

شبیه‌سازی و بهینه‌سازی جذب CO_2 و بررسی جایگزینی حلال Sulfinol-M بجای MDEA در واحد تصفیه گاز پالایشگاه سرخس

حسن قنبرآبادی^۱، محمود ترابی انگجی^{۲*}

۱- مدرس، دانشکده فنی جاجرم، دانشگاه فنی و حرفه ای

۲- دانشیار دانشکده فنی، دانشگاه تهران

(دریافت ۱۳۹۴/۰۳/۱۶، پذیرش ۱۳۹۵/۱۲/۱۹)

چکیده

معمولا در واحدهای تصفیه گاز، علاوه بر جذب H_2S درصد زیادی از CO_2 نیز جذب حلال می‌شود. جذب گاز CO_2 در واحدهای پالایش گاز باعث اتلاف انرژی و موجب کاهش ظرفیت واحد بازیافت گوگرد می‌شود. وجود درصد بالای CO_2 در منطقه گازی سرخس (۶/۴۱ مول درصد درگاز ترش) و توجه به این مساله که اتلاف و تجزیه حلال‌های شیمیایی در واحدی که مقدار CO_2 درخوراک آن واحد بالاتر باشد، بیشتر است، بنابراین این تحقیق به عملکرد جذب CO_2 با مخلوط حلال فیزیکی و شیمیایی پرداخته است تا بتواند با بررسی عملکرد پارامترهایی از جمله دمای حلال، دبی حلال، هرزرفت حلال، جایگزینی مناسب برای حلال MDEA در این پالایشگاه باشد. همچنین برای اعتبارسنجی این تحقیق، به‌طور همزمان شبیه‌سازی واحد تصفیه گاز پالایشگاه سرخس با حلال پیشنهادی Sulfinol-M و حلال کنونی MDEA مورد مصرف در آن با داده‌های واقعی صنعتی با نرم‌افزار Aspen Plus انجام شد. نتایج شبیه‌سازی با داده‌های واحد تصفیه گاز پالایشگاه سرخس معتبر است، نتایج نشان می‌دهد که برای تصفیه 173000 scmh گاز ترش که حاوی بیش از ۱۰ درصد از گازهای اسیدی است، در حال حاضر از حلال MDEA (با دبی حلال در گردش $400-480 \text{ m}^3/\text{h}$) با ترکیب نسبی MDEA ۴۰-۵۰٪ استفاده می‌شود، در حالی که در صورت جایگزینی حلال Sulfinol-M ($20-40 \text{ wt} \% \text{ MDEA}$ و $40-50 \text{ wt} \% \text{ Sulfolane}$)، دبی حلال در گردش به $315-420 \text{ m}^3/\text{h}$ برای مخلوط حلال Sulfinol-M کاهش می‌یابد، همچنین با توجه به قابلیت ترکیب نسبی این حلال، نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که با تغییر ترکیب نسبی حلال Sulfinol-M جذب گزینشی H_2S در حضور CO_2 مناسب‌تر است و مشکلات ناشی از درصد بالای CO_2 در خوراک واحد تصفیه گاز و اتلاف انرژی ناشی از این مورد نیز کاهش می‌یابد.

کلمات کلیدی

شبیه‌سازی، جذب CO_2 ، حلال Sulfinol-M، انرژی، جذب انتخابی، MDEA، Sulfolane، واحد تصفیه.

۱- مقدمه

گازهای طبیعی بطور کلی ناخالصی‌های $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$ دارند، جداسازی ناخالصی‌های گاز از نقطه نظرهای مختلفی از جمله تنظیم ترکیب استاندارد محصولات گاز و مایع، پرهیز از تشکیل هیدرات در دماهای پایین، کاهش هزینه‌های تقویت فشار گاز، ایمنی و کنترل خوردگی و رسیدن به حد مجاز انتشار مواد آلاینده به محیط زیست مهم و قابل بررسی است. جداسازی $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}$ از گاز طبیعی یکی از مهمترین قسمت‌های پالایش گاز است. این ترکیبات را از گاز طبیعی جدا می‌کنند و به عنوان خوراک واحدهای دیگر مورد استفاده قرار می‌دهند. در صنعت اگر میزان سولفید هیدروژن از 5.7 mg/m^3 گاز طبیعی بیشتر شود گاز را گاز ترش می‌نامند [۱].

