلوگیری از مسمومیت کاتالیزورهای کارخانجات دریافت کننده محصولات گاز یا مایع و بالآخره رعایت حد مجاز انتشار مواد آلاینده محیط زیست، الزامی می باشد. علاوه بر ترکیبات هیدروکربن سنگین و بخار آب، گاز طبیعی در اغلب موارد حاوی ترکیبات مضر نظیر CO_2 ، H_2S و ترکیبات گوگردی بوده و جداسازی آنها تا حد مطلوب ضروری می باشد. فرآیندهای آمینی یکی از مهمترین روشهای تصفیه و شیرین سازی گازهای ترش می باشند که بطور گسترده ای در صنایع گاز مورد استفاده قرار می گیرند. تحلیل اکسرژی اطلاعات مورد نیاز برای ارزیابی کامل طراحی و کارکرد یک سامانه انرژی از دیدگاه ترمودینامیکی را در اختیار ما می گذارد. اما با این حال هنوز ما نیازمند این هستیم که بدانیم تخریب اکسرژی در اجزای سامانه چه مقدار هزینه برای ما در پی خواهد داشت. یافتن بیش نسبت به این هزینه در بهینه سازی یک سامانه به لحاظ کارایی اقتصادی بسیار مفید می باشد. در تحلیل، ارزیابی و بهینه سازی ترموآکونومیکی، از آهنگ هزینه های مرتبط با هر جریان ماده یا انرژی برای محاسبه ی متغیرهای ترموآکونومیکی اجزای سامانه استفاده می گردد. متغیرهای ترموآکونومیکی با هزینه های سرمایه گذاری و هزینه های مرتبط با ناکارآمدی های ترمودینامیکی سروکار دارند. براساس معیارهای تصمیم گیری منطقی، تغییرهای مورد نیاز در ساختار سامانه یا مقادیر پارامترها مشخص می شود. بنابراین می توان گفت که کمینه سازی هزینه برای یک سامانه ی گرمایی شامل پیدا کردن بهترین تعادل بین آهنگ هزینه های مرتبط با سرمایه گذاری و هزینه های مرتبط با تخریب اکسرژی می باشد. ترموآکونومیک ابزاری قدرتمند را برای بهینه سازی هم زمان اقتصادی و ترمودینامیکی سامانه های گرمایی فراهم می کند. ترموآکونومیک شاخه ای از مهندسی است که تحلیل اکسرژی و اصول اقتصادی را با هم ترکیب کرده تا طراح سیستم یا اپراتور را با اطلاعاتی که به کمک تحلیل انرژی مرسوم و ارزیابی های اقتصادی موجود نیست اما برای طراحی و کارکرد سامانه ی کم هزینه بسیار حیاتی است آماده

سازی کند. همین طور، هزینه های همراه ناکارایی های ترمودینامیکی را در ارزیابی هزینه ی کلی محصولات یک سامانه ی گرمایی را ترکیب می کند.

روش سطح پاسخ یا روش رویه پاسخ و به عبارتی RSM از جمله روش های بهینه سازی می باشد که با استفاده از مجموعه ای از تکنیکهای ریاضی و آماری مسائل را مدل می کند و نه تنها باعث می شود اجراهای پرهزینه ی شبیه سازی کاهش یابد بلکه روند طبیعی بهیمنگی فرآیند را که اغلب غیر خطی می باشد را پیش بینی کرده و نشان خواهد داد. البته مدل هایی که ساخته می شوند از نوع درجه دوم، درجه سوم و کمتر درجه چهارم می باشند اما همه نرم افزارهای بهینه سازی توانایی ساخت مدل های درجه سوم و بالاتر را ندارند و یا اینکه در هنگام بهینه سازی پاسخ قدرت کمتری برای یافتن جواب بهینه نهایی را دارند.

در این مطالعه ما در ابتدا به شبیه سازی فرایند شیرین سازی خواهیم پرداخت. سپس فرآیند را به لحاظ اکسرژی - اقتصادی مورد بررسی قرار می دهیم. از روش حساسیت سنجی برای اقتصادی بودن آن استفاده می کنیم بدین ترتیب که مهمترین پارامترهای عملیاتی را تعیین و سپس در مقادیر مختلف این پارامترها فاکتور های اقتصادی را محاسبه می نماییم.

۱-۲- ضرورت های خاص:

با توجه به استانداردهای ارائه شده برای گاز شیرین پیدا کردن روش هایی که بتوان به کمک آنها با صرف هزینه کم استانداردها را رعایت کنیم ضروری به نظر می رسد.

هیدروژن سولفور: مطابق استانداردهای صنعت گاز [4] حداکثر برابر با ربع گرین در یکصد فوت مکعب گاز می باشد. واحد گرین^۱ بیشتر در صنعت داروسازی مورد استفاده قرار می گیرد. هر پوند معادل ۷۰۰۰ گرین می باشد. بنابراین مقدار ربع گرین در یکصد فوت مکعب گاز استاندارد حدود 4×10^{-6} مول H_2S در بردارد. این مقدار معادل با ۴ ppm حجمی می باشد. مقدار وزنی H_2S در گاز بستگی به چگالی دارد. برای گاز طبیعی ترش با چگالی ۰/۶۵ مقدار

^۱Grain

H₂S در گازهای شیرین استاندارد برابر با ۷ppm وزنی می‌باشد. در سیستم متریک در گاز با یک چهارم گرین H₂S حدود ۷mg H₂S در هر متر مکعب گاز وجود دارد.

۱-۳- عوامل انتخاب فرآیند :

سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن اصلی ترین گاز های اسیدی هستند که باید از گاز طبیعی جدا شوند . معمولاً جداسازی (شیرین سازی) سولفید هیدروژن نسبت به جداسازی دی اکسید کربن ، باید کامل تر انجام شود . مشخصات مربوط به مقدار گازهای اسیدی در گاز طبیعی به وسیله عوامل مختلفی اعمال می شوند که می توان به موارد زیر اشاره کرد :

نیازهای ایمنی (سمیت بسیار زیاد سولفید هیدروژن) ، نیاز های انتقال (نیاز به جلوگیری از خوردگی وتشکیل کریستال در حالت مایع شدن گاز) و مشخصات مربوط به شبکه توزیع و مصرف (گاز های تجاری) . فرآیند اصلی در این ارتباط بر اساس جذب سطحی بوده و انتخابگری حلال نسبت به گاز های اسیدی بر اساس تمایل فیزیکی و شیمیایی است . همچنین برای رسیدن به خلوص بالا و دقیق از جذب سطحی استفاده می شود. تراوایی گازی ، پتانسیل و قابلیت اساسی در این زمینه دارد ولی امروزه کاربردهای صنعتی آن محدود می باشد [2,3]. عوامل زیادی در انتخاب فرآیند مناسب جهت جداسازی گاز های اسیدی مؤثر می باشد که می توان به موارد زیر اشاره کرد :

الف - ترکیب شیمیایی گاز طبیعی،

ب- میزان گازهای اسیدی موجود در گازهای مورد فرآوری،

ج- مشخصات نهایی مورد نظر ،

د- میزان جریان گاز مورد فرآوری ،

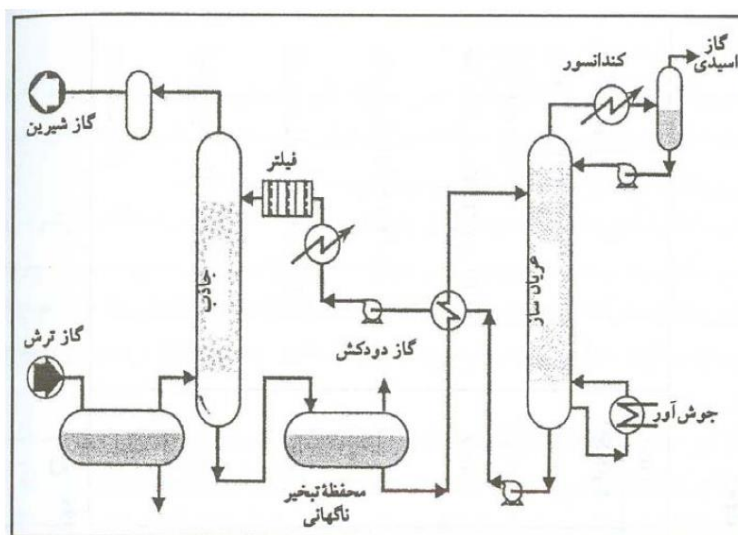
ه- شرایط دما و فشار در هنگام ورود ،

و- شرایط جداسازی سولفید هیدروژن با بازیافت سولفور یا بدون بازیافت آن ،

ز- روش مصرف گازهای اسیدی .

۱-۴- فرآیندهایی که براساس حلالهای شیمیایی قرار دارد:

الکانول آمین ها مواد آلی نیتروژن داری هستند که به طور عام برای تصفیه گاز ترش و مایعات نفتی ترش به کار می روند. همانطوری که از نام آلکانول آمین معلوم است می توان آنها را ترکیباتی از الکل و آمونیاک به حساب آورد. فرق بین آمین های مختلف دراین است که چه مقدار از هیدروژن های آمونیاک با رادیکال الکل ها جانشین شده است . در فرآیندهایی که بر اساس حلال های شیمیایی می باشند از آلکانول آمین ها استفاده می شود که شکل ۲-۲ فرآیند شیرین سازی آمینی را نشان می دهد [2,3].



شکل (۱-۱). شیرین سازی گاز ترش به وسیله آمین

آمین ها به علت میل ترکیبی شیمیایی ناشی از مشخصه بازی آنها ، عمل می کنند. مونو اتانول آمین (MEA)، تری اتانول آمین (TEA) ، دی اتانول آمین (DEA)، دی گلیکول آمین (DGA)، دی ایزو پروپانول آمین (DIPA) و متیل دی اتانول آمین (MDEA) به منظور شیرین سازی گاز استفاده می شوند. پیشنوندهای ((مونو)) ، ((دی)) یا ((تری)) نشان دهنده درجه جایگزینی اطراف اتم نیتروژن است [2,3,6,9].

۱-۵- سیستم فرآورشی مونواتانول آمین (MEA) :

در این سیستم از محلول مونواتانول آمین MEA برای تصفیه گاز ترش استفاده می شود . محلول بازی ضعیف و آلی MEA برای جداسازی ترکیبات اسیدی نظیر H_2S و CO_2 که معمولاً به گاز های اسیدی شهرت دارند ، از گاز طبیعی به کار گرفته می شود . غلظت MEA بکار گرفته شده معمولاً از مقدار ۱۵٪ تا ۳۵٪ (وزنی) تغییر می یابد . محلول آمین در درجه حرارت پائین و فشار بالا در برج جذب با گازهای اسیدی ترکیب یافته و در درجه حرارت بالا و فشار پایین در برج احیاء آنها را از دست داده و احیاء می شود. مونواتانول آمین دارای وزن مولکولی پایین بوده و از سایر آمین ها فعال تر می باشد .

فعال بودن MEA سبب می شود که در سیستم فرآورش با MEA جذب H_2S تا حد کمتر از ۴ ppm تعیین شده در استاندارد گاز شیرین انجام پذیرفته و همچنین MEA در مجاورت گاز کربنیک (CO_2) ، کربونیل سولفاید (COS) ، کربن دی سولفاید (CS_2) با آنها ترکیب یافته که موجب تشکیل نمک های مقاوم در برابر گرما و همچنین قدرت شیمیائی خود را به تدریج از دست بدهد. تشکیل این نمک ها موجب افزایش هزینه های مربوط به سرمایه گذاری اولیه ، تسهیلات جانبی و حلال آمین می گردد . این نمک ها به صورت رسوب جامد می باشند و برای احیاء حلال، نیاز به دستگاه ریکلیم می باشد . یکی دیگر از معایب MEA ، فشاربخار بالای آن می باشد که به موجب فشار بخار، مقداری از آمین به صورت بخار همراه با گاز شیرین خارج می گردد. پدیده کف کردن محلول آمین در برجهای جذب و احیاء از جمله مشکلات جدی فرایند MEA می باشد که به علت افزایش هرز رفتن محلول آمین می گردد [2,6,9].

۱-۶- سیستم فرآورشی دی اتانول آمین (DEA) :

سیستم تصفیه گاز با DEA سیستم فرآورشی با قابلیت احیاء می باشد که با استفاده از دی اتانول آمین برای جداسازی سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن از گاز طبیعی ترش مورد

استفاده قرار می گیرد. حلال دی اتانول آمین در غلظت های وزنی ۲۰٪ تا ۳۵٪ مورد استفاده واقع می شود. دی اتانول آمین نسبت به CO_2 و H_2S غیر انتخابی عمل می کند و هر دو را با هم جذب می کند و چون دارای فشار بخار کمتری از MEA می باشد، هدر رفتن آمین به علت تبخیر کمتر است. همچنین واکنش های شیمیایی دی اتانول آمین مشابه مونو اتانول آمین می باشد. لیکن میزان خوردندگی آن به شدت خوردندگی در فرایند MEA نیست.

بطور کلی مزایا و معایب این سیستم فرآوری را می توان به صورت زیر بازگو کرد:

- همچون MEA عمل می کند و به آسانی گاز ترش را تا کیفیت استاندارد گاز شیرین تصفیه می کند.

- خوردندگی کمتری نسبت به MEA ایجاد می کند.

- دی اتانول آمین نسبت به CO_2 و H_2S غیر انتخابی عمل می کند و هر دو را با هم جذب می کند.

- دارای فشار بخار کمتری از MEA می باشد که هدر رفتن آمین به علت تبخیر کمتر است.

- محصولات DEA با CS_2 و COS در برج احیاء قابل برگشت است و بدون این که آمینی هدر رود از سیستم خارج می شود.

واکنش شیمیایی دی اتانول آمین با COS , CS_2 با سرعت کمتری انجام می شود و همچنین محصولاتی تولید می کند که در برج احیاء قابل برگشت است و از این نظر نسبت به MEA ارجح می باشد از این رو ترکیباتی نظیر COS , CS_2 بدون آنکه موجب هرجز رفت DEA شوند از سیستم خارج می گردند و به همین دلیل هیچ نیازی به استفاده از دستگاه ریکلیم نیست.

۱-۷- سیستم فرآوری تری اتانول آمین (TEA):

اولین محلول تجاری آلکانول آمین بوده که در مقایسه با آمین های نوع اول و دوم میل ترکیبی کمتری با گازهای اسیدی دارد، تنها مزیت نسبت به سایر آمین ها انتخاب پذیر بودن آن برای

جذب H_2S و CO_2 می باشد. آمین های نوع سوم درمقایسه با آمین های نوع اول و دوم میل ترکیبی کمتری با گازهای اسیدی و به همین علت به ندرت در فرآیند های تصفیه گاز مورد استفاده قرار می گیرند.

۸-۱- سیستم فرآورشی دی گلایکول آمین (DGA):

دی گلایکول آمین یک آمین نوع اول است که دارای میل ترکیبی زیاد با CO_2 و H_2S می باشد. محدوده غلظت مورد استفاده در فرآیندهای شیرین سازی بین ۵۰٪ تا ۷۰٪ وزنی می باشد و بیشترین کاربرد این حلال در فشارهای پایین می باشد. از مشخصات مهم حلال DGA فشار بخار پایین و غلظت بالای آن می باشد. لذا در مقایسه با محلول MEA از نظر هرز رفت حلال به واسطه فشار بخار کمتر و یا میزان حلال در گردش به لحاظ غلظت بالاتر از جایگاه اقتصادی برتری برخوردار می باشد. همچنین DGA تمایلی به واکنشهای برگشت پذیر با COS , CS_2 , SO_2 , SO_3 ندارد. از معایب DGA گرمای بالای واکنش آن می باشد.

۹-۱- سیستم فرآورشی دی ایزو پروپانول آمین (DIPA):

دی ایزو پروپانول آمین یک آمین نوع دوم است که در غلظت های وزنی ۳۰٪ تا ۴۰٪ برای شیرین سازی گاز ترش طبیعی مورد استفاده قرار می گیرد. در اصل از این ماده برای فرآوری گازهای حاصل از پالایشگاه (یا مایعات حاصل) که حاوی COS می باشند، مورد نظر بوده است همچنین در فرآیند SCOT، به منظور بازیافت گازهای زائد از فرآیند Claus و چرخش H_2S موجود در آن از ایزوپروپانول آمین استفاده می شود. در ضمن، DIPA در مخلوطی از حلال های فیزیکی مانند سولفولان^۲ و آب در فرآیند سولفینول به کار رفته است.

^۲-Sulfolane

۱-۱۰- سیستم فرآورشی متیل دی اتانول آمین (MDEA) :

متیل دی اتانول آمین (MDEA) یک آمین نوع سوم است. امتیاز اصلی این حلال نسبت به آمین های دیگر در جذب انتخابی H_2S در حضور CO_2 می باشد. از مشخصات حلال MDEA، فشار بخار پائین آن می باشد همچنین این حلال در برابر حرارت پایدار می باشد و دارای گرمای واکنش پائین و مسائل خوردگی کمتری است. متیل دی اتانول آمین در غلظت های ۴۰٪ تا ۵۰٪ وزنی برای شیرین سازی گاز ترش مورد استفاده قرار می گیرد.

