



الحمد لله الذي  
خلقنا من  
الحمم



موسسه آموزش عالی انرژی  
دانشکده فنی و مهندسی  
پایان نامه دوره کارشناسی ارشد  
مهندسی مکانیک – تبدیل انرژی

**عنوان:**

**بهینه سازی و شبیه سازی واحد تصفیه گاز (واحد ۱۰۱) فازهای ۴  
و ۵ پارس جنوبی با استفاده از روش رویه سطح پاسخ**

**استاد راهنما:**

**دکتر یوسف یاسی**

**استاد مشاور:**

**دکتر محمدرضا عظیمی**

**پژوهشگر:**

**امیرحسین جوادی شعار**

**تابستان ۱۳۹۷**

## تقدیم به :

همه ی آزاد مردان و شیرزنانی که برای اقتدار , سربلندی و پیشرفت ایران قدمی برداشتند .  
آنان که از کنار سختی ها , کاستی ها , ناامنی ها و بی عدالتی ها بی تفاوت نگذشتند . آنان که  
غم , فقر و گرسنگی دیگران را , غم , فقر و گرسنگی خود دانستند و در انتها تقدیم به روح  
بزرگ آنهایی که مقابل ظلم ایستادند و زیر بار ظلم نرفتند.

## تقدیر و تشکر

پس از ستایش خداوندگار هستی لازم می‌دانم تا از عزیزانی که در انجام این پایان نامه مرا یاری نمودند تشکر و قدر دانی نمایم .

از اساتید محترم جناب آقایان دکتر حیدر مداح و دکتر محمدرضا عظیمی کمال تشکر را دارم .

همچنین کمال سپاسگزاری را نسبت به استاد ارجمند جناب آقای دکتر یوسف یاسی دارم .

از تمامی اساتید و پرسنل محترم دانشگاه انرژی که نهایت همکاری نسبت به اینجانب را داشتند نیز سپاسگزارم .

## چکیده:

تصفیه گاز طبیعی از ترکیبات هیدروژن سولفاید و کربن دی اکساید به منظور کاهش خطرات ناشی از مسمومیت، مسایل زیست محیطی و بالا بردن ارزش حرارتی و صادراتی گاز صورت می گیرد که اصطلاحاً شیرین سازی گاز نامیده می شود. دراین مطالعه سعی گردیده است تا با شبیه سازی واحد شیرین سازی پالایشگاه گاز پارامترهای موثر در حذف گازهای اسیدی شناسایی و مطالعه گردد. همچنین بررسی مقایسه ای بر روی انواع مختلف آمین ها صورت خواهد پذیرفت. پارامترهای تحت بررسی شامل: غلظت دی اتانول آمین - دمای آمین ضعیف - فشار آمین ضعیف - میزان جریان آمین ضعیف در گردش - میزان جریان بالا سری از برج عریان ساز - تغییر در نوع آمین مصرفی از DEA به MDEA - تعداد سینی ها در برج جذب کننده و عریان ساز و استفاده از بخار باز بجای آب جبرانی به سیستم می باشند. پس از تغییر در پارامترهای طراحی و نتایج حاصل از آنها، چندین مورد مطالعاتی که پارامترها بطور همزمان تغییر می کردند، درنظر گرفته شده و تاثیر هریک از آنها بر مشخصات گاز تصفیه شده تحت بررسی قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: پالایشگاه گاز - شبیه سازی - آمین ها - شیرین سازی گاز - برج جذب کننده

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
<b>فصل اول</b>	
۱-۱ مقدمه.....	۱
۱-۲ فرآیند کلی پالایشگاه های گاز.....	۳
۱-۳ آنالیز اکسرژی.....	۶
۱-۳-۱ بخش اجزای تشکیل دهنده انرژی.....	۶
۱-۳-۱-۱ اکسرژی جنبشی و پتانسیلی.....	۷
۱-۳-۱-۲ اکسرژی فیزیکی.....	۷
۱-۳-۱-۳ اکسرژی شیمیایی.....	۸
۱-۳-۲ موازنه اکسرژی.....	۱۱
۱-۳-۲-۱ موازنه اکسرژی سامانه بس.....	۱۱
۱-۳-۲-۲ موازنه اکسرژی حجم کنترل.....	۱۳
۱-۳-۳ تحلیل اکسرژی.....	۱۵
۱-۴ فرضیات تحقیق.....	۱۹
۱-۴-۱ اهداف تحقیق.....	۱۹
۱-۴-۲ روش پژوهش و مراحل انجام پایان نامه.....	۲۰

## فصل دوم: مبانی نظری و پیشینه تحقیق

۱-۲	مقدمه.....	۲۱
۲-۲	آلکانول آمین ها.....	۲۲
۳-۲	شرح کلی فرآیند آمین.....	۳۰
۱-۳-۲	مقایسه آلکانول آمین ها.....	۳۴
۲-۳-۲	کاربردهای جذب انتخابی.....	۳۷
۴-۲	مروری بر ادبیات.....	۳۸

## فصل سوم: شبیه سازی فرآیند

۱-۳	مقدمه.....	۴۶
۲-۳	تشریح واحد حذف گازهای اسیدی.....	۴۷
۳-۳	شبیه سازی واحد حذف گازهای اسیدی.....	۵۱

## فصل چهارم

۱-۴	بحث و نتیجه گیری.....	۶۰
۲-۴	بررسی انواع حلال در فرآیند شبیه سازی.....	۶۷
۱-۲-۴	تاثیر آمین انتخابی بر میزان انرژی مصرفی کل واحد.....	۷۵
۳-۴	نتیجه گیری.....	۷۷
۴-۴	پیشنهادهای.....	۷۸



٧٩.....منايع

## فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ کیفیت گاز شهری برای ایران و آمریکا.....	۵
جدول ۱-۳ مشخصات گاز ترش ورودی به واحد تصفیه گاز.....	۵۱
جدول ۲-۳ نتایج حاصل از شبیه سازی برای برج جذب.....	۵۳
جدول ۱-۴ نتایج حاصل از شبیه سازی برای برج احیا.....	۶۱
جدول ۲-۴ نتیجه شبیه سازی رفلاکس درام بخش احیا.....	۶۲
جدول ۳-۴ آنالیز انرژی واحد تصفیه گاز.....	۶۵
جدول ۴-۴ نتایج تحلیل اقتصادی واحد تصفیه گاز ترش .....	۶۶
جدول ۵-۴ داده های ترمودینامیکی برای انواع آمین ها.....	۶۸

## فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ فرآیند کلی پالایشگاه های گاز .....	۴
شکل ۲-۱ برقراری موازنه اکسرژی پیرامون یک حجم کنترل.....	۱۹
شکل ۱-۲ فرمول شیمیایی آمین ها.....	۲۳
شکل ۲-۲ فرآیند شیرین سازی با استفاده از آمین ها.....	۳۰
شکل ۱-۳ شماتیک بخش جذب واحد تصفیه گاز .....	۴۸
شکل ۲-۳ شماتیک بخش دفع واحد تصفیه گاز.....	۵۰
شکل ۳-۳ شماتیک شبیه سازی شده ی واحد.....	۵۲
شکل ۴-۳ شکل نمودار تغییرات دما در طول برج جذب باحجم زیادی از گاز ترش ورودی.....	۵۵
شکل ۵-۳ پروفایل دمایی در طول برج جذب با حجم کم گاز ترش ورودی.....	۵۵
شکل ۶-۳ پروفایل دمای برج جذب با حلال MDEA.....	۵۶
شکل ۷-۳ شکل نمودار تغییرات فشار در سینی های برج جذب.....	۵۷
شکل ۸-۳ منحنی جذب $H_2S$ در سینی های برج جذب.....	۵۸

شکل ۳-۹ منحنی جذب  $\text{CO}_2$  را در سینی های برج جذب..... ۵۹

شکل ۳-۱۰ منحنی جذب COS و مرکابتانها روی سینی های برج جذب ..... ۵۹

شکل ۴-۱ منحنی تغییرات دمای سینی های برج احیا ..... ۶۳

شکل ۴-۲ شماتیک شبیه سازی واحد تصفیه گاز با Aspen Energy

Analyzer..... ۶۴

شکل ۴-۳ شکل نمودار مقایسه ای انرژی های گرم و سرد فرآیندی واحد

تصفیه گاز..... ۶۵

شکل ۴-۴ شماتیک واحد تصفیه گاز ترش با Aspen Economics

Analyzer..... ۶۶

## فهرست نمودارها

عنوان	صفحه
نمودار ۱-۴ تاثیر افزودن آمین های دیگر به MDEA بر روی بار حرارتی جوشاننده برج دفع.....	۶۸
نمودار ۲-۴ تاثیر افزودنی بر MDEA در جذب $H_2S$ .....	۷۱
نمودار ۳-۴ تاثیر افزودنی بر MDEA در جذب $CO_2$ .....	۷۱
نمودار ۴-۴ بررسی مقایسه ای عملکرد آمین ها بر روی برج جذب.....	۷۳
نمودار ۵-۴ بررسی مقایسه ای تاثیر نوع انتخاب آمین ترکیبی بر روی بار حرارتی کولر.....	۷۴
نمودار ۶-۴ عملکرد آمین های مختلف در حذف $H_2S$ .....	۷۵
نمودار ۷-۴ عملکرد آمین های مختلف در حذف $CO_2$ .....	۷۵
نمودار ۸-۴ بررسی آمین انتخابی بر انرژی مورد نیاز سیستم.....	۷۷

## فهرست علایم و اختصارات

$P_o$	فشار
$T_o$	دمای محیط
Mg	میلی گرم
M	جرم
Lb	پوند
mol	مول
kpa	کیلو پاسکال
$N_2$	نیتروژن
$H_2S$	هیدروژن سولفید
$CO_2$	دی اکسید کربن
$\frac{kg}{h}$	کیلوگرم بر ساعت
Cos	کربونیل سولفید
btu	the british thermal unit
barg	bar-gage
psig	pounds per square inch gage
ppm	part per million

## فصل اول

### ۱-۱- مقدمه:

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 بالاخره 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  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  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 ترمواکونومیکی، از آهنگ هزینه های مرتبط با هر جریان ماده یا انرژی برای محاسبه ی متغیرهای ترمواکونومیکی اجزای سامانه استفاده می گردد. متغیرهای ترمواکونومیکی 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. ترمواکونومیک ابزاری قدرتمند را برای بهینه سازی هم زمان اقتصادی و ترمودینامیکی سامانه های گرمایی فراهم می کند. ترمواکونومیک 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 اجزای پرهزینه ی شبیه سازی کاهش یابد بلکه روند طبیعی بهینگی فرآیند را که اغلباً 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

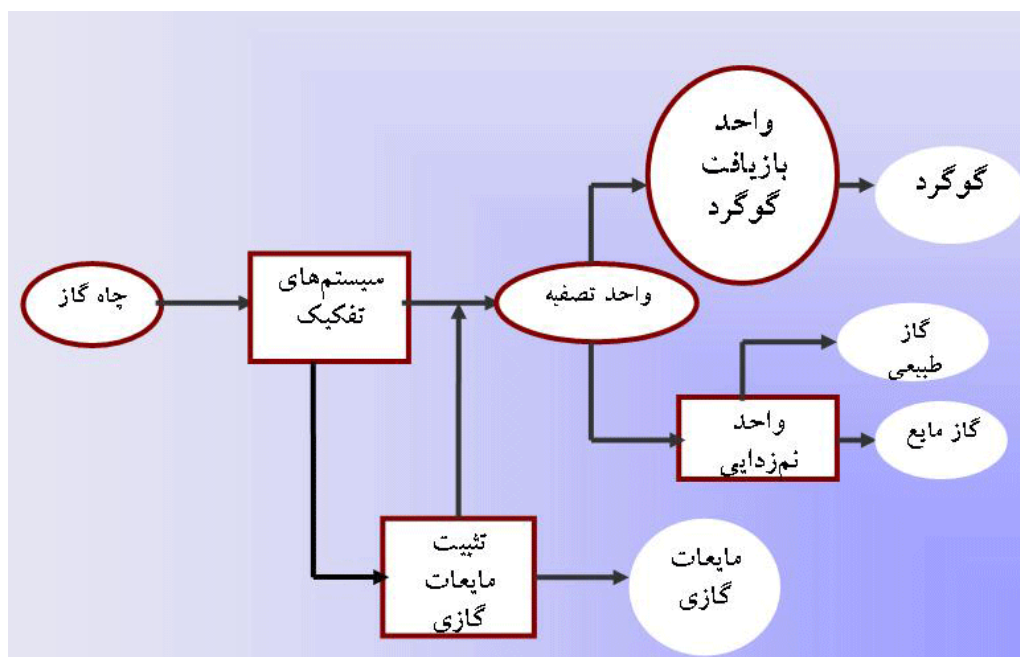


نرم افزارهای بهینه سازی توانایی ساخت مدل های درجه سوم و بالاتر را ندارند و یا اینکه در هنگام بهینه سازی پاسخ قدرت کمتری برای یافتن جواب بهینه نهایی را دارند.

در این مطالعه ما در ابتدا به شبیه سازی فرآیند 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. پس از آن با استفاده از روش رویه سطحی پاسخ RSM به بهینه سازی فرآیند خواهیم پرداخت. از نرم افزار Aspen Hysis برای شبیه سازی، Aspen Economic Analyser برای تحلیل اقتصادی Matlab برای RSM بهره خواهیم گرفت.

## ۱-۲- فرآیند کلی پالایشگاه های گاز

گاز ترش پس از استحصال از چاه ها در اولین مراحل فرآوری وارد سیستم های تفکیک می شود که می تواند هم در سر چاه و هم در ورودی پالایشگاه قرار داشته باشد. وظیفه تفکیک کننده ها جدا کردن مایعات و جامدات از گازها می باشد. گاز ترش وارد فرآیند تصفیه شده و گازهای اسیدی آن به واحد بازیافت گوگرد فرستاده می شود. گاز شیرین نیز وارد واحد نم زدایی گشته تارطوبت آن به حد استاندارد (۱۰-۸ lbMMScf) برسد و آماده بهره برداری شود. در شکل زیر نمای عمومی پالایشگاه گاز نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ فرآیند کلی پالایشگاه های گاز (۱)

کیفیت برای گازهای تصفیه شده استاندارد معمولاً جداسازی ترکیبات گوگرد و گاز کربنیک را تا مقادیر به شرح زیر طلب می نماید:

**هیدروژن سولفور:** مطابق استانداردهای صنعت گاز حداکثر برابر با ربع گرین در یکصد فوت مکعب گاز میباشد. واحد گرین<sup>۱</sup> 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  $4 \times 10^{-6}$  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  $H_2S$  در گازهای شیرین استاندارد برابر با ۷ppm وزنی می باشد. در سیستم متریک در گاز با یک چهارم گرین  $H_2S$  حدود ۶mg  $H_2S$  در هر متر مکعب گاز وجود دارد. در فشار ۱۰۰۰psig (۶۹ بار) فشار جزیی  $H_2S$  در گاز با یک چهارم گرین  $H_2S$  برابر با ۰.۲ میلیمتر جیوه می باشد.

<sup>۱</sup>Grain

**مرکاپتان:** کمتر از ربع گرین در یکصد فوت مکعب گاز

**کل مشتقات گوگردی:** کمتر از پنج گرین در یکصد فوت مکعب گاز

**گاز کربنیک:** تا مقدار کمتر از ۲٪ مولی در گاز طبیعی و کمتر از ۵۰۰ppm تا ۱۰۰۰ppm

برای تغذیه به کارخانجات پتروشیمی

جدول ۱-۱ کیفیت گاز شهری برای ایران و آمریکا (۲)

شرکت ملی گازایران		ایالت متحده آمریکا
H2S	4.8 MG/SCUM(MAX)	0.25 GRAIN/100SCF(MAX)
CO2	MAX 2.5%	MAX 0.5%
R-SH	(MAX)15 mg/cum	(MAX)0.2 GRAIN/100scf
TOTAL SULPHUR .CONTENT	(MAX.AVE.) 141 mg/cum	(MAX) 1.5 GRAIN/100SCF
H2O	NOT OVER-10C	47
GROSS HEATING . VALUE		950
C1	MAX 82%	
C2	MAX 7%	
C3	MAX 2,7%	
C4	MAX 1.3%	

### ۱-۳- آنالیز اکسرژی

اکسرژی در واقع بیشترین کار تئوری مفید قابل دستیابی است، زمانی که سامانه به سوی تعادل با محیط حرکت می کند و تنها با محیط تبادل گرما انجام می دهد. البته می توان به صورت کمترین کار محوری یا الکتریکی تئوری مورد نیاز برای آن که یک مقدار از ماده را از حالتی که در تعادل با محیط است به یک حالت مشخص ببریم نیز تعریف کرد. بنابراین می توان چنین برداشت کرد که اکسرژی، بیانگر میزان انحراف حالت یک سامانه نسبت به حالت محیط است. محیط، یک سامانه بسیار بزرگ در حالت تعادل است که متغیرهای حالت  $(T_0, P_0)$  و پتانسیل شیمیایی اجزای موجود در آن هنگامی که در فرآیندهای ترمودینامیکی به تبادل جرم و گرما با سامانه های دیگر می پردازد، ثابت می ماند. این نکته ی مهمی است که هیچ واکنش شیمیایی نمی تواند بین اجزای محیط صورت گیرد. محیط عاری از هرگونه بازگشت- ناپذیری است و اکسرژی محیط برابر صفر می باشد. محیط در واقع قسمتی از فضای اطراف هر سامانه می باشد.

### ۱-۳-۱- بخش اجزای تشکیل دهنده اکسرژی:

اکسرژی از ۴ جزء تشکیل شده است: اکسرژی فیزیکی، اکسرژی جنبشی، اکسرژی پتانسیلی و اکسرژی شیمیایی.

در غیاب اثرات هسته ای، مغناطیسی، الکتریکی و کشش سطحی، اکسرژی کل یک سامانه به ۴ بخش تقسیم می شود: اکسرژی فیزیکی ( $E^{PH}$ )، اکسرژی جنبشی ( $E^{KN}$ )، اکسرژی پتانسیلی ( $E^{PT}$ ) و اکسرژی شیمیایی ( $E^{CH}$ ).

$$E = E^{KN} + E^{PT} + E^{CH} + E^{PH} \quad (1-1)$$

اکسرژی، یک خاصیت مقداری<sup>۱</sup> است، بنابراین می توان آن را به ازای واحد جرم نیز نوشت.

---

<sup>1</sup> Extensive

$$\frac{E}{m} = e = e^{KN} + e^{PT} + e^{CH} + e^{PH} \quad (۲-۱)$$

### ۱-۳-۱-۱-اکسرژی جنبشی و پتانسیلی

زمانی که سامانه نسبت به محیط در حالت سکون قرار می گیرد انرژی های جنبشی و پتانسیلی آن کاملاً قابل تبدیل به کار هستند که در واقع در حالت پایانی، پارامترهای محیطی به عنوان مرجع در نظر گرفته می شود. بنابراین اکسرژی پتانسیلی و جنبشی به ترتیب متناظر با انرژی های پتانسیلی و جنبشی هستند. البته، از اکسرژی های جنبشی و پتانسیلی معمولاً صرف-نظر می شود.

$$e^{KN} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (۳-۱)$$

$$e^{PT} = gz \quad (۴-۱)$$

$$e = \frac{1}{2}V^2 + gz + e^{PH} + e^{CH} \quad (۵-۱)$$

که در این روابط  $V$  و  $Z$  به ترتیب نشان دهنده ی سرعت و ارتفاع نسبت به یک مختصات مرجع در محیط می باشند. همین چنین  $m$  بیانگر جرم،  $g$  شتاب گرانشی زمین می باشند. این روابط می توانند برای سامانه ها و برای جریان های مواد نیز به کار روند (۳).

### ۱-۳-۱-۲-اکسرژی فیزیکی

اکسرژی فیزیکی، بیشترین کار قابل دستیابی است، زمانی که سامانه از حالت اولیه با دما و فشار  $T$  و  $P$  به تعادل فیزیکی با محیط با دمای  $T_0$  و فشار  $P_0$  می رسد. اکسرژی فیزیکی یک سامانه ی بسته در یک حالت خاص توسط عبارت زیر به دست می آید :

$$E^{PH} = (U - U_0) + P_0(V - V_0) - T_0(S - S_0) = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (6-1)$$

و به ازای واحد جرم نیز خواهیم داشت :

$$e^{PH} = (u - u_0) + P_0(v - v_0) - T_0(s - s_0) = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (7-1)$$

که  $S$ ,  $U$  و  $V$  به ترتیب نشانگر آنترپی، انرژی داخلی و حجم سامانه می باشند. زیروند صفر بیانگر حالت همان سامانه در دمای  $T_0$  و فشار  $P_0$  محیط است. البته آهنگ زمانی اکسرژی فیزیکی از تقسیم رابطه‌ی (۷-۱) بر زمان به دست می آید، بنابراین خواهیم داشت :

$$\dot{E}^{PH} = (\dot{H} - \dot{H}_0) - T_0(\dot{S} - \dot{S}_0) \quad (8-1)$$

که در این رابطه،  $\dot{H}$  و  $\dot{S}$  به ترتیب بیانگر آهنگ آنتالپی و آنترپی می باشند .