در فرآیند تصفیه گاز ترش از حلال‌های متفاوتی استفاده می‌شود. برخی از حلال‌ها مانند متانول، کربنات پروپیلن و سولفولان فرآیند جذب را به صورت فیزیکی و بدون واکنش شیمیایی انجام می‌دهند. دسته دیگر حلال‌ها مانند MDEA^۱ و DIPA^۲ این فرآیند را همراه با واکنش شیمیایی انجام می‌دهند [۱]. در گروهی دیگر نیز می‌توان به حلال‌هایی اشاره کرد که هر دو نوع واکنش شیمیایی و فیزیکی را در بر می‌گیرند که این گروه را می‌توان مخلوط حلال نامید و از فرآیندهای انجام شده در این گروه می‌توان به فرآیند سولفینول^۳ اشاره کرد که توسط شرکت شل در سال ۱۹۶۳ معرفی شد که شامل عبور جریان گاز ترش طبیعی از ترکیب MDEA، Sulfolane^۴، DIPA و آب است [۱]. با استفاده از مخلوط حلال‌های فیزیکی و شیمیایی می‌توان از قابلیت‌های این حلال در محدوده وسیع فشارهای جزیبی استفاده کرد. یکی از مزایای استفاده از فرآیند سولفینول، امکان تغییر نسبی میزان آب و سولفولان برای کاهش انرژی مورد نیاز برای احیا است. همچنین ظرفیت بالای جذب سولفولان نسبت به حلال‌های فیزیکی دیگر، فشار بخار پایین و کم بودن آنتالپی تبخیر آن، از مزیت‌های دیگر این حلال است [۲-۴]. این فرآیند برای جداسازی گازهای اسیدی از هیدروکربن‌های گازی که درصد گازهای اسیدی آن بالا باشد بسیار مناسب است. استفاده از حلال فیزیکی و شیمیایی در فرآیند Sulfinol-M باعث شده که فواید هر دو نوع حلال، از جمله افزایش ظرفیت حلال به خاطر استفاده از حلال فیزیکی و رسیدن غلظت گازهای اسیدی به مقدار بسیار کم در گاز شیرین خروجی به خاطر استفاده از حلال شیمیایی، در این فرآیند در اختیار قرار گیرد [۵].

در این تحقیق از ترکیب MDEA, Sulfolane و آب که به فرآیند Sulfinol-M معروف است، به دلیل جداسازی گزینش‌پذیر سولفید هیدروژن در حضور کربن دی‌اکسید و بالا بودن درصد جذب گازهای اسیدی، استفاده شده است. حضور حلال فیزیکی در فرآیند Sulfinol-M موجب افزایش بار گازهای اسیدی در مقایسه با سیستم‌های حلال شیمیایی آمینی می‌شود [۱، ۲، ۶]. در شبیه‌سازی این واحد، نرم افزار Aspen Plus امکان بررسی اثر تغییر غلظت حلال آبی Sulfinol-M و تاثیر آن بر فرآیندهای موجود در مراحل تصفیه گاز ترش را فراهم می‌سازد، همچنین با بررسی مطالعات تحلیل حساسیت^۵ می‌توان مناسب‌ترین ترکیب نسبی از سولفولان و MDEA و آب را در مخلوط حلال Sulfinol-M تخمین زد و بهینه‌سازی CO_2 جذب شده را در گاز شیرین، متناسب با استانداردهای گاز تصفیه شده فراهم نمود.

۲- تشریح و شبیه‌سازی

خوراک واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد سرخس از طریق مخزن مزدوران تامین می‌شود که گاز ترش این مخزن حاوی درصد زیادی کربن دی‌اکسید (CO_2) و هیدروژن سولفید (H_2S) است (جدول ۱). هم اکنون در واحد شیرین‌سازی گاز پالایشگاه سرخس، برای تصفیه گاز ترش از سیستم‌های آمینی (حلال آبی MDEA) استفاده می‌شود (جدول ۲). با توجه به درصد بالای CO_2 در منطقه گازی مزدوران در سال ۲۰۰۵ محلول آمینی (DEA) با محلول MDEA (متیل دی اتانول آمین) به دلیل جذب کمتر CO_2 ، جایگزین شده است [۷] اما در این پژوهش برای تصفیه گاز و جذب مناسب CO_2 از درصد ترکیب‌های مختلف حلال آبی Sulfinol-M ($\text{Sulfolane} + \text{MDEA} + \text{H}_2\text{O}$) به جای حلال آبی MDEA با مدل ترمودینامیکی NRTL, Electrolyte و نسخه ۷٫۲ مجموعه نرم‌افزار Aspen Plus استفاده شد (جدول ۳) [۸، ۹].

جدول ۱ آنالیز گاز ترش (ارایه شده به وسیله واحد شیرین‌سازی گاز) برای خوراک تماس‌گیر مربوط به واحدهای شیرین‌سازی گاز پالایشگاه سرخس را نشان می‌دهد. برای تمامی شبیه‌سازی‌هایی که در مقاله موجود صورت گرفت گاز خشک در ابتدا با آب قبل از وارد شدن به واحد پالایش (GTU) اشباع شده است [۱].

جدول ۱: آنالیز گاز ترش (درصد مول) خوراک واحد تصفیه گاز ترش پالایشگاه سرخس

Components	N ₂	CO ₂	H ₂ S	COS	C ₁	C ₂
mol%	0.55	6.41	3.85	17ppm ^a	88.35	0.56
Components	C ₃	iC ₄	nC ₄	iC ₅	nC ₅	C ₆ ⁺
mol%	0.09	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01

a : parts per million.

جدول ۲: مشخصات فرآیندی واحد تصفیه گاز

Parameter	Value(MDEA)			Value (Sulfinol-M)		
Inlet gas flow rate(kg mol/hr)	7718.52			7718.52		
Inlet Solvent aqueous (kgmol/hr)	11039.71			10292.16		
Inlet gas temperature(^o C)	52			52		
Inlet solvent temperature(^o C)	53			53		
Gas in pressure(bar)	72.39			72.39		
Solvent in pressure(bar)	72.39			72.39		
Solvent Concentration(Wt%)	MDEA	H ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂ S	MDEA	H ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂ S
	44.42	54.71	0.0	26.45	31.62	41