۱-۱۱- روش تحقیق

- ۱- جمع آوری داده های میدانی برای شیرین سازی
 - ۲- شبیه سازی فرآیند با استفاده از Aspen Hysys
 - ۳- صحت سنجی مدل ساخته شده با استفاده از داده های میدانی
 - ۴- انجام تحلیل اقتصادی در پارامترهای مختلف
 - ۵- حساسیت سنجی اقتصاد فرایند با پارامترهای عملیاتی مختلف
 - ۶- بهینه سازی نتایج شبیه سازی با RSM
- غربالگری با استفاده از تکنیک های جذب و واجذب (واتراوش) انجام می شود. مقایسه بین سیستم های فعال شده بر اساس بارگذاری غنی، بارگذاری ضعیف، ظرفیت چرخه ای، نسبت جذب، میزان واجذب و وظیفه گرمایی بود. در فشار اتمسفری با استفاده از ۱۰۰٪ CO_2 درجه حرارت های جذب و واجذب به ترتیب برابر با ۴۰ و ۱۰۰ درجه سانتیگراد بود. غلظت MDEA در همه اجراها بصورت ۳ M ثابت نگه داشته شد، در حالی که غلظت های فعال کننده در ۰.۱، ۰.۲ و ۰.۳ M، ثابت بود. بیشترین بارگذاری غنی، بارگذاری ضعیف، ظرفیت سیکل، میزان جذب و واجذب با سیستم های MDEA / PEI-B بدست آمد که در مقایسه با سیستم های TEPA و PZ دارای بیشترین تعداد گروه های آمینو در هر مولکول بود. علاوه بر

این، پائین ترین وظیفه گرمائی نیز با سیستم MDEA / PEI-B بدست آمد که تنها فعال کننده ای است که دارای گروه های آمینه سوم در ساختار خود می باشد. علاوه بر این، PEI-B و TEPA از لحاظ تمام معیارهای عملکرد بر اساس هر گروه آمینو در مولکول آمین بهتر از PZ بودند. با این حال، TEPA بهتر از PEI-B بود زیرا همه گروه های آمینوی PEI-B از طریق CO_2 قابل دسترسی نبودند و به همین علت تمام عملکرد مورد استفاده به علت ماهیت پلیمری و فشرده ساختار PEI-B در مقایسه با ساختار باز و خطی TEPA نمی باشد.

فصل دوم

پیشینه تحقیق

۱-۲ - مقدمه :

به منظور برنامه ریزی پروژه های توسعه حوزه گاز طبیعی غیرستنی (NG) یک روش جبری بر اساس تحلیل پینچ ایجاد گردیده است. توسعه حوزه های NG با محتوای دی اکسید کربن (CO_2) بالا در صنعت نفت و گاز بطور فزاینده ای متداول شده است. در چنین مواردی، گاز طبیعی خام قبل از فرستاده شدن به کارخانه های فرآوری گاز طبیعی (GPPs)، باید در محل برای حذف CO_2 مورد عمل قرار گیرد تا مشخصات مورد نیاز برای فروش گاز برآورده گردد. CO_2 گرفته شده می تواند به مخزن ذخیره سازی دائمی تزریق شود و یا اینکه برای ازدیاد برداشت نفت (EOR) مورد استفاده قرار گیرد که ممکن است بخشی از آن نیز تجزیه شود. این گزینه ها نیاز به ایجاد تکنیک های سیستماتیک جهت ارائه پشتیبانی تصمیم سطح بالا در زمینه برنامه ریزی توسعه میدان را ایجاد می کند.

۲-۲ - پیشینه تحقیق:

فعالیت های انسانی فشار قابل توجهی بر سیستم های زیست محیطی وارد می کنند. به ویژه، تغییرات آب و هوا بطور گسترده بعنوان یکی از موضوعات مهم زیست محیطی تأثیرگذار بر کل جهان مورد توجه قرار گرفته است (Steffen et al, 2015) [24]. علیرغم افزایش استفاده از منابع انرژی قابل تجدید (مانند خورشید، باد و غیره)، سوخت های فسیلی همچنان یکی از منابع انرژی غالب در جهان محسوب می شوند و احتمالاً در آینده نزدیک نیز اینگونه خواهند بود. بنابراین، انتشار گازهای گلخانه ای (GHG) ناشی از استفاده از سوخت های فسیلی باید به نحو مناسبی مدیریت شده و استراتژی هایی همچون تعویض سوخت و تجزیه CO_2 پذیرفته شوند. در میان سوخت های فسیلی مختلف، گاز طبیعی (NG) بعنوان یک منبع انرژی نسبتاً پاک، با دارا بودن حجم پائین تری از دی اکسید کربن (CO_2) که دلیل آن محتوای بالای هیدروکربنهای

سیک (مانند متان و اتان) می باشد، مورد توجه می باشد. بنابراین، افزایش استفاده از گاز طبیعی در سهم سوخت فسیلی ترکیب انرژی جهان می تواند یکی از استراتژی مهم برای حذف کربن باشد.

در سال های اخیر با توجه به تخلیه بسیاری از ذخایر NG کیفیت بالا، توسعه زمین های غیر سنتی NG مانند زمین های آلوده به مقادیر بالای $70\% \text{ CO}_2$ گسترش یافته است (Offshore Energy Today, 2012). [21]. این گاز "ترش" NG به دو دلیل نیازمند فرایند شیرین سازی (یعنی حذف CO_2) می باشد. اول اینکه، حضور CO_2 باعث کاهش ارزش گرمایی NG می شود. دوم اینکه، CO_2 به ویژه در خط لوله های ساخته شده از فولاد کربن در حضور رطوبت منجر به خوردگی اسیدی می شود. در تأسیسات ساحلی معمولاً قسمت دوم به دلیل هزینه های پایین تر در مقایسه با آلیاژ مقاوم در برابر خوردگی، به تصویب رسیده است. بنابراین در تأسیسات ساحلی، معمولاً قبل از آنکه NG به کارخانه ساحلی پردازش گاز طبیعی (GPP) فرستاده شود، گاز CO_2 در محل خود از NG گرفته می شود. شیرین سازی همچنین شامل حذف سایر ناخالصی ها مانند H_2S و H_2O به ترتیب با استفاده از جذب آمین و جذب تریتلن گلیکول است. GPP ساحلی معمولاً به منظور پردازش NG از محتوای کم CO_2 که مطابق با قرارداد فروش گاز (GSA) می باشد، طراحی شده است. سطح CO_2 معمولاً به حداکثر 5% محدود می شود. حذف CO_2 در محل، دارای مزیت های اضافی دیگری همچون کاهش هزینه ها در قسمت های پائین دست (downstream) می باشد. به عنوان مثال وظیفه فشرده سازی گاز صادراتی را کاهش داده و استفاده از مواد خط لوله سنتی (که مغایر با مقاومت در برابر خوردگی می باشد) را مجاز می نماید. CO_2 گرفته شده همچنین می تواند به عنوان یک فرآورده فرعی ارزشمند بمنظور بهبود عملیات بازیافت مواد نفتی (EOR) مورد استفاده قرار گیرد (Mazzetti et al, 2014). [18]. ، یا برای نگهداری دائمی در مخازن خالی یا دیگر سازه های مناسب زمین شناسی ارسال شود. جذب آمین از متداولترین روش های مورد استفاده برای حذف CO_2 از جریان های NG است (Muhammad and GadelHak, 2015). [19]. از سوی دیگر در سال های اخیر جداسازی غشا به عنوان یک تکنیک رقابتی پدیدار شده است

(George et al, 2016)[12]. هر دو تکنیک تصفیه می توانند CO_2 را به میزان مورد نیاز قسمت های downstream (پائین دست) از NG جدا کنند. با توجه به نکات ذکر شده، شناسایی تکنیک مناسب برای شیرین سازی گاز که بتواند برای هر یک از موارد توسعه زمین استفاده گردد، حائز اهمیت است. این مشکل همچنین مستلزم آن است که سرنوشت نهایی CO_2 جدا شده در نظر گرفته شود، از این رو مستلزم شناسایی ظرفیت CO_2 گرفته شده در میدان گازی می باشد. ترکیب گاز ترش با گاز شیرین (SG) که دارای محتوای CO_2 پایین تر (معمولاً کمتر از ۵٪) می باشد، برای برآورده کردن مشخصات مورد نیاز GPP برای گاز فروش، یک رویه معمول در صنعت می باشد. این استراتژی به کاهش وابستگی به واحدهای شیرین کننده گاز یا بهینه سازی واحدهائی با ظرفیت طراحی پایین تر کمک می کند. با این حال، معمولاً موجودی SG محدود است، بنابراین استفاده از آن (برای ترکیب با CO_2) نیز باید به میزان حداقل باشد تا اطمینان حاصل گردد که توسعه مطلوب در زمینه افزایش پتانسیل میدان های غیر سنتی بدست می آید.

ممکن است به منظور رسیدگی به مشکلات برنامه ریزی در زمینه طراحی حوزه های گازی از تکنیک های ادغام فرآیند که در اینجا توضیح داده شده استفاده گردد. ادغام فرآیند را می توان بصورت "یک رویکرد کل نگر برای طراحی و بهره برداری متمرکز بر وحدت فرایند" تعریف نمود (El-Halwagi and Foo, 2014)[6]. تکنیک های ادغام فرآیند مبتنی بر تحلیل پینچ یا برنامه نویسی ریاضی برای بهینه سازی استفاده صنعتی از منابعی همچون انرژی (Linnhoff et al, 1982)[17]، آب (Foo, 2012)[8] و دیگر منابع مادی (El-Halwagi, 2011)[5] موفق عمل کرده اند. روش های توسعه یافته و مورد استفاده در این زمینه تحقیقی از داده های پردازش کلیدی حاصل از مسائل مهندسی استفاده می کنند که سپس به شکل های ساده شده جهت تسهیل تصمیم گیری عملی مبتنی بر آگاهی حل می شوند (Geoffrion, 1976)[11]. یکی از پیشرفت های مهم در خصوص یکپارچگی فرایند برای کاهش انتشار کربن که در دهه گذشته معرفی شده، برنامه ریزی انرژی با کربن محدود (CCEP) است که بر اساس آن منابع انرژی به تقاضاهای مختلف که نیازمند محدودیت انتشار CO_2 می باشند، تخصیص داده

می شوند. در تحقیق اولیه (Tan, Foo (2007) [25] در خصوص تحلیل پینچ انتشار کربن (CEPA)، برای تعیین حداقل مقدار انرژی خشی در کربن مورد نیاز سیستم برای برآورده ساختن محدودیت های درونی انتشار از یک تکنیک هدفگذاری گرافیکی استفاده کردند. (Lee et al. (2009) [14] تکنیک هدفگذاری CEPA متعلق به (Tan, Foo (2007) [25] را برای مدیریت منابع انرژی پاک با حجم کربن غیر صفر بهبود دادند. بعدها CCEP به منظور تولید انرژی پایدار با گرفتن و ذخیره سازی CO₂ (CCS) گسترش یافت (Tan et al., 2009) [26]. از آن زمان، CEPA برای برنامه ریزی انرژی در کشورهای مختلفی همچون ایرلند (Crilly and Zhelev, 2008) [4]، نیوزلند (Atkins et al, 2010) [2]، چین (Jia et al. 2009) [13]، ایالات متحده (Walmsley et al, 2015) [30] و امارات متحده عربی (Lim et al, 2018) [16] پذیرفته شده است. بررسی جامع تکنیک های ادغام فرآیند در تحقیقات مختلف مرتبط با CCEP توسط (Tan, Foo (2016) [28] گزارش شده است. سپس (Tan et al. (2017) [27] اصطلاح مدیریت کربن (CMN) را به منظور توصیف درجه گسترده تری از شبکه های بهینه سازی شده از طریق ادغام فرآیند جهت به حداقل رساندن انتشار CO₂ معرفی کردند. شیرین سازی گاز در تحقیق فعلی را می توان بعنوان یک مورد خاص از سنتز CMN تلقی کرد، زیرا باید برنامه ریزی بهینه برای CO₂ انجام گیرد. تحقیقات مشابهی برای طراحی و زمانبندی EOR (Tapia et al, 2016) [28] و نیز عملیات گرفتن، استفاده کردن و ذخیره سازی CO₂ (CCUS) گزارش شده است (Tapia et al., 2018) [29].

تکنیک های مختلفی جهت حذف ناخالصی های خاص در جریان های پردازش در فرآیند ادغام ایجاد شده اند. در تحقیقات اولیه (El-Halwagi and Manousiouthakis (1989) [7] در مورد سنتز شبکه مبادلات حجمی (MEN)، یک تکنیک تحلیل پینچ گرافیکی برای شناسایی عامل جدا کننده حداقل حجم (MSA) مورد نیاز برای حذف ناخالصی از برخی جریانهای غنی از ناخالصی در یک MEN ایجاد گردید. بعدها (Wang and Smith (1994a) [31] یک روش دیگر تحلیل پانچ گرافیکی برای سنتز شبکه آب بعنوان مورد خاصی از MEN را توسعه دادند. بعدها فعالیت آنها به شبکه های رسیدگی به پساب توزیع شده نیز تعمیم یافت (Wang

(and Smith, 1994b) [32] که بر اساس آن ناخالص ها قبل از آنکه برای تخلیه نهایی فرستاده شوند باید از جریان های پساب حذف شوند. تکنیک های جدیدتری نیز برای شبکه های رسیدگی به پساب توزیع شده مانند نمودار پینچ رسیدگی به ضایعات برای ناخالصی های تکی (Ng et al., 2007) [20] و دو ناخالصی (Soo et al., 2013) [23] و نیز منحنی مرکب منع (Bandyopadhyay, 2009) [3] گزارش شده اند. این روش ها جهت شناسایی حداقل رسیدگی به نسبت جریان برای شبکه رسیدگی به پساب توزیع شده استفاده می شود تا سرمایه و هزینه های عملیاتی آن کاهش یابد. یکی از محدودیت های ذاتی در اینگونه تحقیقات این است که آنها جریان های مواد زائد بسیار آبکی (معمولاً در سطوح ppm) را بررسی می کنند. بنابراین در چنین مواردی، اتلاف جریان در اثر حذف ناخالصی ها ناچیز است. این فرضیه برای مشکل شیرین سازی NG وجود ندارد، زیرا جریانهای NG می توانند متشکل از بیش از 30-70% CO₂ باشند. از آنجا که حذف CO₂ بطور کلی بر سرعت جریان گاز تأثیر می گذارد، روش های موجود برای رسیدگی به ضایعات برای این مشکل مناسب نمی باشد.

(Foo et al. (2016) [9] برای غلبه بر این محدودیت یک تکنیک گرافیکی شناخته شده به عنوان نمودار پینچ شیرین سازی گاز (GSPD) برای تعیین حداقل میزان حذف CO₂ برای مشکل شیرین سازی گاز مطرح کردند. GSPD مبتنی بر نمودار پینچ رسیدگی به ضایعات (Ng et al., 2007) [20] با این فرض است که SG اتلاف سرعت جریان را برای مکمل در دسترس می نماید (به دلیل حذف CO₂ از گاز ترش). محدودیت اصلی این رویکرد این فرض است که SG دارای همان غلظت دی اکسید کربن است که جریان محصول واحد شیرین سازی گاز دارا می باشد (Foo et al., 2016) [10]. به عبارت دیگر، GSPD نمی تواند در موارد عمومی تر که در آن غلظت SG متفاوت از جریان محصول واحد شیرین سازی گاز است، باشد. برای غلبه بر این محدودیت، (Foo et al. (2016) [10] یک روش مبتنی بر بهینه سازی بنام مدل هدفگذاری خودکار (ATM) به منظور تعیین حداقل هدف حذف CO₂ برای چنین مواردی پیشنهاد کردند. انطباق برنامه نویسی ریاضی مبتنی بر ATM در صنعت ممکن است به سبب نیاز به نرم افزار بهینه سازی جهت اجرای آن محدود شود. توسعه یک روش عمومی که بتواند

به راحتی به صورت جبری انجام شود (یعنی با استفاده از صفحات گسترده تجاری)، هدف اصلی این تحقیق می باشد. در این کار، الگوریتم جدول مرکب (CTA) برای حل مشکلات شیرین سازی NG شور گسترش یافته است. CTA یک تکنیک جبری است که به عنوان یک جایگزین برای تکنیک گرافیکی GSPD پیشنهاد شده توسط Foo و همکاران به کار می رود و در عین حال بر محدودیت های آن غلبه می کند. CTA اساساً برای مسائل ثابت نسبت جریان در سنتز شبکه آب طراحی شده است (Agrawal and Shenoy, 2006) [1]. بعدها توسط Parand et al. (2016) [22] برای شبکه های احیاء آب بهبود یافته و تعاملات مختلف پارامترهای مهم مورد تحلیل قرار گرفت. با این حال توجه داشته باشید که واحدهای تصفیه مورد استفاده برای شیرین سازی گاز در برگیرنده اتلاف های قابل توجه جریان می باشند، موضوعی که در تحقیقات قبلی مرتبط با سنتز شبکه آب دیده نمی شد (e.g. Agrawal and Shenoy (2006); Parand et al. (2016) [1, 22]. از این رو، روش اصلی در اینجا کاربرد آن برای مسئله شیرین سازی NG شور می باشد. بقیه مقاله به شرح سازماندهی شده است: بیان رسمی مسئله در بخش بعد پس از توضیح روش ارائه شده است. سپس، دو مطالعه موردی برای توضیح روش حل می شوند. سرانجام نتیجه گیری و فرصت های تحقیقاتی آینده مورد بحث قرار می گیرند.

۲-۳ آنچه باید درباره CCS بدانید:

کلمه CCS مخفف Carbon Capture and Storage و به معنی جذب و ذخیره سازی کربن می باشد. یکی از راه های فنی برای کاهش انتشار گازهای گلخانه ای می باشد. از آثار بعدی آن بهبود و تسکین وضعیت تغییرات آب و هوای جهانی است. CCS تکنولوژی است که به وسیله ی آن می توان ۹۰٪ کربن دی اکسید منتشر شده را که حاصل از مصرف سوخت های فسیلی در تولید برق و فرآورده های صنعتی است، جذب و از انتشار آن در اتمسفر جلوگیری کرد. مراحل جذب و ذخیره کربن دی اکسید (CCS):

- جذب کربن دی اکسید

- انتقال کربن دی اکسید

- ذخیره امن کربن دی اکسید

در این مقاله به بررسی مراحل فوق می پردازیم.

۲-۳-۱ جداسازی (جذب) کربن دی اکسید:

بیش از ۸۰ سال است که این تکنولوژی در صنعت مورد استفاده قرار گرفته و CO₂ از جریانهای گاز خروجی فرآیندهای صنعتی جدا می شود. تجربه های گسترده در زمینه این فرآیندها و دیگر کاربردهای CO₂، می تواند استفاده کامل را از واحدهای جداسازی CO₂ محقق سازد. کربن دی اکسید را می توان از منابع عظیم انتشار آن از جمله نیروگاه ها و صنایع مختلف جذب کرد. با استفاده از وسایل نقلیه ای که با انرژی الکتریکی و هیدروژن تولید شده توسط تجهیزات مورد استفاده در جذب و ذخیره کربن دی اکسید، (CCS) این تکنولوژی می تواند باعث کاهش انتشار گازهای گلخانه ای در زمینه ی حمل و نقل شود. فناوریهای جذب دی اکسید کربن را می توان به سه دسته تقسیم کرد:

- جداسازی کربن دی اکسید پس از احتراق (Post-combustion capture)
 - جداسازی کربن دی اکسید از سوخت قبل از احتراق (Pre-combustion capture)
 - احتراق با اکسیژن خالص (Oxy-fuel combustion)
- جذب دی اکسید کربن پس از احتراق یا در انتهای لوله که به جذب فیزیکی یا شیمیایی دی اکسید کربن متکی است. جذب دی اکسید کربن پیش از احتراق که دی اکسید کربن را از یک سوخت گاز مصنوعی (تولید شده از ذغال سنگ، نفت، گاز طبیعی) قبل از آنکه سوزانده شود جدا می کند. و احتراق سوخت اکسیژن که در آن از اکسیژن به جای هوا طی فرایند احتراق استفاده می شود تا بخار گاز دی اکسید کربن تقریباً خالصی تولید شود.

