ملی مهندسی شیمـــی ایران

دانشگاه فردوسی مشهد - آبان ۱۴۰۰

کنگره ۱۷ هُمین

گواهی ارائه مقاله

بدین وسیله گواهی می شود که مقاله با عنوان

بررسی اثر دما و دبی آمین تمیز بر رد کردن دی‌اکسید کربن در واحدهای شیرین‌سازی گاز طبیعی بر پایه MDEA

با نویسندگی: امید صباغ، میثم وحیدی فردوسی و محمد علی فنائی

در هفدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران که در تاریخ ۱۸ تا ۲۰ آبان در گروه مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد برگزار گردید، مورد پذیرش قرار گرفته و ارائه شده است.

اکبر شاهسوند
دبیر علمی کنگره

وحید تقی خانی
دبیر انجمن مهندسی شیمی ایران

مهدی پور افشاری
دبیر کنگره

بررسی اثر دما و دبی آمین تمیز بر رد کردن دی‌اکسید کربن در واحدهای شیرین‌سازی گاز طبیعی بر پایه MDEA

امید صباغ[*,۱]، میثم وحیدی فردوسی[۱]، محمد علی فنائی[,۲]**

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

[*]*omidsabbagh@yahoo.com*
[**]*fanaei@um.ac.ir*

چکیده

متیل دی‌اتانول آمین (MDEA) بطور انتخاب‌پذیر H_2S را جذب نموده در حالی که به حجم بالایی از CO_2 اجازه عبور می‌دهد. این خاصیت باعث شده که MDEA در فرآیندهای مختلفی از قبیل فراورش گاز طبیعی، فرآیند تصفیه گاز دنباله (Tail gas treating) و سنتز گاز در سیکل ترکیبی گاز رسانی یکپارچه (IGCC) بکار گرفته شود. امروزه تحقیقات بسیاری در زمینه عوامل موثر بر رد کردن دی‌اکسید کربن (CO_2 slip) انجام شده است. مطالعه پیش‌رو با استفاده از شبیه‌سازی یک واحد صنعتی، بطور همزمان اثر دما و دبی آمین تمیز بر پارامتر مذکور را ارزیابی می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که کاهش دمای آمین ورودی تا حد ممکن و افزایش دبی آمین گردشی می‌تواند موجب افزایش انتخاب‌پذیری MDEA و رد کردن CO_2 گردد.

واژه‌های کلیدی: رد کردن CO_2، انتخاب‌پذیری MDEA، دمای آمین تمیز، دبی آمین گردشی

۱- مقدمه

در گذشته استفاده از محلول‌های آمین برای دستیابی به گاز شیرین با ppm ۴ سولفید هیدروژن همیشه با حذف تقریبی تمام دی‌اکسید کربن همراه بود. اما امروزه صنعت فراورش گاز به طور معمول نیاز به باقی ماندن مقادیر مختلفی از CO_2 در گاز را داشته و همچنین خواستار آن است که مشخصات کیفی سختگیرانه‌تری برای

۱- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی دانشگاه فردوسی مشهد، شبیه‌سازی، طراحی و کنترل فرآیند
۲- دانشیار دانشگاه فردوسی مشهد، مهندسی شیمی، شبیه‌سازی، طراحی و کنترل فرآیند