### ۱-۳-۱-۳- اکسرژی شیمیایی

اکسرژی شیمیایی، بیشترین کار قابل دستیابی است، زمانی که سامانه با دمای  $T_0$  و فشار  $P_0$  علاوه بر تعادل گرمایی و مکانیکی، به تعادل شیمیایی با محیط نیز می رسد. بنابراین علاوه بر دما و فشار، ترکیب شیمیایی سامانه نیز باید مشخص گردد. باتوجه به آن که محیط طبیعی ما در حالت تعادل نمی باشد باید یک محیط برای مرجع اکسرژی تعیین کنیم. اکسرژی شیمیایی برای جریانی از مواد با رابطه‌ی زیر بیان می گردد:

$$e^{ch} = \sum x_i e_i^0 + RT_0 \sum x_i \ln x_i \quad (9-1)$$

در این رابطه،  $e_i^0$  و  $x_i$  به ترتیب بیانگر اکسرژی شیمیایی استاندارد در دما و فشار محیط و جزء مولی جزء  $i$ ام در جریان می باشد. از آنجایی که جمله‌ی دوم معادله‌ی (۹-۱) همواره منفی است، اکسرژی شیمیایی مخلوطی از چند ماده از مجموع اکسرژی‌های استاندارد اجزاء کمتر است.

بنا به تعریف، اکسرژی شیمیایی یک جریان، کمترین میزان کار لازم برای تشکیل اجزاء سازنده‌ی جریان ماده از اجزاء مرجع محیط در دما و فشار محیط می باشد. رابطه‌ی (۹-۱) برای محاسبه‌ی اکسرژی شیمیایی مخلوط گازها و محلول‌های ایده‌آل به کار می‌رود. اما برای محلول‌های غیر ایده‌آل از رابطه‌ی زیر استفاده می‌کنیم:

$$e^{ch} = \sum x_i e_i^0 + RT_0 \sum x_i \ln x_i \gamma_i \quad (10-1)$$

که در این رابطه،  $\gamma_i$  ضریب فعالیت جزء  $i$ ام می باشد و می‌تواند مقداری بیشتر یا کمتر از یک اختیار کند. ناگفته نماند که مقدار  $\gamma_i$  برای محلول ایده‌آل برابر صفر است. محاسبه‌ی اکسرژی شیمیایی مخلوط غیر ایده‌آل ترکیبات گوناگون با رابطه‌ی (۱-۱۰) به دلیل وجود ضریب فعالیت چندان ساده نمی باشد. این مسأله زمانی خودنمایی می کند که بخواهیم اکسرژی جریان‌های فرآیند مایع‌سازی را محاسبه کنیم. با توجه به این که هر جریان دما و فشار خاص خود را داشته و در نتیجه ضریب فعالیت هر جزء در هر جریان با جریان دیگر متفاوت خواهد بود. با توجه به این مسأله تلاش شد تا مسیری ساده‌تر جهت محاسبه‌ی اکسرژی شیمیایی مخلوط غیرایده‌آل ترکیبات مختلف در یک جریان، با استفاده از نرم‌افزارهای Matlab و Aspen HYSYS ارائه شود. در ادامه نشان داده می شود که جمله‌ی دوم در رابطه‌ی (۱-۱۰) معادل عبارت ترمودینامیکی دیگری است که محاسبه‌ی عبارت‌های آن توسط شبیه‌ساز بسیار ساده‌تر است.

می‌توان نشان داد که جمله‌ی دوم معادله‌ی (۱-۱۰) همان تغییر انرژی آزاد گیس ناشی از اختلاط ترکیبات مختلف و تشکیل محلول در دما و فشار محیط می باشد. در یک محلول داریم (۴):

$$G^E = G - \sum x_i G_i - RT_0 \sum x_i \ln x_i \quad (11-1)$$

با توجه به تعریف اکسرژی شیمیایی، تمام محاسبات در دما و فشار محیط انجام می‌گیرد؛ در نتیجه  $G$  انرژی آزاد گیس مخلوط در دما و فشار محیط می باشد. از طرف دیگر داریم:

$$G^E = RT_0 \sum x_i \ln \gamma_i \quad (12-1)$$

حال به دو طرف رابطه‌ی (۱۲-۱) عبارت یکسانی را اضافه می‌کنیم:

$$\begin{aligned} G^E + RT_0 \sum x_i \ln x_i &= RT_0 \sum x_i \ln \gamma_i + RT_0 \sum x_i \ln x_i = RT_0 \left( \sum x_i (\ln \gamma_i + \ln x_i) \right) \\ &= RT_0 \sum x_i \ln x_i \gamma_i \end{aligned} \quad (13-1)$$

اکنون معادله‌ی بدست آمده در رابطه‌ی (۱۳-۱) در معادله‌ی (۱۱-۱) جای‌گذاری می‌شود:

$$\begin{aligned} G - \sum x_i G_i - RT_0 \sum x_i \ln x_i + RT_0 \sum x_i \ln x_i &= RT_0 \sum x_i \ln x_i \gamma_i \\ &= RT_0 \sum x_i \ln x_i \gamma_i = \Delta G^{mix} \end{aligned} \quad (14-1)$$

که  $\Delta G^{mix}$  تغییر انرژی آزاد گیبس مخلوط در دما و فشار محیط می‌باشد. در پایان، معادله‌ی اکسرژی شیمیایی به‌صورت زیر در می‌آید:

$$e^{ch} = \sum x_i e_i^0 + G - \sum x_i G_i \quad (15-1)$$

اکنون محاسبه‌ی اکسرژی شیمیایی یک جریان از مخلوط غیر ایده‌آل چند ترکیب، با

استفاده از شبیه‌ساز، آسان‌تر شد. با توجه به رابطه‌ی (۱۵-۱)، برای محاسبه‌ی اکسرژی

شیمیایی، تنها نیازمند دانستن  $e_i^0$  و  $G$  و  $G_i$  هستیم که همگی این اطلاعات از طریق شبیه‌ساز

و مراجع مربوطه به‌راحتی در دسترس است. محاسبه‌ی اکسرژی جریان‌های فرآیند، نخستین



گام در تحلیل اکسرژی به شمار می آید. محاسبه‌ی شاخص‌های تحلیل اکسرژی، یعنی اکسرژی از بین رفته و کارایی اکسرژی، بر اساس مقادیر اکسرژی جریان‌ها انجام می‌گیرد.

در نبود تغییرات انرژی‌های پتانسیل، جنبشی، الکتریکی، هسته‌ای، مغناطیسی و اثرات کشش سطحی، آهنگ اکسرژی کل یک سامانه را می‌توان مجموع اکسرژی شیمیایی و فیزیکی در نظر گرفت (۴):

$$e = e^{PH} + e^{CH} \quad (۱۶-۱)$$

### ۱-۳-۲- موازنه‌ی اکسرژی

#### ۱-۳-۲-۱- موازنه‌ی اکسرژی سامانه‌ی بسته

موازنه‌ی اکسرژی کلی یک سامانه‌ی بسته بین دو حالت ۱ و ۲ بنا بر انتقال انرژی به- صورت کار یا گرما بین سامانه و محیط اطراف و مقدار تخریب اکسرژی که صورت می‌گیرد به صورت زیر است :

$$E_{out} - E_{in} = E_q + E_w - E_D \quad (۱۷-۱)$$

$E_q$  انتقال اکسرژی به واسطه‌ی انتقال گرما  $Q$  است که به صورت زیر محاسبه می شود :

$$E_q = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T_b}\right) \delta Q \quad (۱۸-۱)$$

که  $T_b$  دمای مرزهای سامانه می باشد و انتقال گرما در این دما صورت می‌گیرد.

$E_w$  انتقال اکسرژی به واسطه‌ی انتقال انرژی به صورت کار از مرزهای سامانه می باشد که به صورت زیر محاسبه می گردد :

$$E_w = W + P_0(V_3 - V_1) \quad (19-1)$$

$E_D$  بخشی از اکسرژی فراهم شده برای یک سامانه‌ی گرمایی است که به دلیل بازگشت-ناپذیری‌های داخلی سامانه (مثلا افت فشار ناشی از اصطکاک درون لوله‌ها) تخریب می گردد و مقدار آن به صورت حاصل ضرب مقدار تولید آنتروپی در سامانه، یعنی  $S_{gen}$ ، در دمای مطلق محیط،  $T_0$  به دست می آید:

$$E_D = T_0 S_{gen} \geq 0. \quad (20-1)$$

بنابراین تخریب اکسرژی<sup>۱</sup> می تواند با استفاده از تولید آنتروپی و با به کار بردن موازنه-ی آنتروپی محاسبه شود و یا مستقیما از موازنه‌ی اکسرژی به دست آید. در یک فرآیند ایده‌ال، مقدار  $E_D$  برابر صفر خواهد بود، به عبارت دیگر در فرآیندهایی بازگشت پذیر که تولید آنتروپی نداریم تخریب اکسرژی نیز نخواهیم داشت. بنابراین موازنه‌ی اکسرژی برای سامانه‌ی بسته چنین نتیجه خواهد داد:

$$\underbrace{\frac{E_2 - E_1}{\text{exergy change}} = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \delta Q_j + [W - P_0(V_2 - V_1)]}_{\text{exergy transfers}} - \underbrace{\frac{T_0 S_{gen}}{\text{exergy}}}_{\text{destruction}} \quad (21-1)$$

---

<sup>1</sup> Exergy Destruction

### ۱-۳-۲-۲- موازنه‌ی اکسرژی حجم کنترل<sup>۱</sup>

انتقال اکسرژی از مرزهای یک حجم کنترل می‌تواند به‌واسطه‌ی جریان‌های مواد و یا انتقال انرژی به‌واسطه‌ی کار یا گرما صورت گیرد. از آن‌جایی که اکسرژی مانند جرم، انرژی و آنتروپی یک خاصیت مقداری است، بنابراین می‌تواند به یک سامانه‌ی باز وارد و یا از آن خارج شود. از سوی دیگر با نوشتن معادلات موازنه‌ی انرژی و آنتروپی برای یک سامانه‌ی بسته بین دو حالت ابتدایی و حالت پایانی می‌توان به نتیجه‌ی زیر دست یافت. بنابراین شکل کلی معادله‌ی اکسرژی برای حجم کنترلی که چندین جریان ورودی و خروجی دارد:

$$\underbrace{\frac{dE_{cv}}{dt}}_{\text{rate of exergy change}} = \underbrace{\sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j}_{\dot{E}_{q,j}} - \underbrace{\left(\dot{W}_{cv} - p_0 \frac{dV_{cv}}{dt}\right)}_{\dot{E}_w} + \underbrace{\sum_i \dot{m}_i e_i}_{\dot{E}_i} - \underbrace{\sum_e \dot{m}_e e_e}_{\dot{E}_e} \quad (22-1)$$

rate of exergy transfer

-  $\underbrace{\dot{E}_D}_{\text{rate of exergy destruction}}$

که در رابطه‌ی فوق  $e_i$  و  $e_e$  اکسرژی به ازای واحد جرم در خروجی و ورودی‌های حجم کنترل می‌باشد. جمله‌ی  $\dot{Q}_j$  نشان‌دهنده‌ی آهنگ انتقال گرما از مرزهای حجم کنترل و دمای  $T_j$  دمای مرزهای حجم کنترل می‌باشد که از آن انتقال گرما انجام می‌گیرد.

البته برای سامانه‌های مورد بررسی ما که همگی در شرایط پایا هستند فرم معادله بالا به‌صورت زیر خواهد بود :

<sup>۱</sup> Control Volume

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j + \dot{W}_{cv} + \sum_i \dot{E}_i - \sum_e \dot{E}_e - \dot{E}_D \quad (1-23)$$

از آنجایی که در به دست آوردن معادله‌ی اکسرژی فرض کردیم که انتقال گرما تنها با محیط انجام می شود پس در شرایطی که انتقال گرما در دمای  $T_0$  انجام می شود جمله‌ی  $E_q$  برابر صفر خواهد بود. ناکارآمدی‌های ترمودینامیکی واقعی در یک سامانه‌ی گرمایی به تخریب و اتلاف اکسرژی<sup>۱</sup> در آن سامانه منجر می شود. همه‌ی فرآیندهای واقعی به دلیل وجود اثراتی مانند واکنش شیمیایی، انتقال گرما به واسطه‌ی اختلاف دمای محدود، اختلاط مواد با ترکیبات گوناگون، انبساط آزاد و اصطکاک، فرآیندهای بازگشت‌ناپذیر هستند. تحلیل اکسرژی، اجزایی از سامانه را که بیشترین ناکارایی ترمودینامیکی را دارند و همچنین فرآیندهایی که این ناکارایی‌ها را پدید می‌آورند مشخص می سازد. به‌طور کلی، ناکارآمدی‌ها در یک جزء، در صورتی که موجب کاهش هزینه‌ی سرمایه‌گذاری کل سامانه و یا کاهش هزینه‌ی سوخت در اجزای دیگر نشود، باید از بین رفته و یا کاهش یابد. تلاش برای کاهش مصرف منابع انرژی باید بر روی اجزایی متمرکز گردد که بیشترین پتانسیل را برای بهبود و اصلاح دارند. در حال حاضر برخلاف پیشرفت‌های روزافزون، برخی از موارد تخریب اکسرژی و یا اتلاف اکسرژی در اجزای یک سامانه، اجتناب‌ناپذیرند. برای نمونه بخش عمده تخریب اکسرژی در یک فرآیند احتراق نمی‌تواند حذف شود و تنها قسمت کوچکی از آن را می‌توان با پیش‌گرم<sup>۲</sup> کردن مواد اولیه احتراق و یا کاهش مقدار هوای اضافی کاهش داد.

<sup>۱</sup> Exergy Loss

<sup>۲</sup> Pre-heating

### ۱-۳-۳- تحلیل اکسرژی

تحلیل اکسرژی، مکان و مقدار ناکارآمدی‌های ترمودینامیکی را در یک سامانه مشخص می‌سازد. این اطلاعات که از راه دیگری (مثلاً تحلیل انرژی یا قانون اول) قابل دستیابی نمی‌باشد برای بهبود بخشیدن به کارایی یک سامانه و یا مقایسه کارکرد سامانه‌های مختلف بسیار مفید است.

هم‌چنین تحلیل اکسرژی، اکسرژی هر کدام از جریان‌ها، مقدار واقعی اتلاف انرژی و یا به عبارتی ناکارآمدی‌های ترمودینامیکی و هم‌چنین کارایی اکسژتیک را برای هر کدام از اجزای سامانه تعیین می‌کند. تحلیل اکسرژی معمولاً برای تعیین بیشینه‌ی عملکرد مفید یک سامانه می‌باشد. تحلیل یک سامانه‌ی پیچیده باید به‌صورت جداگانه روی تمام اجزای فرآیندی آن صورت گیرد.

تحلیل اکسرژی ابزاری مهندسی است که به‌منظور بررسی ترمودینامیکی فرآیند و تعیین بیشترین میزان کار مفید قابل دستیابی از میزان مشخصی انرژی ورودی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در تحلیل اکسرژی، برگشت‌ناپذیری‌هایی که موجب افزایش کار تلف‌شده‌ی سامانه می‌شوند شناسایی شده و میزان تأثیر آنها روی کارایی فرآیند تعیین می‌گردد. نتایج حاصل از تحلیل اکسرژی می‌تواند مبنایی برای بهینه‌سازی ساختاری فرآیند قرار گیرد. تحلیل اکسرژی با ترکیب قوانین اول و دوم ترمودینامیک، تبدیل به یکی از قوی‌ترین ابزارها جهت بررسی کمی و کیفی مصرف انرژی در فرآیندها شده است.

هنگامی که یک سامانه در شرایط مشخص، فرآیندی را طی کرده و به شرایط محیط برسد، بیشترین میزان کار تولیدی از این فرآیند، اکسرژی سامانه را تعیین می کند. از آنجایی که در فرآیندهایی که در آن‌ها تولید کار صورت می‌گیرد، بیشترین میزان تولید کار زمانی خواهد بود که فرآیند برگشت‌پذیر باشد، می‌توان اکسرژی را به صورت میزان کاری که از تغییر حالت یک سامانه از حالت مشخص به شرایط محیط طی یک فرآیند برگشت‌پذیر به دست می‌آید نیز تعریف کرد. این تعریف بیش از همه بیان‌گر این است که اکسرژی را می‌توان معادل کار برگشت‌پذیر در نظر گرفت.

مفهوم کار برگشت‌پذیر عمومیت بیشتری دارد. کار برگشت‌پذیر بیشترین میزان کار تولیدی (کمترین میزان کار مصرفی در دستگاه‌های مصرف کننده کار) است، زمانی که سامانه بین شرایط ابتدایی و پایانی، فرآیندی را طی کند. به این ترتیب وقتی شرایط پایانی را شرایط محیط در نظر بگیریم مفهوم کار برگشت‌پذیر و اکسرژی برای یک سامانه یکسان می شود. به تفاضل کار برگشت‌پذیر و کار مفید، کار از دست رفته یا به اصطلاح برگشت‌ناپذیری می‌گویند

$$I = W_{\text{rev,out}} - W_{\text{u,out}} \quad \text{یا} \quad I = W_{\text{u,in}} - W_{\text{rev,in}} \quad (1-24)$$

در تحلیل اکسرژی دو شاخص مهم مطرح می شود :

- آهنگ از بین رفتن اکسرژی

- کارایی اکسرژی

بنابراین می‌توان دریافت که دو مفهوم برگشت‌ناپذیری یا کار از دست رفته و آهنگ از

بین رفتن اکسرژی را می‌توان معادل یکدیگر در نظر گرفت. در برگشت‌ناپذیری‌هایی مانند

اصطکاک، اختلاط دو جریان، واکنش شیمیایی، انتقال گرما بین دو دمای مشخص، انبساط در شیرها (اثر ژول-تامسون) همواره آنتروپی تولید شده و اکسرژی از بین می‌رود. بنابراین آهنگ تخریب اکسرژی با آنتروپی تولید شده متناسب است:

$$Ex_{\text{destruction}} = T_0 S_{\text{gen}} \geq 0 \quad (25-1)$$

باید گفت که اکسرژی از بین رفته، برای همه‌ی سامانه‌های واقعی مقداری مثبت است و برای سامانه‌های برگشت‌پذیر مقدار آن صفر می‌باشد. در عمل، فرآیند واقعی همواره مقداری برگشت‌ناپذیری به همراه دارد و در نتیجه در همه‌ی فرآیندهای واقعی مقداری اکسرژی از بین می‌رود. این مطلب بیان‌کننده‌ی این است که تغییرات اکسرژی در هر سامانه می‌تواند مثبت، منفی و یا صفر باشد. اما اکسرژی از بین رفته هیچ‌گاه نمی‌تواند منفی باشد. نکات گفته شده را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد (۴):

$$Ex_{\text{destruction}} \begin{cases} > 0 & \text{فرآیند برگشت‌ناپذیر} \\ = 0 & \text{فرآیند برگشت‌پذیر} \\ < 0 & \text{فرآیند غیرممکن} \end{cases} \quad (26-1)$$

شاخص دیگر تحلیل اکسرژی، کارایی اکسرژی است که برای هر دستگاه فرآیندی

می‌تواند با استفاده از تعریف کلی آن محاسبه گردد:

$$\eta = \frac{\text{اکسرژی محصول}}{\text{اکسرژی خوراک}} \quad (27-1)$$

در تعریف کارایی اکسرژی باید خوراک (سوخت) و محصول را شناسایی کرد. محصول، جریان یا رابطه‌ای بین جریان‌هایی از فرآیند است که بیان‌گر نتیجه‌ی مطلوبی است که انتظار ما را از یک دستگاه یا سامانه برآورده می‌کند. بر همین اساس، تعریف محصول باید هماهنگ با هدف از خرید و کاربرد آن دستگاه یا سامانه باشد. از سوی دیگر، سوخت، بیانگر منابع هزینه شده برای تولید محصول می‌باشد و صرفاً به معنای سوخت واقعی مانند گاز طبیعی، نفت یا ذغال‌سنگ نیست. در برخی موارد، اکسرژی خوراک، اکسرژی ورودی به هر دستگاه و اکسرژی محصول، تفاضل اکسرژی خوراک و اکسرژی از بین رفته می‌باشد. اکسرژی از بین رفته را می‌توان با نوشتن موازنه‌ی اکسرژی پیرامون هردستگاه بدست آورد، اما کارایی اکسرژی برای هردستگاه، رابطه و معادله‌ی جداگانه‌ای دارد.

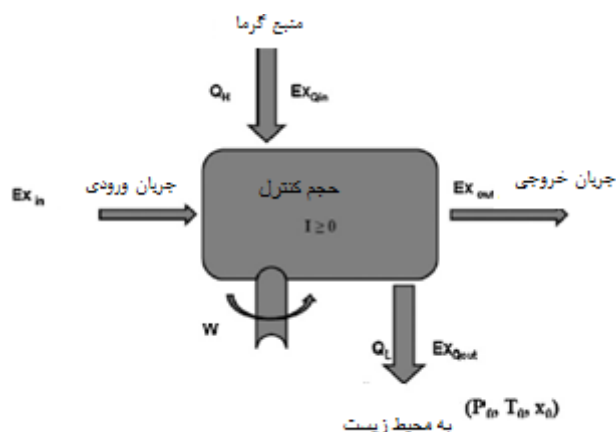
اکسرژی مانند آنتالپی و آنتروپی، یک تابع حالت است و در نتیجه تغییر آن طی یک فرآیند، معادل اختلاف اکسرژی حالت‌های ابتدایی و پایانی می‌باشد. برای حجم کنترل نشان داده شده در شکل (۱-۱)، موازنه‌ی اکسرژی را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$Ex_i + Ex_{Qi} = Ex_o + Ex_{Qo} + W_{sh} + I \quad (1-28)$$

رابطه‌ی (۱-۲۸) برای محاسبه‌ی برگشت‌ناپذیری یا اکسرژی از بین رفته مورد استفاده

قرار می‌گیرد و  $Ex_i$  و  $Ex_o$  به ترتیب اکسرژی جریان مواد ورودی و خروجی،  $Ex_{Qi}$  و  $Ex_{Qo}$  به ترتیب اکسرژی جریان انرژی ورودی و خروجی،  $W_{sh}$  کار محوری انجام شده روی سامانه یا توسط آن و  $I$ ، برگشت‌ناپذیری یا اکسرژی از بین رفته می‌باشند.