جدول ۳: ترکیب درصد مختلف Sulfinol-M

ترکیب حلال			حالت‌های مختلف غلظت حلال برای شبیه‌سازی	دبی ورودی برحسب کیلوگرم بر ساعت (kg/hr)
H ₂ O	Sulfolane	MDEA		
139759	181229	116917	S-M-1	
111024	191589	133136	S-M-2	
86944	164895	154406	S-M-3	
100348	232094	131807	S-M-4	
درصدوزنی (%wt)				
0.32	0.41	0.27	S-M-1	
0.25	0.44	0.31	S-M-2	
0.22	0.40	0.38	S-M-3	
0.22	0.50	0.28	S-M-4	

می‌شود. واحد شیرین‌سازی گاز پالایشگاه سرخس از MDEA با ۴۵ درصد وزنی در دو برج جذب موازی استفاده می‌شود که حلال اشباع شده در دو برج موازی احیا می‌شود [۳، ۴، ۱۰]. گاز از زیر سینی ۲۰ و آمین از بالای اولین سینی وارد برج تماس می‌شود که برج تماس مورد استفاده از نوع Rad Frac، با تعداد ۲۰ سینی از نوع درپچه‌ای است. درپچه‌ها cap از نوع Flexitray type A به تعداد ۳۸۰ عدد در سینی‌های زوج و ۳۶۴ عدد در سینی‌های فرد است که حلال روی سینی اول به صورت Above Stage و جریان گاز ترش زیر سینی

وظیفه واحد تصفیه گاز جداسازی گازهای اسیدی از گاز طبیعی و کنترل نقطه شبنم آب و هیدروکربن‌ها در گاز خروجی است. در این واحد ابتدا گاز ترش وارد تفکیک‌گرا (Knock Out Drum) می‌شود تا ذرات مایع معلق، آب و هیدروکربن‌های سنگین تغییر فاز داده و به صورت مایع از انتهای آن جدا شوند. این جریان برای جذب هیدروژن سولفید به واحد آب ترش و فاز آلی آن به واحد تثبیت مایعات نفتی فرستاده می‌شود. گاز خروجی از بالای K.O.D وارد برج جذب گازهای اسیدی با آمین می‌شود که معمولاً بین دو برج جذب مشابه تقسیم

به سردکننده و سینی آخر مربوط به جوش آور است، بنابراین در شبیه‌سازی برج‌های تقطیر با نرم افزار ASPEN PLUS، همیشه باید سینی‌های داخل برج را با عدد ۲ جمع کرد که برج احیا، با ۲۶ سینی شبیه‌سازی شده است که حلال غنی از گازهای اسیدی پس از عبور از مبدل حرارتی، از سینی پنجم و با دمای ۹۹ درجه سانتی‌گراد وارد برج می‌شود. فشار داخل برج ۷ psia / ۲۴ است (شکل ۱) [۴،۱۰].

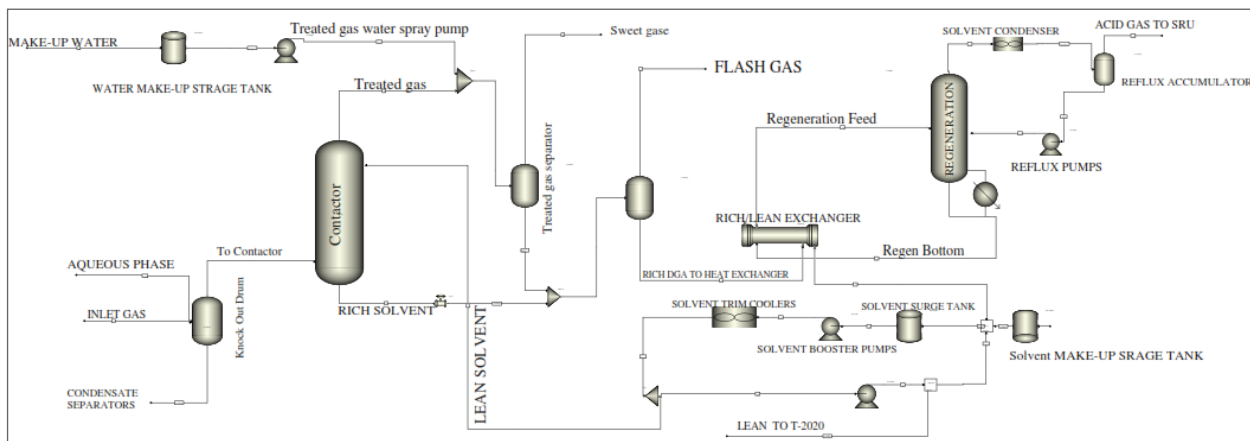
۳- نتایج شبیه‌سازی

۳-۱- جذب انتخابی CO₂

معمولاً در واحدهای تصفیه گاز، علاوه بر جذب H₂S درصد زیادی از CO₂ نیز جذب حلال می‌شود که موجب اتلاف انرژی و کاهش ظرفیت بازیافت گوگرد می‌شود. جذب انتخابی H₂S از گازهایی که نسبت CO₂/H₂S در آنها بالاست، مهم است [۱۱،۹،۸،۲]. در گازترش خروجی از برج احیا نسبت H₂S/CO₂ افزایش می‌یابد و خوراک واحدهای گوگردی تامین می‌شود، جدول ۴ نتایج شبیه‌سازی را نشان می‌دهد.