محصول خروجی واحدها برآورده شود. در این زمینه MDEA به عنوان یک حلال انتخاب‌پذیر قادر است که ضمن رد کردن قسمت زیادی از CO_2 موجود در خوراک ترش، میزان H_2S را به چند ppm برساند. در سال‌های اخیر مطالعات مختلفی در زمینه افزایش میزان رد کردن CO_2 انجام شده است. ویلند و دینگمن در سال ۲۰۰۱ رابطه بین هیدرولیک سینی/پکینگ را با میزان CO_2 رد شده بررسی نمودند [۱]. آن‌ها در سال ۲۰۰۳ بر چگونگی عملکرد فناوری‌های نوین آمین و رد کردن مناسب CO_2 در محلول MDEA متمرکز شدند [۲]. در پژوهش دیگری در سال ۲۰۰۹، سیگریوز و ویلند محدودیت‌های استفاده از محلول‌های MDEA در حذف CO_2 را ارزیابی کردند [۳]. ویلند و هچر در سال ۲۰۱۱ به مطالعه اثر بارگذاری گازهای اسیدی و دبی گردشی MDEA بر میزان CO_2 رد شده پرداختند [۴]. تاثیر محل ورود آمین به برج جذب، دبی آمین گردشی و دمای آمین تمیز بر انتخاب‌پذیری MDEA به طور جداگانه توسط اسپونر و درخشان در سال ۲۰۱۲ بررسی گردید [۵]. کوپر و ویلند در سال ۲۰۱۶ تغییرات میزان CO_2 را بر اساس عملکرد برج جذب در یک واحد تولید آمونیاک مطالعه نمودند [۶]. جونز و والترز در سال ۲۰۱۷ اثر برخی از آلاینده‌های محلول MDEA که با CO_2 واکنش می‌دهند را بر انتخاب‌پذیری این آمین مشخص کردند [۷]. همانطور که مشاهده می‌شود، بیشتر مطالعات انجام شده بر تأثیر منفرد هر یک از پارامترهای حساس متمرکز می‌باشند. اما این مقاله اثر دما و دبی آمین تمیز را بر میزان رد کردن CO_2 بطور همزمان ارزیابی می‌کند. در این پژوهش از Aspen Hysys (V. 8.3) برای مدل‌سازی برج جذب و از داده‌های یک واحد صنعتی شیرین‌سازی برای اعتبارسنجی مدل‌های ترمودینامیکی و سینتیکی استفاده می‌شود.

۲- اساس خاصیت انتخاب‌پذیری MDEA

تحقیقات متنوعی در زمینه سنتیک واکنش CO_2 با MDEA صورت گرفته است [۸ و ۹]. وایدیا و کِنیگ نیز بررسی جامعی در این ارتباط داشته‌اند [۱۰]. روابط ۱ تا ۴ مکانیزم واکنش آمین‌های نوع سوم با CO_2 را نشان می دهند. MDEA هیدروژن متصل به نیتروژن ندارد و مستقیما با دی‌اکسید کربن ترکیب نمی‌شود. بر این اساس این واکنش تنها پس از حل شدن گاز CO_2 در آب و تشکیل یون بی‌کربنات صورت می‌گیرد.

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \quad (۱)$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (۲)$$

$$H^+ + R_1R_2R_3N \rightarrow R_1R_2R_3NH^+ \quad (۳)$$

$$CO_2 + H_2O + R_1R_2R_3N \rightarrow R_1R_2R_3NH^+ + HCO_3^- \quad (۴)$$

واکنش CO_2 با آب کند بوده و تولید اسید کربونیک زمان‌بر است. به محض تشکیل این اسید، MDEA با آن واکنش داده و این پیوند تا زمان احیای آمین شکسته نمی‌شود. با این توصیف، حذف CO_2 با آمین‌های نوع سوم بصورت سنتیکی توسط سرعت واکنش ارائه شده در رابطه (۱) کنترل می‌گردد.

از طرف دیگر همانطور که در رابطه ۵ مشاهده می‌شود، H_2S مستقیما با MDEA واکنش می‌دهد. این واکنش بسیار سریع اتفاق افتاده و به همین دلیل حذف H_2S تقریباً همواره محدودکننده تعادل می‌باشد. تعادلی که در هر مرحله تماس در برج جذب بین گاز و مایع انجام می‌گیرد.