شکل ۱-۲ برقراری موازنه ی اکسرژی پیرامون یک حجم کنترل (۵)

#### ۴-۱- فرضیات تحقیق

۱- آمین MDEA قادر است تا میزان گازهای اسیدی در خروجی گاز شیرین را به حد استاندارد برساند.

۲- افزایش میزان حذف گازهای اسیدی سبب افزایش هزینه های عملیاتی می گردد.

۲- مدل بهینه شده RSM از دقت بالایی در پیش بینی خواص اکسرژی اقتصادی برخوردار می باشد.

#### ۴-۱-۱ اهداف تحقیق:

۱- بهینه سازی و مدل سازی شیرین سازی گاز با آمین

۲- ارائه مدل جامع آنالین بر مبنای RSM برای واحد های شیرین سازی

#### ۱-۴-۲- روش پژوهش و مراحل انجام پایان نامه:

- ۱- جمع آوری داده های میدانی برای شیرین سازی با MDEA
- ۲- شبیه سازی فرایند با استفاده از Aspen Hysis
- ۳- صحت سنجی مدل ساخته شده با استفاده از داده های میدانی
- ۴- انجام تحلیل اقتصادی در پارامترهای مختلف (غلظت آمین، فشار و دمای آمین، دبی در گردش آمین و جریان بالاسری برج دفع) با استفاده از Aspen Economic
- ۵- حساسیت سنجی اقتصاد فرایند با پارامترهای عملیاتی مختلف
- ۶- بهینه سازی نتایج شبیه سازی با RSM

## فصل دوم

### مبانی نظری و پیشینه تحقیق

#### ۲-۱- مقدمه

در فصل قبل انواع مختلف روش های تصفیه گاز به صورت کلی مورد بررسی قرار گرفت . در این فصل فرایندهای آلکانول آمین به صورت خاص مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته شده است . به این منظور در این فصل به مرور فرایندهای شیرین سازی گاز توسط آلکانول آمین ها پرداخته شده است. به این ترتیب معرفی انواع آلکانول آمین ها و مقایسه آنها با یکدیگر به ارائه شیمی فرآیند و چیدمان و وظیفه ای که هر دستگاه در فرایند انجام می دهد پرداخته شده است . به این ترتیب انواع مختلفی از : فرایندهای آلکانول آمین معرفی شده و با یکدیگر مقایسه شده اند و در نهایت نقاط ضعف و قوت آنها ارائه گردیده است .

## ۲-۲- آلكانول آمین ها

آلكانول آمین ها مواد آلی نیتروژن داری هستند که از ترکیب مواد آلی مخصوص (معمولا الکل) با آمونیاک بدست می آیند در واکنش اصلی یکی از هیدروژنهای آمونیاک با رادیکال ماده شیمیایی آلی تعویض می گردد. آلكانول آمین ها به طور عام برای تصفیه گاز ترش و مایعات نفتی به کار می روند. همانطوریکه از نام آلكانول آمین ها معلوم است می توان آنها را ترکیباتی از الکل و آمونیاک به حساب آورد. فرق بین آمین های مختلف در این است که چه مقدار از هیدروژن های آمونیاک ( $\text{NH}_3$ ) با رادیکال الکل ها جانشین شده است.

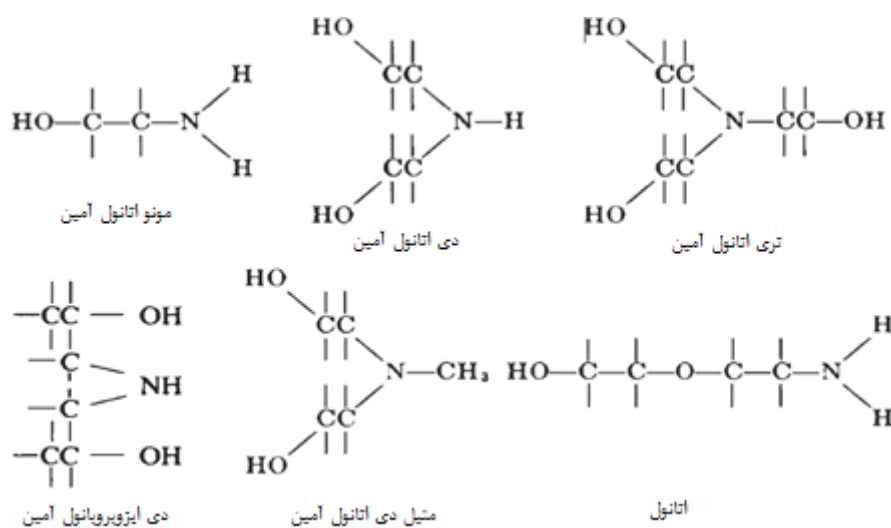
همانطوریکه که گفته شد هر مولکول از آمین ها حداقل یک گروه هیدروکسی ( $\text{OH}$ ) و یک گروه آمینو ( $\text{NH}_2, \text{NH}$ ) دارند. بطور عام چنین استنباط می شود که گروه هیدروکسی با بالابردن وزن مولکولی که موجب کاهش فشار بخار و افزایش حلالیت آمین در آب می گردد و آمینو قدرت بازی کافی در محلول آمین ها در آب به منظور جذب گازهای اسیدی را بوجود می آورد.

در سال ۱۹۳۰، TEA اولین آمینی بود که در شیرین سازی گاز ترش استفاده شد و در سال ۱۹۷۵، Perry و همکارانش DEA (دی اتانول آمین) را در شیرین سازی استفاده کردند و نتایج مطلوبی بدست آوردند. سال ۱۹۸۵، Kohl و Reisenfeld نشان دادند که استفاده از آمین های با قدرت جذب انتخابی بالا در شیرین سازی گاز ترش باعث می شود که انرژی مورد نیاز برای بازیافت آمین کاهش یابد.

آلكانول آمین های متداول در فرایندهای تصفیه گاز عبارتند از:

۱. مونو اتانول آمین	Monoethanol Amine MEA	آمین نوع اول
۲. دی اتانول آمین	Diethanol Amine DEA	آمین نوع دوم
۳. تری اتانول آمین	Triethanol Amine TEA	آمین نوع سوم
۴. دی ایزوپروپانول آمین	Diisopropanol Amine DIPA	آمین نوع دوم
۵. متیل دی اتانول آمین	Methyldiethanol Amine MDEA	آمین نوع سوم
۶. دی گلیکول آمین	Diglycol Amine DGA	آمین نوع اول

تفاوت آمین های نوع اول و دوم و سوم در تعداد هیدروژن های مولکول آمونیاک است که توسط رادیکال الکل ها یا آلکان ها جایگزین گردیده اند.



شکل ۱-۲ فرمول شیمیایی آمین ها (۶)

مونواتانول آمین دارای فشار بخار بیشتری نسبت به آمین های دیگر است. از نظر جرم مولکولی سبکترین آمین می باشد ولی از نظر ظرفیت جذب گازهای اسیدی چه از نظر وزنی یا حجمی بیشترین ظرفیت جذب را بین انواع آمین ها دارد. از نظر شیمیایی پایدار است و به راحتی می توان آن را از گازهای اسیدی جدا نمود. مونو اتانول آمین به سهولت گاز ترش را تا حد مشخصات (استاندارد) گاز خط لوله انتقال شیرین می سازد. به علت جذب بالایی که مونواتانول آمین دارد، مقدار محلول MEA در گردش پایین می آید. یکی از معایب MEA این است که با سولفید کربنیل (COS) و دی سولفید کربن ( $CS_2$ ) ترکیب شده و نمک های مقاوم در برابر گرما تولید می کند و ترکیبات بدست آمده دارای خاصیت برگشت پذیری نیستند. 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<sup>۱</sup> می باشد.

یکی دیگر از معایب MEA، فشار بخار بالای آن می باشد که به موجب این فشار بخار، مقداری از آمین بصورت بخار همراه با گاز شیرین خارج می گردد. اگر گاز شیرین شده با آب شستشو داده شود مساله تبخیر آمین از بین می رود. محلول MEA مقدار گازهای اسیدی را به راحتی تا ۰.۲۵ گرین در ۱۰۰ فوت مکعب کاهش می دهد. این محلول برای سیستم های شیرین سازی گازهای ترش با فشارهای کمتر از ۲۰۰psig موثرتر می باشد.

MEA به طور کلی به صورت محلول ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی در آب استفاده می شود. به سبب مشکلات خوردگی بار گاز اسیدی به طور معمول به ۰.۳ تا ۰.۳۵ مول گاز

---

<sup>1</sup> Reclaimer

اسیدی به مول آمین برای تجهیزات از جنس فولاد کربنی محدود می شود. اگر تجهیزات از جنس فولاد ضدزنگ استفاده شود بار به  $0.7$  تا  $0.9$  mole/mole می رسد و مشکلات خوردگی وجود نخواهد داشت. اگر چه MEA خودش اثرات خوردنده ندارد ولی محصولات نامطلوب آن بشدت باعث خوردگی می شود. MEA با عوامل اکسیدی مانند  $\text{COS}$  و  $\text{CS}_2$  و  $\text{SO}_2$  و  $\text{SO}_3$  واکنش می دهد و باید اکسیژن حاصل را برای جلوگیری از ایجاد خوردگی از سیستم خارج کرد. تجزیه MEA اثر آمین را کم می کند، اما با احیاء می توان بیشتر آمین بی اثر شده را بازیافت نمود.

دی اتانول آمین همچون MEA عمل می کند و به آسانی گاز ترش را تا حد مشخصات گاز شیرین تصفیه نموده و در فشارهای بالاتر از  $200 \text{ psig}$  خوردگی کمتری نسبت به MEA ایجاد می کند. دی اتانول آمین نسبت به  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  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 واکنشهای شیمیایی دی اتانول آمین مشابه مونو اتانول آمین می باشد لیکن خوردندگی محصولات حاصل شده به شدت خوردندگی در فرآیند MEA نیست.

واکنش شیمیایی DEA با  $\text{CS}_2$  و  $\text{COS}$  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  $\text{CS}_2$  و  $\text{COS}$  بدون آنکه موجب هرزرفت DEA

شوند از سیستم خارج می گردند و به همین دلیل هیچ نیازی به استفاده از دستگاه ریکلیم نیست. DEA مقدار گازهای اسیدی را به ۰.۱ گرین بر ۱۰۰ فوت مکعب می رساند.

DEA به طور متداول با ۲۵ تا ۳۵ درصد وزنی استفاده می شود. کل بار گاز اسیدی برای DEA نیز به ۰.۳۵-۰.۳ mole/mole برای تجهیزات از جنس فولاد کربنی محدود می شود. وقتی که تجهیزات از جنس فولاد ضدزنگ و یا بازدارنده‌ها در فرآیند SNPA استفاده شود، DEA می تواند با ایمنی بالایی مورد استفاده قرار گیرد. DEA در معرض اکسیژن، اسیدهای خورنده تشکیل می دهد. در بیشتر واحدها DEA به سبب اینکه در فشار اتمسفری به زیر نقطه جوشش تجزیه می شود، قابل احیاء نمی باشد.

در سال ۱۹۳۰، محلول TEA اولین محلول تجاری آلکانول آمین بوده که در صنعت شیرین سازی گاز مورد استفاده قرار گرفته است و بعدها محلول های MEA و DEA و سایر آمین ها جای آن را گرفتند. آمین های نوع سوم در مقایسه با آمین های نوع اول و دوم میل ترکیبی کمتری با گازهای اسیدی دارند و به همین علت به ندرت در فرایندهای تصفیه گاز مورد استفاده قرار می گیرند. تنها مزیت TEA نسبت به سایر آمین ها انتخاب پذیر بودن آن برای جذب CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S می باشد.

دی گلایکول آمین یک آمین نوع اول است که دارای میل ترکیبی زیاد با CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S می باشد. محدوده غلظت مورد استفاده در فرایندهای شیرین سازی بین ۵۰ تا ۷۰ درصد 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 هرزرفت حلال بواسطه فشار بخار کمتر و یا میزان حلال در گردش به لحاظ غلظت بالاتر از جایگاه اقتصادی برتری برخوردار می باشد. همچنین DGA تمایلی به واکنش های برگشت پذیر با  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CS}_2$ ،  $\text{SO}_2$  و  $\text{SO}_3$  ندارد. از معایب DGA گرمای واکنش بالای آن می باشد. دی ایزوپروپانول آمین یک آمین نوع دوم است. از این حلال می توان برای جداسازی  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  استفاده که پدیده خوردگی بطور کلی وجود ندارد و همچنین مصرف انرژی پایین است. متیل دی اتانول آمین یک آمین نوع سوم است. امتیاز اصلی این حلال نسبت به آمین های دیگر در جذب انتخابی  $\text{H}_2\text{S}$  در حضور  $\text{CO}_2$  است.

در سال ۱۹۷۷، Kohra و Vidadaurri قدرت جذب انتخابی MDEA را بررسی کردند. در صورت بالا بودن نسبت  $\frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2\text{S}}$  از حلال MDEA برای افزایش کیفیت و راندمان خوراک استفاده می شود.

در سال ۱۹۹۰، Bullin و همکارانش اثر پارامترهای عملیاتی مثل زمان ماندن گاز مایع روی هر سینی، سرعت جریان برگشتی و دمای آمین فعال<sup>۱</sup> برای دفع توده  $\text{CO}_2$  روی محلول MDEA و مخلوطی از آمینها را بررسی کردند که در نتیجه با بالا بردن زمان ماندن مایع روی هر سینی و سرعت جریان برگشتی و دمای آمین فعال بهترین شرایط عملیاتی را برای دفع مقدار بالای  $\text{CO}_2$  خواهد داشت.

از مشخصات حلال MDEA فشار بخار پایین آن می باشد. همچنین این حلال در برابر حرارت پایدار می باشد و دارای گرمای واکنش پایین و مسائل خوردگی کمتری می باشد.

---

<sup>۱</sup>Lean Amine

متیل دی اتانول آمین محلول ۴۰ تا ۵۰ درصد وزنی می باشد. استفاده از حد ماکزیمم غلظت در سیستم های جداسازی انتخابی  $H_2S$  در حضور  $CO_2$  موجب کاهش قابل ملاحظه حجم سرمایه گذاری و هزینه های عملیاتی بواسطه کاهش آمین در گردش می گردد. بدلیل پایین بودن گرمای مورد نیاز احیاءسازی حلال MDEA انرژی مصرفی عملیات احیاءسازی محلول در گردش بسیار پایین است. به گونه ای که در صورت تعویض حلال DEA با MDEA انرژی مصرفی سیستم رami توان تا میزان ۷۵ درصد کاهش داد.

یکی دیگر از کاربردهای آن در استخراج گاز  $H_2S$  از درون گازها با درصد بالای  $CO_2$  در پروژه های تزریق گاز به میادین نفتی، بمنظور ازدیاد برداشت نفت خام می باشد. استفاده از این حلال برای جذب گازهای ترش که میزان  $CO_2$  درون آنها کمتر یا برابر حد مجاز  $CO_2$  در گاز شیرین استاندارد است توصیه می گردد. از حلال MDEA برای تصفیه گاز سوخت نیز استفاده میشود. همچنین قیمت این حلال از حلالهای فوق الذکر بیشتراست.

شیمی فرآیند:

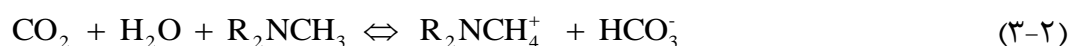
واکنش های مختلفی بین آمین ها و گازهای اسیدی در شرایط مختلفی ارایه شده است. به طور کلی  $H_2S$  تقریباً به طور سریع با آمین ها از طریق انتقال  $H^+$  واکنش می دهد.



همچنین  $CO_2$  با آمین های یک و یا دو عاملی واکنش داده و تشکیل نمک اسیدکربونیک میدهد.



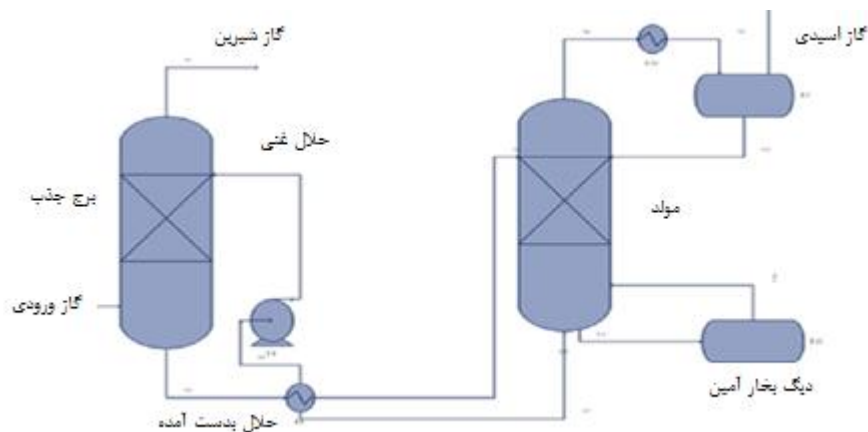
چون که MDEA یک آمین سه عاملی است و هیدروژن متصل به نیتروژن ندارد ، واکنش  $\text{CO}_2$  تنها پس از این که  $\text{CO}_2$  در آب حل شد و یون بی کربنات تشکیل داد صورت می گیرد. یون بی کربنات پس از این که تشکیل شد با یک واکنش با مبنای اسیدی با آمین ترکیب می شود. واکنش کلی  $\text{CO}_2$  به صورت زیر می باشد :



چون واکنش  $\text{CO}_2$  با آمین ها نسبتاً کند است و واکنش  $\text{H}_2\text{S}$  سریع می باشد، به طور کلی فرض می شود که جذب  $\text{H}_2\text{S}$  در فاز گازی صورت می گیرد در حالی که جذب  $\text{CO}_2$  در فاز مایع انجام می شود. از آن جا که میزان واکنش  $\text{CO}_2$  با آمین های یک و یا دو عاملی خیلی سریع تر از واکنش با MDEA می باشد افزایش مقادیر کمی آمین یک یا دو عاملی به محلول با مبنای MDEA باعث افزایش واکنش  $\text{CO}_2$  با محلول آمین خواهد شد.

## ۲-۳- شرح کلی فرآیند آمین

فرآیند شیرین‌سازی پالایشگاه گاز در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. شکل کلی فرآیند بندرت تغییر می‌کند. معمولا تغییرات به محلول آمین در شیرین‌سازی گاز ترش مربوط می‌شود.



شکل ۲-۲ فرآیند شیرین‌سازی با استفاده از آمین (۷)

تجهیزات اصلی فرایند تصفیه گاز، برج‌های جذب و دفع هستند که همراه با مبدل و تجهیزات جداسازی و خطوط لوله به کار می‌روند.

معمولا گاز ترش شامل  $H_2S$  و یا  $CO_2$  می‌باشد که از طریق یک اسکرابر به واحد تصفیه گاز وارد می‌شود در این قسمت مایعات و ذرات جامد همراه گاز از هم جدا می‌شوند. گاز ترش از پایین وارد ستون جذب می‌شود و به سمت بالای آن ستون حرکت می‌کند و در تماس با محلول آمین قرار می‌گیرد که در جهت مخالف حرکت گاز (به سمت پایین) جریان

می یابد. گاز عاری از گازهای اسیدی بعنوان گاز شیرین از بالای ستون خارج می شود و به واحد نم زدایی فرستاده می شود (در بعضی موارد سیستم مراکس مرحله بعدی می باشد).

آمین فعال از قسمت پایین برج جداکننده بوسیله پمپ از مبدل حرارتی آمین- آمین عبور می کند و دمای آن کاهش می یابد. فشار محلول آمین توسط یک پمپ بالا می رود بطوریکه فشار آمین ورودی بالاتر از فشار ستون جذب می باشد، این افت فشار در ورودی برج جذب باعث می شود که جریان آمین در ورودی دوفازی شود. آمین فعال سپس از یک مبدل حرارتی (کولر) آبی یا هوایی عبور کرده و دمای آن پایین می آید و به قسمت فوقانی برج جذب وارد می شود، در برج جذب دمای پایین آمین باعث بهبود عمل جذب می شود. دمای آمین در این حالت  $120^{\circ}\text{F}$  است. آمین اشباع از گاز ترش<sup>1</sup> از قسمت پایین برج جذب خارج شده و به یک مخزن تبخیر ناگهانی flash، فرستاده می شود. در مخزن flash هیدروکربنهای جذب شده به صورت بخار خارج می شوند. آمین اشباع از مبدل حرارتی آمین- آمین عبور می کند و دمای آن حدود  $220^{\circ}\text{F}$  می رسد، سپس از قسمت بالا وارد برج دفع می شود تا در آنجا گازهای اسیدی جذب شده، هیدروکربنهای حل شده و آب آن خارج می شوند. برج دفع باید در بالاترین فشار ممکن کار کند.

جوشاننده که عمدتاً بخار آب می باشد در حال بالا رفتن به دلیل خاصیت شناوری و حلالیت خوب آمین در آب گازهای اسیدی آمین را به خود جذب نموده و به طرف بالای برج حمل می کند.

---

<sup>1</sup>Rich Amine

گازهای اسیدی و بخار آب از بالای برج جداکننده جدا می شود سپس وارد یک مبدل حرارتی می گردد. در این مبدل حرارتی بخار آب بصورت مایع در آمده و در یک مخزن جداکننده از گازهای اسیدی جداشده و از زیر مخزن مجدداً به بالای برج فرستاده می شود. گازهای اسیدی از بالای برج دفع<sup>۱</sup> به سیستم مشعل و یا به واحد مصرف کننده آن ارسال می گردد. مبدل حرارتی آمین- آمین به منظور جذب حرارت از آمین فعال و جلوگیری از اتلاف انرژی در سیستم تعبیه شده است. در این مبدل نمی توان تمام حرارت آمین را به آمین اشباع منتقل نمود. زیرا در این صورت با بالارفتن درجه حرارت آمین اشباع ممکن است در لوله رابط دو فاز تشکیل شده و مشکلاتی بوجود آید. به همین دلیل مبدل حرارتی آبی یا هوایی را بعد از آن قرار می دهند که درجه حرارت آمین فعال را به حدود  $100^{\circ}\text{F}$  برساند. در صورتیکه درجه حرارت آمین فعال بیش از  $120^{\circ}\text{F}$  -  $100^{\circ}\text{F}$  باشد، امکان از دست دادن مقداری آمین از بالای برج جذب و همچنین جذب کمتر گازهای اسیدی بوسیله آمین بخاطر بالا بودن درجه حرارت وجود دارد.

