



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران جنوب

دانشکده تحصیلات تکمیلی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد 'M.SC'

عنوان:

بررسی امکان جایگزینی ترکیبات آمین بجای DEA در فرایند
شیرین سازی گازها

استاد راهنما:

نگارش:

فهرست مطالب

صفحه	عنوان چکیده
فصل اول	
۱-۱-۱	مقدمه
۲-۱	انتخاب فرآیند
۳-۱	اصول جذب
۴-۱	انواع گازها
۵-۱	تاریخچه کاربرد روش‌های تصفیه گاز
۶-۱	سیستم‌های فرآورش تصفیه گاز با آمین
۷-۱	کیفیت استاندارد گاز شیرین
فصل دوم	
۱-۲	معرفی آلکانول آمین‌ها
۲-۲	شیمی پایه
۳-۲	انتخاب محلول فرآیند
۱-۳-۲	منواتانول آمین (MEA)
۲-۳-۲	ترکیبات منواتانول آمین - گلیکول
۳-۳-۲	دی اتانول آمین (DEA)
۴-۳-۲	دی گلیکول آمین (DGA)
۵-۳-۲	دی ایزوپروپانول آمین (DIPA)
۶-۳-۲	متیل دی اتانول آمین (MDEA)
۷-۳-۲	آمین‌های ترکیبی
۴-۲	غلظت آمین
۵-۲	سیستم‌های جریان
۱-۵-۲	طرح جریان اساسی
۲-۵-۲	شتشوی آبی برای بازیافت آمین
۳-۵-۲	چرخه‌های چند جریانی
۴-۵-۲	جذب همزمان
۶-۲	تبادل محلول آمین با گازهای اسیدی
۷-۲	فشارهای بخار محلول آمین
۸-۲	گرمای واکنش

۵۳	۹-۲- کارخانه‌های آلکانول آمین‌ها
۵۳	۹-۲-۱- منو اتانول آمین (MEA)
۵۵	۹-۲-۲- دی اتانول آمین (DEA)
۵۵	۹-۲-۳- دی گلیکول آمین (DGA)
۵۷	۹-۲-۴- میتل دی اتانول آمین (MDEA) و آمین‌های ترکیبی
۵۹	۹-۲-۵- دی ایزوپروپانول آمین (DIPA)
۶۱	۹-۲-۱۰- حذف گوگرد معدنی توسط محلول‌های آمینه

فصل سوم

۶۳	۱-۳- استفاده از آمونیاک جهت دفع گازهای اسیدی (H_2S, CO_2)
۶۳	۳-۱-۱- فرآیند Still otto
۶۵	۳-۱-۲- فرآیند Krupp wilputte
۶۶	۳-۱-۳- فرآیند DIAMOX
۶۸	۳-۲- محلول‌های نمک قلیایی برای جداسازی گازهای اسیدی
۶۹	۳-۲-۱- فرآیند کربنات پتاسیم داغ (Benfield)
۶۹	۳-۲-۲- فرآیند Catacarb
۷۲	۳-۲-۳- فرآیند Flexorb HP
۷۴	۳-۲-۴- فرآیند Giammarco – Vetrocoke
۷۶	۳-۲-۵- جذب دی اکسید کربن در محلول‌های کربنات قلیایی
۷۶	۳-۲-۶- فرآیند Seaboard
۷۹	۳-۲-۷- فرآیند Vacuum Carbonate
۸۳	۳-۲-۸- فرآیند Vacasulf
۸۳	۳-۲-۹- فرآیند فسفات تری پتاسیم
۸۵	۳-۲-۱۰- فرآیند فنولیت سدیم
۸۶	۳-۲-۱۱- فرآیند Alkacid
۸۶	۳-۲-۱۲- فرآیند Caustic Wash
۸۸	۳-۳- فرآیندهای محلول فیزیکی ساده
۸۸	۳-۳-۱- فرآیند محلول Flure
۸۸	۳-۳-۲- فرآیند selexol
۹۲	۳-۳-۳- فرآیند Sepasolv MPE
۹۲	۳-۳-۴- فرآیند Purisol
۹۲	۳-۳-۵- فرآیند Rectisol