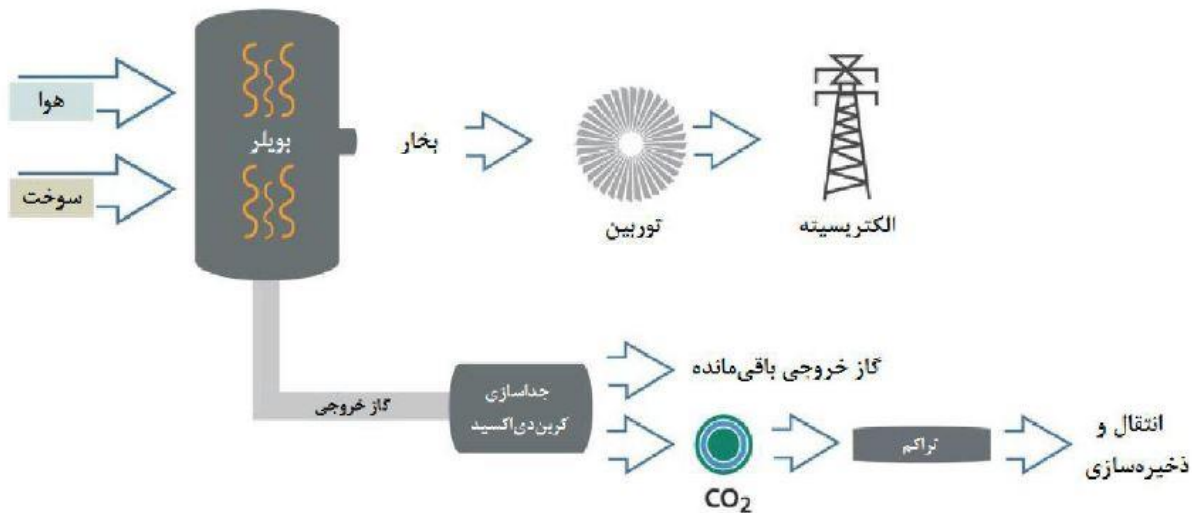
۲-۳-۱ جداسازی کربن دی اکسید پس از احتراق (Post-combustion capture):

در ابتدا به پیشرفته ترین فناوری جداسازی که کربن دی اکسید را پس از احتراق از گازهای خروجی دودکش جدا می کند ، می پردازیم . مهم ترین مزیت این روش این است که بسیاری از منابع انتشار موجود می توانند به این تاسیسات جداسازی مجهز شوند . این تکنولوژی دهه هاست که مورد استفاده است و ماده ای شیمیایی برای جذب CO_2 و جداسازی آن از سایر گازهای خروجی استفاده می شود. شکل (۱-۲) تصویر ساده شده ای از این نوع جداسازی نشان می دهد.

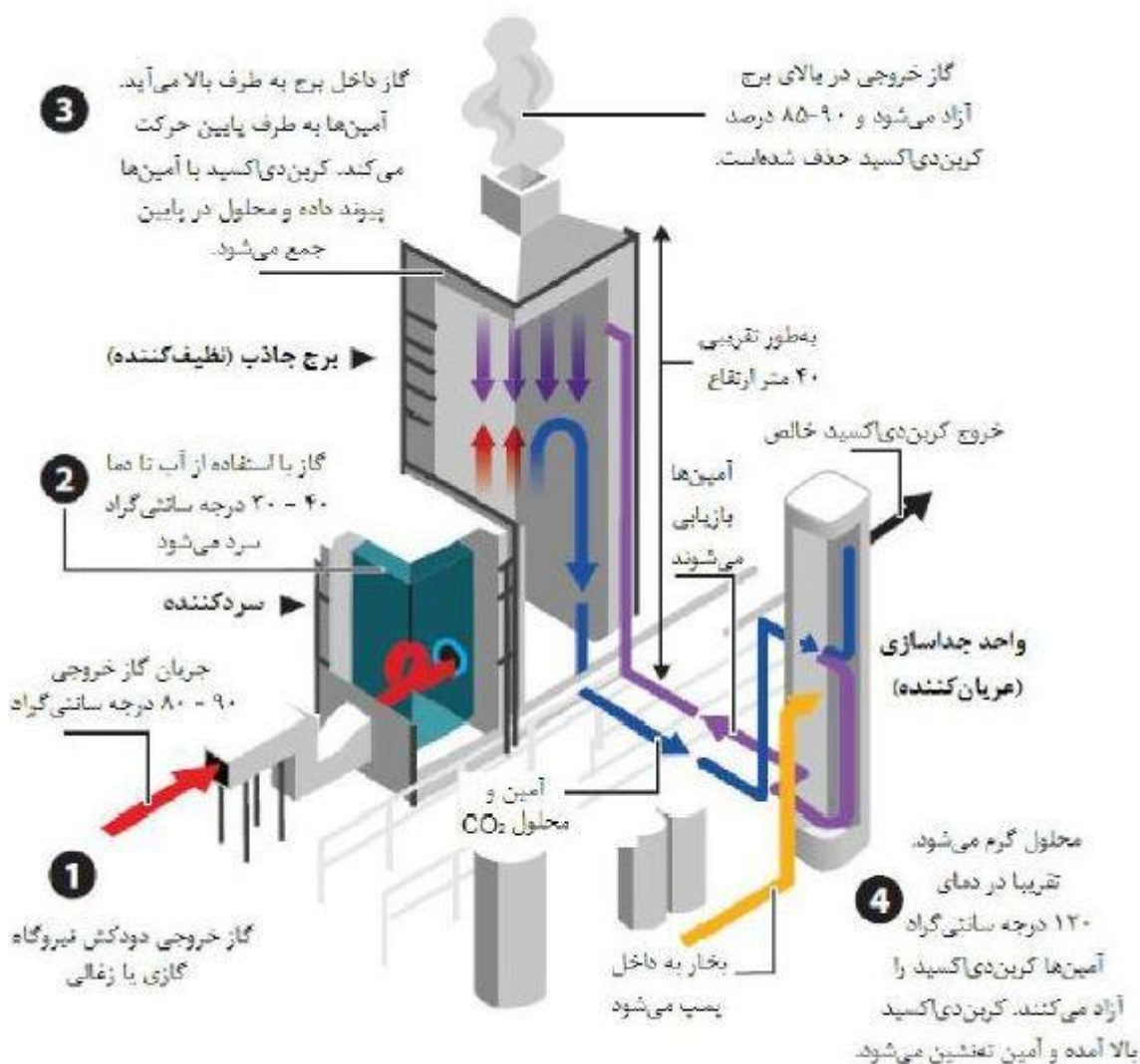
امروزه جذب و جداسازی CO_2 با استفاده از آمین ها گسترده ترین روش جداسازی کربن دی اکسید پس از احتراق است. تکنولوژی استفاده از آمینها برای دهه هاست که برای جذب CO_2 از گاز خروجی دودکش ها و گاز طبیعی استفاده می شود . در میان روشهای متفاوت جداسازی ، جداسازی پس از احتراق فراگیرترین روش است که می تواند بر روی بسیاری از منابع مختلف منتشرکننده ی CO_2 (هم نیروگاهها و هم واحدهای صنعتی) تعبیه و اجرا شود. همچنین تجهیزات جداسازی را می توان بر روی منابع فعلی و موجود منتشرکننده CO_2 نصب کرد؛ هرچند باید فضایی در نزدیکی منبع انتشار به تجهیزات جداسازی اختصاص داده شود . ترکیب جریان گاز خروجی دودکش با توجه به منبع انتشار متغیر است.

در حالی که گاز خروجی نیروگاههای گازی حاوی ۳ تا ۴ درصد کربن دی اکسید است، این مقدار برای نیروگاه هایی که با زغال سنگ کار می کنند ۱۲ تا ۱۴ درصد و برای صنعت سیمان تقریباً برابر با ۲۰ درصد است. انتخاب ماده ی شیمیایی برای جداسازی CO_2 به ترکیب گاز خروجی، غلظت کربن دی اکسید و فشار گاز خروجی بستگی دارد. مقدار کربن دی اکسید جدا شده بیش از همه چیز به میزان هزینه بستگی دارد . تقریباً می توان تمام CO_2 را جدا کرد ولی جداسازی چند درصد آخر باقیمانده CO_2 به مقدار قابل توجهی انرژی نیاز داشته و هزینه بالایی به همراه دارد. به طور معمول با استفاده از آمینها میتوان ۸۵ درصد CO_2 را جدا کرد. با این وجود می توان درصد بالاتری از CO_2 را جدا کرد . از سایر مواد شیمیایی از جمله آمونیاک نیز می توان برای جذب CO_2 استفاده کرد.

حذف کربن دی اکسید با استفاده از آمین ها: در این فرآیند گاز خروجی دودکش از میان برج بزرگی به نام برج جاذب (Absorber) جریان می یابد. در این فرآیند جذب، گاز خروجی در تماس با سیال جاذب (آمین ها مخلوط با آب) قرار می گیرد.



شکل (۱-۲): مراحل جداسازی کربن دی اکسید به روش جدا سازی پس از احتراق (Post-combustion capture)



شکل (۲-۲): تاسیسات و مراحل جداسازی کربن دی‌اکسید با استفاده از آمین‌ها

که باعث می‌شود کربن دی‌اکسید پیوند شیمیایی ضعیفی تشکیل دهد. سپس کربن دی‌اکسید تشکیل پیوند داده، به برجی دیگر به نام برج عریان‌کننده (Stripper) منتقل می‌شود تا در آن حلال گرم شود. طی این عمل که احیا نام دارد، CO_2 از آمین‌ها جدا می‌شود. سپس آمین‌ها برای جذب مجدد CO_2 دوباره استفاده می‌شوند.

گاز خروجی از نیروگاه‌های گازی دمایی در حدود ۸۰ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد دارد. پیش از فرآیند جذب گاز خروجی باید تا دمای ۴۰ درجه سانتیگراد سرد شود. شکل (۲-۲) تاسیسات و مراحل این جداسازی را نشان می‌دهد.

یک نیروگاه گازی ۴۰۰ مگاواتی جریان‌ی گازی تقریباً برابر با ۲/۵ میلیون نرمال مترمکعب بر ساعت تولید می‌کند. برای تصفیه این مقدار گاز برج جاذبی با قطر ۲۰ تا ۳۰ متر و ارتفاع ۳۰ تا ۴۰ موردنیاز است. برج با پوشش لائی پوشیده می‌شود تا وسیع‌ترین سطح ممکن برای تماس بین گاز بالا رونده و محلول آمینی پایین رونده فراهم شود. آمین‌های باقی‌مانده در جریان خروجی، پیش از انتشار گاز عاری از CO₂ به اتمسفر، در قسمت بالایی، در برج شست و شو حذف می‌شوند. همچنین از فن‌ها و پمپ‌ها برای جبران افت فشار در برج جذب، پمپ کردن محلول آمینی و خنک کردن آب و برای فشرده کردن یا سرد کردن CO₂ قبل از انتقال آن استفاده می‌شود. انرژی موردنیاز این نوع فرآیند جداسازی CO₂، بازده تولید برق نیروگاه گازی معمولی را از ۸۵ درصد به ۵۱ درصد کاهش می‌دهد. برای نیروگاه‌های زغالی، به دلیل مقدار بیشتر CO₂ منتشر شده، افت بهره‌وری بیشتر بوده و بازده را از ۴۵ درصد به ۳۸ درصد می‌رساند.

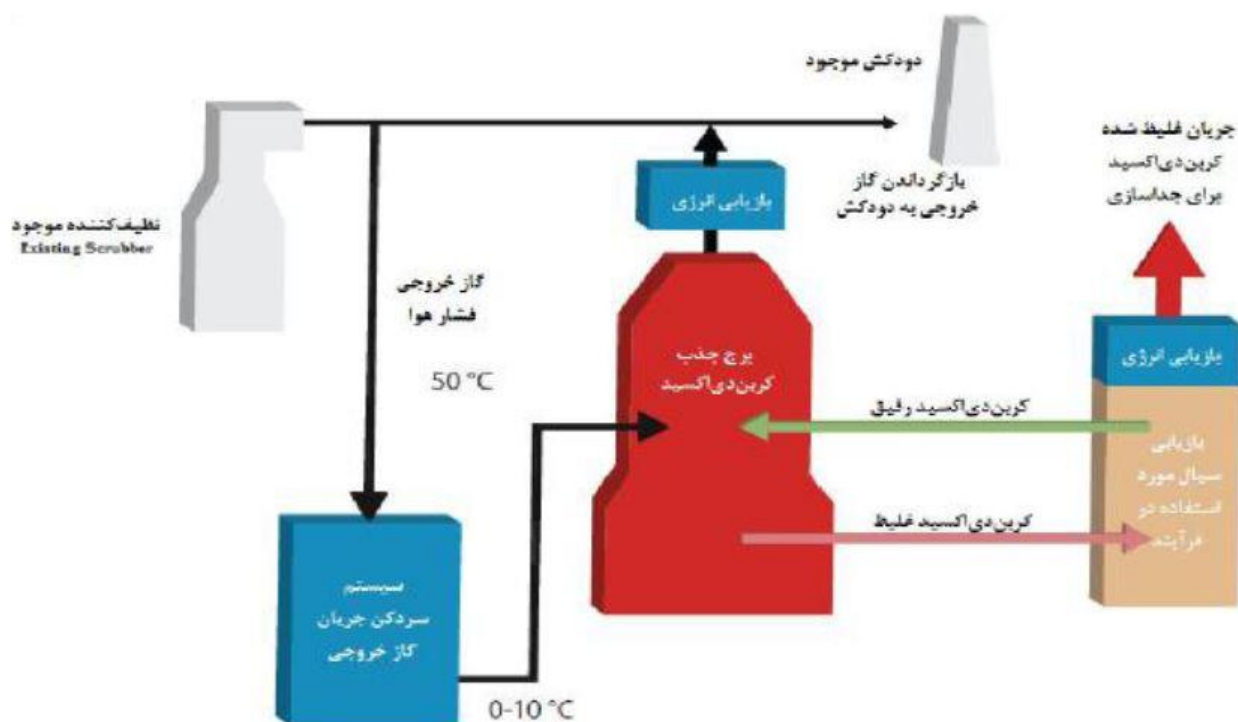
انتخاب آمین مناسب برای جداسازی CO₂ به شرایط مختلفی بستگی دارد. پرمصرف‌ترین ترکیب آمینی برای حذف CO₂ از جریان گاز خروجی در فشار اتمسفریک، مونواتانول آمین (MEA) است. برای حذف CO₂ در فشارهای بالاتر معمولاً از متیل دی اتانول (MDEA) استفاده می‌شود. تامین گرمای لازم برای جداسازی CO₂ از محلول آمین پرمصرف‌ترین مرحله‌ی فرآیند جداسازی است. این گرما توسط بخار ۱۲۰ تا ۱۴۰ درجه سانتیگراد تامین می‌شود. این انرژی را می‌توان از منابع مختلف از جمله انرژی مازاد فرآیندهای صنعتی تامین کرد. هرچند در موضوع جداسازی CO₂ در نیروگاه‌های گازی یا زغالی، مناسب‌ترین جایگزین استفاده از بخار ژنراتور است. حذف CO₂ با استفاده از آمونیاک: مزیت جداسازی با آمونیاک انرژی کم موردنیاز برای فرآیند احیاست. استفاده از تکنولوژی حذف CO₂ به وسیله‌ی آمونیاک برای جریانهای گاز خروجی با درصد بالای کربن دی اکسید هم چون گاز خروجی واحدهای زغال سنگ سوز نتیجه‌ی مطلوبی به همراه داشته است. گاز خروجی سرد شده و به دمای ۰ تا ۱۰ درجه سانتیگراد می‌رسد و به برج جاذب منتقل می‌شود. سپس در برج جاذب در حلال آبی در تماس با آمونیاک قرار می‌گیرد. واکنش با CO₂ آمونیوم کربنات و آمونیوم بی کربنات تولید می‌کند. گاز خروجی باقی‌مانده برای حذف آمونیاک باقی‌مانده به فرآیند شست و شو هدایت

می شود. سپس محلول در رآکتور جداسازی گرم شده و گاز CO_2 آزاد می شود و آمونیاک باقیمانده برای جذب بیشتر CO_2 مجدداً مورد استفاده قرار می گیرد. شکل (۲-۳) این مراحل را نشان می دهد.

مسئله مشکل ساز فرار بودن و سریع بخار شدن آمونیاک است. در جداسازی CO_2 این مسئله را می توان با استفاده از صرف انرژی برای سرد کردن گاز خروجی قبل از جداسازی حل کرد. این مطلب باعث کند شدن سرعت واکنش شده و جاذب های بزرگتری را طلب می کند. فرآیند آمونیاک سرد شده به صورت گسترده ای در پروژه های مختلفی آزمایش شده است.

۲-۳-۲- جداسازی کربن دی اکسید قبل از احتراق (Pre-combustion capture):

در این فرایند می توان در دمای بالا هیدروکربن ها را به H_2 و CO_2 تجزیه کرد و CO_2 را قبل از احتراق حذف کرد. رآکتور به وسیله ی هیدروژن سوخت رسانی شده و به هنگام احتراق فقط آب منتشر می شود. تجزیه هیدروکربنها توسط gasification زغال یا ریفرم گاز طبیعی در بسیاری از فرآیندهای صنعتی از جمله تولید آمونیاک استفاده می شود. همچنین از این فرآیند برای احتراق و تولید برق با استفاده از گازها با ترکیب بالای هیدروژن استفاده می شود .