در صورت جایگزینی حلال Sulfinol-M به جای حلال کنونی MDEA مورد استفاده در واحد تصفیه گاز پالایشگاه سرخس، دبی کمتری از MDEA مورد نیاز است (شکل ۲)، همچنین جذب CO₂ در حلال MDEA بیشتر از حلال Sulfinol-M (41% wt MDEA + 26%) است (جدول ۲) که عملکرد جذب انتخابی حلال MDEA کمتر از حلال Sulfinol-M

بیستم و به صورت On Stage وارد می‌شود. آمین تمیز از بالای اولین سینی برج تماس با دمایی بیشتر از دمای گاز ورودی وارد شده پس از عبور از ۲۰ سینی از پایین برج خارج می‌شود. H₂S و CO₂ موجود در گاز به وسیله حلال MDEA جذب شده و گاز شیرین از قسمت بالای برج خارج می‌شود. گاز خروجی به دلیل دریافت مقداری از حرارت حاصل از جذب CO₂ و H₂S با MDEA گرم می‌شود. بنابراین برای خنک شدن وارد کولر گاز شیرین می‌شود و دمای آن کاهش می‌یابد، سپس گاز وارد جداکننده گاز شیرین می‌شود تا آمین (MDEA) همراه گاز از آن جدا شود. برای تسهیل در این امر، آب با فشار پمپ به داخل خط ورودی به جداکننده گاز شیرین پاشیده می‌شود. گاز پس از عبور از جداکننده گاز شیرین وارد فیلتر جداکننده گاز شیرین می‌شود تا هرگونه ذرات احتمالی، آمین یا هیدروکربن‌های سنگین از آن جدا شده و آماده ورود به سیستم کنترل نقطه شبنم شود. مایعات جدا شده در این فیلتر به همراه مایعات جدا شده در جداکننده گاز شیرین به فلش درام ارسال می‌شوند و گاز شیرین به طرف واحد نه‌زدایی و برای کنترل نقطه شبنم هدایت می‌شود، برای بازیابی حلال از برج احیا استفاده می‌شود که برج‌های احیا، وظیفه احیا حلال کثیف و جداسازی گازهای اسیدی از حلال را به عهده دارند که فرآیند دفع در دمای بالا و فشار پایین انجام می‌گیرد. این برج‌ها نیز همانند برج‌های جذب سینی‌دار و از نوع Valve tray هستند. درپچه‌ها از نوع Flexitray type است. در شبیه‌سازی برج‌های تقطیر با نرم‌افزار ASPEN PLUS، پیش‌فرض نرم‌افزار این است که سینی اول مربوط



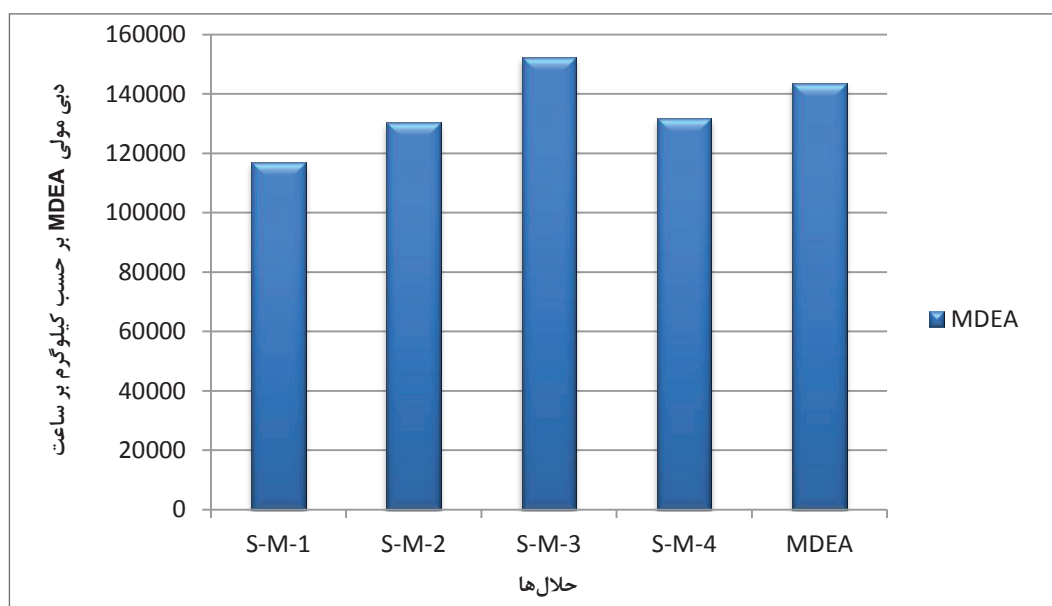
شکل ۱: شماتیک شبیه‌سازی شده واحد پالایش گاز با نرم افزار Aspen Plus

است، همچنین در صورتی که حلال Sulfinol-M جایگزین حلال کنونی (MDEA) شود، ظرفیت تصفیه گاز ترش، با توجه به اطلاعات گرفته شده از پالایشگاه گاز سرخس و مقالات چاپ شده در این زمینه [۱۰،۷،۴]، از ۱۷۳۰۰۰ Sm³/hr به ۲۲۰۰۰۰ Sm³/hr افزایش می‌یابد. با اضافه نمودن حلال فیزیکی به محلول آبی، مقدار آب کاهش می‌یابد (شکل ۳)، واکنش H₂S با آمین به آب احتیاج ندارد، بنابراین کم شدن مقدار آب تاثیری بر جذب آن