۹۴	Ifpexol فرآیند ۳-۳-۶
۹۸	فرآیندهای با ترکیب حلال فیزیکی و شیمیایی ۳-۳-۴
۹۸	Amisol فرآیند ۳-۴-۱
۹۸	Selefining فرآیند ۳-۴-۲

فصل چهارم

۱۰۲	مقدمه ۴-۱
۱۰۲	مدل سازی و شبیه سازی فرآیند ۴-۲
۱۰۳	معرفی بخش هایی از قابلیت های شبیه ساز به کار برده شده ۴-۳
۱۰۳	Hysys محیط های اصلی ۴-۳-۱
۱۰۴	Hysys عناصر داخلی ۴-۳-۲
۱۰۴	Hysys شرح مختصری از طرز کار با نرم افزار ۴-۳-۳
۱۰۶	شبیه سازی فرآیند شیرین سازی گاز با حلال (DEA) ۴-۴
۱۱۵	جایگزینی متیل دی اتانول آمین (MDEA) به جای DEA در فرآیند شیرین سازی گاز ۴-۵
۱۱۵	استفاده از ترکیب MDEA و DEA به جای DEA در فرآیند ۴-۶
۱۱۹	استفاده از ترکیب MDEA و MEA بجای DEA در فرآیند ۴-۷
۱۲۲	مقایسه نتایج حاصل از جایگزینی ترکیبات آمین به جای DEA ۴-۸
۱۲۴	بحث و نتیجه گیری ۴-۹

ضمیمه : عملیات شبیه سازی کامل فرآیندهای شیرین سازی گاز

منابع و مراجع

فهرست جداول

جدول (۱-۱)-ناخالصی های اصلی فاز گاز.....	۵
جدول (۱-۲)-راهنمایی برای انتخاب فرآیند در دفع H ₂ S و CO ₂	۵
جدول (۲-۱)-خواص فیزیکی الکانول آمین ها	۱۸
جدول (۲-۲)-مقایسه داده های عملیاتی سیستم های MEA با DEA	۲۶
جدول (۲-۳)- مقایسه داده های عملیاتی سیستم های MEA-DGA با DGA	۲۶
جدول (۲-۴)-مقایسه UCARSOL با DIPA برای بازیافت H ₂ S از کارخانه Claus.....	۲۶
جدول (۲-۵)-حلالیت گازهای اسیدی در محلولهای MEA آبی	۳۸
جدول (۲-۶)-حلالیت CO ₂ در محلول MEA ۳۰٪ وزنی	۳۸
جدول (۲-۷)-حلالیت H ₂ S در محلولهای MEA	۳۸
جدول (۲-۸)-حلالیت گازهای اسیدی در محلولهای DEA آبی	۴۳
جدول (۲-۹)- حلالیت گازهای اسیدی در محلولهای MDEA آبی.....	۴۷
جدول (۲-۱۰)-آنتالپی دیفرانسیلی محلول برای گازهای اسیدی در MEA، DEA، MDEA.....	۵۲
جدول (۲-۱۱)-میانگین تقریبی آنتالپی برای موقعیت های جاذب مربوط به دستگاه تجاری نمونه.....	۵۲
جدول (۲-۱۲)-داده های عملیاتی از دو کارخانه تصفیه گاز با MEA	۵۴
جدول (۲-۱۳)-داده های عملیاتی از تست واحد بزرگ برای جذب CO ₂ از آمونیاک.....	۵۴
جدول (۲-۱۴)-اطلاعات عملیاتی برای جاذب های DEA آبی	۵۶
جدول (۲-۱۵)-اطلاعات عملیاتی برای یک کارخانه DEA در گاز طبیعی فشار بالا.....	۵۶
جدول (۲-۱۶)-اطلاعات عملیاتی از دو کارخانه DGA	۵۸
جدول (۲-۱۷)-اطلاعات مربوط به دفع سولفور آلی توسط DGA در یک واحد نمونه.....	۵۸
جدول (۲-۱۸)-داده های عملیاتی از انتخاب MDEA برای تصفیه گاز طبیعی.....	۵۸