البته غیر از فرآیند اخیر روشهای دیگری نیز در این واحدها بکار می رود از جمله اینکه گاز شیرین تصفیه شده را جهت بازیابی محلول آمین همراه آن و جلوگیری از کاهش مقدار و اتلاف آمین با آب شستشو می دهند. برای این منظور می توان از آب چگالش شده در برج احیاء استفاده نموده و آنرا در چند نقطه وارد برج جذب کرد. اگر مقدار این آب کافی نباشد لازم است از منابع دیگری آن را تامین نمود.

---

<sup>1</sup>Desorption tower

شستشوی با آب در ابتدا برای MEA که فشار بخار و اتلاف بالایی دارد بکار رفته است و در مورد سایر آمین ها ضروری بنظر نمی رسد مگر آنکه گاز خالص شده در فرایندهای کاتالیستی که نسبت به مقادیر کم بخارات آمین نیز حساس است، بکار رود. تعداد سینی های لازم برای شستشوی با آب در حدود دو یا پنج سینی می باشد که تا ۸۰ درصد آمین تبخیر شده را جدا می کند و بقیه بصورت قطرات ماندگی<sup>۱</sup> توسط گاز حمل می شود. همانطوریکه دیده شد اگر آبردایی مدنظر باشد در روش آمین گلایکول نمی توان از آب جهت جداسازی بخار آمین از گاز پاکسازی شده استفاده نمود و می بایستی روشهای دیگری را برای شستشوی گاز بکار برد.

یکی دیگر از روشهایی که برای محلولهای آبی آمین پیشنهاد شده، دونیمه کردن جریان است، که محلول غنی از پایین برج جذب را به دو نیمه تقسیم کرده، یکی از این دو جریان به بالای برج احیاء دیگری به میانه آن وارد می شود جریان اول پس از احیای ناقص از نقطه ای بالای ورود جریان دوم خارج می گردد و به نقطه ای از برج جذب باز می گردد که با گاز ترش تر در تماس باشد و جریان دوم پس از احیای کامل و خروج از پایین برج احیا به قسمت بالای برج جذب وارد می شود. البته روش ساده تر برای دونیمه کردن جریان وجود دارد بگونه ای که آمین فعال خروجی را به دو جریان غیر مساوی تقسیم نموده و جریان کوچکتر را به محلی در میانه برج که در تماس با گازهای ترش تر است وارد می کنند. فرآیند پیشنهادی دیگری که برای افزایش میزان جذب وجود دارد آن است که قبل از برج جذب، گاز ترش با محلول آمین در یک مبدل حرارتی سردکننده در تماس غیرهمسو باشند تا ضمن

---

<sup>۱</sup>Entrainment

خروج گرمای واکنش جذب، شیرین سازی نیز انجام گیرد، البته این روش دارای کاربرد محدودی می باشد.

## ۲-۳-۱- مقایسه آلکانول آمین ها

انتخاب محلول فرآیند به فشار، درجه حرارت، موقعیتی که گاز بایستی در آن تصفیه شود، ترکیب گاز ورودی، و میزان خلوص مورد نیاز بستگی دارد. بعلاوه ملاحظات در مورد جداسازی همزمان  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CO}_2$  یا جذب انتخابی  $\text{H}_2\text{S}$  مورد نظر قرار می گیرد.

محلول آبی مونو اتانول آمین که تقریباً برای سالهای زیادی جهت پاکسازی  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CO}_2$  از گاز طبیعی و برخی گازهای سنتزی بکار می رفت، به سرعت توسط محلولهای موثرتر دیگری جایگزین شده است اگرچه هنوز MEA در شیرین سازی گازهای طبیعی تحت فشار برای جداسازی مقادیر کم  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CO}_2$  در صورت عدم حضور  $\text{CS}_2$  و COS بکار می رود.

MEA بخاطر وزن مولکولی پائین، امکان استفاده در ظرفیت های بالا را داشته و خاصیت قلیایی بیشتری دارد.

حضور ترکیباتی مانند  $\text{CS}_2$  و COS موجب تولید محصولات غیر قابل برگشتی شده که اتلاف آمین را موجب می شود. اگر MEA در غلظتهای بالای ۲۰ درصد بکار می رود بطور قابل ملاحظه ای از گازهای اسیدی برخوردار می شود که خوردندگی آنرا تشدید می کند اگرچه با استفاده از مواد بازدارنده خوردندگی می توان این وضعیت را تا حدودی خنثی کرد.



در فرآیندهای فشار پایین برای کاهش اتلاف آمین، گاز تصفیه شده را با آب شستشو می دهند. توسط برخی افراد ترکیبی از مونو اتانول آمین و اتیلن گلیکول توصیه شده است که بطور همزمان برای جداسازی گازهای اسیدی و آزدایی از گاز طبیعی می باشد، این فرآیند که به نام آمین گلیکول معروف است قادر به جداسازی کامل  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CO}_2$  و خلوص بیشتر گاز تصفیه شده می باشد اگرچه محدودیتهایی در استفاده از آن وجود دارد در آزدایی لازم است این مخلوط از میزان آب کمتر از پنج درصد برخوردار باشد که باعث افزایش دما در ریویلر و خوردندگی مبدل‌های حرارتی می شود و لذا از آلیاژهای مخصوص ضروری می شود.

بخاطر فشار بخار کم محلولهای گلیکول- آمین، برخلاف محلولهای آبی با عملیات تقطیر ساده قابل بازیابی نمی باشند همچنین بعلت حلالیت زیاد آروماتیکها در آن مشکلاتی در واحد تولید گوگرد به روش کلاوس بوجود می آید زیرا این هیدروکربورها با وزن مولکولی بالا کاتالیست را به سرعت از کار می اندازند و تولید گوگرد بدون رنگ می کنند. MEA از پایداری خوبی برخوردار بوده و اگرچه سرعت واکنش آن با  $\text{CO}_2$  کمتر از  $\text{H}_2\text{S}$  می باشد در جذب انتخابی نمی توان از آن استفاده کرد.

محلولهای آبی دی اتانول آمین با خاصیت بازی کمتر، سالها در پالایشگاههای بکار برده شده اند، آمینهای نوع دوم در مقایسه با آمینهای اول از فعالیت کمتری با  $\text{CS}_2$  و  $\text{COS}$  برخوردار بوده و تولید محصولات خورنده نمی کنند از این رو آمینهای نوع دوم کارایی بهتری در تصفیه جریانهای گازی شامل مقادیری از  $\text{CS}_2$  و  $\text{COS}$  داشته، از طرفی فشار بخار پایین

DEA آن را برای فرایندهای فشار پایین مناسب کرده است اما برای استفاده مجدد لازم است به منظور جلوگیری از تجزیه حرارتی، تقطیر در خلاء ضروری است.

غلظت محلولهای آبی DEA در حدود ۲۵ تا ۳۰ درصد وزنی می باشد که می تواند تا نسبت استوکیومتری ۰/۶۵ گازهای اسیدی را جذب کند. اگر محلول بخوبی بازیابی شود قادر است گاز تصفیه شده را به خصوصیات در خط لوله برساند، تحت شرایط غیر معمول محصولات تجزیه شده را توسط صافی هایی از کرین فعال جدا می کنند. بطور کلی محلولهای DEA نسبت به MEA کمتر خورنده می باشند.

همانطور که گفته شد محلولهای دی گلایکول آمین از فشار بخار پایینی برخوردار بوده و تا غلظتهای بالاتری ۴۰ تا ۶۵ درصد وزنی بکار می روند از اینرو در مقایسه با MEA دبی در گردش و مصرف بخار آن کمتر بوده اما متاسفانه با مرکاپتانها و COS واکنش غیر برگشتی داده و عیار آن کاهش می یابد.

دی ایزو پروپانول آمین اخیرا تا غلظتهای ۳۰ تا ۴۰ درصد وزنی برای تصفیه گازها و مایعات بکار رفته است. که علاوه بر جداسازی  $H_2S$  و  $CO_2$  و مقادیری COS، محلولی غیر خورنده تشکیل می دهد که بخار کمی را برای احیا لازم دارد. DIPA را می توان به عنوان جاذب انتخابی  $H_2S$  مطرح کرد. جذب انتخابی  $H_2S$  در حضور  $CO_2$  بخصوص در مواردی که نسبت  $CO_2$  به  $H_2S$  خیلی زیاد است به عنوان موضوع جالب توجه مطرح شده است.

یکی دیگر از جاذبه‌های انتخابی متیل دی اتانول آمین (MDEA) می باشد که بواسطه فشار بخار کم آن تا غلظت‌های بالا ۶۰ درصد وزنی بدون افت قابل ملاحظه ای بکار می رود MDEA غیر خورنده می باشد.

انتخاب غلظت آمین کاملاً اختیاری بوده و با افزایش آن دبی آمین گردشی و هزینه ساخت کارخانه کاهش می یابد. اگرچه با افزودن مواد بازدارنده خوردگی می توان غلظت را افزایش داد اما با کاهش دبی آمین، دمای آن در اثر گرمای واکنش بالاتر رفته و در نتیجه فشار بخار گاز اسیدی در محلول بیشتر می شود.

تری اتانول آمین اولین آمینی بود که در فرایند تصفیه گاز استفاده گردید، این آمین نوع سوم در مقایسه با MEA و DEA از فعالیت و پایداری کمتری برخوردار است، به همین علت بندرت در تصفیه گازها استفاده شده و مدت مدیدی است که جای خود را به سایر آمین ها داده است.

## ۲-۳-۲- کاربردهای جذب انتخابی

تکنولوژی شیرین سازی با آمین بیشتر از ۸۰ سال است که در مقیاس تجاری و برای شیرین سازی گاز طبیعی به کار می رود. البته شاید بیشتر نوآوری های متحول کننده موجود از این فرایند تحقق یافته باشد با این حال اخیراً انگیزه های کمی نیز برای تحقیق و اکتشاف بیشتر در مورد این تکنولوژی وجود داشته است.

روش تجاری واحد شیرین سازی جداسازی همه  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  موجود در خوراک گاز ترش است. این هدف سه مشکل را ایجاد می کند:

اول این که برای هر پوند از  $\text{CO}_2$  جذب شده به وسیله محلول آمین نیازمند صرف Btu ۲۰۰-۶۰۰ انرژی برای جداسازی  $\text{CO}_2$  در برج دفع است. همچنین نرخ گردش آمین زیادی برای حمل  $\text{CO}_2$  به همراه  $\text{H}_2\text{S}$  نیاز است. اگر نسبت  $\text{H}_2\text{S}$  به  $\text{CO}_2$  ۱ باشد ۹۰ درصد میزان گردش آمین برای حمل  $\text{CO}_2$  استفاده می شود و استفاده از پمپ ها ، برج ها و مبدل های حرارتی بزرگتر لازم است.

دوم این که غلظت زیاد  $\text{CO}_2$  مشکلاتی را در واحد بازیافت گوگرد ایجاد می کند. برای مثال در واحدهای Claus طرح هایی که انشعاب جانبی کوره به همراه بخشی از جریان های گاز اسیدی وجود دارد به دلیل ناپایداری شعله برای غلظت های کمتر از ۲۵ درصد استفاده می شود. در بازیافت گوگرد بهتر است که جریان ورودی به آن نزدیک به ۵۰ درصد  $\text{H}_2\text{S}$  داشته باشد. به این معنی که هر چه قدر  $\text{CO}_2$  بیشتری دفع شود ،  $\text{H}_2\text{S}$  بیشتری می تواند به گوگرد در واحد Claus تبدیل شود و بنابراین  $\text{SO}_2$  کمتری به محیط خارج می شود (یا به وسیله تمیز کننده گاز خروجی حذف می شود).

سوم مساحت مربوط به فرآوری گاز خروجی از واحد بازیافت گوگرد Claus است. پس از گذر از یک راکتور با فشار کمتر از اتمسفر گاز خروجی به طور عمده شامل  $\text{CO}_2$  ،  $\text{N}_2$  ،  $\text{H}_2\text{S}$  و آب خواهد بود. محتوی  $\text{CO}_2$  به طور معمول حدود ۱۰ درصد است. از آن جایی که گازهای اسیدی واحد آمین به واحد Claus برگشت داده می شوند حداقل برداشت  $\text{CO}_2$  برای بازدهی هر دو واحد آمین و Claus نیاز است.

مسایل یاد شده اخیراً باعث گرایش فزاینده ای به جذب گزینشی شده است. مسایل دیگری که به این گرایش دامن می زند رشد سوخت سنتزی صنعتی است که گازی ترش با میزان قابل توجهی  $\text{CO}_2$  تولید می کند.

## ۲-۴- مروری بر ادبیات

لی و متر<sup>۱</sup> حلالیت  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  را در محلول با کسر وزنی ۱۲ تا ۵۰٪ MDEA در ناحیه دمایی ۲۵ تا ۱۲۵ °C و فشار جزئی گازهای اسیدی ۰/۰۰۱ تا ۵۲۹۰ kPa بررسی نمودند. آنها همچنین از داده های مولفان دیگر نیز برای محدوده حلالیت (loadings) گازهای اسیدی ۰/۰۰۱ تا ۱ mol/mol برای مدلسازی با مدل S C-P استفاده کردند (۸).

پاسی و راجل<sup>۲</sup> به کمک مدل e-NRTL داده های چند کار تجربی را برای حلال آبی MDEA مدل کردند. او با پارامترهای برهم کنش مدل e-NRTL کار (۱۹۹۱) Austgen و al. و با در نظر گرفتن برهمکنش آب با آمین و همچنین در نظر گرفتن برهم کنش سه تایی تا حدی در کار خود موفق بود و حتی با سیستم مخلوط دو گاز  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  نیز قابل کاربرد است اما زمانی که از آن بر پیش بینی گرمای واکنش حلالیت  $\text{H}_2\text{S}$  استفاده می شود، نتایج غیر واقعی را می دهد اما برای  $\text{CO}_2$  نتایج بسیار رضایت بخش است (۹).

پنی<sup>۳</sup> و همکارانش نرخهای جذب  $\text{H}_2\text{S}$ ، ضرایب نفوذ MDEA، ضرایب انتقال جرم گاز مایع  $\text{H}_2\text{S}$  نسبت به زمان را در دمای ۲۹۵ و ۳۴۳ °K آزمایش نمود. در کار او

---

<sup>1</sup> Li & Mather

<sup>2</sup> Posey & Rochelle

<sup>3</sup> Pani

پیشنهاد شد به علت واکنش بسیار سریع  $H_2S$  با محلولهای آبی MDEA، یون های  $MDEAH^+$  و  $HS^-$  نیز در کل فیلم انتقال جرم ( $Z=0-\delta$ ) وجود دارد و رابطه ای را برای SH نسبت به Re و Sc ارائه داد. در کل نتایج او برای مدلسازی بر مبنای نرخ واکنش  $H_2S$  با محلولهای آبی MDEA بسیار خوب است و همچنین نرخ جذب  $H_2S$  با افزایش دما بالا می رود (۱۰).

رها<sup>۱</sup> حلالیت  $CO_2$  را در محلول های آبی MDEA ۵، ۲۵/۵، ۵۰ و ۷۵٪ وزنی در دماهای ۳۲۳/۱، ۳۴۸/۱۵ و ۳۷۳/۱۵ °K و در محدوده فشار جزئی  $CO_2$  از ۱ تا ۲۶۸ kPa با نتایج خوبی آزمایش نمود. نتایج نشان داد که افزایش غلظت آمین، جذب را کم می کند. آمیزش آب با مولکول های آمین نوع سوم نقش مهمی را در جذب  $CO_2$  در محلول آبی دارد، زیرا هیچ واکنشی بین  $CO_2$  و MDEA در غیاب آب انجام نمی شود و آب مولکولهای MDEA را با پیوندهای هیدروژنی حل می کند و این آمیزش اجازه می دهد که MDEA نقش کاتالیزور را برای آب پوشی  $CO_2$  داشته باشد (۱۰).

Jou. حلالیت مخلوط  $CO_2$  و  $H_2S$  را در محلول های آبی MDEA ۵۰٪ وزنی در دماهای ۴۰، ۷۰، ۱۰۰ °C برای ناحیه فشار جزئی گازهای اسیدی ۰/۰۸ تا ۱۰۴۵۰ kPa آزمایش نمود. بعضی داده های آنان در حلالیت های بالای ۱ دارای پراکندگی می باشد و گاهی نتایج متضادی بین داده ها مشاهده می شود. در کل آزمایشات معدودی در زمینه مخلوط دو گاز  $CO_2$  و  $H_2S$  در محلول آبی MDEA انجام شده است (۱۱).

---

<sup>۱</sup> Rho

عابدین زادگان عبدی و میسن<sup>۱</sup> فشار بخار BHEP و THEED به ترتیب در دامنه دمایی ۴۱۲/۶۵ تا ۵۰۷/۱۵ °K و ۳۷۷/۵۵ تا ۴۷۲/۳۵ °K اندازه گیری کردند. آنها برای مدل سازی داده های خود از معادله آنتوان و کلازیوس-کلاپیرون استفاده نمودند. THEED به علت فشار بخار پایین به آسانی در واکنش یکطرفه تولید می شود و می توان آنرا به آسانی در فرآیند تقطیر جدا نمود اما جداسازی BHEP سخت تر است (۱۲).

روگرز<sup>۲</sup> با تکنیک بسیار خوب و جدیدی، نتایج تجربی بسیار خوبی را برای مخلوط گازهای اسیدی CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در محلول های آبی MDEA آزمایش و به دست آورد. دماهای آزمایش او ۳۱۳/۱۵ و ۳۲۳/۱۵ °K و ناحیه فشار جزئی H<sub>2</sub>S زیر ۵/۳ kPa و برای CO<sub>2</sub> زیر ۲/۵ kPa و فشار کل ۹۶ تا ۱۱۰ kPa (افزودن N<sub>2</sub> به سیستم) در ناحیه حلالیت های پایین به دقت بالایی آزمایش شد. همچنین آزمایشات آنها برای دمای ۳۱۳/۵ برای آمین ۲۳ و ۵۰٪ وزنی و برای دمای ۳۲۳/۱۵ °K برای آمین ۵۰٪ و برای سیستم تک گاز CO<sub>2</sub>، در دمای ۳۵۳/۱۵ °K و آمین ۲۳ و ۵۰٪ آزمایش شد (۱۳).

گیووارا<sup>۳</sup> حلالیت CO<sub>2</sub> را در مخلوطهای محلولهای آبی آمین DEA، AMP و MDEA برای غلظتهای مختلف آنها مورد بررسی قرار داد. غلظت مخلوط DEA و MDEA برای هر کدام بین ۱۰ تا ۲۰ درصد وزنی و در دمای ۳۱۳/۱۵ °K و برای سیستم MDEA+(۱۰٪)DEA (۲۰٪) در ۳۹۳/۱۵ °K نیز جداگانه تست شد. برای سیستم (۵٪)AMP+(۲۵٪)DEA و (۱۰٪)AMP+(۲۰٪)DEA برای دماهای

<sup>1</sup> Abedin Zadegan Abdi & Meisen

<sup>2</sup> Rogers

<sup>3</sup> Guevara

۳۱۳/۱۵ و ۳۷۳/۱۵ °K نیز تست شد. نتایج حاکی از این بود که افزایش غلظت AMP جذب CO<sub>2</sub> را خیلی بهتر می کند (۱۴).

لال<sup>۱</sup> و همکارانش حلالیت گازهای اسیدی CO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>S و مخلوط شان را در مخلوط حلالهای 2-PE (۵۵%) + (۱۰%) Sulfolane + H<sub>2</sub>O (۳۵%) در دماهای °C ۴۰ و ۱۰۰ و محدوده فشار جزئی گاز CO<sub>2</sub> برای °C ۴۰ از ۲/۶ تا ۵۵۴۸ kPa و برای دمای °C ۱۰۰ از ۰/۲۷ تا ۵۰۰۰ kPa، و برای گاز H<sub>2</sub>S در دمای °C ۴۰ از ۰/۱۸ تا ۱۶۵۸ kPa و برای دمای °C ۱۰۰ از ۰/۰۵ تا ۲۰۷۸ kPa و مخلوطشان برای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S به ترتیب از ۷/۸۷ و ۳/۷۲ تا ۱۵۷۰ kPa و ۱۰۰۵ kPa اندازه گیری کرد. در فشارهای کل زیر ۲۰۰ kPa گاز نیتروژن نیز طبق معمول اکثر کارهای دیگر برای تأمین فشار به سیستم افزوده شد (۱۵).

سیلکن بامر<sup>۲</sup> حلالیت گاز CO<sub>2</sub> در محلولهای آبی AMP و MDEA و مخلوطشان را در ناحیه دمایی ۳۱۳ تا ۳۵۳ °K و فشارهای بالا تا ۲/۷ MPa بررسی کرد. آنها از محلول MDEA ۲/۶۳۲ مولال و AMP ۶/۴۷۷ مولال استفاده نمودند. نتایج آن بسیار خوب و در توافق نتایج دیگران و مدل بود. آنها مشابه Kuranov et al. (۱۹۹۶) در فاز گاز از معادله حالت ویریال و برای فاز مایع از مدل Pitzer استفاده کردند و نحوه انتخاب برهم کنش ها نیز تا حد زیادی مشابه کار او بود (۱۶).