وقتی CO_2 قبل از احتراق جدا می شود، سوخت در فرآیند **gasification** به مخلوطی هیدروژن و کربن دی اکسید تبدیل می شود که نسبتاً به راحتی از هم جدا می شوند. از نظر تکنولوژی، پایه و اساس این جداسازی برای هر دو نیروگاه زغالی و گازی یکسان است؛ ولی فرآیند **gasification** برای آنها متفاوت می باشد. این فرآیند تبدیل، در دما و فشار بالا انجام می شود و به انرژی قابل توجهی نیاز دارد. سپس گازهای سنتز (**Gases Synthesis**) پس از سرد شدن تا دمای 300°C درجه سانتیگراد در رآکتور تغییر آب - گاز (**Reactor Shift Water**) واکنش داده و به هیدروژن اضافی تبدیل می شوند. در این فرآیند، طبق واکنش زیر، کربن مونواکسید با آب واکنش داده و به CO_2 و H_2 تبدیل می شود.

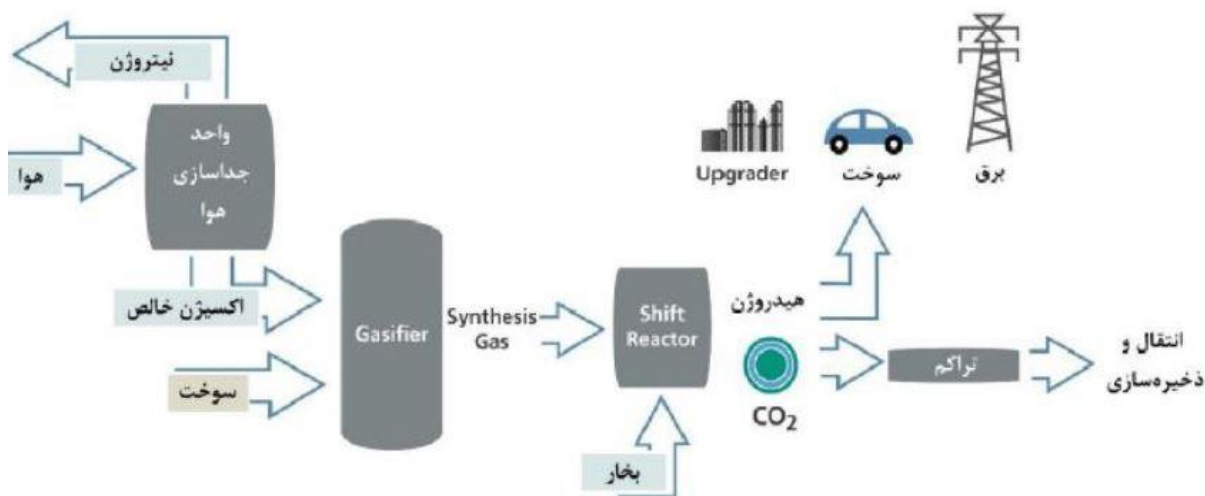
CO₂ با استفاده از جذب آمین ها حذف شده و هیدروژن به عنوان سوخت توربین مورد استفاده قرار می گیرد. احتراق هیدروژن هیچ کربن دی اکسیدی منتشر نکرده و فقط بخار آب خارج می

شود. شکل (۲-۴) شماتیک کلی از مراحل جذب کربن دی اکسید به روش جداسازی پیش از احتراق را نشان می دهد.

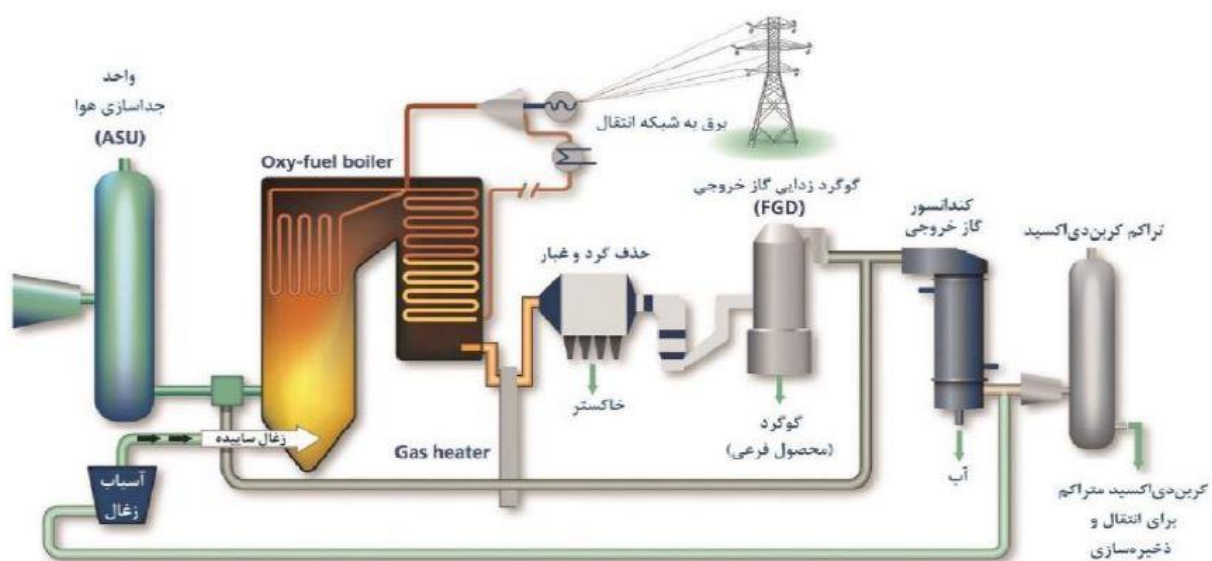
فرآیند تبدیل گاز طبیعی به هیدروژن و کربن دی اکسید در دمای بالا انجام می شود و به انرژی زیادی نیاز دارد. این مسئله باعث کاهش ۱۰ تا ۱۴ درصدی تولید برق نسبت به نیروگاههای گازی معمولی می شود. با سطح تکنولوژی حال حاضر توربین های گازی بازدهی چنین نیروگاهی در حدود ۴۴ تا ۴۷ درصد خواهد بود. امکان دیگر این است که جداسازی CO₂ و خوراک دهی هیدروژن برای توربین ها در دماهای بالا اتفاق افتد. برای عملی شدن این موضوع باید تعادل واکنش با حذف هیدروژن یا کربن دی اکسید در این فرآیند جابه جا شود. یکی از مزایای این روش ترکیب بالقوه آن به همراه تولید هیدروژن برای سایر اهداف از جمله سوخت هیدروژنی است. در مقایسه با روش جداسازی بعد از احتراق، در مرحله انتقال کربن دی اکسید انرژی کمتری برای اعمال فشار بر CO₂ و تراکم آن موردنیاز است. هم چنین تجهیزات کوچک بوده و می توانند در فضایی کوچکتر ساخته شوند.

۲-۳-۳-۱ احتراق با اکسیژن خالص (Oxy-fuel combustion)

فرایند احتراق با اکسیژن خالص سومین روش اصلی برای جداسازی CO₂ است. این روش به مقدار زیادی اکسیژن که معمولاً از هوا استحصال می شود نیاز دارد و سوخت هیدروکربنی با اکسیژن خالص می سوزد. وقتی سوخت با اکسیژن خالص می سوزد،



شکل (۲-۴): مراحل جداسازی کربن دی اکسید به روش جداسازی پیش از احتراق (Pre-combustion capture)

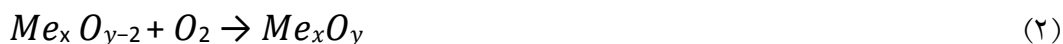


شکل (۲-۵): مراحل و تاسیسات جداسازی به روش احتراق با اکسیژن خالص (Oxy-fuel combustion)

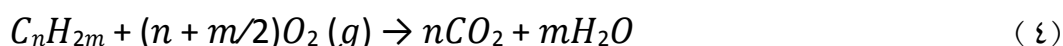
گاز خروجی شامل بخار آب و CO_2 است که با سرد کردن گاز خروجی، از همدیگر جدا می شوند که در آن بخار آب متراکم شده و به آب مایع تبدیل می شود و CO_2 جدا می شود. برای تولید اکسیژن خالص برای فرآیندهای مختلف صنعتی، به صورت تجاری از واحدهای بزرگ جداسازی هوا استفاده می شود. شکل (۲-۵) مراحل و تاسیسات این جداسازی را نمایش می دهد .

احتراق با اکسیژن خالص دماهای بالایی را به وجود می آورد. بنابراین تکنولوژی محفظه ی احتراق باید به گونه ای تغییر کند که CO₂ و بخار آب بازیابی شده به عنوان گاز بی اثر در پروژه های احتراق با اکسیژن خالص مورد استفاده قرار گیرد. بازده تولید برق در نیروگاهها با سوخت خالص اکسیژن (fuel-Oxy Plants) می تواند بیش از بازدهی نیروگاه های معمول که با هوا می سوزند باشد. ولی جداسازی هوا و متراکم کردن CO₂ به انرژی نیاز داشته و این موضوع باعث کاهش ۱۲ درصدی بهره وری می شود. بنابراین بازده تولید برق نیروگاه گازی سیکل ترکیبی با احتراق اکسیژن و تراکم CO₂ در حدود ۴۳ تا ۴۸ درصد است. فراهم کردن راهی ساده برای به دام اندازی تقریباً همه ی CO₂ بدون انتشار سایر گازها از جمله NO_x از مزایای این روش است. از آن جایی که نیتروژن هوا در فرآیند احتراق شرکت ندارد، احتراق با اکسیژن خالص تقریباً هیچ NO_x منتشر نمی کند. فقط مقدار بسیار کمی نیتروژن در سوخت می تواند باعث تولید مقداری NO_x شود. گاز خروجی تنها شامل CO₂ و بخار آب است. بخار آب با سرد کردن گاز خروجی حذف شده و بخار آب به آب مایع تبدیل می شود که باعث خارج شدن غلظت خالص CO₂ در جریان گاز خروجی نهایی می شود.

احتراق با سیکل شیمیایی (Chemical looping Combustion (CLC)) : در این فرآیند، اکسیژن خالص برای احتراق توسط به گردش درآوردن فلزات که اکسیژن را از هوا استخراج می کنند تامین می شود. در این روش از دو رآکتور جداگانه استفاده می شود. در رآکتور هوا فلز تحت فشار و دمای ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد با اکسیژن واکنش می دهد. اکسیژن با فلز پیوند داده و فلز اکسید شده و به اکسید فلز تبدیل می شود.



سپس اکسید فلز به رآکتور بعدی، رآکتور سوخت، منتقل شده و اکسیژن در دمای ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد آزاد شده و با گاز طبیعی واکنش می دهد.



سپس اکسید فلز کاهش یافته و به رآکتور اول باز می گردد. در عوض جابه جایی حجم و مقادیر زیاد فلز از رآکتوری به رآکتور دیگر، با تغییر متناوب خوراک ورودی بین هوا و سوخت، هر رآکتور می تواند نقشی دوگانه داشته باشد.

۲-۳-۴- انتقال کربن دی اکسید :

تجربه های گسترده ای در حمل کربن دی اکسید به وسیله ی خطوط انتقال به سایت های ذخیره سازی وجود دارد که می تواند در سایر فرآیندها مورد استفاده قرار گیرد. برای مثال در آمریکا ده ها میلیون تن کربن دی اکسید به میدانه ای نفتی منتقل می شود تا در پروژه های ازدیاد برداشت نفت

(Recovery Oil Enhanced (EOR)) استفاده شود. با توجه به شرایط خاص و مقدار انتقالی، خطوط انتقال اقتصادی ترین و به صرفه ترین روش برای انتقال کربن دی اکسید برای فواصل ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ کیلومتری است. برای فواصل بیشتر انتقال با کشتی ها می تواند مقرون به صرفه تر و مناسبتر باشد. انتقال CO_2 مشابه انتقال هیدروکربنها از جمله گاز طبیعی، گاز نفتی و میعانات است که به طور معمول تحت شرایط مختلف منتقل می شود.

۲-۳-۵- ذخیره سازی امن کربن دی اکسید :

مرحله پایانی CCS ذخیره سازی امن CO_2 جدا شده در زیر زمین است. ساختارهای زمین شناختی زیادی وجود دارد که CO_2 و گاز طبیعی را برای میلیونها سال ذخیره کرده اند. هیئت بین دولتی تغییرات آب و هوا (IPCC) در گزارش ویژه خود درباره CCS در سال ۲۰۰۵ اشاره می کند که پتانسیل فنی ذخیره سازی CO_2 در ساختارهای مختلف زمین شناختی می تواند حداقل ۲۰۰۰ میلیارد تن و یا بیش از این مقدار باشد.

CO_2 جذب شده را می توان در مناطق مختلف زمین شناختی از جمله حوضچه های رسوبی، میدانهای خالی نفت و گاز، سفره های آب شور و لایه های عمیق زغال سنگ غیر معدنی ذخیره کرد. ذخیره سازی امن یکی از جنبه های اساسی جداسازی و ذخیره سازی CO_2 است. بنابراین

پیش از انتخاب محل ذخیره سازی، ساختارهای زمین شناختی باید مورد مطالعه قرار گیرند تا از آب بندی مناسب که توسط سنگ سرپوش پوشاننده تامین می شود و همچنین از ظرفیت کافی و ساختاری نفوذپذیر اطمینان پیدا کرد. تکنیکهای توسعه یافته صنعت اکتشاف نفت و گاز برای این ویژگی ها و خصوصیات سایت های ذخیره سازی کربن دی اکسید بسیار مناسب هستند.

۴-۲ - مقایسه حلالهای گوناگون در عملیات جذب:

در بسیاری از کشورها نیاز فراوانی به افزایش منابع انرژی جهت پشتیبانی از سطح فزاینده صنعتی سازی وجود دارد. تاکنون سوختهای فسیلی مانند ذغال سنگ، نفت خام و گاز طبیعی منابع غالب مورد استفاده برای تولید انرژی بوده اند. گاز طبیعی دارای مزایای بیشتری نسبت به سایر سوخت های فسیلی می باشد، زیرا در مقایسه با سایر سوخت های فسیلی، اثرات مخرب کمتری بر محیط زیست دارد. گاز طبیعی همچنین یک منبع مهم برای گرمایش، تولید برق، مواد اولیه برای صنایع (به عنوان مثال پتروشیمی)، فرایندهای تبدیل کردن به گاز و نمک زدائی از آب محسوب می گردد. دوباره نیازمندی بزرگ برای افزایش منابع انرژی برای حمایت از افزایش سطح صنعتی شدن در بسیاری از کشورها است. تا به حال، سوختهای فسیلی مانند ذغال سنگ، نفت خام و گاز طبیعی منابع غالب مورد استفاده برای تولید انرژی هستند. گاز طبیعی دارای مزایای بیشتری نسبت به سایر سوخت های فسیلی است، زیرا در مقایسه با سایر سوخت های فسیلی، اثرات نامطلوب تری بر محیط زیست دارد. گاز طبیعی نیز یک منبع مهم برای گرمایش، تولید برق، مواد اولیه برای صنایع (به عنوان مثال پتروشیمی)، فرایندهای گازسیون و برای آب شیرین آب است.

گاز طبیعی حاوی هیدروکربن های ارزشمندی مانند متان، اتان، پروپان، بوتان و پنتان همراه با مقادیر ناچیزی از هلیوم، نیتروژن، اکسیژن، آرگون و زنون است. با این حال، برخی از ناخالصی ها مانند سولفید هیدروژن (H_2S)، دی اکسید کربن (CO_2)، جیوه (Hg)، آب (H_2O) و الکل های گوگرد دار نیز در گاز طبیعی وجود دارند. بنابراین، گاز طبیعی بمنظور افزایش کیفیت و

برآوردن نیازهای خطوط لوله کشی باید مورد عمل قرار گیرد. غلظت گازهای اسیدی (CO_2) و (H_2S) باید کاهش یابد تا از خوردگی آنها در خطوط لوله در حضور آب در حین حمل و نقل جلوگیری شود در غیر این صورت می تواند اسید کربنیک یا اسید سولفوریک تشکیل دهد. از دیگر دلایل مورد عمل قرار دادن گاز طبیعی عبارتند از: افزایش ارزش گرمایی آن، زیرا محیط زیست را از انتشار گازها حفاظت می کند و همچنین جلوگیری از تبلور در طول فرآیند تبدیل به مایع در درجه حرارت های پایین [1,2]. انتشار دی اکسید کربن بدلیل ایجاد گرمایش جهانی مورد انتقاد قرار گرفته و موجب شده محققان فناوری های مختلفی نظیر فناوری غشاء، سرمائزائی، جذب و جذب سطحی برای گرفتن CO_2 از گاز طبیعی و گاز لوله بخار را فرمول بندی کنند.

جذب شیمیائی آبی به دلیل توانایی آن در کاهش میزان گاز CO_2 در جریان گاز طبیعی به منظور دستیابی به مشخصات مورد نیاز خط لوله (کمتر از ۱٪)، به میزان گسترده ای در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد. مطالعات قبلی نشان داد که آمین های آبی به دلیل واکنش پذیری و ظرفیت بالا برای حذف CO_2 مناسبتر می باشند [3-11]. سیستم های مختلف آمین های آبی برای جذب CO_2 از گاز طبیعی مورد مطالعه قرار گرفته اند. سیستم های سنتی آمین که در شیرین سازی گاز طبیعی استفاده می شوند عبارتند از: مونو اتانولامین (MEA)، متیل دی اتانولامین (MDEA)، پپرازین (PZ)، دیزو پروپانولامین (DIPA) و دی اتانولین (DEA).

مشخص شده است که MDEA یک حلال مناسب برای شیرین سازی گاز طبیعی بوده و همچنین گزینه بسیار خوبی برای حذف H_2S در حضور CO_2 است. با این حال، مطالعات نشان داده است که MDEA باید با یک فعال کننده ترکیب گردد تا کارایی ترکیب حلال برای حذف CO_2 و همچنین سرعت واکنش آمین را افزایش دهد. PZ ترکیب شده با MDEA به میزان گسترده ای به عنوان حلال معیار در صنعت شیرین سازی گاز طبیعی استفاده می شود. با اینحال، اگرچه PZ فعال است، اما اثرات زیست محیطی آن چندان قابل توجه نیست زیرا به عنوان یک عامل سرطان زا در نظر گرفته شده و به سادگی قابل تجزیه نمی باشد. در نتیجه، مطالعاتی صورت گرفته که بر یافتن سیستم های ترکیب آمین مناسب برای محیط زیست جهت

بهبود در عملکرد یا جایگزینی PZ-MDEA برای حذف CO₂ از گاز طبیعی و یا گاز لوله بخار متمرکز می باشند [12-17].