است، همچنین در صورتی که حلال Sulfinol-M جایگزین حلال کنونی (MDEA) شود، ظرفیت تصفیه گاز ترش، با توجه به اطلاعات گرفته شده از پالایشگاه گاز سرخس و مقالات چاپ شده در این زمینه [۱۰،۷،۴]، از ۱۷۳۰۰۰ Sm³/hr به ۲۲۰۰۰۰ Sm³/hr افزایش می‌یابد. با اضافه نمودن حلال فیزیکی به محلول آبی، مقدار آب کاهش می‌یابد (شکل ۳)، واکنش H₂S با آمین به آب احتیاج ندارد، بنابراین کم شدن مقدار آب تاثیری بر جذب آن

جدول ۴: نتایج شبیه‌سازی واحد تصفیه گاز با نرم افزار Aspen Plus

Parameter	تصفیه گاز با حلال MDEA		تصفیه گاز با حلال Sulfinol-M			
	MDEA	S-M-1	S-M-2	S-M-3	S-M-4	
Outlet gas flow rate(kg mol/h)	6932.96	6948.17	6935.37	6935.18	6939.24	
Outlet Solvent aqueous (kgmol/h)	11354.55	10613.88	9244.41	7860.55	8978.78	
Outlet gas temperature(⁰ C)	56.59	60.74199	56.89	57.38	58.88	
Outlet solvent temperature(⁰ C)	78.40633	74.72944	80.10878	87.14769	80.21177	
CO ₂ Outlet gas composition(%mole)	7.97E-3	0.16	0.036	0.0236	0.075	
H ₂ S Outlet gas composition(%mole)	3.01E-4	3.89E-4	2.11E-04	2.13E-04	3.61E-04	
CH ₄ Outlet gas composition(%mole)	98.244	98.061	98.26	98.28	98.21	



شکل ۲: مقایسه دبی MDEA در دو حلال MDEA و Sulfinol-M

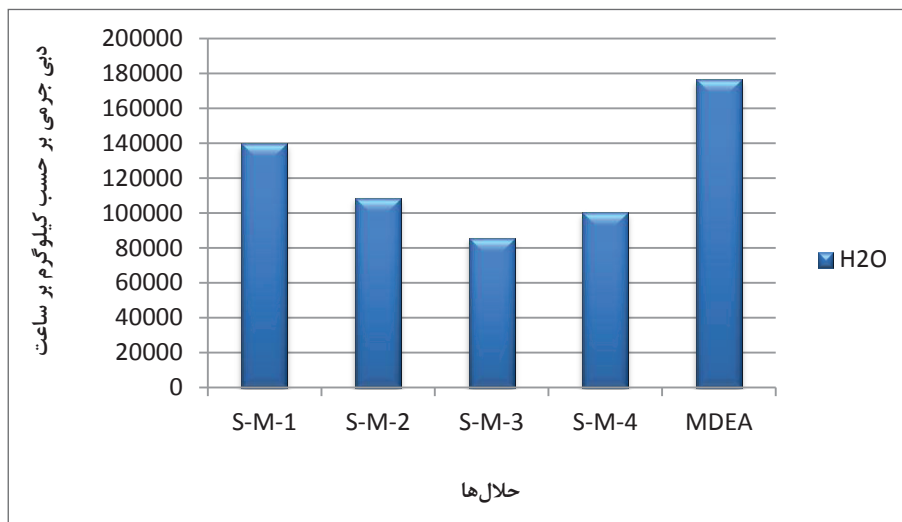
از مزیت‌های این حلال است، همچنین مخلوط این ماده و حلال آمینی و آب برخلاف محلول‌های آبی آمینی قابلیت حذف سولفیدکربونیل (COS) و دیگر ترکیبات آلی گوگردار را دارد [۱۴،۱۳،۱]، نتایج شبیه‌سازی در شکل ۵ نشان می‌دهد در صورتی که درصد ترکیب MDEA در حلال Sulfinol-M کمتر باشد (جدول ۲)، جذب COS بیشتر می‌باشد.

۲-۳- تاثیر دمای حلال ورودی به برج تماس در جذب CO₂

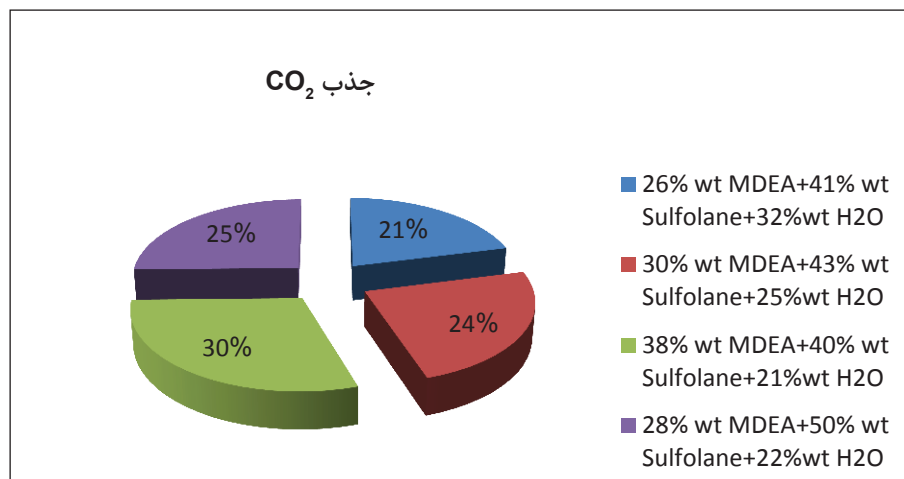
انحلال گازها، تابع دما نیز است، اگر دمای سیستم در حال تعادل افزایش یابد، تغییر در جهتی انجام می‌گیرد که همراه