فورتونی<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۱ به شیرین سازی گاز ترش با استفاده از بیوفیلتر پرداختند. بیوفیلترها این قابلیت را دارند که بتوانند گاز فوق العاده ترش را شیرین نمایند. در

---

<sup>۱</sup> Lal

<sup>۲</sup> Silkenbumer

<sup>۳</sup> Fortoni



تحقیق آنها خروجی گاز ترش با  $1200 \text{ ppm}$  برابر با  $200 \text{ ppm}$  بود که در حدود  $600$  برابر کم گردیده بود (۱۷).

برجهای بستر ثابت برای جداسازی گاز  $\text{CO}_2$  با استفاده از شبکه های عصبی توسط شاهسون و همکارانش در سال  $2012$  مورد بررسی قرار گرفتند (۱۸). آنها در مطالعه خود، از الگوریتم پس انتشار خطا BP برای آموزش شبکه و از داده های پایلوت آزمایشگاهی برای آموزش شبکه استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد که استفاده از شبکه های عصبی ابزاری قوی برای پیش بینی رفتار برجهای بستر ثابت در حذف کربن دی اکسید از گاز طبیعی فراهم می کنند.

رضاکاظمی و همکارانش در سال  $2012$  فرایند جذب شیمیایی گازهای  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CO}_2$  را با استفاده از دینامیک محاسباتی سیالات به صورت تئوری و آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار دادند. آنها در مطالعه خود از حلال متیل دی اتانول آمین استفاده نمودند. دینامیک محاسباتی سیالات برای مطالعه معادلات پیوستگی و مومنتوم بکار می رود. مطابق نتایج آنها، متیل دی اتانول آمین این قابلیت را دارد که بتواند تمامی  $\text{H}_2\text{S}$  گاز را جذب خود کند و این مزیت برتری این نوع آمین نسبت به سایر آمین ها را نشان می دهد (۱۹).

کولیوند و همکارانش در سال  $2011$  خروجی های برج احیا در فرایند شیرین سازی گاز طبیعی را با استفاده از شبکه های عصبی مورد بررسی قرار دادند (۲۰).

ادیب و همکارانش در سال  $2013$  با استفاده از روش رگرسیون غیر خطی ماشین بردار پشتیبانی (SVM) به توسعه مدل پیش بینی کننده پرداختند که از طریق آن بتوان

خروجی های واحد شیرین سازی پالایشگاه شهید هاشمی نژاد را برآورد کرد. نتایج مدل با داده های میدانی مقایسه گردیده و انطباق خوبی میان آنها ( $R^2 = 99\%$ ) مشاهده گردید (۲۱).

فواد و همکارانش در سال ۲۰۱۳ جهت کاهش انرژی واحد شیرین سازی از آمین های ترکیبی استفاده کردند. نتایج نشان داد که استفاده از آمین ترکیبی تا بیش از ۴۰٪ می تواند سبب کاهش انرژی گردد (۲۲).

فیاض و همکارانش در سال ۲۰۱۳ مدل ریاضی را برای شیرین سازی گاز با استفاده از فن آوری غشا که در آن متیل دی اتانول آمین MDEA به عنوان حلال استفاده گردیده بود ارائه کردند. مطابق با تحقیقات آنها، افزایش سرعت گاز ورودی به همراه میزان ترش بودن گاز بیشترین تاثیر را در کارایی مدل دارند. همچنین ویژگیهای خود حلال نیز می تواند نقش کنترلی در فرایند داشته باشد (۲۳).

عبدالرحمن و همکارانش در سال ۲۰۱۳ به شبیه سازی و امکان سنجی شیرین سازی پالایشگاه کردستان عراق پرداختند (۲۴). آنها در طراحی خود با توجه به گاز منطقه کردستان عراق از آمین ۳۵٪ DEA استفاده کردند. خروجی میزان گوگرد در گاز شیرین برای طراحی آنها در حدود ۴PPM بود. وی و همکارانش در تحقیقی دیگر به بررسی تاثیر دما در میزان شیرین سازی گاز ترش پرداختند. نتایج آنها نشان داد که بهترین دما برای حلال DEA با کمترین میزان دبی در محدوده ۳۸ تا ۴۵ °C قرار دارد (۲۵).

پیترز<sup>۱</sup> و همکارانش فرآیند شیرین سازی گاز با استفاده از حلال آمین را مورد مطالعه اقتصادی و فنی قرار دادند. مطابق با تحقیقات آنها استفاده از حلال آمین در حال حاضر به عنوان پرکاربردترین روش مورد استفاده قرار می گیرد چرا که گزینش پذیری این مواد نسبت به کربن دی اکسید و هیدروژن سولفاید بسیار بالاست. آنها برای بررسی های خود از نرم افزار شبیه ساز HYSIS بهره گرفتند (۲۶).

بانات<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۴ با استفاده از آنالیز اکسرژی به بررسی میزان کارایی تجهیزات شیرین سازی از دیدگاه مصرف انرژی پرداختند. آنالیز اکسرژی این امکان را فراهم می کند که تجهیزات با بیشترین ناکارایی انرژی را در جهت بهبود آنها شناسایی کرد. نتایج آنها نشان داد که بیشترین تخریب انرژی در مبدل های فرآیند صورت می گیرد .

در این مطالعه ما در ابتدا به شبیه سازی فرآیند 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. پس از آن با استفاده از روش رویه سطحی پاسخ RSM به بهینه سازی فرآیند خواهیم پرداخت. از نرم افزار Aspen Hysis برای شبیه سازی، Aspen Economic Analyser برای تحلیل اقتصادی Matlab برای RSM بهره خواهیم گرفت.

---

<sup>1</sup> Piters

<sup>2</sup> Banat

## فصل سوم

### شبیه سازی فرآیند

#### ۳-۱- مقدمه:

شبیه سازی یا مدل سازی ریاضی در واقع تبدیل کیفیت های فیزیکی و رابطه متقابل این کیفیت ها به کمیت های عدد و روابط ریاضی است. بدین ترتیب یک مدل ریاضی شامل متغیرها و مجموعه معادلات وابسته به آنهاست که می تواند تاثیر متقابل این متغیرها را، همانطور که در دنیای واقعی اتفاق می افتد نشان دهد. از این رو یک مدل ریاضی وسیله بسیار مناسبی در دست تحلیل گری است که با توسل به آن می تواند رفتار یک سیستم را پیش از اعمال واقعی تغییرات پیش بینی کند. این خاصیت بخصوص در مورد سیستم هایی که امکان اعمال واقعی تغییرات در آنها محدود است، بسیار مفید و کار آمد است (۲۷).

### ۳-۲- تشریح واحد حذف گازهای اسیدی

در واحد تصفیه، گاز ابتدا پس از عبور از فیلترهای جدا کننده‌ی با فشار ۳۶ barg و دمای ۳۳.۶C از زیر سینی ۲۰ام (شماره گذاری سینی ها از بالا به پائین) وارد برج جذب می شود و بصورت موازی و ناهمسو با حلال آمینی مورد تماس قرار می گیرد. خروجی از بالای برج جذب، جریان گازی عاری از گازهای اسیدی ( $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$ ) بوده که با دمای ۵۰.۷۰ C همراه با آب جبرانی به اسکرابر<sup>۱</sup> گاز شیرین ارسال شده تا در حد امکان حلال MDEA همراه گاز تصفیه شده دوباره به سیستم برگردانده شود (شکل ۳-۱).

---

<sup>1</sup> scrubber



جریان ورودی به اسکرابر<sup>۱</sup> بصورت دو فازی می باشد و فاز مایع از پائین به همراه جریان آمین غنی از گازهای اسیدی خروجی از پائین برج جذب (جریان شماره ۴) به جداکننده آبی حلال آمینی فرستاده می شوند (شکل ۱-۳).

گاز تصفیه شده (جریان شماره ۶) خروجی از بالای شستشو دهنده آمینی به واحد نم زدایی گاز جهت کنترل نقطه شبنم<sup>۲</sup> ارسال می شود. جریان حلال غنی از گازهای اسیدی خروجی از پائین برج جذب پس از افت فشار به جدا کننده دو فازی وارد می شود و بخشی از گازهای سبک حل شده از آن جداسازی شده و به بخش فلر ارسال می شوند. مایع خروجی از پائین با فشار ۷۵ barg وارد فیلتر و سپس به مبدل حرارتی آمین-آمین وارد می شود و در تبادل حرارت با جریان آمین احیاء شده با دمای C ۱۰۵ از سینی سوم به برج احیاء وارد می شود (شکل ۲-۳). فشار عملیاتی بالا و پائین در این برج به ترتیب ۰.۸۴ barg و ۱.۱۰ barg می باشد (شکل ۲-۳).

بخار بالاسری برج تقطیر<sup>۳</sup> با دمای C ۱۰۷.۷ وارد AC-2110 شده و تا دمای C ۵۰ کندانس<sup>۴</sup> و به رفلاکس درام<sup>۵</sup> جهت جداسازی مایع و گاز وارد می شود. گازهای اسیدی از بالای جدا کننده خارج و به واحد SRU فرستاده می شود و فاز مایع پس از عبور از پمپ برگشتی<sup>۶</sup>، تحت عنوان جریان برگشتی<sup>۷</sup> به سینی اول وارد می شود.

---

<sup>1</sup> scrubber

<sup>2</sup> Dew point

<sup>3</sup> Fractionating column

<sup>4</sup> condensate

<sup>5</sup> Reflux dram

<sup>6</sup> Recycle pump

<sup>7</sup> Back current





### ۳-۳- شبیه سازی واحد حذف گازهای اسیدی

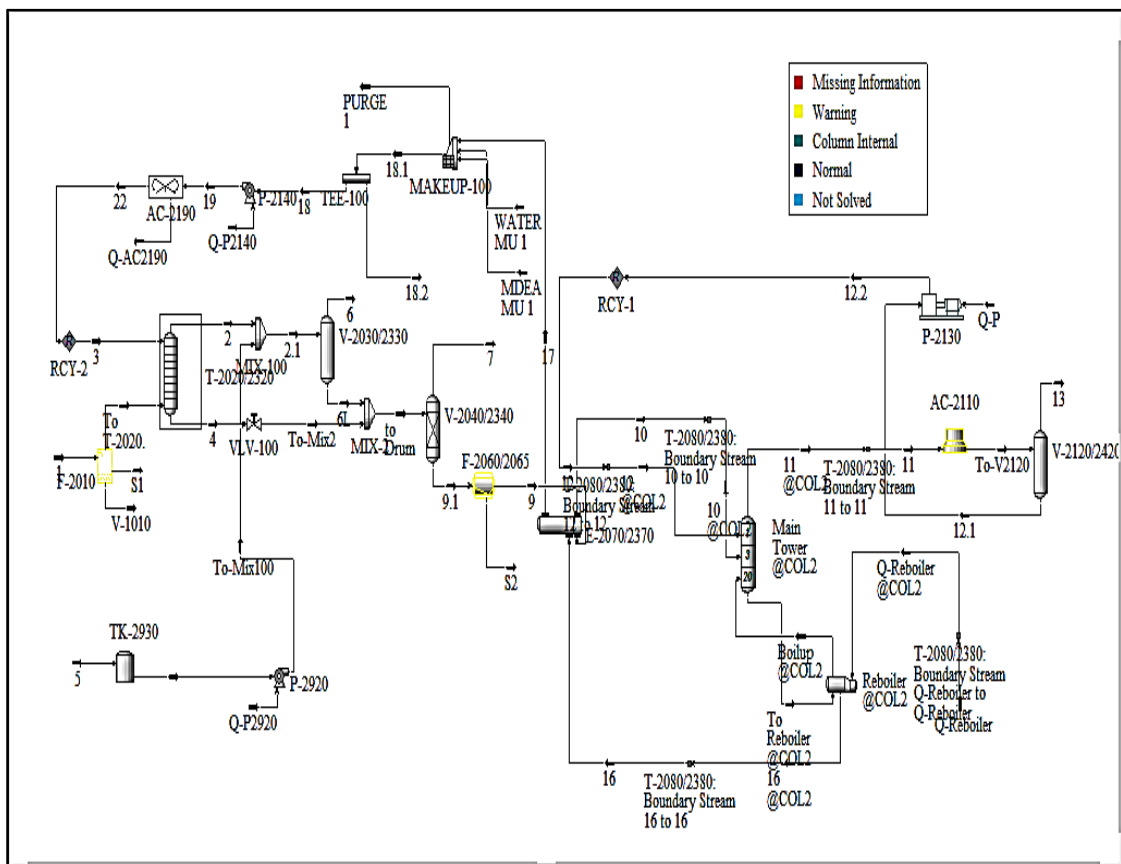
شبیه سازی واحد حذف گازهای اسیدی و بررسی نتایج حاصل از شبیه سازی با مجموعه نرم افزار Aspen Tech نسخه ۷۸.۴ و مدل ترمودینامیکی Acid gas انجام شد. جهت شبیه سازی فرآیندی واحد تصفیه گاز از Aspen HYSYS ۷۸.۴، شبیه سازی و تحلیل انرژی با Aspen Energy Analyzer ۷۸.۴، تحلیل اقتصادی با Economic Evaluation ۷۸.۴ و طراحی و ساینینگ مبدل های حرارتی با Aspen Exchanger Design and Rating ۷۸.۴ انجام شد. خوراک واحد تصفیه گاز در جدول (۳-۱) مشاهده می شود.

جدول ۳-۱ مشخصات گازترش ورودی به واحد تصفیه گاز

اجزای تشکیل دهنده	کسر مولی	جریان مولی
H <sub>2</sub> O	0.003	18.378
H <sub>2</sub> S	0.0326	200.317
CO <sub>2</sub>	0.0374	229.721
MDEA	0.000	0.000
Methane	0.8243	5064.281
Ethane	0.0552	339.375
Propane	0.0230	141.508
n-Butane	0.0062	37.9806
i-Butane	0.0044	26.954
n-Pentane	0.0029	17.765
i-pentane	0.0028	17.152
n-Hexane	0.0027	16.540
n-Hepatne	0.0020	12.252

n-Octane	0.0006	3.6755
COS	0.0002	1.470
M-Mercaptane	0.0013	7.957
diM-Sulphide	0.0000	0.190
E-Mercaptane	0.0002	1.072
Nitrogen	0.0012	7.351
Temperature(C )	33.60	33.60
Pressure ( barg)	76	76
Total Mass Flow (kgmol/h)	6144	6144

در این تحقیق، جهت تصفیه گاز ترش (جدول ۳-۱) از حلال MDEA با ۴۷٪ وزنی استفاده شد. شماتیک شبیه سازی واحد تصفیه گاز با مجموعه نرم افزار Aspen در شکل (۳-۳) ارائه شده است.



شکل ۳-۳ شماتیک شبیه سازی شده ی واحد

با توجه به مشخصات خوراک گاز ورودی به واحد تصفیه گاز، میزان هیدروژن سولفید ورودی به واحد تصفیه گاز حدود  $200.317 \text{ kgmol/h}$  و کربن دی اکسید در حدود  $229.721 \text{ kgmol/h}$  است که مطابق با استاندارد بین المللی تصفیه گازهای ترش، این مقدار به کمتر از  $4 \text{ ppm}$  برای  $\text{H}_2\text{S}$  و تا  $2\%$  در صد مولی برای  $\text{CO}_2$  باید کاهش یابد، که نتایج شبیه سازی حاکی از کاهش سولفید هیدروژن به کمتر از  $4 \text{ ppm}$  و دی اکسید کربن به میزان  $0.83\%$  درصد مولی در جریان گاز تصفیه شده ی خروجی از بالای برج جذب (جریان ۲) می باشد. نتایج شبیه سازی با نرم افزار Aspen Hysys V8.4 در جدول (۲-۳) ارائه شده است.

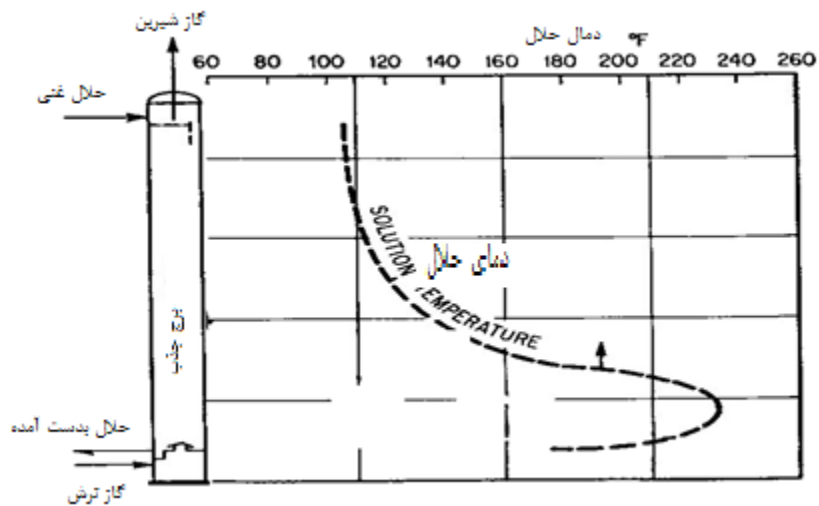
جدول ۲-۳ نتایج حاصل از شبیه سازی برای برج جذب

آمین بدست آمده	گاز تصفیه شده	گاز ترش	
جریان مولی			
اجزای تشکیل دهنده			
$\text{H}_2\text{O}$	18.410	18.378	7235.418
$\text{H}_2\text{S}$	0.000	200.317	200.3011
$\text{CO}_2$	47.419	229.721	182.293
MDEA	4.202e-003	0.000	971.01
Methane	5049.1641	5064.281	15.1087
Ethane	337.894	339.375	1.481
Propane	141.0066	141.508	0.5016
n-Butane	37.853	37.9806	0.127
i-Butane	26.893	26.954	6.123e-002
n-Pentane	16.397	17.765	1.3678
i-pentane	16.096	17.152	1.0562
n-Hexane	14.022	16.540	2.5177
n-Hepatne	7.656	12.252	4.596
n-Octane	1.617	3.6755	2.058
COS	1.40	1.470	7.1049e-002
M-Mercaptane	5.481	7.957	2.475
diM-Sulphide	0.000	0.190	0.185
E-Mercaptane	0.887	1.072	0.1851

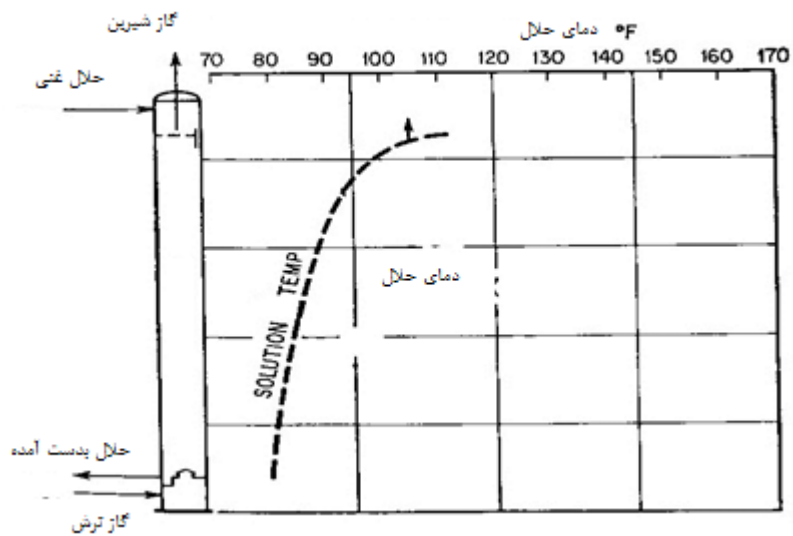
Nitrogen	7.351	7.343	8.626e-003
Temperature(C )	33.60	50.70	62.02
Pressure ( barg)	76	75.80	76
Total Mass Flow (kgmol/h)	6144	5729.541	8620.823

دمای برج جذب با هر حلالی وابسته به گرمای واکنش و ظرفیت حرارتی حلال می باشد. در شرایط عملیاتی که جریان گاز ترش ورودی به برج دارای درصد بالایی از گازهای اسیدی باشد، دبی ورودی زیادی از حلال نیاز است تا گازهای خروجی از بالای برج جذب توسط حلال ورودی به برج خنک گردند. در این شرایط تمام گرمای حاصل از واکنش توسط حلال از پائین برج جذب خارج می شود. شکل (۳-۴) شماتیک کلی از پروفایل دمایی در طول برج را نشان می دهد. همانگونه مشاهده می شود، یک نقطه ماکزیمم در این منحنی وجود دارد، که به این علت است که گاز ترش ورودی در ابتدا، گرما را از حلال غنی تر در برج جذب می گیرد و گرم شده اما با بالا رفتن در طول برج جذب گرمای خود را به حلال سردی که از بالای برج جذب وارد میشود، از دست می دهد و خنک می شود. در درون برج احیای حلال نیز مشابه برج جذب است که دمای ماکزیمم درون برج تقطیر از مقدار محاسبه شده توسط محاسبات بر مبنای ظرفیت گرمایی و گرمای واکنش بیشتر است. لذا، در شرایط فرآیندی که گاز ترش ورودی به برج از گازهای اسیدی کمتری برخوردار باشد، گازهایی که منطقه واکنش درون برج را ترک می کنند گرمای بیشتری را به همراه خود می تواند خارج کنند، اما در شرایطی که گاز حجم بیشتری را داشته باشد محلول خروجی از پائین برج جذب تا دمای گاز ورودی به برج می تواند خنک شود و به این ترتیب بر عکس حالت قبل تمام

گرمای واکنش از بالای برج توسط گاز تصفیه شده خارج می شود و به این ترتیب گاز تصفیه شده دمای بالایی خواهد داشت . شکل (۳-۵) این حالت را نشان می دهد.