جدول (۲-۱۹)- داده های عملیاتی از یک سیستم ترکیبی MDEA و DEA در ۲۴ ساعت.....	۶۰
جدول (۲-۲۰)- داده های عملیاتی از ۳ واحد DIPA.....	۶۰
جدول (۳-۱)- اطلاعات عملیاتی فرآیند DIAMOX از کارخانه kurosaki.....	۶۷
جدول (۳-۲)- نیازمندیهای مفید برای فرآیند DIAMOX در دو سطح سولفورزدایی.....	۶۷
جدول (۳-۳)- اطلاعات عملیاتی برای کارخانه های ارسنیت.....	۷۳
جدول (۳-۴)- اطلاعات عملیاتی و طراحی برای فرآیند vacasulf.....	۸۷
جدول (۳-۵)- اطلاعات مقایسه حلالها.....	۸۷
جدول (۳-۶)- خواص فیزیکی propylene carbonate.....	۸۷
جدول (۳-۷)- حلالیت نسبی گازهای مختلف در حلال selexol.....	۸۹
جدول (۳-۸)- اطلاعات عملیاتی برای سه کارخانه گاز طبیعی که با فرآیند selexol کار میکنند.....	۹۱
جدول (۳-۹)- خواص فیزیکی MPE sepa-solv.....	۹۳
جدول (۳-۱۰)- حلالیت تعادلی گازها در N-methyl-2-pyrrolidone.....	۹۳
جدول (۳-۱۱)- حلالیت تعادلی H ₂ S و CO ₂ در methanol.....	۹۵
جدول (۳-۱۲)- خواص آمین های کاربردی در فرایند Amisol.....	۹۹
جدول (۴-۱)- داده های عملیاتی از انتخاب MDEA برای تصفیه گاز ترش.....	۱۱۷
جدول (۴-۲)- داده های عملیاتی از انتخاب ترکیب (MDEA/۲۱.۸ و DEA/۴.۲).....	۱۱۹
جدول (۴-۳)- مقایسه داده های عملیاتی دو سیستم با مدل های ترمودینامیکی مختلف.....	۱۲۱
جدول (۴-۴)- داده های عملیاتی از انتخاب ترکیب (MDEA/۲۸.۲ و MEA/۹.۴).....	۱۲۲
جدول (۴-۵)- مقایسه میزان انرژی دستگاه های مختلف در فرآیندهای جایگزین با فرآیند DEA.....	۱۲۴
جدول (۴-۶)- مقایسه ترکیب درصد گازهای اسیدی گاز شیرین در فرآیندهای جایگزین با فرآیند DEA.....	۱۲۴

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱)-خط مشی های مقدماتی برای انتخاب فرآیند ۵
- شکل (۲-۱)-نمونه ای از واحد تصفیه گاز فشار بالا با فرآیند DEA ۱۳
- شکل (۲-۲)-نمونه ای از یک واحد تصفیه گاز در عربستان با DGA ۱۳
- شکل (۲-۳)- نمونه ای از یک واحد تصفیه گاز در عربستان با DGA ۱۳
- شکل (۲-۴)- نمونه ای از یک واحد تصفیه گاز طبیعی با DGA ۱۶
- شکل (۲-۵)-فرمول ساختمانی الکانول آمین ها ۱۶
- شکل (۲-۶)-تاثیر قلیایی بودن در جذب گازهای اسیدی توسط آمین ۱۸
- شکل (۲-۷)-مقدار PH محلولهای DEA و MEA ۱۸
- شکل (۲-۸)-ظرفیت های MDEA و MEA برای بازیافت CO₂ در یک فرآیند جذب ۲۶
- شکل (۲-۹)-اثر افزایش غلظت DGA در بالا رفتن ظرفیت کارخانه ۳۲
- شکل (۲-۱۰)-اساس جریان برای فرآیندهای الکانول آمین جهت دفع گازهای اسیدی ۳۲
- شکل (۲-۱۱)-اصلاح سیستم چند جریانی برای کارخانه های آمین ۳۲
- شکل (۲-۱۲)-سیکل دو جریانی که برای دفع CO₂ با استفاده از MDEA طراحی شده است ۳۵
- شکل (۲-۱۳)-سیستم جذب در جریان های در خلاف هم ۳۵
- شکل (۲-۱۴)-دفع بخشی مهمی از گرمای واکنش با جریان رو به بالای کتاکتور ۳۵
- شکل (۲-۱۵)-حلالیت CO₂ در محلول MEA ۲/۵ نرمال ۳۹
- شکل (۲-۱۶)-حلالیت CO₂ در محلول MEA ۳۰٪ وزنی توسط Jou و همکارانش در سال ۱۹۹۵ ۳۹
- شکل (۲-۱۷)-مقایسه محاسبات منحنی برای فشار جزیی H₂S بالای ۱۵/۳٪ وزنی MEA با نقاط آزمایشگاه ۳۹
- شکل (۲-۱۸)-حلالیت H₂S در محلول MEA ۵/۰ نرمال توسط Lee و همکارانش در سال ۱۹۷۴ ۴۰
- شکل (۲-۱۹)-اثر H₂S بر حلالیت CO₂ در 2.5 kmol/m³ محلول MEA در ۴۰°C ۴۰
- شکل (۲-۲۰)-اثر درجه حرارت بر فشار بخار CO₂ برای غلظت CO₂ در محلول MEA ۲ نرمال ۴۰
- شکل (۲-۲۱)-اثر درجه حرارت بر فشار بخار H₂S برای غلظت H₂S در محلول MEA ۲ نرمال ۴۱
- شکل (۲-۲۲)-اثر غلظت آمین بر فشار بخار CO₂ ۴۱
- شکل (۲-۲۳)-حلالیت CO₂ در محلول DEA ۴۳