برخی مطالعات نشان داده اند که افزایش در تعداد گروه های آمینو در هر مولکول آمین منجر به افزایش میزان جذب CO₂ و ظرفیت سیکل آمین ها می شود [18-20]. در نتیجه، پلی اتیلنیمین شاخه دار (PEI-B) و تترا اتیلن پنتامین (TEPA) که دارای چندین گروه آمینو در مولکول های خود هستند، می توانند کاندیدای بالقوه ای برای استفاده به عنوان فعال کننده در ارتباط با MDEA باشند. با این حال، میانگین کارایی پارامترهای مربوط به عملکرد گرفتن CO₂ در هر گروه آمینو اسیدی مشخص نشده است. تعداد بسیار زیادی از آمینهای گروه آمینو (مانند PEI-B) برای جذب سطحی CO₂ از ترکیبات گازهای صنعتی بسیار مورد استفاده قرار گرفته اند [21-22]. با این وجود، استفاده از آن در جذب CO₂ در تحقیقات قبلی گزارش نشده است.

این نوع آمین ها به منظور ارزیابی پتانسیل کاربریشان در جذب CO₂، باید غربال شوند تا ویژگی های آنها در جذب CO₂ چه بصورت جداگانه و چه بعنوان یک فعال کننده با MDEA مشخص گردد. به منظور غربالگری عملکرد آمین، [23] Aronu et al با استفاده از ایجاد شرایط جذب-واجذب در فشار جزئی CO₂ - 9.5 Kp، جذب CO₂ را مورد مطالعه قرار دادند. درجه حرارت های جذب و واجذب مورد استفاده در این مطالعه به ترتیب برابر با 40°C و 80°C بود. آزمایشات با استفاده از 1M MEA و 1M TEPA انجام شد. نتایج نشان داد میزان جذب و میزان حذف CO₂ در 1M TEA ۳ برابر بیشتر از 1M MEA بود. علاوه بر این، [24] Aronu et al، 1M TEPA و 5M MEA را مقایسه کرده و نتیجه گرفتند که TEPA میزان جذب CO₂ بالاتری نسبت به 5M MEA نشان می دهد. در نتیجه عملکرد بالای PEI-B و TEPA برای واجذب و جذب، مطالعه عملکرد آنها در ترکیبات جداگانه با MDEA برای جداسازی CO₂ ضرورت پیدا می کند.

[25] Singto et al، [26,27] Muchan et al و [28,29] Narku-Tetteh et al ساختار شیمیایی آمین ها را بمنظور تعیین ویژگی های بالقوه آنها در انتخاب عناصر بالقوه برای فرموله کردن ترکیبی مطلوب جهت جداسازی CO₂ استفاده کرده اند. همچنین Nwaoha et

Narku-Tetteh et al و Muchan et al [26,27] ، Singto et al [25] ، al [30,31] [28,29] آزمایش های غربالگری با هدف انتخاب عناصر آمین با استفاده از فعالیت های گرفتن CO_2 از قبیل نسبت های جذب و واجذب دی اکسید کربن، ظرفیت چرخه ای و وظیفه گرمایی برای احیاء حلال (یعنی خالی کردن از CO_2) انجام داده اند. بر اساس نتایج تحقیقات آنها، شناسایی آمین های بالقوه برای ترکیب با سیستم های مختلف گرفتن CO_2 امکان پذیر می شود. در مطالعه حاضر، سه ترکیب مبتنی بر آمین یعنی TEPA، PEI-B و فعال کننده معیار یا همان PZ با ساختارهای شیمیایی کاملاً متفاوت به منظور غربالگری به عنوان فعال کننده با استفاده از تکنیک های کاربردی ارائه شده در آثار تحقیقی [25,31] انتخاب شده اند تا مشخص شود آیا PEI-B و/ یا TEPA به عنوان فعال کننده دارای ویژگی های مناسبی برای MDEA هستند که بتواند بهتر از PZ که در حال حاضر استفاده می شود عمل کند. تعدادی از گروه های آمینو به علاوه انواع گروه های آمین در PZ، TEPA و PEI-B به عنوان اساس انتخاب آنها مورد استفاده قرار گرفتند. این فعال کننده ها به ترتیب ساختارهای شیمیایی مختلفی مانند چرخه ای/ عطری، خطی و پلیمری در PZ، TEPA و PEI-B نشان دادند. همانطور که Sanz-Pe'rez et al. [21] نشان دادند تعداد گروه های آمینو عبارت است از دو گروه آمینو ثانویه در PZ، پنج گروه آمینو در TEPA (دو اولیه و سه ثانویه) و 16 ± 2 گروه آمینو در PEI-B با نسبت اولیه: ثانویه: ثالث برابر با 1: 1.1: 0.7 (که به ترتیب معادل با ۳۶٪: ۳۹٪: ۲۵٪ است).

فصل سوم :

تشریح و شبیه‌سازی واحد حذف آلاینده‌های گازی

۳-۱ - مقدمه

تشریح فرآیند

در واحد ۱۰۱ مجتمع گازی پارس جنوبی، فرآیند حذف آلاینده‌های گازی از جمله ترکیبات گوگردی و CO_2 در یک برج جذب سینی دار (101-C-101) با استفاده از حلال شیمیایی انجام می‌شود. گاز ترش ورودی به این واحد در ابتدا وارد یک جدا کننده دو فازی (101-D-101) می‌شود که مایعات احتمالی همراه آن گرفته خواهد شد. گاز خروجی از بالای جدا کننده‌ی (101-D-101) وارد فیلتر (101-F-101) می‌شود تا ذرات جامد همراه آن قبل از وارد شدن به برج جذب، گرفته شود.

فرآیند حذف آلاینده‌های گازی (ترکیبات گوگردی و گاز CO_2) با استفاده از یک حلال شیمیایی (MDEA) و به واسطه‌ی تماس بین دو فاز گاز ورودی و فاز مایع شامل حلال آبی آمینی MDEA که Lean Amine نامیده می‌شود، به صورت دو جریان مخالف جهت که به ترتیب از پایین و بالا وارد برج جذب سینی دار (101-C-101) می‌شوند؛ انجام می‌شود. برج 101-C-101 دارای ۳۴ سینی است که فشار بالا و پایین برج بتدریج حدود ۶۵/۹ و ۶۶/۳ بار است. جریان حلال ورودی به برج (جریان ۲ عاری از آلاینده‌ها) با استفاده از پمپ 101-P-101 و از مخزن ذخیره حلال آمینی 101-T-101 تأمین می‌شود. گاز تصفیه شده مطابق با استانداردهای بین المللی از قسمت بالای برج جذب (101-C-101) خارج می‌شود که به منظور جداسازی دو فاز گاز و مایع احتمالی وارد جدا کننده‌ی 101-D-102 می‌شود. حلال آمینی غنی از H_2S , CO_2 و ترکیبات گوگردی که Rich Amine نیز نامیده می‌شود از انتهای برج 101-C-101 خارج می‌شود (جریان ۴) و جهت احیاء و بازیافت حلال آبی به برج تقطیر

سینی دار 101-C-102 ارسال می‌شود. جریان ۴، قبل از وارد شدن به برج 101-C-102 توسط مبدل حرارتی 101-E-101 تا دمای 104°C گرم می‌شود.

جریان حلال غنی از H_2S , CO_2 و ترکیبات گوگردی (جریان ۴) از بالای برج تقطیر 101-C-102 روی سینی ۲۵ وارد شده و از روی سینی‌ها به سمت پایین برج 101-C-102 جریان می‌یابد. این برج ۲۶ سینی دارد و شمارش سینی‌ها از پایین به بالا است. حلال غنی با استفاده از ریبویلر 101-E-102 برج 101-C-102 تا دمای 131.1°C گرم می‌شود تا H_2S , CO_2 و ترکیبات گوگردی همراه حلال MDEA از آن جدا شود. بخارات حاصل در خروجی ریبویلر 101-E-102 از زیر سینی ۲۶ به سمت بالای برج جریان می‌یابد و با آمین غنی که بر روی سینی‌ها که به سمت پایین برج 101-C-102 جریان دارد تبادل حرارت و جرم انجام دهد و مقدار بیشتری از H_2S , CO_2 و ترکیبات گوگردی آزاد شود. گازهای اسیدی از بالای برج 101-C-102 خارج می‌شوند و پس از سرد شدن توسط کولر هوایی (101-A-101) تا دمای 55°C وارد جدا کننده‌ی 101-D-104 می‌شود. مایع جدا شده توسط این جداکننده به عنوان یک جریان برگشتی توسط پمپ 101-P-102 به برج احیاء 101-C-102 پمپاژ می‌شود. جریان برگشتی ۱۳ از بالای برج 101-C-102 روی اولین سینی وارد می‌شود. حلال MDEA احیاء شده نیز از پایین برج خارج و پس از عبور از مبدل حرارتی 101-E-101 و کولر 101-E-103 تا دمای 40°C خنک می‌شود. جریان ۱۹ توسط پمپ 101-P-101 به سمت برج 101-C-101 فرستاده می‌شود. گازهای اسیدی و ترکیبات گوگردی خروجی از بالای 101-D-104 وارد واحد بازیافت گوگرد SRU می‌شود. در

شکل (۳-۱) شماتیک کلی واحد ۱۰۱ شیرین سازی مجتمع پارس جنوبی ارائه شده است.

۲-۳ شبیه سازی

در این تحقیق، شبیه سازی واحد شیرین سازی گاز پالایشگاه پارس جنوبی با استفاده از نرم افزار Aspen Hysys انجام شد. همچنین بررسی انرژی واحد شیرین سازی گاز با استفاده از Aspen Energy Analyses و ارزیابی اقتصادی آن با Aspen Economic Evaluation انجام شد. مدل ترمودینامیکی مناسب در نرم افزار Aspen Hysys جهت شبیه سازی این نوع از واحدها، مدل Acid Gas است. این مدل داده های مورد نیاز برای حذف ترکیبات گوگردی و گازهای اسیدی را دارد. همچنین کلیه واکنش ها و پارامترهای دوتایی و سه تایی در این مدل وجود دارد. در نسخه نرم افزاری Aspen Hysys در نسخه ی V8.8 به جای مدل ترمودینامیکی Amine، مدل ترمودینامیکی Acid Gas توسعه داده شده است.

خوراک ورودی واحد ۱۰۱، واحد شیرین سازی گاز ترش طبیعی پالایشگاه پارس جنوبی دارای ناخالصی های گازی مانند هیدروژن سولفید (H_2S)، کربن دی اکسید (CO_2)، کربونیل سولفید (COS)، متیل مرکپتان (CH_4S) و اتیل مرکپتان (C_2H_6S) است که برای دستیابی به خصوصیات و مشخصات استاندارد گاز جهت کاهش مشکلات زیست محیطی این ترکیبات باید جداسازی شوند. هم اکنون در واحد ۱۰۱ پالایشگاه پارس جنوبی، برای حذف گازهای اسیدی و ترکیبات گوگردی از حلال آبی آمینی (حلال ۴۵٪ وزنی MDEA) استفاده می گردد. در جدول (۱-۳) مشخصات خوراک ورودی به واحد ۱۰۱ ارائه شده است.

جدول (۱-۳) مشخصات خوراک ورودی به واحد ۱۰۱

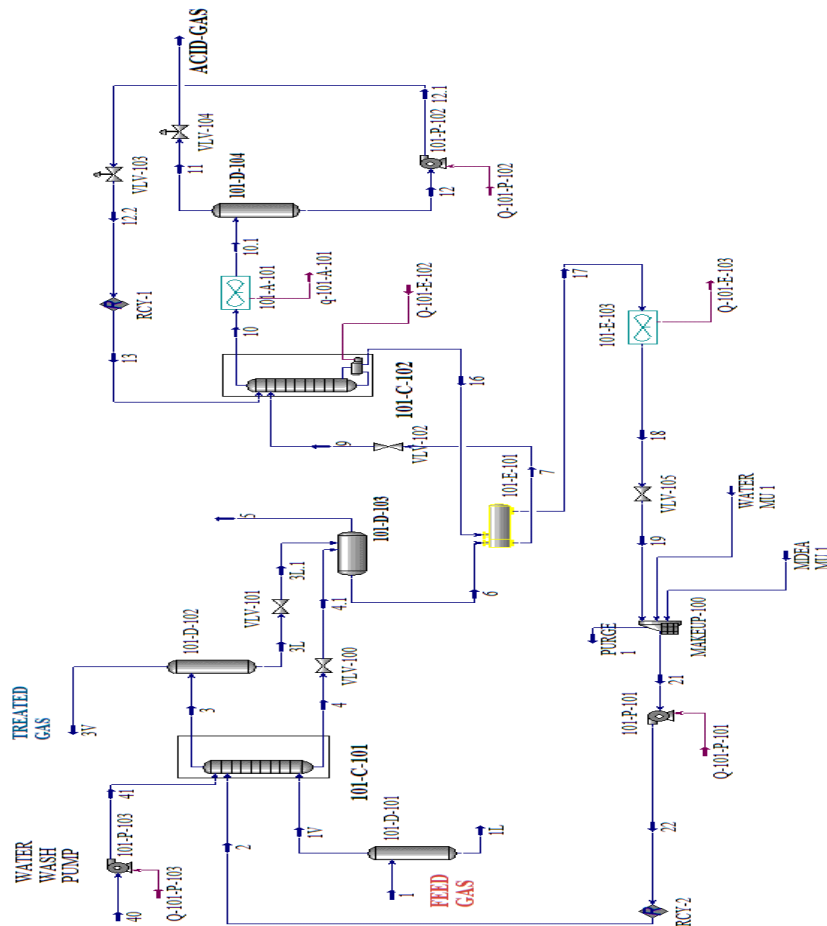
Components	Mole Fractions	Molar Flow(kmole/h)	Mass Fractions	Mass Flow(kg/h)
CO ₂	0.018271	487.7955	0.041835	21466.18
H ₂ S	0.0069	184.2248	0.012236	6278.257
H ₂ O	0.000695	16.55324	0.000651	334.2195
Nitrogen	0.034692	926.1974	0.050562	25944.07
Methane	0.84952	22680.22	0.709055	363826
Ethane	0.054323	1450.304	0.084985	43606.84
Propane	0.020061	535.5871	0.046024	23615.76
i-Butane	0.00371	99.05442	0.01122	5756.948
n-Butane	0.00569	151.9184	0.017207	8829.351
i-Pentane	0.00174	46.45648	0.006532	3351.597
n-Pentane	0.00155	41.3841	0.005819	2985.651
n-Hexane	0.00066	17.62132	0.002959	1518.442
Mccyclopentan	0.0002	5.3394	0.000876	449.3371
Benzene	0.0002	5.3394	0.000813	417.0487
Cyclohexane	0.0003	8.0096	0.001314	674.0477
n-Heptane	0.00064	17.08728	0.003337	1712.086
Toluene	5E-05	1.3351	0.00024	123.0076
n-Octane	0.000369	9.851738	0.002193	1125.289
o-Xylene	1.7E-05	0.454034	9.39E-05	48.2
p-Xylene	1.7E-05	0.454034	9.39E-05	48.2
m-Xylene	1.7E-05	0.454034	9.39E-05	48.2
n-Nonane	0.00013	3.47126	0.000868	445.1828
n-Decane	5.2E-05	1.388104	0.000385	197.4911
COS	3E-06	8.00E-02	9.37E-06	4.806112
M-Mercaptan	2.6E-05	0.694052	6.51E-05	33.38748
E-Mercaptan	0.000165	4.417331	0.000535	274.4531
Total	1	26695.69	1	513114

شبیه سازی واحد ۱۰۱ با استفاده از مدل ترمودینامیکی Acid Gas و بسته ی نرم افزاری Aspen

Tech نسخه ی V8.8 که شامل مجموعه ی نرم افزارهای Aspen Hysys ، Aspen

Economic Evaluation و Energy Analyzer انجام شد. شماتیک کلی از شبیه سازی

واحد ۱۰۱ در شکل (۲-۳) نشان داده شده است.



شکل ۲-۳. شماتیک کلی از شبیه سازی واحد ۱۰۱ پالایشگاه پارس جنوبی

با توجه به جدول (۱-۳)، خوراک ورودی به واحد ۱۰۱، حاوی ۰/۶۹ درصد مولی H_2S و مقدار $1/8269$ درصد مولی گاز CO_2 و مقادیری COS و متیل- و اتیل-مرکاپتان است که این مقادیر طبق استانداردهای بین المللی زیست محیطی حذف گازهای اسیدی و ترکیبات گوگردی باید به کمتر از ۲ تا ۴ درصد مولی برای گاز CO_2 و کمتر از ۴ ppm برای گاز H_2S و ترکیبات گوگردی در گاز تصفیه شده کاهش یابند. خوراک وردی پس از عبور از جداکننده دوفازی 101-D-101 با دمای $23/94^\circ C$ و فشار ۶۶/۳۰ bar وارد برج جذب 101-C-101 می شود.