$$H_2S + R_1R_2R_3N \rightarrow R_1R_2R_3NH^+ + HS^- \quad (۵)$$

۳- شبیه‌سازی و اعتبارسنجی برج جذب

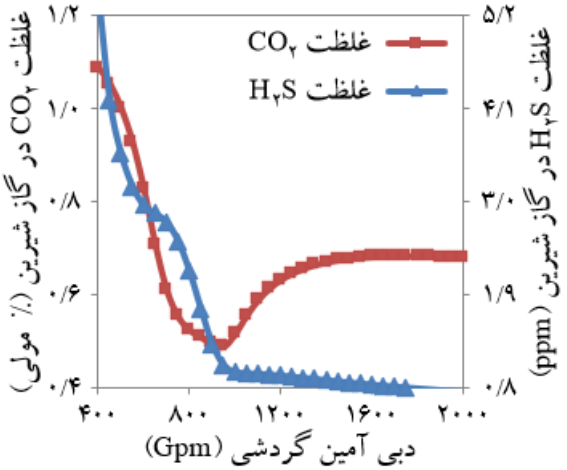
واحد شیرین‌سازی بیدبلند به عنوان واحد صنعتی مورد استفاده در این مطالعه دارای یک برج جذب از نوع پر شده بوده که اطلاعات آن در مرجع [۱۱] گزارش شده است. برای شبیه‌سازی این برج، بسته ترمودینامیکی ACID GAS از نرم‌افزار Aspen Hysys جهت پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی بکار می‌رود. علاوه بر این به منظور واقع گرایانه بودن شبیه‌سازی مذکور از مدل غیر تعادلی مبتنی بر سرعت (Rate-Based) استفاده می‌شود. در این حالت می‌توان انتقال جرم و حرارت را محدود در نظر گرفت که به تبع آن کارایی سینی‌ها/ پکینگ‌ها در طول برج متفاوت خواهد بود. مشخصات خوراک و گاز شیرین خروجی از برج جذب واحد مورد بررسی در شرایط واقعی و شبیه‌سازی در جدول ۱ مشخص می‌باشند.

جدول ۱- نتایج شبیه‌سازی گاز شیرین خروجی از برج جذب و داده‌های واقعی آن

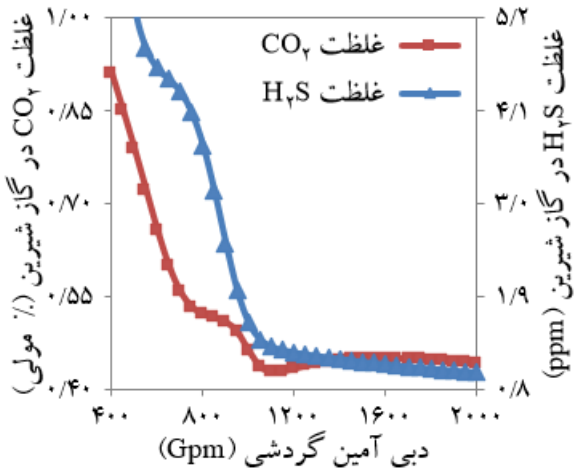
پارامتر	خوراک گازی	گاز شیرین		
		واقعی	شبیه‌سازی	خطا (٪)
دما (°C)	۱۸/۵۵	۴۰/۰۰	۳۷/۰۸	۷/۸۰
فشار (bar)	۵۵/۵۰	۵۵/۰۵	۵۵/۰۰	ناچیز
دبی (MMSCMD)	۶/۴۶۸	۶/۳۰۳	۶/۳۸۱	۱/۲۰
غلظت H_2S (ppm)	۱۹۵۰	۲/۰۰	۲/۰۱	ناچیز
غلظت CO_2 (٪)	۱/۷۴	۰/۵۹	۰/۵۲	۱۲/۷۶
غلظت N_2 (٪)	۵/۴۹	۵/۶۰	۵/۵۶	ناچیز
غلظت CH_4 (٪)	۸۷/۲۵	۸۸/۴۵	۸۸/۳۳	ناچیز
غلظت C_2H_6 (٪)	۳/۹۸	۴/۰۰	۴/۰۳	ناچیز
غلظت C_3H_8 (٪)	۰/۸۸	۰/۸۷	۰/۸۹	۲/۳۵
غلظت $i\text{-}C_4H_{10}$ (٪)	۰/۱۳	۰/۱۳	۰/۱۳	ناچیز
غلظت $n\text{-}C_4H_{10}$ (٪)	۰/۱۸	۰/۱۸	۰/۱۸	۱/۱۱
غلظت C_5^+ (٪)	۰/۱۷	۰/۱۶	۰/۱۷	۵/۸۸