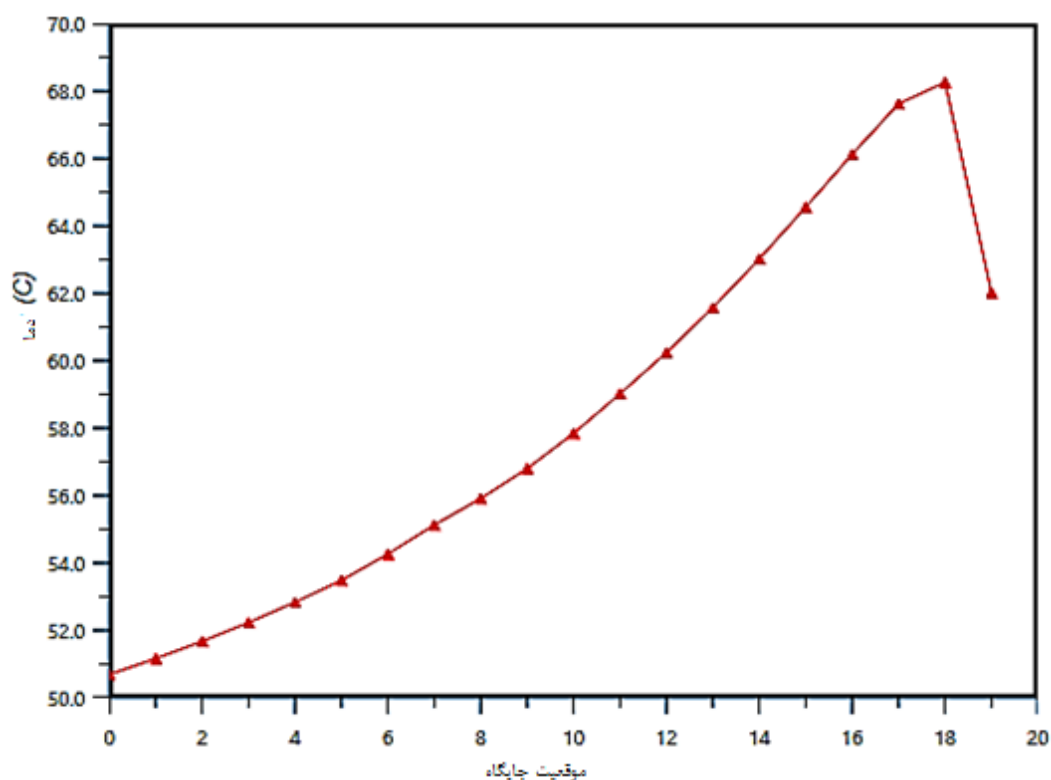


شکل ۳-۴ نمودار تغییرات دما در طول برج جذب با حجم زیادی از گاز ترش ورودی



شکل ۳-۵ پروفایل دمایی در طول برج جذب با حجم کم گاز ترش ورودی

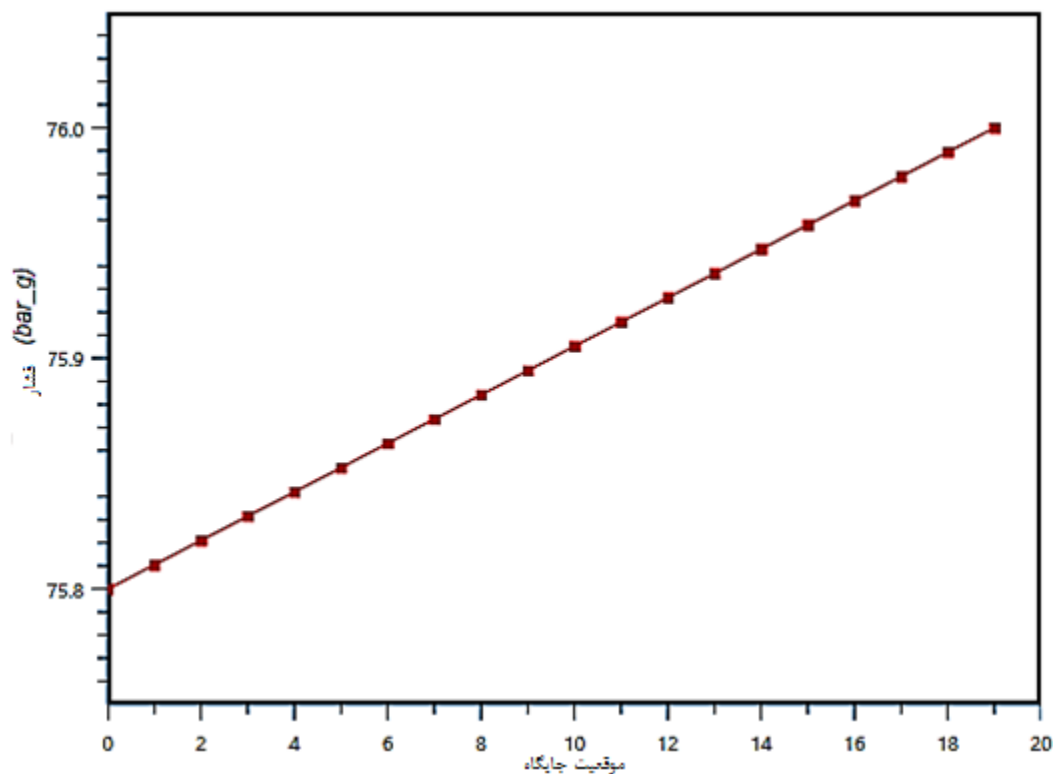
شکل (۳-۶) منحنی تغییرات دما در طول برج را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود این برج دارای تغییرات دمای متداول در برجهای جذب است و حلال MDEA ماکزیمم دمایی را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۶ پروفایل دمای برج جذب با حلال MDEA

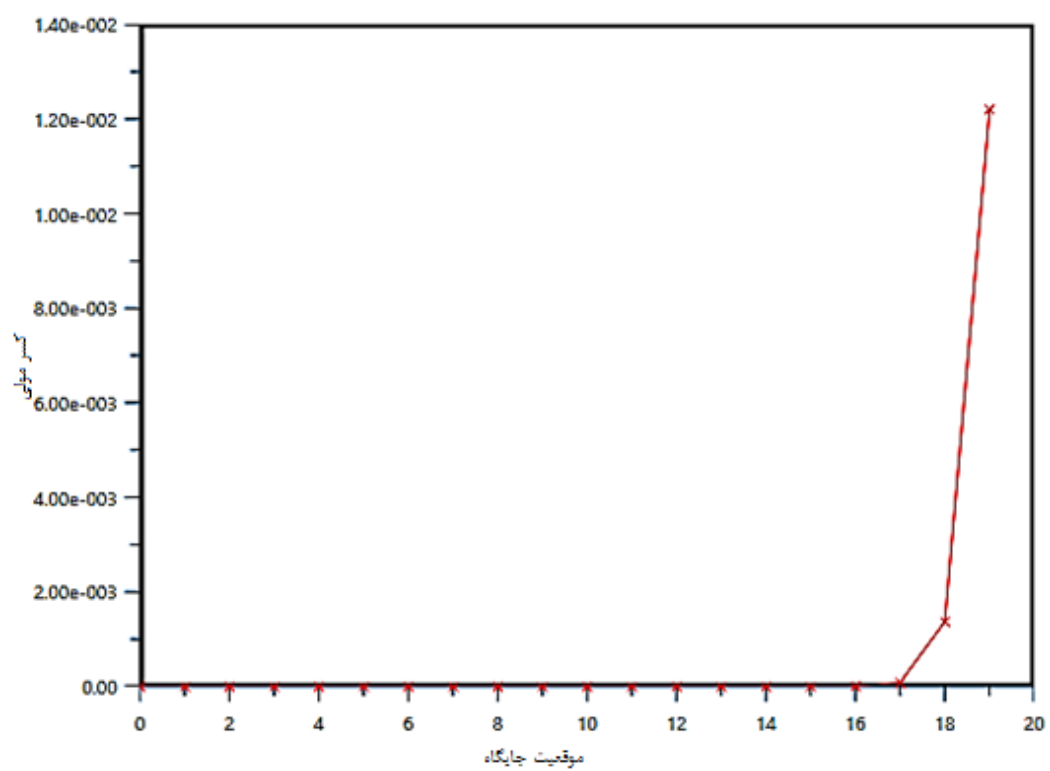
تغییرات فشار در طول برج جذب بصورت خطی و روند نزولی از سینی‌های بالا به پائین دارد. افت فشار ایجاد شده در برج جذب شامل افت فشار سینی خشک و افت فشار مایع می‌باشد. با توجه به اینکه فاصله سینی‌ها با طبق طراحی هیدرولیکی سینی‌ها در طول برج

یکسان است و همچنین پایداری جریان برای تمام سینی ها مشابه است، بنابراین افت فشار بصورت خطی در طول برج جذب رخ می دهد، این تغییرات در شکل (۷-۳) نشان داده شده است .



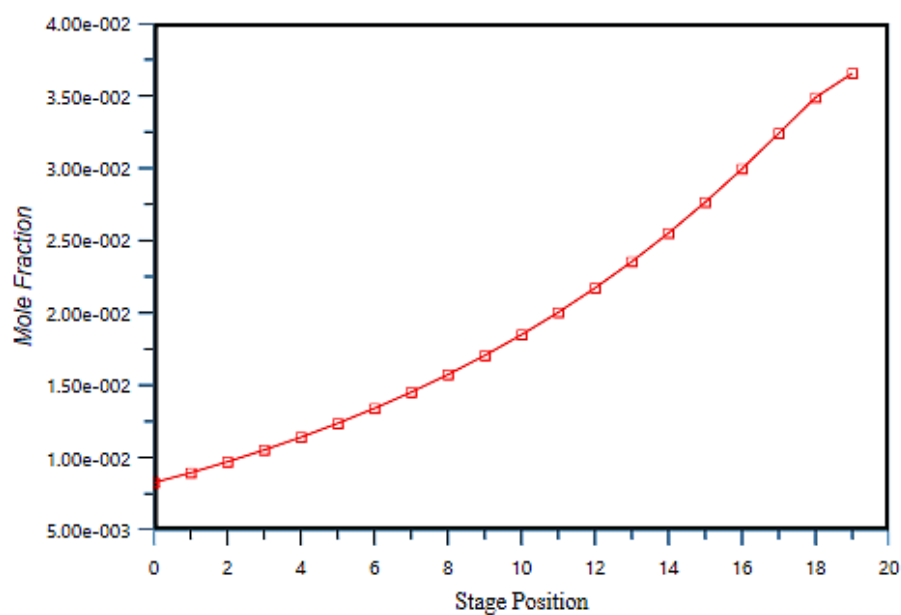
شکل ۷-۳ نمودار تغییرات فشار در سینی های برج جذب

نتایج شبیه سازی در شکل های (۸-۳) و (۹-۳) نشان می دهد، با حرکت موازی و ناهمسو گازترش ورودی و حلال MDEA در برج جذب، جذب گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  انجام می شود بطوریکه در سینی های بالای برج (سینی اول) کمترین مقدار را دارند و بیشترین جذب در چند سینی پائین برج رخ میدهد.

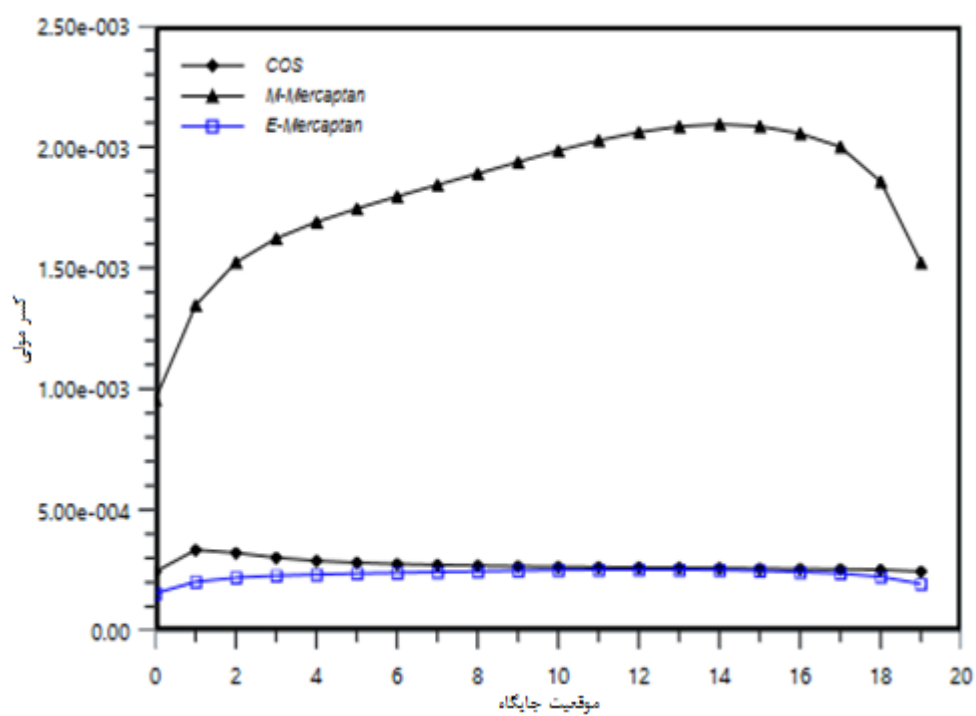


شکل ۳-۸ منحنی جذب  $H_2S$  در سینی های برج جذب





شکل ۳-۹ منحنی جذب  $\text{CO}_2$  در سینی های برج جذب



شکل ۳-۱۰ منحنی جذب COS و مرکاپتنها روی سینی های برج جذب

## فصل چهارم

### ۴-۱- بحث و نتیجه گیری

با توجه به اینکه حلال مورد استفاده در پالایشگاه های تصفیه گاز از اهمیت زیادی برخوردار است، لذا احیاء و استفاده مجدد حلال ها در این واحدها از اهمیت زیادی برخوردار است. بطور کلی عملیات احیاء در دمای بالا و فشار پائین انجام می شود. در این واحد، گازهای اسیدی و ترکیبات گوگردی جذب شده در حلال جدا شده و حلال تمیز (Lean) دوباره به برج جذب برمی گرداند (شکل ۳-۱) و (شکل ۳-۲) تامین خوراک واحد بازیافت گوگرد به عملکرد مناسب این واحد بستگی دارد. نتایج شبیه سازی برای واحد احیاء حلال MDEA در جدول (۴-۱) ارائه شده است.

جدول ۴-۱ نتایج حاصل از شبیه سازی برای برج احیاء

پایین برج احیا	بالای برج احیا	بازسازی برج احیا	خوراک برج احیا	
کسر مولی				مولفه ها
7204.94	1046.89	1016.39	7235.441	H <sub>2</sub> O
1.85443	199.508	1.0618	200.3011	H <sub>2</sub> S
1.74391	180.81	0.259	182.295	CO <sub>2</sub>
971.013	5.56E-09	6.4508e-009	971.013	MDEA
3.18E-63	15.1099	1.148e-003	15.109	Methane
9.93E-60	1.48108	1.186e-004	1.481	Ethane
3.19E-62	0.50162	3.193e-005	0.502	Propane
7.58E-62	0.12733	5.846e-006	0.127	n-Butane
3.29E-73	6.12E-02	1.728e-006	6.123e-002	i-Butane
6.41E-47	1.36813	3.202e-005	1.3681	n-Pentane
1.19E-49	1.0564	2.26e-005	1.056	i-pentane
1.13E-39	2.51847	2.78e-004	2.5182	n-Hexane
2.41E-34	4.59608	1.275e-004	4.596	n-Hepatne
1.42E-26	2.05882	6.142e-004	2.058	n-Octane
2.00E-45	7.11E-02	5.212e-005	7.105e-002	COS
1.34E-29	2.51513	3.939e-002	2.476	M-Mercaptane
0.12003	0.14653	8.1098e-002	0.185	diM-Sulphide
1.90E-34	0.1869	1.801e-003	0.1851	E-Mercaptane
2.82E-75	8.63E-03	3.377e-007	8.626e-003	Nitrogen
124.774	107.706	50.03	105	Temperature(C )
1.1	0.84	3.48	3.6	Pressure ( barg)
8179.67	1459.02	1018	8621	Total Mass Flow (kgmol/h)

جریان خروجی از بالای برج احیاء پس از کاهش دما از دمای C ۱۰۷.۷ به C ۵۰ وارد رفلاکس

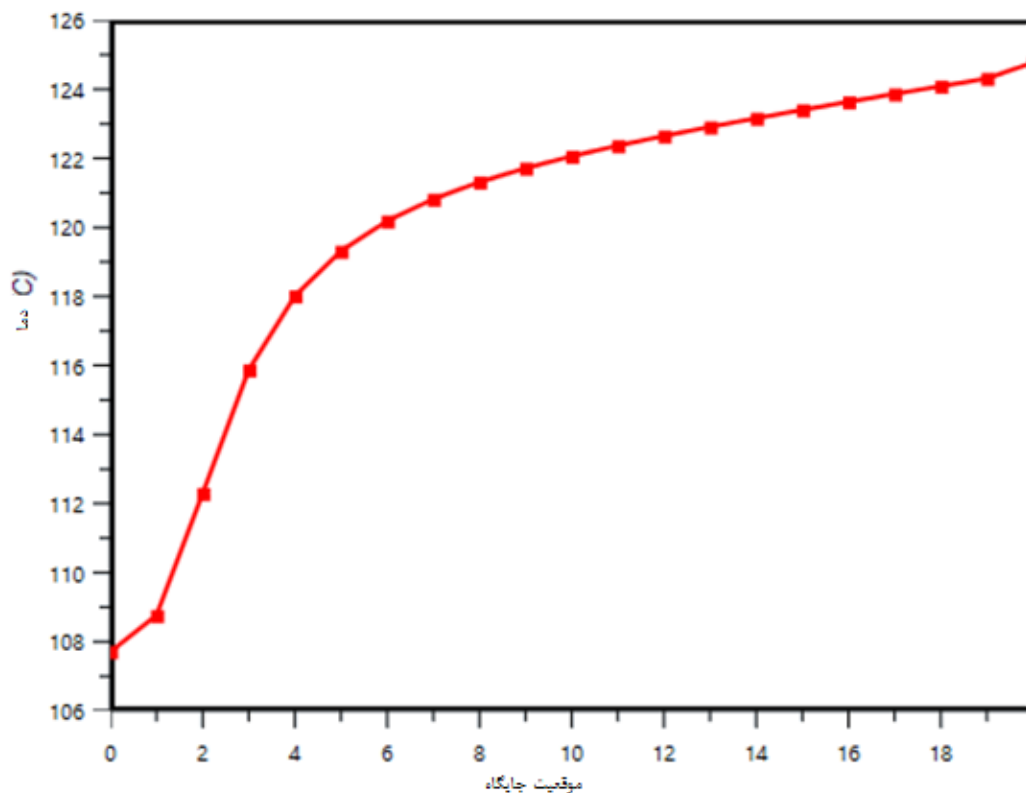
درام می شود (شکل ۴-۱)، مایع جداشده پمپاژ و به برج احیاء رفلاکس می شود و جریان

خروجی از بالای رفلاکس درام وارد واحد SRU می گردد (جدول ۴-۲).

جدول ۴-۲ نتایج شبیه سازی رفلاکس درام بخش احیاء

ورودی SRU	ورودی SRU	ورودی رفلاکس درام	مؤلفه ها
کسر مولی	جریان مولی		
6.78E-02	29.8628	1046.89	H <sub>2</sub> O
0.45049	198.446	199.508	H <sub>2</sub> S
0.40986	180.551	180.81	CO <sub>2</sub>
1.10E-20	4.83E-18	5.56E-09	MDEA
3.43E-02	15.1088	15.1099	Methane
3.36E-03	1.48097	1.48108	Ethane
1.14E-03	0.50159	0.50162	Propane
2.89E-04	0.12732	0.12733	n-Butane
1.39E-04	6.12E-02	6.12E-02	i-Butane
3.11E-03	1.3681	1.36813	n-Pentane
2.40E-03	1.05638	1.0564	i-pentane
5.72E-03	2.51819	2.51847	n-Hexane
1.04E-02	4.59595	4.59608	n-Hepatne
4.67E-03	2.0582	2.05882	n-Octane
1.61E-04	7.10E-02	7.11E-02	COS
5.62E-03	2.47565	2.51513	M-Mercaptane
8.78E-05	3.87E-02	0.14653	diM-Sulphide
4.20E-04	0.18509	0.1869	E-Mercaptane
1.96E-05	8.63E-03	8.63E-03	Nitrogen
50	50	50	Temperature(C )
0.84	0.84	0.84	Pressure ( barg)
440.516	440.516	1459.02	Total Mass Flow (kgmol/h)

نتایج شبیه سازی در جدول (۴-۲) نشان می دهد، بیش از ۴۵٪ از H<sub>2</sub>S و ۴۱٪ از CO<sub>2</sub> در جریان خروجی از واحد تصفیه گاز که خوراک واحد بازیافت گوگرد محسوب میشود، وجود دارد. همانطور هم که قبلا اشاره گردید در برج جذب فشار و در برج احیای حلال دما دو پارامتر مهم اصلی می باشند که پروفایل دمایی برج احیای حلال MDEA را میتوان در شکل (۴-۱) مشاهده نمود.