فصل چهار :

تحلیل نتایج شبیه سازی

۴-۱- مقدمه

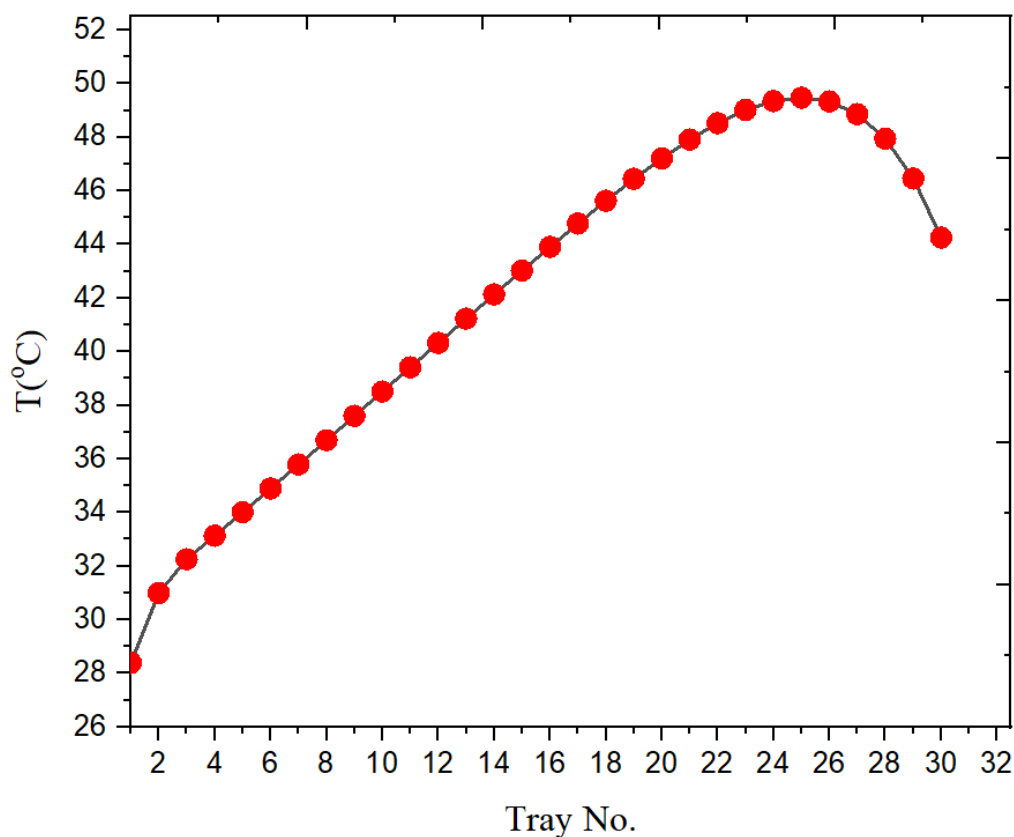
نتایج شبیه‌سازی

نتایج شبیه‌سازی با نرم افزار Aspen Hysys حاکی از کاهش H_2S به کمتر از 4 ppm و به مقدار 0.091 Kmole/h و گاز CO_2 به کمتر از یک درصد مولی و به مقدار 306.0145 kmol/h در جریان گاز تصفیه شده ی 3V خروجی از بالای برج جذب 101-C-101 است. در جدول ۴-۱ جریان‌های ورودی و خروجی به این برج ارائه شده است. همچنین بیشترین متان (بیش از ۸۷ درصد مولی) در جریان گاز تصفیه شده حضور دارد که طبق گزارش پالایشگاه صنعتی نتایج شبیه‌سازی و داده‌های صنعتی تطابق خوبی با هم دارند.

جدول ۴-۱ - نتایج شبیه‌سازی برج جذب 101-C-101

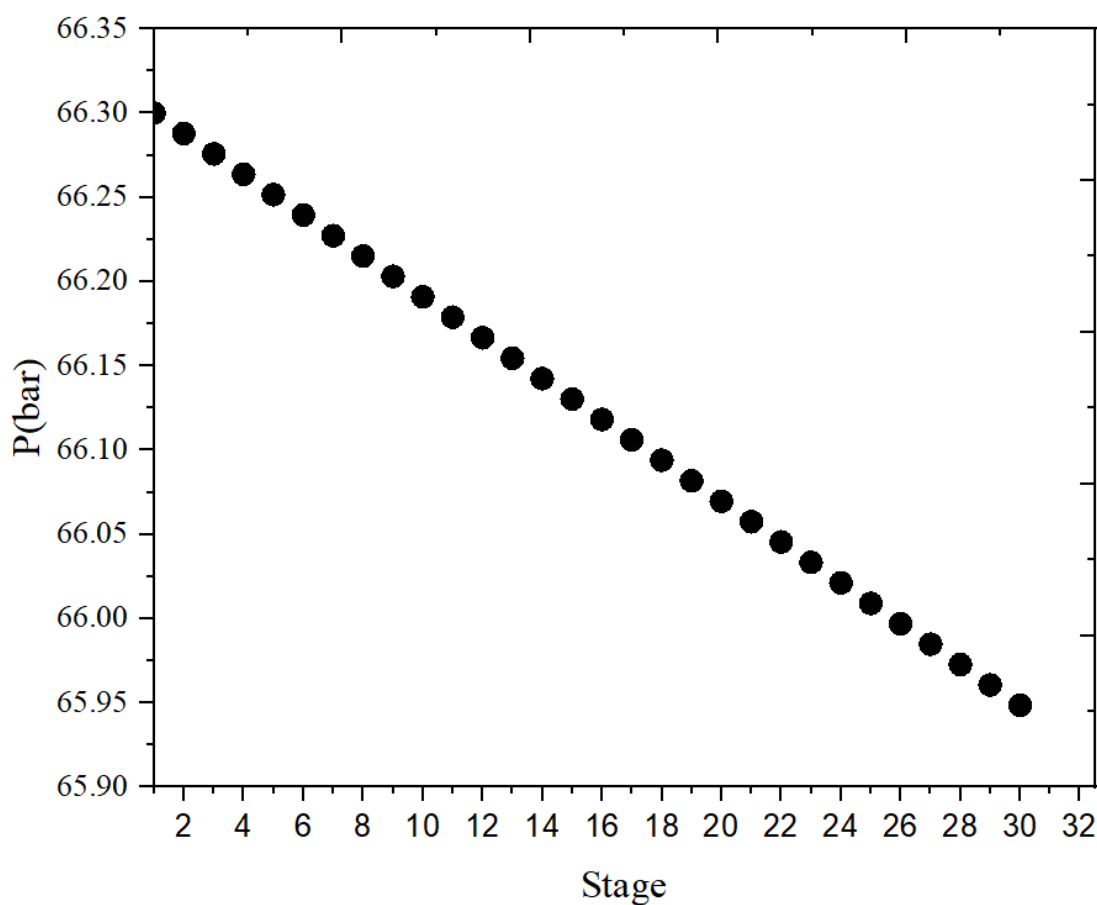
Stream No.	جریان ورودی گاز - 1V ترش	جریان ورودی حلال - 2	جریان خروجی گاز - 3V تصفیه شده	جریان حلال غنی - 4
Components	Molar Flow(kmole/h)			
CO ₂	487.7955	1.2815	306.0145	183.026
H ₂ S	184.2248	2.652646	0.091	186.7717
H ₂ O	16.55324	9669.059	73.09184	9721.985
MDEA	0.00	1197.007	0.00	1197.007
Nitrogen	926.1974	0.00	925.8097	0.318278
Methane	22680.22	0.00	22660.43	18.08277
Ethane	1450.304	0.00	1448.39	1.805414
Propane	535.5871	0.00	535.0299	0.517076
i-Butane	99.05442	0.00	98.98752	0.059483
n-Butane	151.9184	0.00	151.7965	0.11048
i-Pentane	46.45648	0.00	45.32344	1.129556
n-Pentane	41.3841	0.00	40.06813	1.312869
n-Hexane	17.62132	0.00	16.30444	1.315559
Mecyclopentan	5.3394	0.00	4.872019	0.466981
Benzene	5.3394	0.00	3.888863	1.450137
Cyclohexane	8.0096	0.00	6.974793	1.034207
n-Heptane	17.08728	0.00	13.13924	3.946763
Toluene	1.3351	0.00	0.736789	0.598211
n-Octane	9.851738	0.00	5.640535	4.210465
o-Xylene	0.454034	0.00	0.094594	0.359406
p-Xylene	0.454034	0.00	0.159783	0.294217
m-Xylene	0.454034	0.00	0.111984	0.342016
n-Nonane	3.47126	0.00	0.000155	3.470845
n-Decane	1.388104	0.00	1.17E-10	1.388
COS	8.00E-02	0.00	0.077558	0.002442
M-Mercaptan	0.694052	0.00	0.566265	0.127735
E-Mercaptan	4.417331	0.00	3.831502	0.585498
Total	26695.69	10870.004	26341.44	11331.72

رابطه‌ی مستقیمی بین تغییرات دمای سینی‌های برج جذب 101-C-101 و گرمای واکنش حذف ترکیبات گوگردی و گازهای اسیدی و همچنین ظرفیت حرارتی حلال آبی آمینی وجود دارد. در صورتی که خوراک ورودی به برج جذب 101-C-101 جریان 1V حاوی ترکیب درصد بالایی از ترکیبات گوگردی و گازهای H_2S و CO_2 باشد، مقدار زیادی از حلال MDEA در جریان ۲ لازم است تا گاز تصفیه شده‌ی خروجی از بالای برج جذب 101-C-101 استانداردهای لازم زیست محیطی را داشته باشد. در این حالت مقدار گرمای حاصل از واکنش جذب گازهای اسیدی بوسیله حلال آبی MDEA از پائین برج جذب 101-C-101 خارج می‌شود. نمودار تغییرات دمایی در روی سینی‌های برج جذب 101-C-101 در شکل (۴-۱) ارائه شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، که یک نقطه ماکزیمم وجود دارد که به این دلیل می‌باشد که گاز حاوی ترکیبات گوگردی ورودی در سینی‌های پائین برج جذب 101-C-101 در ابتدا حرارت را از حلال آبی غنی تر MDEA جریان ۲، از گازهای اسیدی در برج جذب برج جذب 101-C-101 را می‌گیرد که در نتیجه با افزایش گرمای حاصل از واکنش و با حرکت به سمت سینی‌های بالای برج جذب 101-C-101، گرمای واکنش خود را به حلال عاری از گازهای اسیدی جریان ۲ که سرد است منتقل می‌کند. این جریان از بخش فوقانی برج جذب 101-C-101 وارد می‌شود و در نتیجه موجب کاهش دما می‌شود.



شکل ۴-۱- نمودار تغییرات دما در سینی‌های برج جذب ۱۰۱-۱۰۱-C

در شکل (۴-۲) تغییرات فشار در سینی‌های برج جذب 101-C-101 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این تغییرات بصورت خطی است که این پدیده به دلیل این است که در صورتیکه در برج جذب 101-C-101 افت فشار روی سینی‌های خشک و افت فشار مایع باشد می‌توان به عنوان افت فشار ایجاد شده کل در نظر گرفت. با توجه به موضوع که فاصله بین سینی‌ها در برج جذب 101-C-101 طبق طراحی هیدرولیکی آن در طول برج جذب 101-C-101 ثابت است و همچنین پایداری جریان‌ها در روی سینی‌های برج جذب 101-C-101 مشابه است، لذا افت فشار در سینی‌های برج جذب 101-C-101 بصورت خطی می‌باشد.

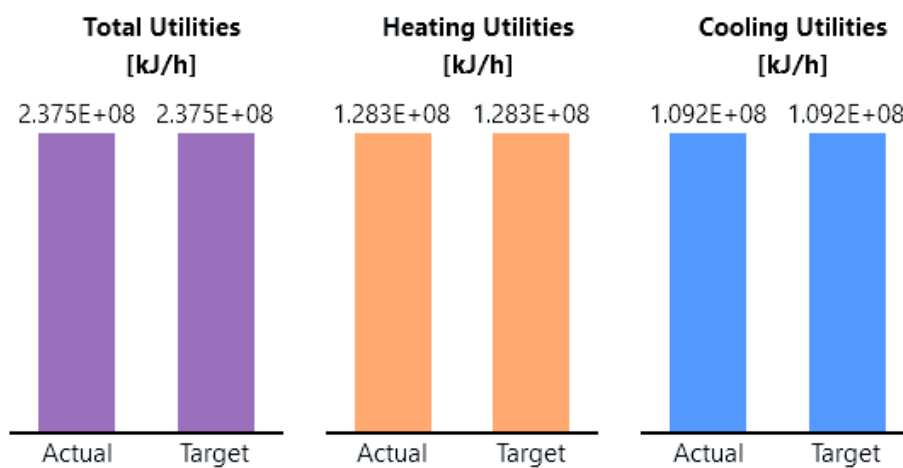


شکل ۴-۲- نمودار تغییرات فشار در سینی‌های برج جذب ۱۰۱-C-۱۰۱

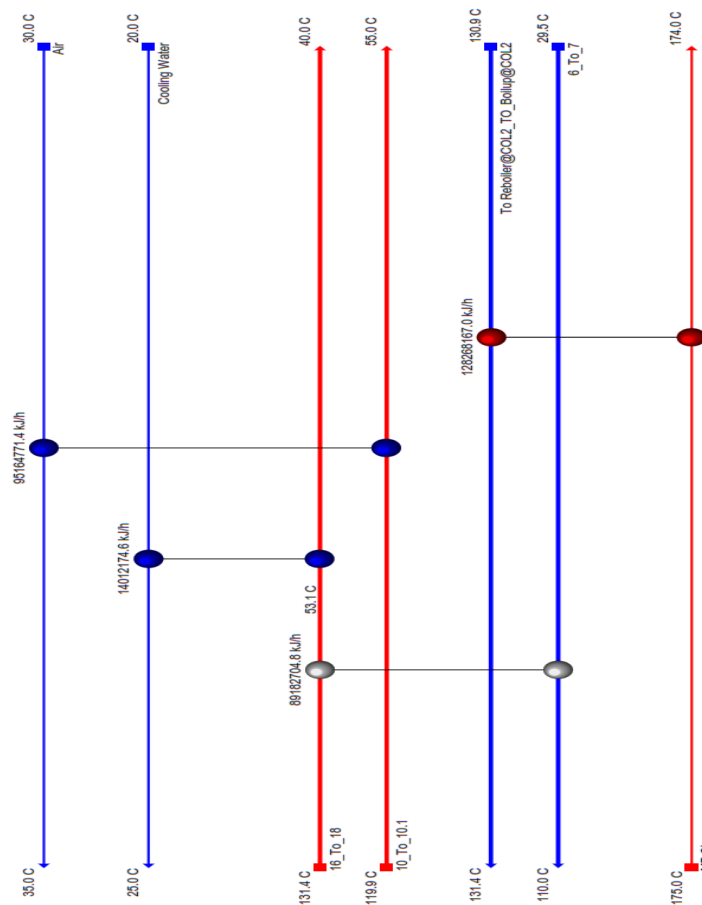
در برج جذب 101-C-101 واحد ۱۰۱ پالایشگاه پارس جنوبی، خوراک ورودی که دارای ناخالصی‌ها است از پایین و حلال آبی MDEA از قسمت فوقانی و بصورت ناهمسو و موازی وارد برج جذب 101-C-101 می‌شوند که ترکیبات گوگردی و گازهای H_2S و CO_2 از گاز ترش طبیعی ورودی حذف می‌شوند، در نتیجه در قسمت بالای برج جذب 101-C-101 در سینی اول کمترین مقدار از ناخالصی‌های گازی وجود دارد و بیشترین مقدار جذب ترکیبات گوگردی و H_2S و CO_2 در قسمت پایین برج جذب 101-C-101 و در چند سینی آخر این برج است.

۴-۲ - تحلیل انرژی واحد حذف آلاینده‌های گازی

در یک واحد تصفیه گاز پالایشگاه، مصرف انرژی تجهیزات در بخش‌های مختلف واحد ۱۰۱ وابسته به پارامترهای فرآیندی مختلفی از جمله مقدار *utility* های سرد و گرم فرآیندی، ظرفیت خوراک ورودی، عملکرد و بازده دستگاه‌ها و همچنین ظرفیت حذف ترکیبات گوگردی و گازهای اسیدی است. در این خصوص، استفاده از حداکثر ظرفیت حذف گازهای اسیدی، موجب افزایش مصرف انرژی تجهیزات در بخش‌های مختلف واحد ۱۰۱ تصفیه گاز ترش طبیعی می‌شود. بنابراین لازم است که قبل از بهینه سازی برخی از پارامترهای فرآیندی ابتدا انرژی واحد ۱۰۱ مورد بررسی قرار گیرد. در این تحقیق با استفاده از Aspen Energy Analyzer تحلیل انرژی واحد ۱۰۱ پالایشگاه گاز پارس جنوبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی انرژی واحد ۱۰۱ تصفیه گاز پالایشگاه با Aspen Energy Analyzer نشان داد که مقدار کل Utilities های این واحد در حدود 2.375×10^8 kJ/h است که سهم *utility* های گرم در حدود 1.283×10^8 kJ/h است (شکل ۳-۴). علاوه بر این شکل (۴-۴) شماتیک شبیه سازی شده‌ی واحد ۱۰۱ پالایشگاه گاز را با Aspen Energy Analyzer نشان می‌دهد.



شکل ۳-۴ - مقایسه‌ی Utility های فرآیندی



شکل ۴-۴- دیاگرام Utility های واحد ۱۰۱ پالایشگاه گاز

۴-۳ - مطالعه اقتصادی واحد ۱۰۱ در حذف آلاینده‌های زیست

محیطی از گاز

پارامترهای عملیاتی خیلی زیادی بر روی اقتصاد یک واحد صنعتی تاثیرگذار است. از بین این پارامترها می‌توان مصرف انرژی‌های گرم و سرد فرآیندی یا Utility ها را نام برد. بنابراین بررسی واحد ۱۰۱ از لحاظ اقتصادی دارای اهمیت ویژه‌ای جهت بررسی اقتصادی کل واحد، سهم هر کدام از Utility ها و بررسی پارامترها جهت بهینه سازی آن است.