٤- نتایج و بحث

روند تغییرات غلظت گازهای اسیدی در محصول شیرین خروجی از بالای برج جذب، پروفایل دمایی آمین در طول برج و چگونگی تغییرات دمای آمین غنی خروجی از پایین برج در اشکال ۱ تا ۶ به ازای دماهای ۳۴ و ۴۵ °C برای آمین تمیز در محدوده دبی آمین گردشی ۴۰۰ تا ۲۰۰۰ گالن بر دقیقه (Gpm) نشان داده شده است. مطابق شکل‌های ۱ و ۲، افزایش دبی آمین گردشی تا ۹۵۰ Gpm منجر به کاهش غلظت H_2S و CO_2 در گاز شیرین می‌شود. اما با افزایش بیشتر دبی در شرایطی که دمای آمین ورودی ۳۴ °C است، میزان جذب CO_2 کاهش و غلظت آن در گاز شیرین افزایش می‌یابد. این در حالی است که روند نزولی میزان H_2S در گاز شیرین همچنان ادامه دارد. دلیل این امر را می‌توان در مکانیزم جذب CO_2 توسط محلول آبی MDEA جستجو نمود. از آنجا که واکنش CO_2 با محلول آمین توسط سنتیک واکنش کنترل می‌شود، لذا افزایش دما منجر به افزایش نرخ واکنش و جذب بیشتر CO_2 خواهد شد. با این توصیف زمانی که دمای آمین ورودی پایین باشد و دبی آمین گردشی افزایش یابد، تجمع گرمای واکنش در محلول نمی‌تواند منجر به افزایش چشمگیر دمای آمین شود.

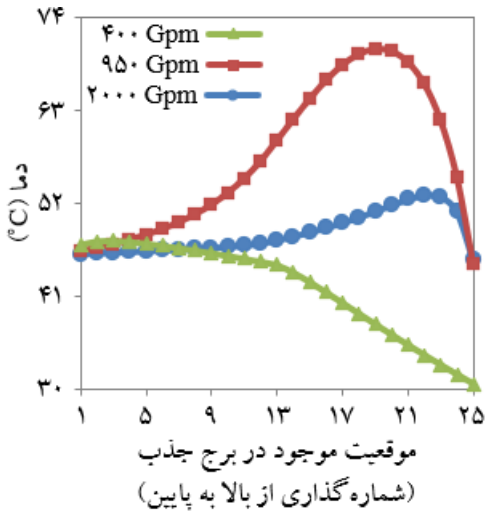


شکل ۱- تغییرات میزان CO_2 و H_2S گاز شیرین بر حسب دبی آمین گردشی در دمای ۳٤ °C آمین تمیز

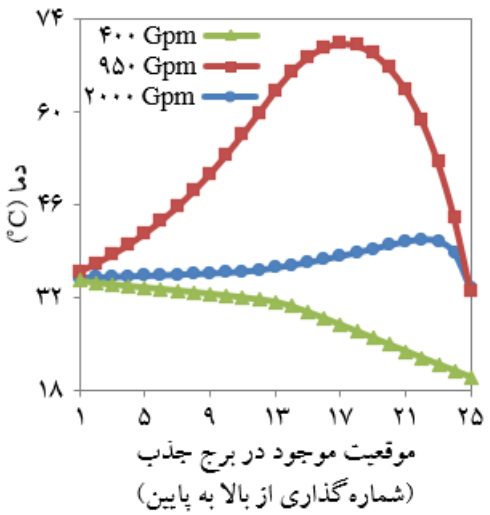


شکل ۲- تغییرات میزان CO_2 و H_2S گاز شیرین بر حسب دبی آمین گردشی در دمای ٤٥ °C آمین تمیز

از آنجا که در شکل ۱ مشخص گردید که رد کردن CO_2 در دبی‌های بیشتر از ۹۵۰ گالن بر دقیقه صورت می‌گیرد، لذا در نمودارهای پیش‌رو تنها دبی آمین گردشی ۲۰۰۰ Gpm بررسی می‌شود. مطابق شکل ۳ در این دبی زمانی که دمای آمین ورودی ۳۴ °C باشد، هرگز دما محلول آمین در طول برج به ۴۰ °C نخواهد رسید. این در حالی است که در دبی آمین گردشی مذکور با افزایش دمای ورودی آمین تا ۴۵ °C (شکل ۴)، دمای محلول در برج جذب از مرز ۵۰ °C نیز عبور می‌نماید. با توجه به آنچه که مطرح شد، به نظر می‌رسد که حداقل دمای لازم جهت شروع واکنش محلول MDEA با گاز CO_2، در این نمونه مطالعاتی بیش از ۴۰ °C می‌باشد.