شکل ۴-۱ منحنی تغییرات دمای سینی های برج احیاء

جذب و حلالیت گازها در حلال های آمینی، تابع پارامترهای مختلفی از جمله دما و فشار می باشد، در صورتیکه دمای سیستمی که در حالت تعادل است، افزایش یابد، تغییر درجهتی انجام می شود که همراه با جذب، حرارت آزاد شود. در اکثر موارد حلالیت گاز در حلال MDEA، گرمازا می باشد و در نتیجه حلالیت گازهای اسیدی با افزایش دما کم میشود. هرچه درجه حرارت جریان خروجی از پائین برج جذب بالا باشد، مقدار بارگذاری گازهای اسیدی  $H_2S$  و  $CO_2$  در حلال MDEA کمتر خواهد بود. همچنین با افزایش دمای حلال ورودی (MDEA) به برج تماس آمینی، جذب گازهای اسیدی کاهش می یابد. بطور کلی، می توان بیان کرد که تغییرات دمای حلال و گاز ترش ورودی رابطه مستقیم با بار حرارتی ریبولر

دارد. با افزایش دمای جریان خروجی ازپائین برج جذب، مقدار بارحرارتی دربرج احیاء کمتر می باشد.

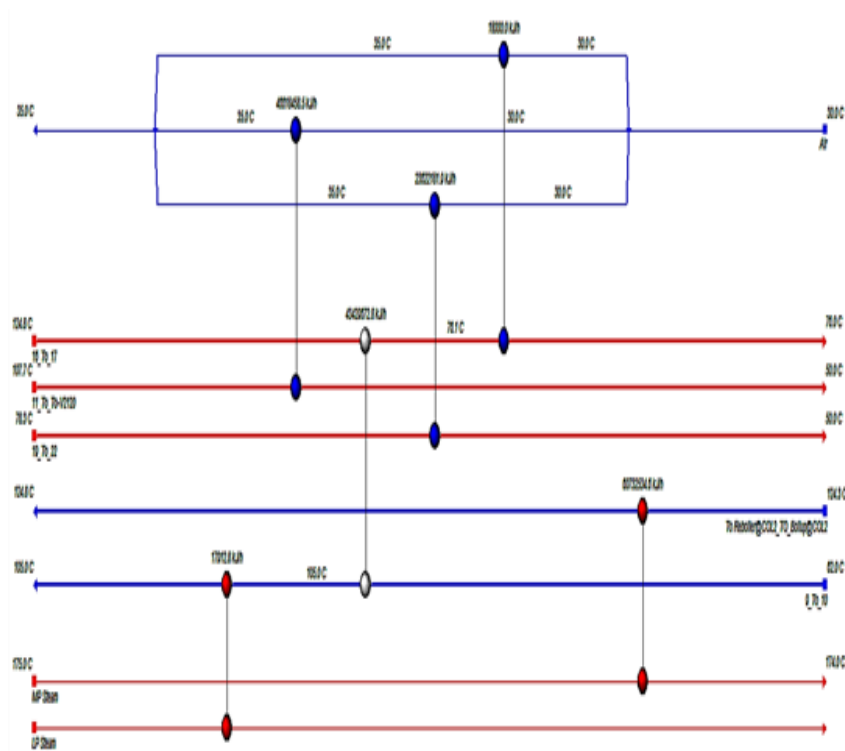
تحلیل انرژی واحد بازیافت تصفیه گاز با Aspen Energy Analyzer انجام شد. شکل (۲)-

(۴) شماتیک شبیه سازی واحد تصفیه گاز را با Aspen Energy Analyzer نشان می دهد.

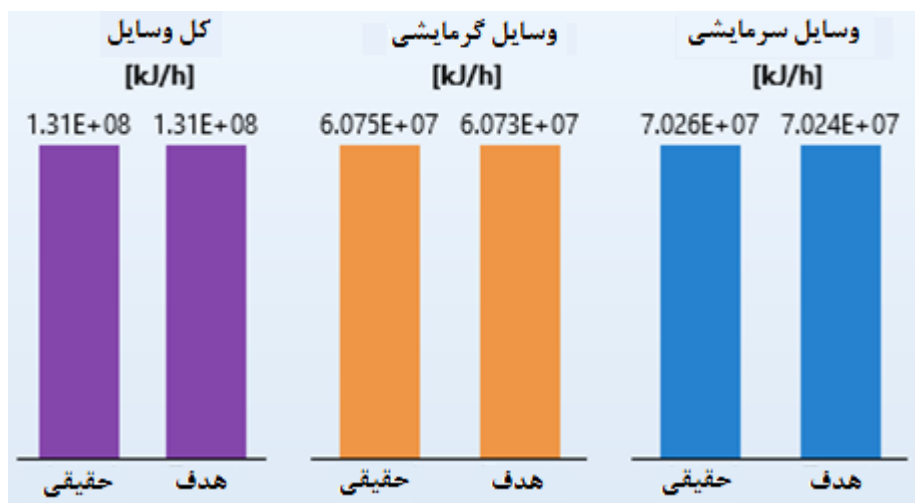
نتایج شبیه سازی با Aspen Energy Analyzer نشان می دهد، کل انرژی واحد تصفیه

گاز حدود  $1.31 \times 10^8 \text{ kJ/h}$  است (شکل ۳-۴). که انرژی منابع گرم فرآیندی در حدود

$6.075 \times 10^7 \text{ KJ/h}$  می باشد(جدول ۳-۴).



شکل ۲-۴ شماتیک شبیه سازی واحد تصفیه گاز با Aspen Energy Analyzer



شکل ۳-۴ نمودار مقایسه ای انرژی های گرم و سرد فرآیندی واحد تصفیه گاز

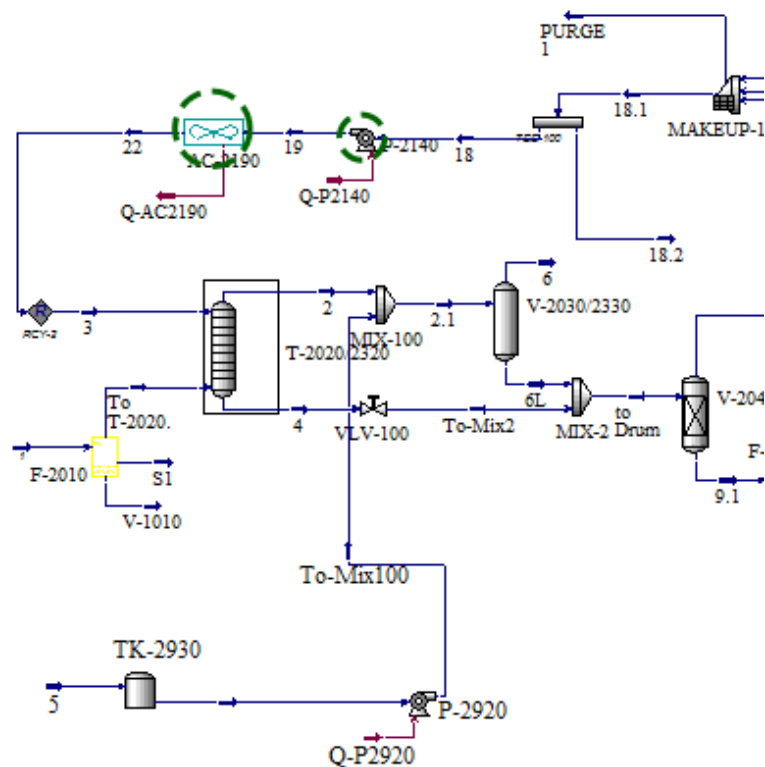
جدول ۳-۴ آنالیز انرژی واحد تصفیه گاز

مبدل حرارتی	وضعیت	نوع	ایده برای تغییرات	عملکرد پایه	دمای داغ ورودی	دمای داغ خروجی	دمای سرد ورودی	دمای سرد خروجی
E-2070/2370@Main	✓	Process Exchanger		4.343E+07	124.8	76.1	62.0	105.0
AC-2110@Main	✓	Cooler	💡	4.662E+07	107.7	50.0	30.0	35.0
AC-2190@Main	✓	Cooler	💡	2.362E+07	78.3	50.0	30.0	35.0
Reboiler@COL2	✓	Heater		6.073E+07	175.0	174.0	124.3	124.8
Heat Exchanger	Status	Type	Ideas for Changes	Base Duty [kJ/h]	Hot Inlet Temperature [C]	Hot Outlet Temperature [C]	Cold Inlet Temperature [C]	Cold Outlet Temperature [C]

نتایج بررسی با Economics Analyzer در جدول (۴-۴) نشان می دهد، بیشترین هزینه های عملیاتی مربوط به کولرها و پمپ ها در واحد تصفیه گازترش می باشد (شکل ۴-۴). همچنین هزینه های مربوط به برخی از تجهیزات و Utility ها در جدول (۴-۴) ارائه شده است.

جدول ۴-۴ نتایج تحلیل اقتصادی واحد تصفیه گاز ترش

عملکرد واحد					
نام	هزینه تجهیزات	هزینه نصب	وزن تجهیزات	وزن نصب	سود و فایده
V-2040/2340	173600	320900	99600	126592	0
P-2920	68500	96700	4100	6443	0.1736
T-2080/2380	292700	681100	86700	166048	653.374821
P-2140	257300	388200	12700	38749	72.26875
V-2030/2330	61300	168600	23300	39750	0
TK-2930	19500	71000	4800	18215	0
E-2070/2370	362900	645700	120100	191751	0
P-2130	4900	37900	260	4140	0.1736
V-2120/2420	18900	122400	3500	14359	0
T-2020/2320	267400	495700	116800	155045	0
AC-2190	82400	198000	24200	52428	16.11516
AC-2110	347200	432200	112200	132290	2.3126



شکل ۴-۴ شماتیک واحد تصفیه گاز ترش با Aspen Economics Analyzer

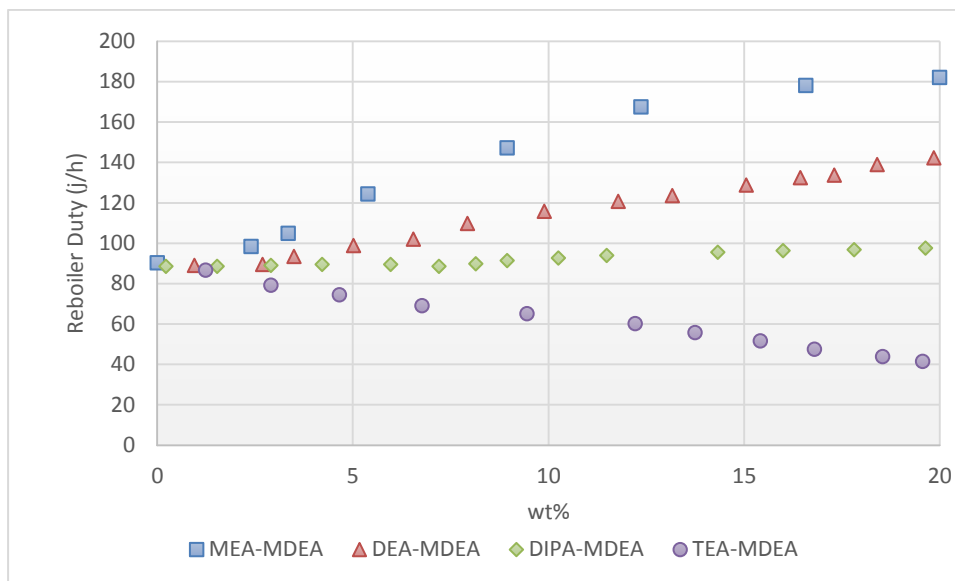


پیشنهاد میشود بجای کولر AC-2190 برای کاهش هزینه های عملیاتی از مبدل حرارتی استفاده شود.

## ۴-۲- بررسی انواع حلال در فرآیند شیرین سازی

تا به این قسمت تمامی شبیه سازی بر مبنای استفاده از آمین MDEA می بود. در این قسمت سعی خواهیم نمود تا اثر افزودن سایر آمین ها به MDEA را بررسی نماییم. بدین منظور تمامی شرایط عملیاتی شرایط واحد مورد نظر (فشار، دما و...) خواهد بود. بدین منظور محلول آمین پایه ۴۰٪ MDEA بوده و آمین های MEA، DEA، DIPA و TEA در میزان افزودنی مختلف (۵ تا ۲۰٪) مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

همانطور که از نمودار (۴-۱) پیداست افزودن آمین های مختلف تاثیرات متفاوتی بر روی میزان با حرارتی جوشانده برج دفع دارد. افزایش DIPA در محلول MDEA و آب تاثیر چندانی بر روی بار جوشاور ندارد. این در حالی است که برای MEA سیستم بسیار حساس بوده و میزان حرارت به شدت بالا می رود. برای DEA نیز سیستم حساس بوده اما میزان حساسیت نسبت به MEA کمتر می باشد به طوریکه در ۲۰٪ وزنی تنها ۱۵٪ در میزان انرژی افزایش روی داده است. برای سیستم MDEA-TEA کاملاً فرایند معکوس موارد قبلی است به طوری که با افزایش میزان غلظت TEA میزان انرژی مورد نیاز کاهش می یابد. دلیل این امر را باید در میزان حرارت واکنش آمین با گازهای اسیدی جست و جو کرد. مطابق با جدول زیر TEA کمترین میزان گرما را برای انجام واکنش نیاز دارد.



نمودار ۱-۴ تاثیر افزودن آمین های دیگر به MDEA بر روی بار حرارتی جوشاننده برج دفع

جدول ۴-۵ داده های ترمودینامیکی برای انواع آمین ها

Property	MEA	DEA	DIPA	TEA	MDEA
Typical lean amine loading (mol./mol.)	0.12±	0.08±	0.05±	—	0.005–0.01
Typical rich amine loading (mol./mol.)	0.45–0.52	0.43–0.73	0.40±	—	0.40–0.55
Heat of reaction with H <sub>2</sub> S (BTU/lb)	615	510	475	430	520
Heat of reaction with CO <sub>2</sub> (BTU/lb)	825	700	720	465	575
Typical steam use (#/gal)	1.5	1.2	1.1	—	1.0

نمودار (۲-۴) نشان دهنده تأثیر افزودنی های مختلف بر روی میزان جذب

گازهای اسیدی را نشان می دهد. همانطور که از نمودار پیداست افزودن TEA به MDEA

سبب افزایش میزان H<sub>2</sub>S خروجی گاز شیرین می گردد. این افزایش برای DEA و DIPA

به مراتب کمتر می باشد. از نقطه نظر جذب H<sub>2</sub>S آمین MEA در نقطه مقابل آمین های دیگر

می‌باشد به طوریکه افزودن آن به MDEA سبب کاهش گاز  $H_2S$  در گاز شیرین خروجی می‌گردد. آمین‌ها برای جذب  $CO$  به صورت ترمودینامیکی گزینش پذیرند این در حالی است که برای  $H_2S$  به صورت سنتتیک گزینش پذیر عمل می‌کنند. با توجه به جدول (۴-۵)، آمین‌های نوع اول دارای بیشترین ثابت سرعت واکنش می‌باشند و پس از آنها آمین نوع دوم قرار دارند. زمانی که  $H_2S$  در آمین حل می‌گردد بلافاصله به یون‌های سولفور و بی سولفاید به وسیله واکنش برگشت پذیر تبدیل می‌گردند. در نقطه مقابل  $CO_2$  کندتر از  $H_2S$  واکنش داده و محصولات پایدارتری را می‌دهند که به آلکالینیتی وابسته نمی‌باشند. به طور سنتتیک چنانچه گاز ترش در تماس با آمین قرار گیرد برای مدت زمان کوتاه،  $H_2S$  به سرعت توسط واکنش خودبخودی تبدیل شده و سبب می‌گردد که میزان تبدیل نشده  $H_2S$  در فاز مایع باقی مانده و سبب افزایش نیروی محرکه گردد. با این وجود، سناریوهای متفاوتی برای اگر سرعت واکنش  $CO_2$  بالا باشد اتفاق می‌افتد. سرعت بالای جذب  $CO_2$  سبب مصرف شدن آمین خواهد شد و آلکالینیتی را کاهش خواهد داد. این فرآیند ادامه خواهد داشت تا زمانی که میزان آلکالینیتی حلال به پایین‌ترین مقدار برسد. در نتیجه، حلال محصولات  $CO_2$  را با استفاده از واکنش غیر برگشتی بیشتر تولید کرده و  $HS^-$  تولیدی دوباره به صورت  $H_2S$  در می‌آید.

مونواتانول آمین دارای فشار بخار بیشتری نسبت به آمین‌های دیگر است. از نظر جرم مولکولی سبک‌ترین آمین می‌باشد ولی از نظر ظرفیت جذب گازهای اسیدی چه از نظر وزنی یا حجمی بیشترین ظرفیت جذب را بین انواع آمین‌ها دارد. مونواتانول آمین به سهولت گاز ترش را تا حد مشخصات استاندارد می‌سازد. به علت جذب بالایی که مونواتانول آمین دارد، مقدار محلول MEA در گردش پایین می‌آید. یکی از معایب MEA این است که با سولفید

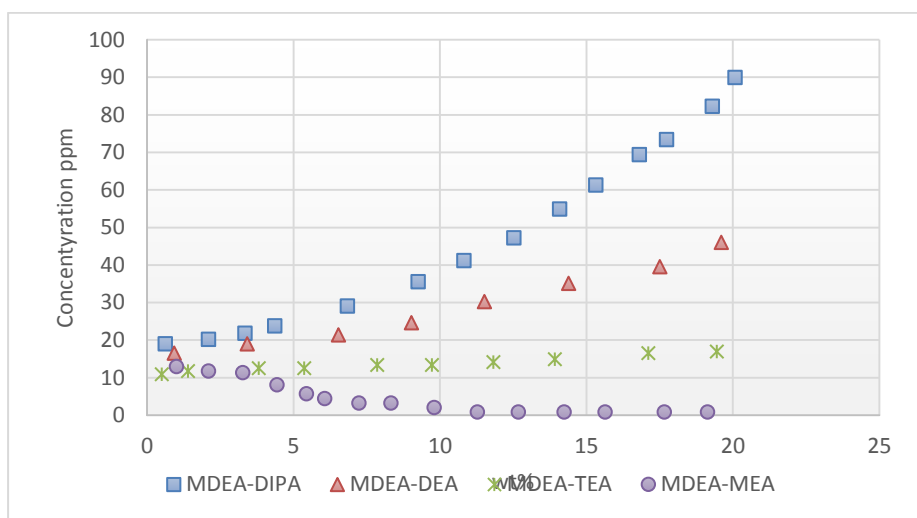
کربنیل (COS) و دی سولفید کربن ( $CS_2$ ) ترکیب شده و نمک‌های مقاوم در برابر گرما تولید می‌کند و ترکیبات بدست آمده دارای خاصیت برگشت پذیری نیستند. تشکیل این نمک-ها موجب افزایش هزینه‌های مربوط به سرمایه‌گذاری اولیه، تسهیلات جانبی و حلال آمین می‌گردد. یکی دیگر از معایب MEA، فشار بخار بالای آن می‌باشد که به موجب این فشار بخار، مقداری از آمین بصورت بخار همراه با گاز شیرین خارج می‌گردد. اگر گاز شیرین شده با آب شستشو داده شود مساله تبخیر آمین از بین می‌رود. MEA به طور کلی به صورت محلول ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی در آب استفاده می‌شود. به سبب مشکلات خوردگی بار گاز اسیدی به طور معمول به ۰/۳ تا ۰/۳۵ مول گاز اسیدی به مول آمین برای تجهیزات از جنس فولاد کربنی محدود می‌شود. اگر چه MEA خودش اثرات خوردنده ندارد ولی محصولات نامطلوب آن بشدت باعث خوردگی می‌شود. MEA با عوامل اکسیدی مانند COS و  $CS_2$  و  $SO_2$  و  $SO_3$  واکنش می‌دهد و باید اکسیژن حاصل را برای جلوگیری از ایجاد خوردگی از سیستم خارج کرد. تجزیه MEA اثر آمین را کم می‌کند، اما با احیاء می‌توان بیشتر آمین بی اثر شده را بازیافت نمود. دی اتانول آمین همچون MEA عمل می‌کند و به آسانی گاز ترش را تا حد مشخصات گاز شیرین تصفیه نموده و خوردگی کمتری نسبت به MEA ایجاد می‌کند. دی اتانول آمین نسبت به  $CO_2$  و  $H_2S$  غیر انتخابی عمل می‌کند و هر دو را با هم جذب می‌کند و چون دارای فشار بخار کمتری از MEA می‌باشد، هدر رفتن آمین به علت تبخیر کمتر است.

همانطور که از نمودار ۲-۴ مشخص است استفاده از MDEA-DEA و DIPA-

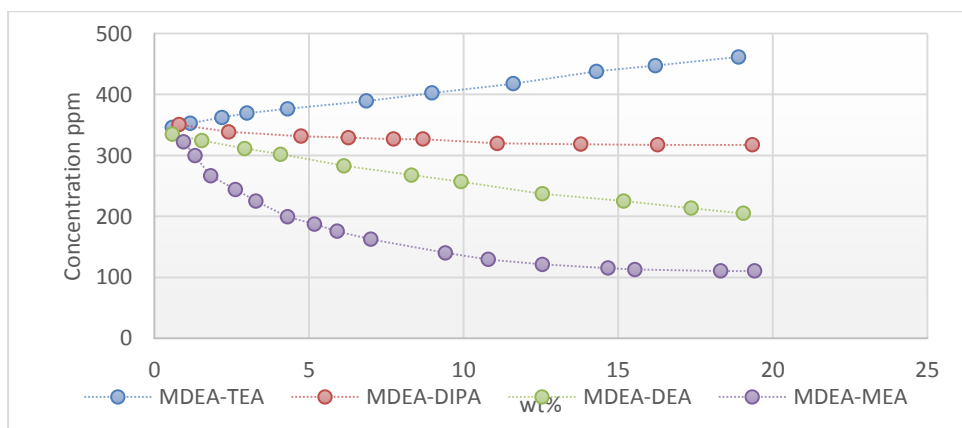
MDEA میزان  $H_2S$  خروجی افزایش پیدا می‌کند. این امر می‌تواند توجیه کننده افزایش بار

حرارتی ریویلر در نمودار قبلی گردد. ثابت واکنش MEA ۱۲۰۰ مرتبه بزرگتر از MDEA

می‌باشد که همین ویژگی آن سبب می‌گردد که  $\text{CO}_2$  در مدت زمان خیلی کوتاهی جذب گردد.