در این بخش، بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱ با استفاده از Aspen Economics Analyzer انجام شد. بررسی و نتایج شبیه‌سازی در جدول‌های ۴-۲ و ۴-۳ ارائه شده است. نتایج نشان داد که بیشترین هزینه‌ها مربوط به بخش‌های عملیاتی واحد ۱۰۱ است. علاوه بر این نتایج نشان داد که هزینه‌ی مورد نیاز Steam در حدود 1194.79 USD/h و Cooling water در حدود

78.9824 USD/h است. همچنین بیشترین هزینه ی utility مربوط به برج 101-C-102 است.

جدول ۴-۲- بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱

Name	Summary
Total Operating Cost [USD/Year]	14,384,100
Total Utilities Cost [USD/Year]	11,864,000
Equipment Cost [USD]	3,604,400
Total Installed Cost [USD]	6,181,300

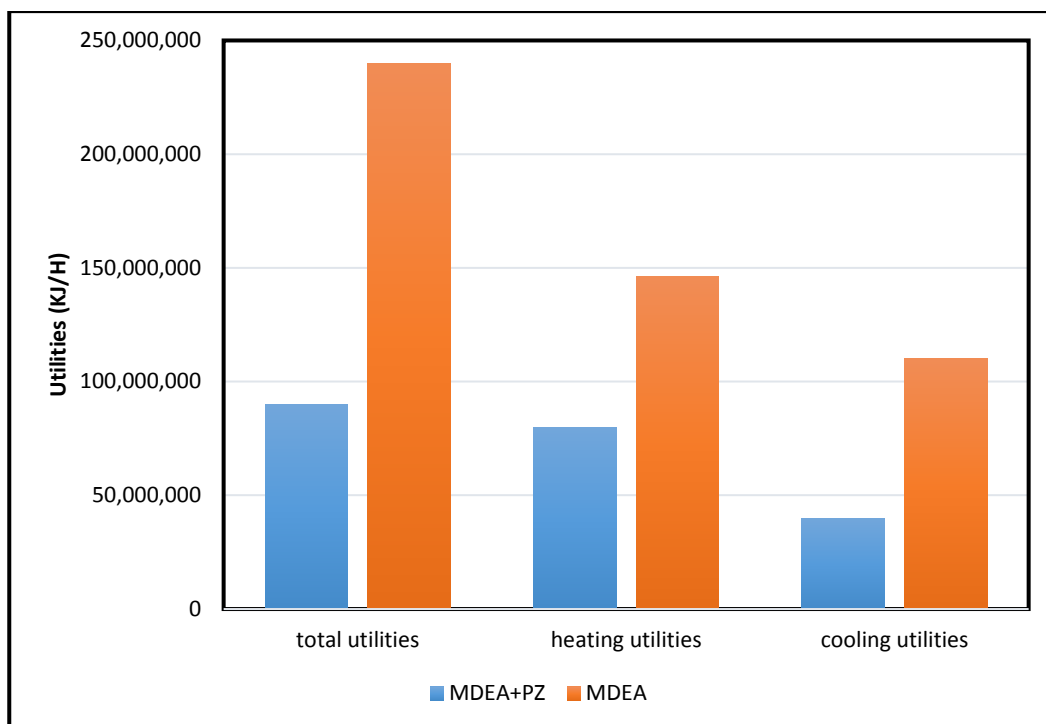
جدول ۴-۳- هزینه های عملیاتی و Utility های برخی از تجهیزات واحد ۱۰۱

Name	Equipment Cost [USD]	Installed Cost [USD]	Utility Cost [USD/HR]
101-P-102	5,500	39,700	0.0434
101-A-101	126,400	256,800	64.9218
101-P-101	251,600	385,100	72.26875
101-C-102	498,300	1,009,400	1194.794174
101-E-103	66,300	167,800	14.06064
101-P-103	3,900	28,600	0.014725

۴-۴ - مقایسه ی مصرف Utilities ها و بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱ با دو حلال کنونی (MDEA) و حلال پیشنهادی (MDEA+PZ)

از جمله موارد بسیار مهم برای طرح پیشنهاد یک حلال مناسب در واحد ۱۰۱ پالایشگاه پارس جنوبی در حذف آلاینده ها از گاز طبیعی، مصرف انرژی و Utilities است، که این مورد برای هر دو حالت کنونی و پیشنهادی با استفاده از Aspen Energy Analyzer مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۴-۵) مقایسه ی مصرف Utilities های کل، سرد و گرم فرآیندی ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود و نتایج شبیه سازی نشان داد در صورت جایگزینی مخلوط

دوتایی حلال MDEA+PZ بجای حلال کنونی MDEA در واحد ۱۰۱ مصرف Utilities ها کاهش می یابد.



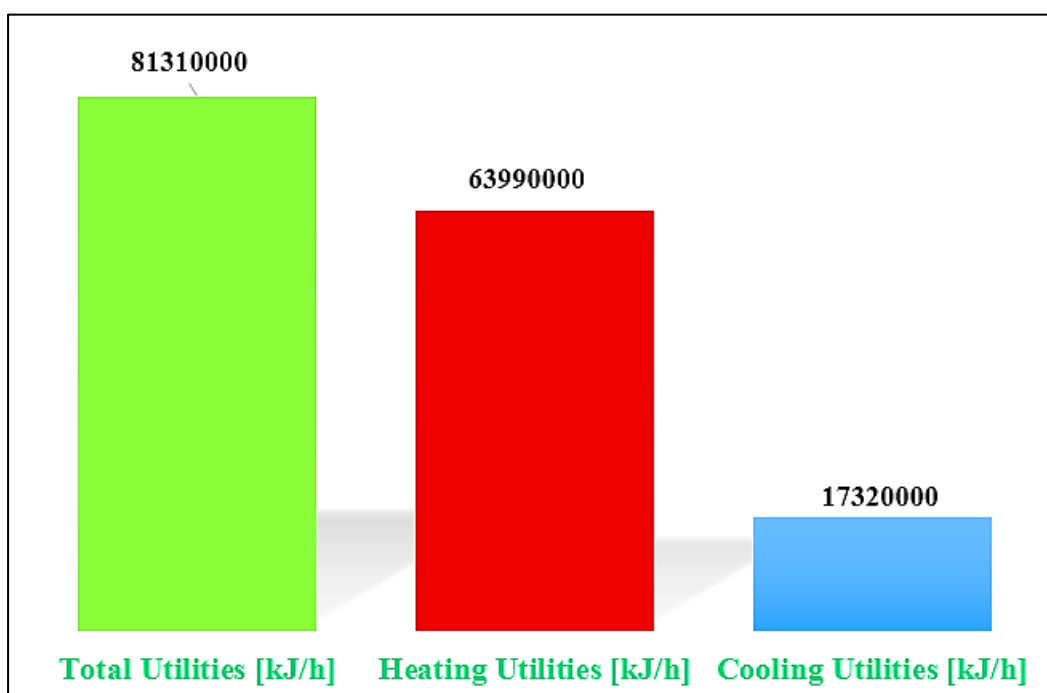
شکل ۴-۵- مقایسه مصرف Utilities های برای دو حلال کنونی و پیشنهادی در واحد ۱۰۱

نتایج بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱ برای دو حلال کنونی و پیشنهادی با Aspen Economics Analyzer نشان داد که در حالت کنونی (MDEA) مصرف Steam در حدود 146.7806 KLB/h است که با جایگزینی مخلوط حلال MDEA+PZ بجای آن، مصرف Steam در این واحد به 80.30172 KLB/h کاهش می یابد که در نتیجه موجب صرفه اقتصادی در این واحد خواهد شد.

۴-۵- بررسی انرژی و اقتصادی واحد ۱۰۱ با دمای بهینه شدهی حلال

پیشنهادی MDEA+PZ

با بررسی تأثیر دمای حلال پیشنهادی MDEA+PZ به برج جذب 101-C-101 بر حذف گازهای اسیدی و بار حرارتی مشخص شد که مناسب ترین دما برای برای رسیدن با استاندارد تصفیه گاز با کمترین بار حرارتی ریویلر برج 101-C-102، دمای 60 °C است. بنابراین بررسی انرژی و اقتصادی واحد برای دمای بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاصل از شبیه سازی برای بررسی Utilities های مصرفی با دمای بهینه در شکل ۴-۶ ارائه شده است.



شکل ۴-۶- بررسی Utilities های مصرفی با دمای بهینه شده با حلال پیشنهادی MDEA+PZ

نتایج بررسی با Aspen Energy Analyzer در شکل ۱۸ نشان داد که در صورتیکه دمای بهینه در واحد ۱۰۱ برای حلال پیشنهادی MDEA+PZ اعمال شود، مقدار کل Utility از 89,560,000 kJ/h به 81,310,000 kJ/h کاهش می‌یابد.

نتایج بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱ در دمای بهینه‌سازی شده نشان داد که در صورت جایگزین حلال پیشنهادی MDEA+PZ بجای حلال MDEA در واحد، هزینه کل عملیاتی از 11,864,000 USD/Year به 8,677,130 USD/Year کاهش می‌یابد. برخی از نتایج بررسی اقتصادی در جدول (۴-۵) ارائه شده است.

جدول ۴-۵- بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱ با حلال MDEA+PZ در دمای بهینه

Name	Summary
Total Capital Cost [USD]	15,002,500
Total Operating Cost [USD/Year]	8,677,130
Total Utilities Cost [USD/Year]	6,558,400
Equipment Cost [USD]	4,139,800
Total Installed Cost [USD]	6,958,800

۴-۶- مطالعه‌ی بازده و اتلاف اکسرژی حلال MDEA با MDEA+PZ

واحد ۱۰۱

مطالعه‌ی اکسرژی برای بررسی بازده و اتلاف اکسرژی فرآیند حذف گازهای اسیدی از گاز طبیعی واحد ۱۰۱ با حلال پیشنهادی در دمای بهینه انجام شد. اساس مطالعه‌ی اکسرژی استفاده از قانون اول و قانون دوم ترمودینامیک است. در این تحقیق، کل واحد ۱۰۱ به عنوان یک سیستم به منظور بررسی بازده و اتلاف اکسرژی انتخاب شد. بازده و اتلاف اکسرژی را می‌توان با استفاده از معادلات (۱) تا (۵) بررسی کرد:

$$Ex_{ph} = C_p(T - T_0) - C_p T_0 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + v(P - P_0) \quad (۱)$$

$$Ex_{ph} = C_p(T - T_0) - C_p T_0 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + RT_0 \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (۲)$$

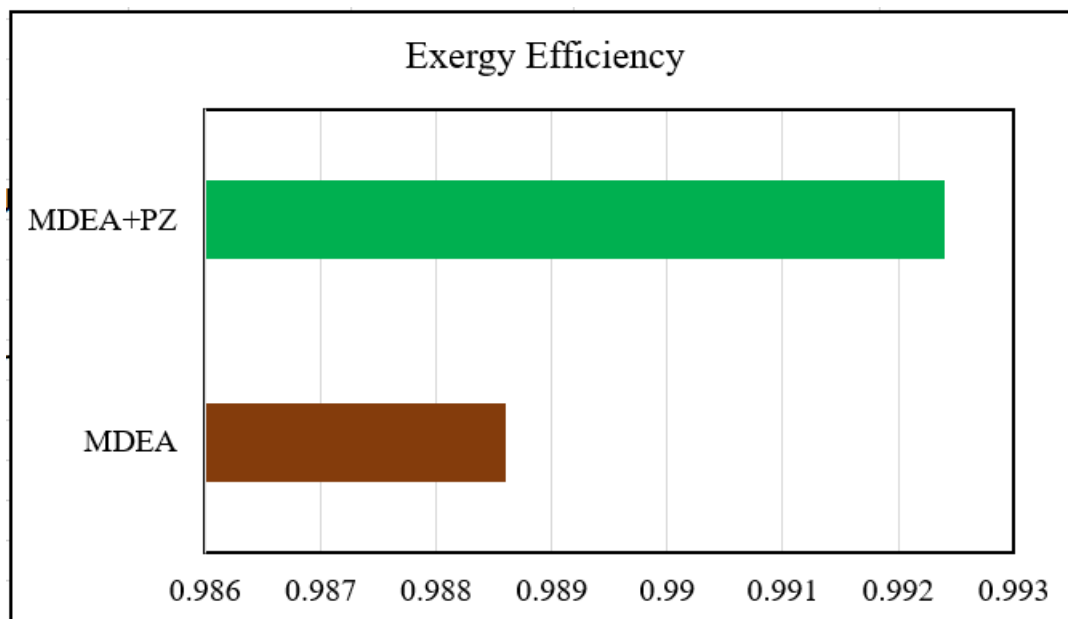
$$Ex_i^{ph} = (H_i - H_i^0) - T_0(S_i - S_i^0) \quad (۳)$$

در روابط فوق، C_p ظرفیت گرمایی برحسب (kJ/kg.K) و v حجم مولی برحسب (m³/mol) R ، ثابت گاز، S^0 به ترتیب آنتالپی و آنتروپی جریان مورد نظر هستند. اتلاف و بازده اکسرژی را می‌توان با استفاده از معادلات (۴) و (۵) محاسبه کرد:

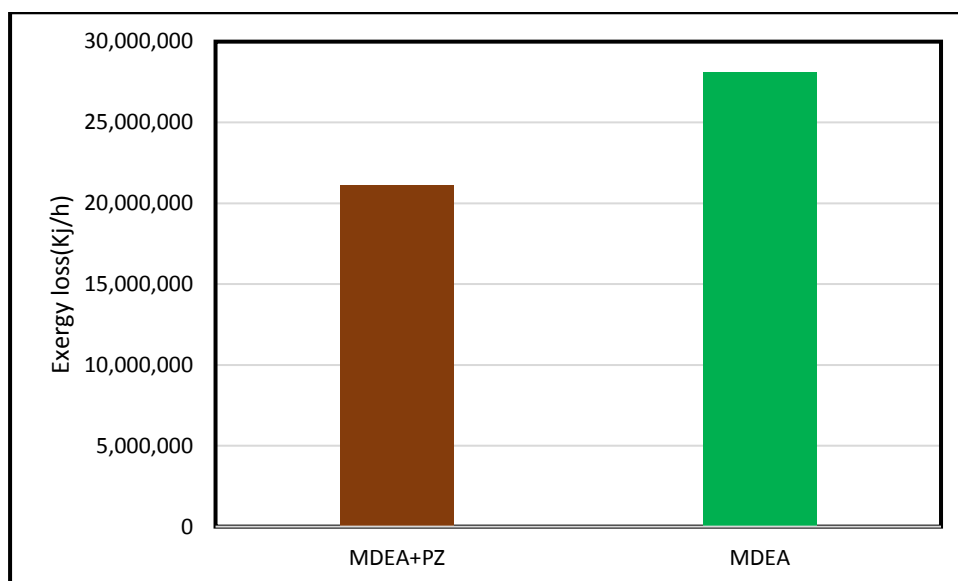
$$Ex_{loss} = \sum Ex_{in} - \sum Ex_{out} \quad (۴)$$

$$\eta_{Ex} = \frac{\sum Ex_{out}}{\sum Ex_{in}} \quad (۵)$$

با استفاده از داده‌های حاصل از شبیه سازی واحد ۱۰۱ برای دو حلال از جمله دبی جرمی، آنتروپی و آنتالپی جریان‌های ورودی و خروجی به سیستم می‌توان بازده و اتلاف اکسرژی را محاسبه کرد که این داده‌ها، از فایل شبیه سازی واحد که با نرم‌افزار Aspen Hysys انجام شد مستخرج گردید. نتایج محاسبات بازده و اتلاف اکسرژی کل واحد در شکل‌های ۴-۷ و ۴-۸ ارائه شده است.



شکل ۴-۷- مقایسه بازده اکسرژی حلال MDEA با حلال MDEA+PZ در واحد ۱۰۱



شکل ۴-۸- مقایسه بازده اکسرژی حلال MDEA با حلال MDEA+PZ در واحد ۱۰۱

همانطور که در شکل‌های ۴-۷ و ۴-۸ مشاهده شد در صورت جایگزینی حلال MDEA بجای حلال MDEA+PZ، مقدار اتلاف انرژی از 2.81×10^7 kJ/h به 2.11 kJ/h کاهش می‌یابد و

همچنین بازده اکسرژی نیز برای حلال پیشنهادی بیشتر از حلال کنونی است، که نشان از عملکرد مناسب حلال پیشنهادی در واحد ۱۰۱ را دارد.

۴-۷ - طراحی مبدل حرارتی ۱۰۱-E-۱۰۱ در واحد ۱۰۱ برای حلال

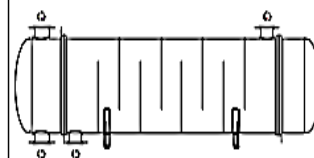
پیشنهادی MDEA+PZ

مبدل حرارتی پوسته و لوله‌ی 101-E-101 در واحد ۱۰۱ پالایشگاه پارس جنوبی برای حلال پیشنهادی MDEA+PZ با استفاده از Aspen Exchanger Design and Rating شبیه-سازی و مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شبیه‌سازی در جدول (۴-۵) و شکل‌های (۴-۹) و (۴-۱۰) ارائه شده است.

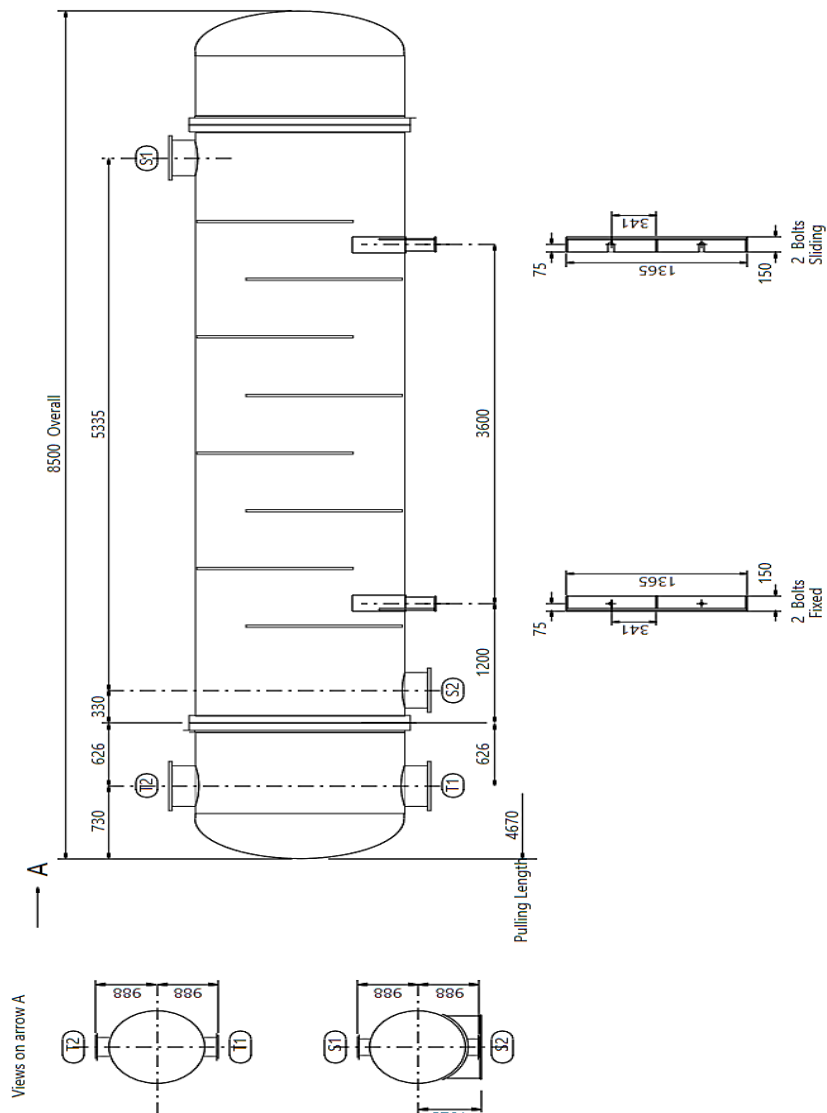
جریان غنی از گازهای اسیدی و دیگر ترکیبات آلاینده (جریان شماره ۶) وارد لوله‌ها و با دمای 110°C از مبدل 101-E-101 خارج و به عنوان خوراک وردی برج 101-C-102 جهت جداسازی گازهای اسیدی حل شده و ترکیبات آلاینده دیگر از حلال می‌باشد. نتایج طراحی مطابق با استانداردهای TEMA برای مبدل‌های حرارتی نشان داد که وزن خالی پوسته 3472.8 kg و وزن کل همراه با حلال غنی و تمیز حدود 38610.2 kg است.