- شکل (۲-۲۴) -حلالیت H₂S در محلول DEA..... ۴۳
- شکل (۲-۲۵) -حلالیت CO₂ و H₂S در محلول در ۶۰٪ وزنی DGA..... ۴۴
- شکل (۲-۲۶) -حلالیت تعادلی CO₂ و H₂S در محلول DIPA ۲/۵ مولار..... ۴۴
- شکل (۲-۲۷) - فشار بخار محلول MDEA که تابعی از درجه حرارت و غلظت است..... ۴۷
- شکل (۲-۲۸) - فشار بخار محلول DIPA که تابعی از درجه حرارت و غلظت است..... ۵۲
- شکل (۳-۱) - نمودار دفع گاز H₂S از گاز کوره توسط آمونیاک..... ۶۴
- شکل (۳-۲) - نمودار سولفید هیدروژن و سیستم های تصفیه آمونیاک فرایند still otto..... ۶۴
- شکل (۳-۳) - نمودار تصفیه گردشی H₂S/NH₃ با فرآیند krupp wilputte..... ۶۷
- شکل (۳-۴) - نمودار جریان اصلی فرایند کربنات پتاسیم داغ..... ۷۰
- شکل (۳-۵) - تصویر یک کارخانه بزرگ تجاری فرایند کربنات پتاسیم..... ۷۰
- شکل (۳-۶) - یک نمودار از طرح دو مرحله ای فرایند catacarb..... ۷۳
- شکل (۳-۷) - نمودار فرایند Giammarco-vetrocoke با فعال کننده آلی کربنات پتاسیم..... ۷۳
- شکل (۳-۸) - نمودار CO₂ با فرایند Giammarco-vetrocoke که احیا با بخار صورت میگیرد..... ۷۵
- شکل (۳-۹) - نمودار CO₂ با فرایند Giammarco-vetrocoke که احیا با هوا صورت میگیرد..... ۷۵
- شکل (۳-۱۰) - نمودار ساده ای از فرایند seaboard..... ۷۸
- شکل (۳-۱۱) - نمودار واحد تصفیه گاز شرکت koppers با فرایند vacuum carbonate..... ۷۸
- شکل (۳-۱۲) - نمودار ساده ای از فرایند vacuum carbonate..... ۸۱
- شکل (۳-۱۳) - نمودار فرایند koppers دو مرحله ای..... ۸۱
- شکل (۳-۱۴) - نمودار ساده ای از فرایند vacasulf..... ۸۴
- شکل (۳-۱۵) - نمودار ساده ای از فرایند tripotassium phosphate..... ۸۴
- شکل (۳-۱۶) - تاثیر فشار بر حلالیت CO₂ و H₂S در propylene carbonate..... ۸۹
- شکل (۳-۱۷) - تاثیر درجه حرارت بر حلالیت CO₂ و H₂S در propylene carbonate..... ۸۹
- شکل (۳-۱۸) - نمودار فرایند selexol برای دفع H₂S و تکمیل دفع CO₂..... ۹۱
- شکل (۳-۱۹) - مرحله اول خالص سازی فرایند selexol..... ۹۱
- شکل (۳-۲۰) - فشار بخار N-methyl-2-pyrrolidone..... ۹۳