نمودار ۲-۴ تاثیر افزودنی بر MDEA در جذب  $\text{H}_2\text{S}$



نمودار ۳-۴ تاثیر افزودنی بر MDEA در جذب  $\text{CO}_2$

پس از بررسی میزان افزودنی به MDEA، با توجه به نمودارهای قبلی چهار نوع آمین ترکیبی انتخاب گردیده و تأثیر پارامترهای مختلف بر روی آنها مورد بررسی قرار گرفت. این آمین‌ها عبارتند از:

MDEA 40% - DEA 10%

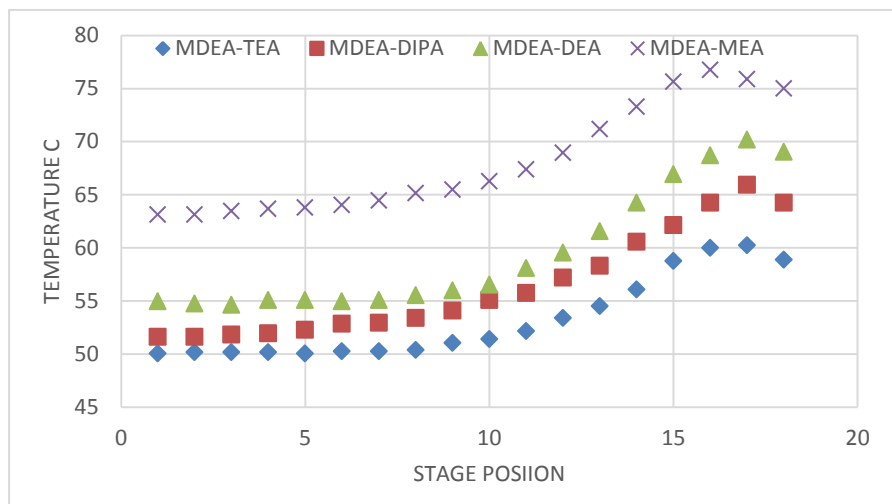
MDEA 40% - DIPA 5%

MDEA 40% - TEA 15%

MDEA 40% - MEA 20%

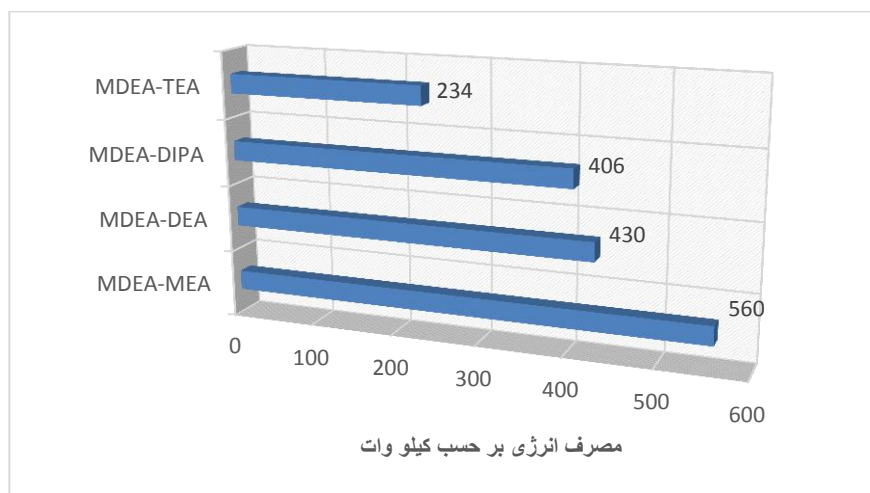
پارامترهای که در این قسمت مورد بررسی قرار می‌گیرند تأثیر هریک از این آمین‌ها بر پروفایل دمایی برج جذب و بار حرارتی کولر مورد مطالعه قرار می‌گیرند.

همانطور که از نمودار (۴-۴) مشخص است دمای سینی‌های برج جذب برای ترکیب MDEA-MEA بیشتر از سایر ترکیبات می‌باشد. دلیل این امر این است که سایر ترکیبات در برابر حرارت پایدار می‌باشند و از گرمای واکنش پایین برخوردار می‌باشند. با توجه به نتایج MDEA-TEA از میزان انرژی مصرفی کمتر در برخوردار می‌باشد به گونه‌ای که در صورت تعویض حلال TEA با MDEA انرژی مصرفی سیستم را می‌توان تا میزان ۶۰ درصد کاهش داد که دلیل آن پایین بودن گرمای مورد نیاز احیاءسازی حلال و در نتیجه انرژی مصرفی پایین عملیات احیاءسازی محلول در گردش است.



نمودار ۴-۴ بررسی مقایسه ای عملکرد آمینها بر روی برج جذب

نمودار میله‌ای (۴-۵) نشان دهنده میزان بار مصرفی کولر هوایی برای دبی  $1000 \text{ kg/h}$  آمین و شرایط عملیاتی واحد شیرین سازی را نشان می‌دهد. همانطور که از این نمودار قابل مشاهده می‌باشد بیشترین میزان انرژی مصرفی مربوط به MDEA-MEA و کمترین میزان مربوط به MDEA-TEA می‌باشد که با نتایج قبلی همخوانی دارد.



نمودار ۴-۵ بررسی مقایسه‌ای تاثیر نوع انتخاب آمین ترکیبی بر روی بار حرارتی کولر

نمودار (۶-۴) و (۷-۴) توانایی این آمین‌ها را در دبی  $750 \text{ kg/h}$  برای حذف  $\text{CO}_2$

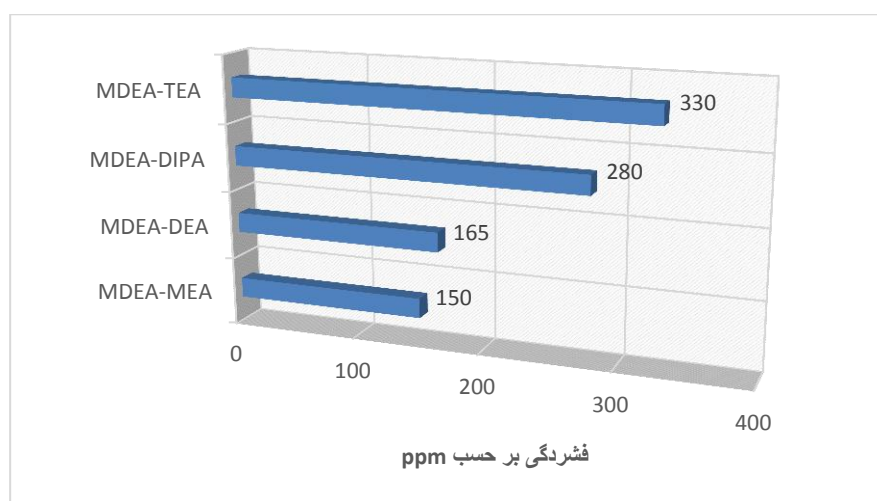
و  $\text{H}_2\text{S}$  نشان می‌دهد. همانطور که از این نمودارها مشخص است ترکیب MDEA-MEA و

MDEA-DEA بیشترین میزان حذف گازهای اسیدی را دارا می‌باشند. اگرچه میزان حذف

گازهای اسیدی در این نوع ترکیبی بیشتر می‌باشد باید در نظر داشت که این نوع ترکیبات به

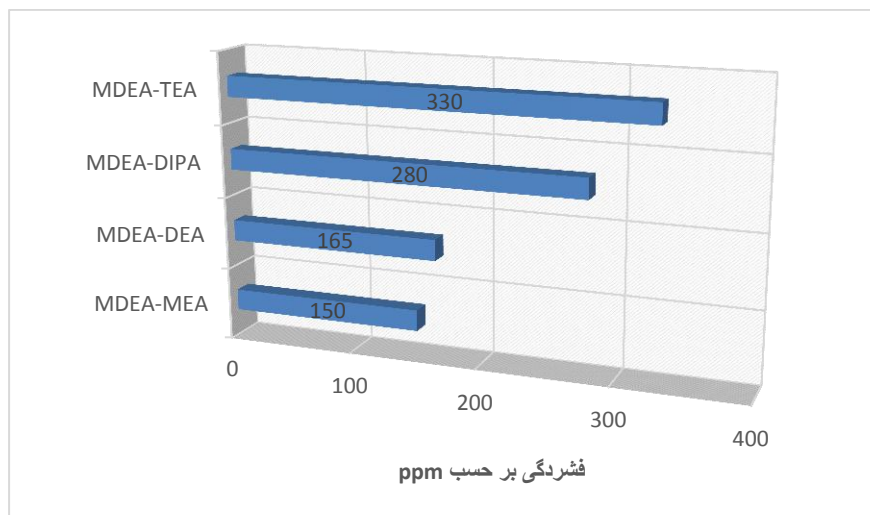
شدت خورنده می‌باشند و بنابراین باید پارامترهای طراحی برای واحد به صورت دقیق مورد

بررسی قرار گیرد تا از ایجاد خوردگی پیشگیری گردد.



نمودار (۶-۴) عملکرد آمین‌های مختلف در حذف  $\text{H}_2\text{S}$





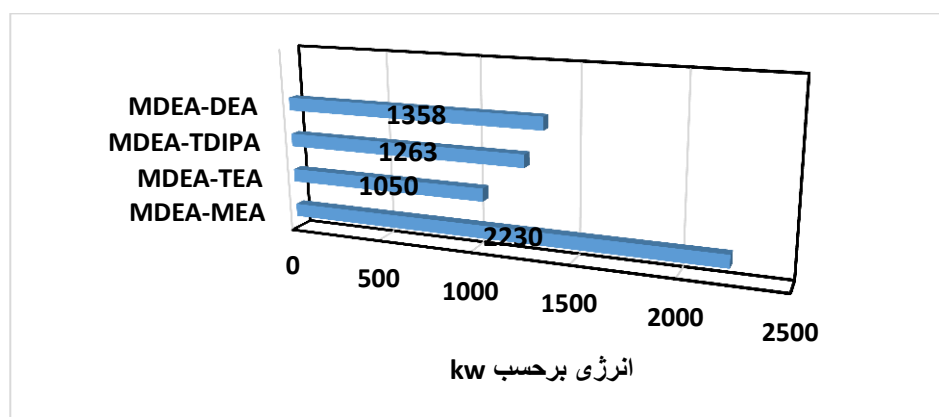
نمودار ۴-۷ عملکرد آمین‌های مختلف بر روی حذف  $\text{CO}_2$

با توجه به نتایج مورد اشاره باید گفت که انتخاب نوع آمین بستگی به دیدگاه تغییر در واحد شیرین‌سازی می‌باشد. چنانچه هدف کاهش مصرف انرژی می‌باشد و میزان گازهای اسیدی در محصولات از حساسیت بالایی برخوردار نیست انتخاب TEA بهترین گزینه می‌تواند باشد. اما چنانچه ترکیب محصولات و میزان گاز اسیدی مد نظر باشد باید از ترکیب MEA و DEA با MDEA استفاده نمود که در میان این دو ترکیب نیز DEA به دلیل دارا بودن خصلت خوردگی کم پیشنهاد می‌گردد.

#### ۴-۲-۱- تأثیر آمین انتخابی بر میزان انرژی مصرفی کل واحد

به منظور بررسی آمین انتخابی بر روی انرژی مصرفی کل واحد، از نرم‌افزار Aspen Energy Analyser استفاده شده است. این نرم افزار خروجی‌های نرم افزار Hysis را گرفته و پس از ارزیابی آنتالپی تمامی جریان‌ها سطح انرژی فرایند را به ما می‌دهد. همانطور که

از نمودار (۴-۸) مشخص است برای آمین MDEA-MEA بیشترین سطح مصرف انرژی نشان داده می‌شود. دلیل این امر افزایش بار حرارتی ری‌ویلر<sup>۱</sup> و کولرهای هوایی برای این نوع آمین می‌باشد. برای کاهش این میزان بار حرارتی باید تغییراتی در سیستم حرارتی فرآیند ایجاد گردد تا از ورود انرژی از بیرون سیستم به داخل واحد ممانعت به عمل آید. به این منظور نیاز به بهره جستن از تکنولوژی پینچ<sup>۲</sup> می‌باشد.



نمودار ۴-۸ بررسی آمین انتخابی بر انرژی مورد نیاز سیستم

برای مدل سازی جریان توسط مدل SVM با توجه به نوع تابع کرنل مورد استفاده در این تحقیق (تابع کرنل) RBF لازم است سه پارامتر  $C$ ،  $\gamma$  و  $\varepsilon$  بهینه شوند. برای بهینه سازی سه پارامتر مذکور از روش جستجوی شبکه استفاده شد. با روش بهینه سازی جستجوی شبکه، مقادیر  $C$ ،  $\gamma$  و  $\varepsilon$  به ترتیب ۴.۵، ۳ و ۰.۰۰۲ به دست آمد. همچنین برای ارزیابی نتایج مدل‌ها

<sup>1</sup> reboiler

<sup>2</sup> Pinch technology

از سه آماره ضریب تعیین  $R^2$  میانگین قدر مطلق خطا و جذر میانگین مربعات خطا استفاده شد.

#### ۴-۳- نتیجه گیری

تحلیل انرژی واحد بازیافت تصفیه گاز با Aspen Energy Analyzer انجام شد. شماتیک شبیه سازی واحد تصفیه گاز را با Aspen Energy Analyzer نشان داد نتایج شبیه سازی با Aspen Energy Analyzer نشان داد، کل انرژی واحد تصفیه گاز حدود  $e + 7 \text{ kJ/h}$  است. که انرژی منابع گرم فرآیندی در حدود  $e + 7 \text{ kJ/h}$  می باشد.

با توجه به نتایج MDEA-TEA از میزان انرژی مصرفی کمتری برخوردار می باشد به گونه ای که در صورت تعویض حلال TEA با MDEA انرژی مصرفی سیستم را می توان تا میزان ۶۰ درصد کاهش داد که دلیل آن پایین بودن گرمای مورد نیاز احیاء سازی حلال و در نتیجه انرژی مصرفی پایین عملیات احیاء سازی محلول در گردش است.

## ۴-۴- پیشنهادات

- با توجه به نتایج شبکه‌های عصبی، پیشنهاد می‌گردد در سیستم DCS پالایشگاه مورد تحقیق جهت پیش بینی اکسرژی<sup>۱</sup> و جلوگیری از اتلاف استفاده گردد.

- از آنجایی که بیشترین اتلاف در برج‌ها اتفاق می‌افتد پیشنهاد می‌گردد تا با استفاده از تجهیزات جانبی نظیر بویلر<sup>۲</sup> و یا کندانسور<sup>۳</sup> جانبی از اتلاف اکسرژتیک ممانعت گردد.

---

<sup>1</sup> exergy

<sup>2</sup> boiler

<sup>3</sup> condenser

## منابع:

- (۱) R. L. Kent, B. Eisenberg, "Pick Treatment for High CO<sub>2</sub> Removal". Hydrocarbon Processing, 5(1976), 87-96.
- (۲) [www.sgs.com](http://www.sgs.com) ( اردیبهشت ۹۷ )
- (۳) L.Banat, O. Younas, I. Didarul . "Energy and exergical dissection of a natural gas sweetening plant using methyldiethanol amine (MDEA) solution". Journal of Natural Gas Science and Engineering 16 (2014) 1-7.
- (۴) Krevelen, D. Hoffijzer, P: Part 1 General Theory. Rec. Trav.chim. 67,498-504,1994.
- (۵) [www.energyenergy.ir](http://www.energyenergy.ir) ( اردیبهشت ۹۷ )
- (۶) Y. G. Li, A. E. Mather. "Modelling Vapour – Liquid Equilibrium of CO<sub>2</sub> in Aqueous N-Methyldiethanolamine through the Simulated Annealing Algorithm". Ind. Eng. Chem. Res. 31,(1996),276-286
- (۷) A.L.Kohl, F.C.Riesenfeld, "Gas Purification", 3<sup>rd</sup> edition, Gulf Publication Company,(1979).
- (۸) Isaacs Ezra E., Frederick D. Otto, and Alan E. Mather "Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in an aqueous diisopropanolamine solution", J. Chem. Eng. Data, 1977, 22 (1), 71-73.
- (۹) Isaacs Ezra E., Frederick D. Otto, and Alan E. Mather. "Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in a Sulfinol solution" J. Chem. Eng. Data, 1977, 22 (3), 317-319.
- (۱۰) ISAACS E. E., F. D. OTTO and A. E. MATHER. "The Solubility of Mixtures of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulphide in an Aqueous DIPA Solution", Can.J.Chem.Eng., Vol. 55, April, 1977, p 210-213.

(١١) Ishii Yoshikazu, Fred D. Otto, “An efficient simultaneous correction procedure for multicomponent, multistage separation calculations for non-ideal systems”, Computers and Chemical Engineering 25 (2001) 1285–1298.

(١٢) Jones J. H., H. R. Froning, and E. E. Claytor Jr.”Solubility of Acidic Gases in Aqueous Monoethanolamine”, J.Chem.Eng.Data,1959 , vol 4, 1, p.

(١٣) Joosten ,G.E.H. and Danckwerts,P.V. "Solubility and Diffusivity of Nitrous Oxide in Equimolar Potassium Carbonate-Potassium Bicarbonate Solutions at 25°C and 1 Atm”, J.Chem.Eng.Data,1972 ,17,4,452-454.

(١٤) Jou, F.Y., Mather, A.E. and Otto, F.D.,” Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions”,Ind. Eng. Chem. Process Des, Dev.1982,21, 539-544.

(١٥) Jou, F.Y., Carroll, J.J., Mather, A.E., and Otto, F.D.,” Solubility of Methane and Ethane in Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine”,J. Chem. Eng. Data ,1998,43,5,781-784.

(١٦) - F.-Y. Jou, H.-J. Ng, J.E. Critchfield, A.E. Mather,” Solubility of propane in aqueous alkanolamine solutions”, Fluid Phase Equilibria, 194–197 (2002) 825–830.

(١٧) A. Shahsavand, F. Derakhshan Fard, F. Sotoudeh. “Application of artificial neural networks for simulation of experimental CO<sub>2</sub>absorption data in a packed column”. Journal of Natural Gas Science and Engineering 3 (2012) 518-529.

(١٨) M. Rezakazemi, Z. Niazi, M. Mirfendereski, S.Shirazian,T. Mohammadi, A.Pak . “CFD simulation of natural gas sweetening in a gas–liquid contactor”. Chemical Engineering Journal168 (2012) 1217–1226.

(١٩) M. Koolivand Salookia, R. Abedini, H. Adib, H. Koolivand. “Design of neural network for manipulating gas refinery sweetening regenerator column outputs”. Separation and Purification Technology 82 (2011) 1–9.

- (۲۰) H. Adib, F. Sharifi, N. Mehranbod, N. Moradi Kazerooni, M. Koolivand. "Support Vector Machine based modeling of an industrial natural gas sweetening plant". *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 14 (2013) 121-131.
- (۲۱) Wael A. Fouad, Abdallah S. Berrouk. "Using mixed tertiary amines for gas sweetening energy requirement reduction". *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 11 (2013) 12-17.
- (۲۲) R. Faiz, M. Al-Marzouqi. "Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using MEA in hollow fiber membrane contactors." *Journal of Membrane Science* 342 (2013) 269–278.
- (۲۳) R. Abdulrahman, I.M. Sebastine . "Natural gas sweetening process simulation and optimization: A case study of Khurmalafeld in Iraqi Kurdistan region. R.K." *Journal of natural Gas Science and Engineering* 14 (2013) 116-120.
- (۲۴) R. Abdulrahman, I. Sebastine. "Effect of lean amine temperature on amine gas sweetening. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*" 49,4, ( 2013).
- (۲۵) L. Peters, A. Hussain, M. Follmann, T. Melina , M.-B. Hägg . "CO<sub>2</sub> removal from natural gas by employing amine absorption technology—A technical and economical analysis". *Chemical Engineering Journal* 172 (2013) 952– 960.
- (۲۶) L. Banat, O. Younas, I. Didarul . "Energy and exergical dissection of a natural gas sweetening plant using methyldiethanol amine (MDEA) solution". *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 16 (2014) 1-7.
- (۲۷) غلامی، محمدرضا، " بهینه سازی و شیرین سازی واحد شیرین سازی گاز طبیعی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان (دانشکده مهندسی شیمی)، (۱۳۷۹).

## ABSTRACT:

Natural gas purification of hydrogen sulphide and carbon dioxide compounds is used to reduce the risks of poisoning, environmental issues and increase the thermal value and export of gas, which is known as gas sweetening. In this study, it has been tried to identify and study the parameters that are effective in the removal of acid gases by simulating a gas refining unit. A comparative study of different amines will also be made. The parameters studied include:

Diethanolamine viscosity, low amine temperature, weak amine pressure, low amine flow rate, upper flow rate from the stripping tower (thermal load of the reboiler), change in amine consumption from DEA to MDE, number of trays in absorber and stripping towers, and the use of vapor instead of compensatory water in the system. After changing the design parameters and their results, several studies that changed the parameters simultaneously were considered and the effect of each on the characteristics of the treated gas was studied.

**Keywords:** gas refinery – simulating – amines – gas sweetening – absorption tower





Energy Institute for Higher Education  
Faculty Of Engineering  
Mechanical Engineering-Energy Conversion Department Of  
Thesis For  
Degree Of Master Of Science (M.Sc)

**Title:**

Optimization and simulation of the gas  
purification unit (no. 101, phases 4 & 5 in South  
Pars) using the response surface methodology

**Supervisor:**

Dr. Yousef Yassi

**Advisor:**

Dr. Mohamadreza Azimi

**By:**

Amirhosein Javadi Shoar

**Summer 2018**