ندارد ولی واکنش CO₂ با آمین باید در محیط آبی انجام شود و کم شدن مقدار آب، جذب آن را کاهش می‌دهد [۱۲،۳]، همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با جایگزینی حلال Sulfinol-M به جای حلال MDEA مصرف آب در حلال در گردش کاهش می‌یابد. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد در فرآیند Sulfinol-M، در صورتی که H₂O از 32% wt به 21%wt کاهش یابد، جذب CO₂ از ۲۱ درصد به ۳۰ درصد افزایش می‌یابد (شکل ۴).

ظرفیت بالای جذب سولفولان نسبت به دیگر حلال‌های فیزیکی، فشار بخار پایین و کم بودن آنتالپی تبخیر آن برخی



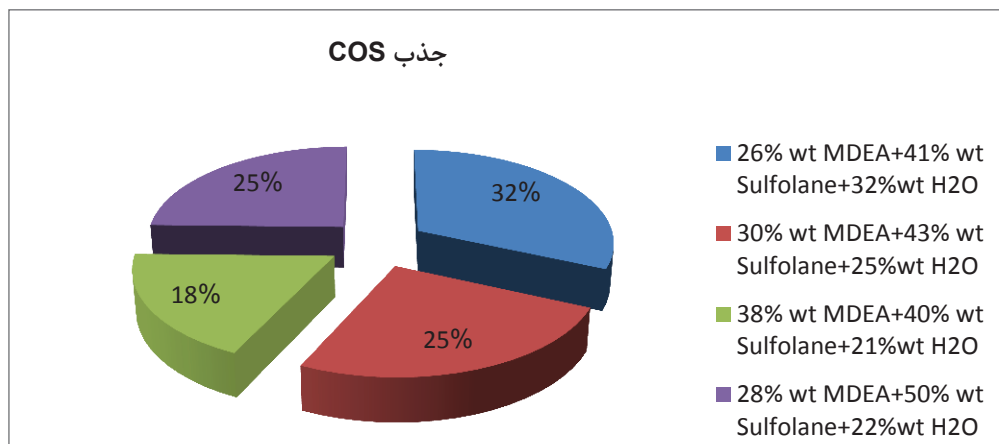
شکل ۳: مقایسه نمودار آب همراه حلال ورودی به برج جذب



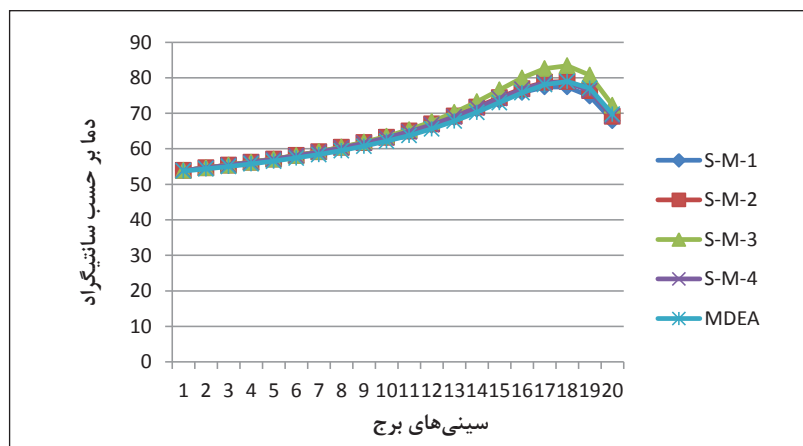
شکل ۴: جذب CO₂ با ترکیب درصدهای مختلف حلال Sulfinol-M

(جدول ۳)، حداکثر دما در حدود ۷۵٫۴۲ درجه سانتی‌گراد است که می‌توان با تغییر ترکیب نسبی حلال Sulfinol-M جذب CO₂ را نسبت به حلال MDEA بهتر کنترل کرد. نتایج شبیه‌سازی (جدول ۴) حاکی از بارگذاری کم گاز اسیدی در حلال MDEA نسبت به حلال Sulfinol-M است. همچنین با افزایش دمای حلال ورودی به برج تماس، جذب کربن دی‌اکسید کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود با افزایش دمای حلال Sulfinol-M، میزان جذب CO₂ کاهش می‌یابد، به عبارتی تغییرات دما با بار حرارتی ریبویلر و کندانسور مرتبط است، هرچه دمای خروجی از پایین برج بیشتر باشد بار حرارتی در مبدل و برج احیا کمتر است ولی