جدول ۴-۵ نتایج شبیه‌سازی مبدل حرارتی 101-E-101 برای واحد ۱۰۱ با حلال پیشنهادی MDEA+PZ

PERFORMANCE OF ONE UNIT					
Fluid allocation		Shell Side		Tube Side	
Fluid name					
Fluid quantity, Total		kg/h		335842	
Vapor (In/Out)		kg/h		0	
Liquid		kg/h		335842	
Noncondensable		kg/h		0	
Temperature (In/Out)		°C		130	
Dew / Bubble point		°C		53.59	
Density Vapor/Liquid		kg/m³		36.33	
Viscosity		cp		110.1	
Molecular wt, Vap				695	
Molecular wt, NC				42.75	
Specific heat		kJ/(kg-K)		/ 965.46	
Thermal conductivity		W/(m-K)		/ 1020.52	
Latent heat		kJ/kg		/ 1099	
Pressure (abs)		kPa		10.79	
Velocity (Mean/Max)		m/s		1024.18	
Pressure drop, allow./calc.		kPa		0.0175	
Fouling resistance (min)		m²-K/W		1.2827	
Heat exchanged		25049.4 kW		MTD (corrected) 13.88 °C	
Transfer rate, Service		247.5 Dirty		250.5 Clean	
				W/(m²-K)	
CONSTRUCTION OF ONE SHELL					
		Shell Side		Tube Side	
Design/Vacuum/test pressure		kPa		300 / /	
Design temperature		°C		165	
Number passes per shell				1	
Corrosion allowance		mm		3.18	
Connections		In		mm	
Size/Rating		Out			
ID		Intermediate			
Sketch					



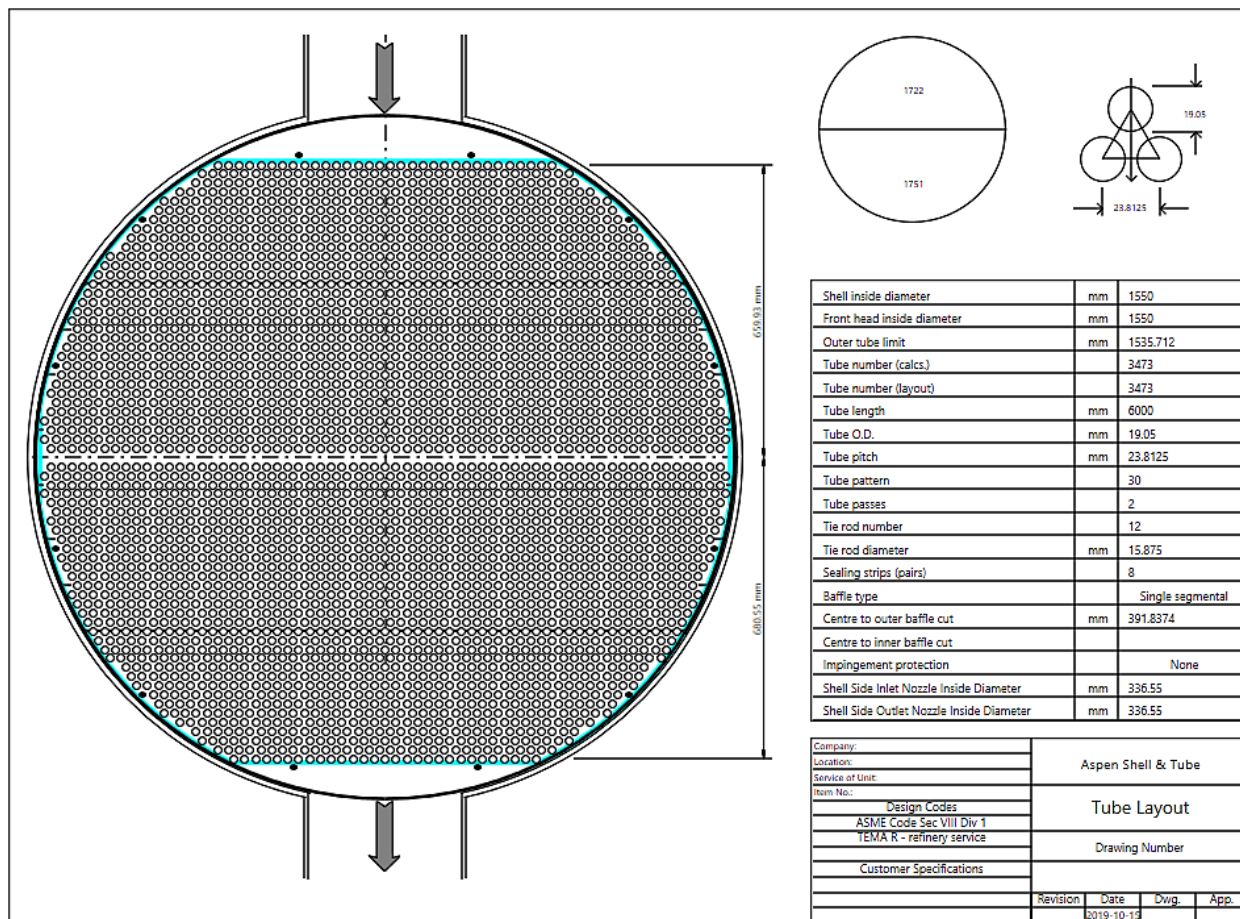
طراحی طبق استاندارد BEM در شکل (۴-۹) نشان داد که قطر خارجی لوله‌های مورد نیاز برای مبدل حرارتی 101-E-101 در حدود 19.05 mm است همچنین ضریب هدایت حرارتی در حدود 50.9972 W/(m-K) می‌باشد.



شکل ۴-۹- نتایج طراحی مبدل ۱۰۱-E-۱۰۱ برای واحد ۱۰۱ با حلال پیشنهادی MDEA+PZ

آرایش قرار گیری لوله‌های در مبدل‌های حرارتی از اهمیت بالایی برخوردار است بطوریکه اگر زاویه قرارگیری ۴۵ یا ۹۰ درجه باشد تعداد لوله کمتر می‌شود و در نتیجه ضریب انتقال حرارت نیز کاهش می‌یابد. در این تحقیق با توجه به عملکرد مناسب طراحی BEM، زاویه قرار گیری

لوله‌ها در پوسته‌ی مبدل حرارتی 101-E-10 بصورت مثلثی با زاویه ۳۰ درجه است (شکل ۴-۱۰).



شکل ۴-۱۰- آرایش قرار گیری لوله‌ها در مبدل حرارتی ۱۰۱-E-۱۰

نتیجه گیری:

در صورت جایگزینی حلال MDEA بجای حلال MDEA+PZ، مقدار اتلاف انرژی از $2.81E7 \text{ kJ/h}$ به 2.11 kJ/h کاهش می‌یابد و همچنین بازده اکسرژی نیز برای حلال پیشنهادی بیشتر از حلال کنونی است، که نشان از عملکرد مناسب حلال پیشنهادی در واحد ۱۰۱ را دارد.

نتایج بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱ در دمای بهینه سازی شده نشان داد که در صورت جایگزین حلال پیشنهادی MDEA+PZ بجای حلال MDEA در واحد، هزینه کل عملیاتی از $11,864,000 \text{ USD/Year}$ به $8,677,130 \text{ USD/Year}$ کاهش می‌یابد.

با بررسی تأثیر دمای حلال پیشنهادی MDEA+PZ به برج جذب 101-C-101 بر حذف گازهای اسیدی و بار حرارتی مشخص شد که مناسب ترین دما برای برای رسیدن با استاندارد تصفیه گاز با کمترین بار حرارتی ریویلر برج 101-C-102، دمای 60°C است. بنابراین بررسی انرژی و اقتصادی واحد برای دمای بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج بررسی اقتصادی واحد ۱۰۱ برای دو حلال کنونی و پیشنهادی با Aspen Economics Analyzer نشان داد که در حالت کنونی (MDEA) مصرف Steam در حدود 146.7806 KLB/h است که با جایگزینی مخلوط حلال MDEA+PZ بجای آن، مصرف Steam در این واحد به 80.30172 KLB/h کاهش می‌یابد که در نتیجه موجب صرفه اقتصادی در این واحد خواهد شد.

علاوه بر این نتایج نشان داد که هزینه‌ی مورد نیاز Steam در حدود 1194.79 USD/h و Cooling water در حدود 78.9824 USD/h است. همچنین بیشترین هزینه‌ی utility مربوط به برج 101-C-102 است.

نتایج بررسی انرژی واحد ۱۰۱ تصفیه گاز پالایشگاه با Aspen Energy Analyzer نشان داد که مقدار کل Utilities های این واحد در حدود 2.375×10^8 kJ/h است که سهم utility های گرم در حدود 1.283×10^8 kJ/h است.

پیشهادات:

- ۱- آنالیز اگزورژی و بهینه سازی بر اساس قانون دوم ترمودینامیک و محاسبه راندمان قانون دوم علاوه بر محاسبه راندمان قانون اول
- ۲- محاسبه دوره بازگشت سرمایه و ارزش فعلی خالص (NPV) برای حالت‌های مختلف مورد بررسی در این پژوهش
- ۳- بهینه سازی هزینه کل (هزینه بهره برداری + هزینه سرمایه گذاری) در طول عمر مفید سیستم
- ۴- بهینه سازی ترمودینامیکی
- ۵- بررسی و امکان سنجی

منابع:

1. Agrawal, V., Shenoy, U.V., 2006. Unified conceptual approach to targeting and design of water and hydrogen networks. *AIChE J.* 52, 1071–1082.
2. Atkins, M.J., Morrison, A.S., Walmsley, M.R.W., 2010. Carbon emissions pinch analysis (CEPA) for emissions reduction in the New Zealand electricity sector. *Appl. Energy* 87, 982–987.
3. Bandyopadhyay, S., 2009. Targeting minimum waste treatment flow rate. *Chem. Eng. J.* 152, 367–375.
4. Crilly, D., Zhelev, T., 2008. Emissions targeting and planning: an application of CO₂ emissions pinch analysis (CEPA) to the Irish electricity generation sector. *Energy* 33, 1498–1507.
5. El-Halwagi, M.M., 2011. *Sustainable Design Through Process Integration*. Elsevier, Waltham, U.S.
6. El-Halwagi, M.M., Foo, D.C.Y., 2014. Process synthesis and integration. In: Seidel, A., Bickford, M. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons.
7. El-Halwagi, M.M., Manousiouthakis, V., 1989. Synthesis of mass exchange networks. *AIChE J.* 35, 1233–1244.
8. Foo, D.C.Y., 2012. *Process Integration for Resource Conservation*. CRC Press, Boca Raton, Florida, US.
9. Foo, D.C.Y., Tan, R.R., 2016. A review on process integration techniques for carbon emissions and environmental footprint problems. *Process. Saf. Environ. Prot.* 103, 291–307.

- 10.Foo, D.C.Y., Ooi, R.E., Tan, R.R., Lee, J.Y., 2016. Process integration approaches to opti-mal planning of unconventional gas field development. *Chem. Eng. Sci.* 150, 85–93.
- 11.Geoffrion, A.M., 1976. The purpose of mathematical programming is insight, not numbers. *Interfaces* 7, 81–92.
- 12.George, G., Bhorla, N., AlHallaq, S., Abdala, A., Mittal, V., 2016. Polymer membranes for acid gas removal from natural gas. *Sep. Purif. Technol.* 158, 333–356.
- 13.Jia, X.P., Liu, H.C., Qian, Y., 2009. Carbon emission pinch analysis for energy planning in chemical industrial park. *Mod. Chem. Ind.* 29, 81–85.
- 14.Lee, S.C., Ng, D.K.S., Foo, D.C.Y., Tan, R.R., 2009. Extended pinch targeting techniques for carbon-constrained energy sector planning. *Appl. Energy* 86, 60–67.
- 15.Lee, J.-Y., Ooi, R.E.H., Foo, D.C.Y., Tan, R.R., 2018. A mathematical model for multi-period planning of unconventional gas field development. In: Eden, M.R., Ierapetritou, M.G., Towler, G.P. (Eds.), 13th International Symposium on Process System Engineering (PSE 2018).
- 16.Lim, X.Y., Foo, D.C.Y., Tan, R.R., 2018. Pinch analysis approaches for the planning of power generation sector in United Arab Emirates: a climate-energy-water nexus study. *J. Clean. Prod.* 180, 11–19.
- 17.Linnhoff, B., Townsend, D., Boland, D., Hewitt, G., Thomas, B., Guy, A., Marsland, R., 1982. *User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*. IChemE, Rugby, UK.
- 18.Mazzetti, M., Skagestad, R., Mathisen, A., Eldrup, N.H., 2014. CO₂ from natural gas sweetening to kick-start EOR in the North Sea. *Energy Procedia* 63, 7280–7289.
- 19.Muhammad, A., Gadelhak, Y., 2015. Simulation based improvement techniques for acid gases sweetening by chemical absorption: a review. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 37, 481–491.
- 20.Ng, D.K.S., Foo, D.C.Y., Tan, R.R., 2007. Targeting for total water network. 2. Wastewater treatment targeting and interactions with water system elements. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 9114–9125.

21. Offshore Energy Today, 2012. Malaysia: PETRONAS, Total to Study K5 Field Development (Accessed 18 Dec 2015) www.offshoreenergytoday.com/malaysia-petronas-total-to-study-k5-field-development.
22. Parand, R., Yao, H.M., Foo, D.C.Y., Tadé, M.O., 2016. Automated pinch-based approach for the optimum synthesis of a water regeneration–recycle network – study on the interaction of important parameters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 11269–11282.
23. Soo, S.S., Toh, E.L., Yap, K.K., Ng, D.K., Foo, D.C.Y., 2013. Synthesis of distributed wastewater treatment networks for one- and two-contaminant systems. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 106–119.
24. Steffen, W., Richardson, K., Rockström, J., Cornell, S.E., Fetzer, I., Bennett, E.M., Biggs, R., Carpenter, S.R., de Vries, W., de Wit, C.A., Folke, C., Gerten, D., Heinke, J., Mace, G.M., Persson, L.M., Ramanathan, V., Reyers, B., Sorlin, S., 2015. Planetary boundaries: guiding human development on a changing planet. *Science* 347(6223).
25. Tan, R.R., Foo, D.C.Y., 2007. Pinch analysis approach to carbon-constrained energy sector planning. *Energy* 32, 1422–1429.
26. Tan, R.R., Ng, D.K.S., Foo, D.C.Y., 2009. Pinch analysis approach to carbon-constrained planning for a sustainable power generation sector. *J. Clean. Prod.* 17, 940–944.
27. Tan, R.R., Aviso, K.B., Foo, D.C.Y., 2017. P-graph and Monte Carlo simulation approach to planning carbon management networks. *Comput. Chem. Eng.* 106, 872–882.
28. Tapia, J.F.D., Lee, J.-Y., Ooi, R.E.H., Foo, D.C.Y., Tan, R.R., 2016. Design and scheduling of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) operations as a strip packing problem. *Process. Saf. Environ. Prot.* 103, 358–372.
29. Tapia, J.F.D., Lee, J.-Y., Ooi, R.E.H., Foo, D.C.Y., Tan, R.R., 2018. A review of optimization and decision-making models for planning CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems. *Sustain. Prod. Consum.* 13, 1–15.

30. Walmsley, M.R.W., Walmsley, T.G., Atkins, M.J., 2015. Achieving 33% renewable electricity generation by 2020 in California. *Energy* 92, 260–269.
31. Wang, Y.P., Smith, R., 1994a. Wastewater minimisation. *Chem. Eng. Sci.* 49, 981–1006.
32. Wang, Y.-P., Smith, R., 1994b. Design of distributed effluent treatment systems. *Chem. Eng. Sci.* 49, 3127–3145

Abstract

The presence of acid gases in many streams and processes, especially in natural gas flows, is undesirable, so the removal of these gases is one of the most important issues in systems. Understanding the desalination processes and also examining the energy efficiency of the equipment in them is of great importance along with the quality of the exhaust gases. Exergy analysis is one of the new solutions in the field of investigating the amount of losses and irreversibility in the process, which helps to identify high-loss equipment and take action to eliminate it. In this study, an attempt has been made to investigate the efficiency of the equipment from the exergy point of view by simulating the desalination unit of Siri gas refinery. The results showed that the disposal tower, absorption tower and converter have more exergy loss. After reviewing the initial model, sensitization analysis was performed on the exergy of the process. The simulation results with Aspen Hysys software show a reduction of H₂S to less than 4 ppm at 0.091 Kmole / h and CO₂ to less than 1 mol% to 306.0145 kmol / h.

Keywords: amine, exergy, waste, sweet gas.



Energy Institute for Higher Education

Faculty of Engineering

Department of Mechanical Engineering - Energy Conversion

Thesis for

Degree of Master of Science (M.Sc)

Title:

Selection study of organic solvents in optimization of toxic gas desalination unit system

Supervisor:

Dr. Mojtaba Mirzaei

Advisor:

Dr. Haidar Madah

By:

Davood Elmi

Season/year

January 2017