- شکل (۳-۲۱) - حلالیت CO₂ در متانول ۹۵
- شکل (۳-۲۲) - تاثیر فشار جزئی بر حلالیت CO₂ در متانول ۹۵
- شکل (۳-۲۳) - تاثیر درجه حرارت بر حلالیت گازها در متانول و حلال sepasolv MPE ۹۵
- شکل (۳-۲۴) - فشار بخار متانول ۹۶
- شکل (۳-۲۵) - نمودار ساده ای از فرآیند Ifpexol ۹۶
- شکل (۳-۲۶) - نمودار ساده ای از فرآیند Amisol ۹۹
- شکل (۴-۱) - PFD فرآیند شیرین سازی گاز با حلال دی اتانول آمین DEA ۱۰۹
- شکل (۴-۲) - دبی مولی فاز بخار و مایع بر حسب شماره سینی در برج احیا کننده ۱۱۰
- شکل (۴-۳) - فشار بر حسب شماره سینی برج احیا کننده ۱۱۱
- شکل (۴-۴) - درجه حرارت برج احیا کننده بر حسب شماره سینی برج ۱۱۲
- شکل (۴-۵) - دبی مولی فاز بخار و مایع بر حسب شماره سینی در برج کنتاکتور ۱۱۳
- شکل (۴-۶) - فشار بر حسب سینی های برج کنتاکتور ۱۱۴
- شکل (۴-۷) - درجه حرارت بر حسب سینی های برج کنتاکتور ۱۱۵

چکیده:

محلول آبی دی اتانول آمین (DEA)، سالهای زیادی به منظور شیرین سازی گازهای پالایشگاهی و گاز طبیعی مخصوصا در مواردیکه گازعلاوه بر CO_2 و H_2S شامل COS و CS_2 می باشد، استفاده شده است. اما امروزه بواسطه مشکلاتی از قبیل خوردگی و تقطیر خلا (به منظور احیا حلال)، استفاده از این حلال رو به کاهش است. از جمله حلالهای مورد استفاده در شیرین سازی گاز متیل دی اتانول آمین (MDEA) می باشد. MDEA غیر خورنده می باشد و مقاومت بالایی در مقابل حرارت و تجزیه شیمیایی دارد و از آنجاییکه فشار بخار پایینی دارد می تواند در غلظت های بیش از ۵۰٪ در محلولهای آبی بدون اتلاف، استفاده شود. همچنین ظرفیت بالایی در جذب گازهای اسیدی دارد. اما از آنجاییکه نرخ واکنش پایینی با CO_2 دارد، استفاده از یک فعال کننده (ترجیحا آمین) به همراه آن، ضروری بنظر می رسد. بهمین منظور امروزه از آمین های ترکیبی استفاده می شود. در این پروژه ابتدا شبیه سازی واحد شیرین سازی گاز با حلال دی اتانول آمین توسط نرم افزار Hysys صورت گرفت. در ادامه MDEA جایگزین DEA در فرآیند شیرین سازی گاز شد همچنین فرآیندهای شیرین سازی گاز با استفاده از حلال های ترکیبی آمین نیز شبیه سازی شد که اولین ترکیب استفاده شده، ترکیبی از (MDEA و DEA) بود و دومین ترکیب نیز آمین های مونواتانول آمین و متیل دی اتانول آمین (MDEA, MEA) را شامل می شد. در ادامه کار نتایج این چهار مورد شبیه سازی از نقطه نظر میزان مصرف انرژی و نیز از نظر میزان ترکیب درصد گاز اسیدی موجود در گاز شیرین (محصول) مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج این تحقیقات، نشان داد که MDEA در مقایسه با DEA به انرژی کمتری جهت احیا نیاز دارد و نیز در مواردیکه MDEA بصورت ترکیبی با MEA بکار میرود قادر به کاهش مقدار CO_2 تا حد ppm نیز می باشد و به انرژی بیشتری جهت احیا نیاز دارد.