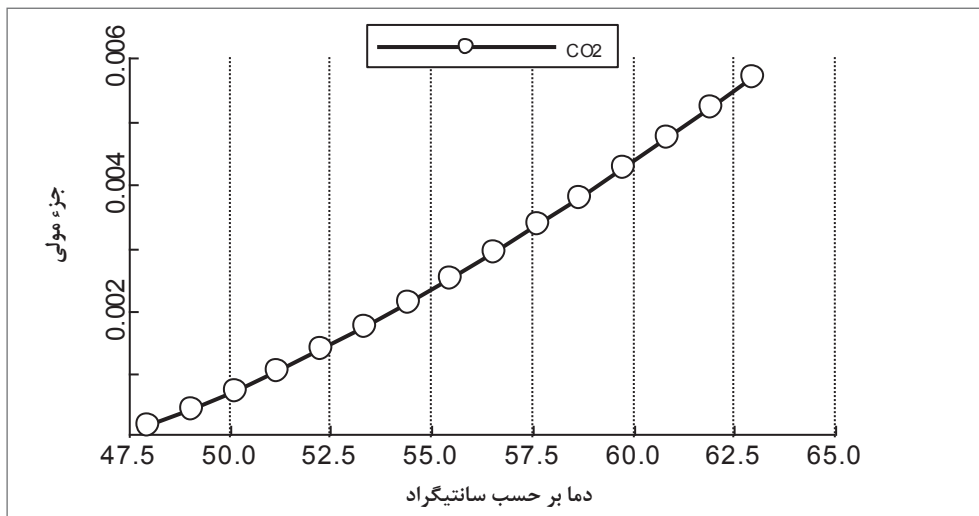
با جذب حرارت باشد. اغلب، ولی نه در تمام موارد، انحلال گاز منجر به آزاد شدن حرارت می‌شود و در نتیجه در بیشتر موارد، حلالیت گاز با افزایش دما کاهش می‌یابد [۷]. دمای حلال باید بالاتر از دمای گازترش ورودی باشد تا از تقطیر هیدروکربورها و پی‌آمدهای ناشی از آن خودداری شود، هرچه درجه حرارت قسمت پایین برج تماس بالاتر باشد، مقدار بارگذاری گازهای اسیدی در حلال کمتر خواهد بود. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود در سیستمی که از MDEA استفاده می‌شود، حداکثر دما در ۷۸٫۹۸ درجه سانتی‌گراد است، اما در سیستمی که Sulfinol-M (0.27 %wt MDEA+0.41%wt H₂O) مورد استفاده قرار گرفت



شکل ۵: جذب COS با حلال Sulfinol-M



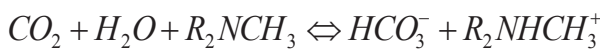
شکل ۶: پروفایل دما در برج جذب



شکل ۷: منحنی تغییرات جذب CO₂ با تغییرات دمای حلال ورودی به برج جذب

CO₂ ابتدا با آب واکنش می‌دهد و بی‌کربنات تولید می‌شود، سپس بی‌کربنات با آمین واکنش می‌دهد، واکنش کلی آن به صورت زیر بیان می‌شود (رابطه ۲) [۱۴، ۹، ۱]:

(۲)



تشکیل بی‌کربنات کند است و سرعت واکنش CO₂ با آمین را کنترل می‌کند، اگر در محلول به مقدار مناسب آب وجود نداشته باشد، تقریباً CO₂ به هیچ عنوان هیدرات نمی‌شود و مقدار بی‌کربنات ناچیز است، درحالی‌که واکنش H₂S به سرعت انجام می‌شود زیرا این واکنش فقط انتقال پروتون است و به محیط آبی احتیاج ندارد. بر مبنای این نظریه سرعت جذب CO₂ نسبت به H₂S کمتر است. با اضافه نمودن حلال فیزیکی به محلول آبی، مقدار آب کاهش می‌یابد (جدول ۵). واکنش H₂S با آمین به آب احتیاج ندارد، بنابراین کم شدن مقدار آب تأثیری بر میزان جذب آن ندارد، ولی واکنش CO₂ با آمین باید در محیط آبی انجام شود و کم شدن مقدار آب، جذب آن را کاهش می‌دهد (شکل ۸). با توجه به اینکه حلال Sulfinol-M مخلوط حلال فیزیکی- شیمیایی است و شامل Sulfolane + MDEA + H₂O است که قابلیت امکان تغییر نسبی میزان آب و سولفولان برای کاهش جذب CO₂ و کاهش انرژی مورد نیاز برای احیا دارد که این حالت انتخابی بودن بهتر حلال Sulfinol-M نسبت به حلال MDEA را نشان می‌دهد [۱۲].

بارگذاری نیز کمتر است. علاوه بر دمای حلال، غلظت سازنده حلال در دماهای خروجی از برج جذب نیز تأثیرگذارند [۱۵]. کاهش دمای حلال ورودی به برج جذب باعث افزایش در میزان جذب CO₂ می‌شود، همچنین دبی کمتری از حلال تا رسیدن به مشخصه مورد نظر از گاز تصفیه شده لازم است، بنابراین کاهش دمای حلال ورودی به برج جذب مستلزم صرف انرژی برای کاهش دمای حلال احیا شده ورودی به برج جذب است که باعث افزایش هزینه لازم برای صرف این انرژی می‌شود، البته با صرف انرژی برای کاهش دمای حلال ورودی به برج جذب می‌توان دبی کمتری از حلال در گردش استفاده کرد که علاوه بر صرفه‌جویی اقتصادی در بخش حلال باعث کاهش انرژی در بخش پمپاژ حلال و کاهش هزینه‌های مورد نیاز برای تأمین انرژی خواهد شد [۷].