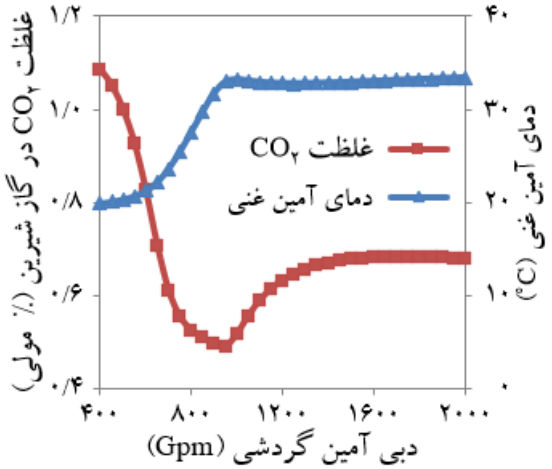


شکل ۳- تغییرات دمای برج جذب در طول برج به ازای دبی‌های مختلف در دمای ۳۴ °C آمین تمیز

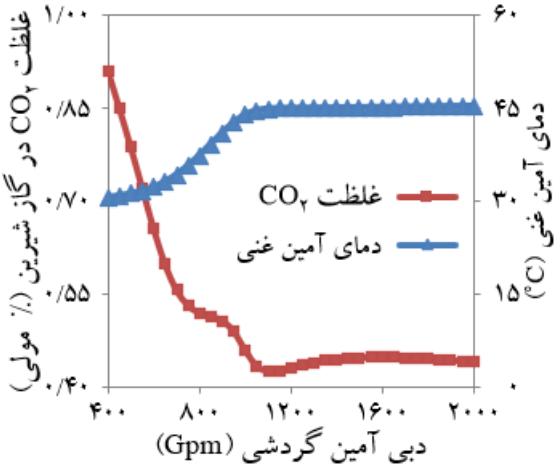


شکل ٤- تغییرات دمای برج جذب در طول برج به ازای دبی‌های مختلف در دمای ٤٥ °C آمین تمیز

در شکل‌های ۵ و ۶ نحوه تغییرات دمای آمین غنی خروجی از پایین برج جذب و رابطه آن با دبی گردشی آمین نشان داده شده است. همانطور که انتظار می‌رود، نقطه‌ای که حداکثر دما در آن ظاهر می‌شود، همان نقطه ای است که بیشترین جذب CO_2 رخ داده و بیشترین گرمای واکنش آزاد شده است. بر این اساس اینگونه استنباط می‌گردد که در صورت عدم نیاز به جذب CO_2 و در جهت افزایش انتخاب‌پذیری MDEA، می‌توان دمای آمین ورودی را تا حد ممکن کاهش داده و دبی آن را نیز بیش از حد نرمال زیاد نمود.



شکل ۵- تغییرات میزان CO_2 گاز شیرین و دمای آمین غنی بر حسب دبی آمین گردشی در دمای ۳٤ °C آمین تمیز



شکل ٦- تغییرات میزان CO_2 گاز شیرین و دمای آمین غنی بر حسب دبی آمین گردشی در دمای ٤٥ °C آمین تمیز

۵- جمع‌بندی

دستیابی به حداکثر انتخاب‌پذیری H_2S نسبت به CO_2 با استفاده از حلال و شرایط عملیاتی مطلوب حاصل می‌شود. بدین منظور، این مطالعه به ارزیابی شرایط فرآیندی مناسب جهت افزایش میزان رد نمودن CO_2 پرداخته است. در این راستا برج جذب یک واحد شیرین‌سازی گاز طبیعی با نرم‌افزار Aspen Hysys شبیه‌سازی و در مقایسه با داده‌های صنعتی آن اعتبارسنجی گردید. در ادامه اثر تغییرات دمای آمین تمیز و دبی آمین گردشی بطور همزمان روی انتخاب‌پذیری محلول ۴۰٪ وزنی MDEA مورد بررسی و آنالیز قرار گرفت. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که میزان رد نمودن CO_2 با کاهش دمای برج جذب، افزایش می‌یابد. این عمل را می‌توان با حداکثرسازی دبی جریان آمین خنک انجام داد تا برج جذب در دمایی کمتر از ۴۰ $^{\circ}C$ نگه داشته شود.

تشکر و قدردانی

این پروژه در جریان تحقیقات مربوط به بهینه‌سازی پالایشگاه گاز بیدبلند انجام شده است. لذا نویسندگان از مسئولان واحد تحقیقاتی این پالایشگاه بخاطر ارائه کلیه اطلاعات عملیاتی و پشتیبانی مالی تشکر می‌کنند.

مراجع

[1] Weiland, R. H., Dingman, J. C. “How to increase CO2 slip”, Laurance reid gas conditioning conference, pp. 25-28, 2001.
[2] Weiland, R. H., Sivasubramanian, M. S., Dingman, J. C. “Effective amine technology: controlling selectivity, increasing slip, and reducing sulfur”, Laurance reid gas conditioning conference, pp. 79-98, 2003.
[3] Seagraves, J., Weiland, R. H. “Treating high CO2 gases with MDEA”, Petroleum technology quarterly, 2009.
[4] Weiland, R. H., Hatcher, N. A. “Stable Operating Limits in Amine Treating Units”, Laurance reid gas conditioning conference, 2011.
[5] Spooner, B., Derakhshan, F. “Reduce CO2 in acid gas from amine-based TGTUs: Improve furnace temperature and sulfur recovery”, Hydrocarbon processing, Vol. 91, pp. 31-34, 2012.
[6] Cooper, E., Weiland, R. “Reducing CO2 Slip from the Syngas Unit of an Ammonia Plant:, Nitrogen+ Syngas, Vol. 2, S165-S170, 2016.
[7] Jones, C., Walters, M. “Effect of solvent contaminants on amine selectivity”, Laurance reid gas conditioning conference, 2017.
[8] Haimour, N., Bidarian, A., Sandall, O. C. “Kinetics of the reaction between carbon dioxide and methyldiethanolamine”, Chemical engineering science, Vol. 42, pp. 1393-1398, 1987.
[9] Benamor, A., Aroua, M. K. “An experimental investigation on the rate of CO2 absorption into aqueous methyldiethanolamine solutions”, Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 24, pp. 16-23, 2007.
[10] Vaidya, P. D., Kenig, E. Y. “CO2- alkanolamine reaction kinetics: a review of recent studies”, Chemical Engineering & Technology, Vol. 30, pp. 1467-1474, 2007.
[11] صباغ، امید، "بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و ساختار واحد شیرین‌سازی گاز طبیعی"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی (شبیه‌سازی و طراحی فرآیند)، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۹۳.

تمایل دارم این مقاله را در بخش ■ پوستر □ شفاهی ارائه نمایم.

Investigating the effect of lean amine temperature and circulation rate on CO_2 slip in MDEA-based Gas sweetening plants

Omid Sabbagh[*], Maissam Vahidi Ferdowsi, and Mohammad Ali Fanaei[**]
[*]*omidsabbagh@yahoo.com*
[**]*fanaei@um.ac.ir*

Abstract
MDEA selectively removes H_2S while allowing a large fraction of CO_2 to slip through unabsorbed. This property has led MDEA to be used in a variety of processes including natural gas processing, Claus tail gas treating, and synthesis gas treating for integrated gasification combined cycle (IGCC) process. Nowadays, a lot of researches are done on the relationship between sensitive parameters and CO_2 slip. In this study, the effect of lean amine temperature and circulation rate on CO_2 slip is evaluated simultaneously by using the simulation of an industrial unit. The results demonstrate that the reducing of inlet amine's temperature as much as possible and increasing amine circulation flow rate can increase the selectivity of MDEA and CO_2 slip.

Keywords: CO_2 slip, MDEA selectivity, Lean amine temperature, Amine circulation rate