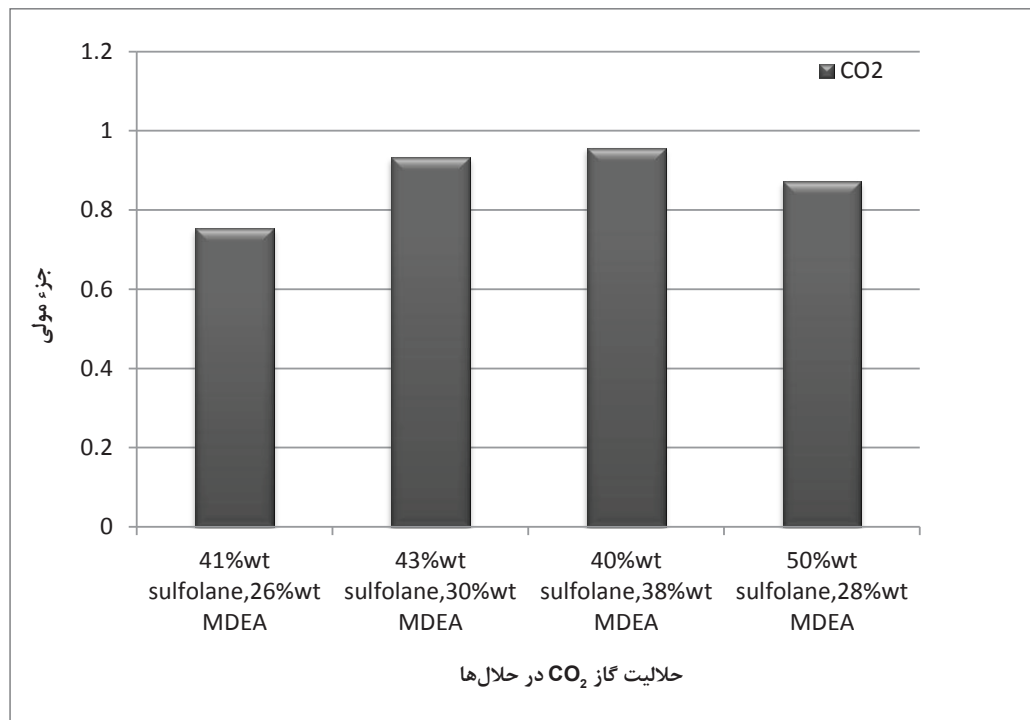
۳-۳- تأثیر تغییر غلظت سازنده حلال ورودی در جذب CO₂

در ساختار مولکولی MDEA اتم هیدروژن به اتم نیتروژن متصل نیست، بنابراین CO₂ به صورت مستقیم با آن واکنش نمی‌دهد و اگر آب در محلول نباشد آمین سوم قادر به واکنش با CO₂ نیست، اما بلافاصله با H₂S با سرعت بالا واکنش می‌دهد (رابطه ۱) [۱]:



جدول ۵: جذب CO₂ با تغییر غلظت سازنده حلال

ترکیب حلال ورودی به برج جذب			گازهای اسیدی همراه گاز تصفیه خروجی از برج جذب	
Sulfolane(C ₄ H ₈ O ₂ S)	MDEA	H ₂ O	H ₂ S	CO ₂
دبی مولی				
Kmol/H	Kmol/H	Kmol/h	Mole-Fraction	Mole-Fraction
1000	1004.869	7777.912	6.66E-06	0.002679
1066.667	1004.869	7777.912	6.24E-06	0.002539
1133.333	1004.869	7777.912	5.84E-06	0.002401
1200	1004.869	7777.912	5.45E-06	0.002263
1266.667	1004.869	7777.912	5.08E-06	0.002126
1333.333	1004.869	7777.912	4.73E-06	0.001988
1400	1004.869	7777.912	4.39E-06	0.001853
1466.667	1004.869	7777.912	4.07E-06	0.001717
1533.333	1004.869	7777.912	3.76E-06	0.001582
1600	1004.869	7777.912	3.46E-06	0.001446
1508.079	500	7777.912	0.001796	0.039623
1508.079	555.5556	7777.912	3.63E-05	0.034692
1508.079	611.1111	7777.912	3.09E-05	0.028772
1508.079	666.6667	7777.912	2.64E-05	0.023303
1508.079	722.2222	7777.912	2.23E-05	0.01835
1508.079	777.7778	7777.912	1.86E-05	0.013932
1508.079	833.3333	7777.912	1.50E-05	0.010056
1508.079	888.8889	7777.912	1.14E-05	0.006728
1508.079	944.4444	7777.912	7.64E-06	0.003974
1508.079	1000	7777.912	4.15E-06	0.001797
1508.079	1004.869	5555	1.48E-05	0.004995
1508.079	1004.869	5826.667	1.27E-05	0.004515
1508.079	1004.869	6098.333	1.09E-05	0.00406
1508.079	1004.869	6370	9.33E-06	0.003626
1508.079	1004.869	6641.667	7.98E-06	0.003211
1508.079	1004.869	6913.333	6.79E-06	0.002812
1508.079	1004.869	7185	5.75E-06	0.002428
1508.079	1004.869	7456.667	4.82E-06	0.002057
1508.079	1004.869	7728.333	4.01E-06	0.001698
1508.079	1004.869	8000	3.29E-06	0.001349

شکل ۸: جذب CO₂ در غلظت‌های مختلف حلال

۴- نتیجه‌گیری

در بسیاری از واحدها، باید H₂S را از جریان‌های گازی جدا کرد ولی نیازی به جذب CO₂ نیست، جذب کامل H₂S از گاز طبیعی و عدم جذب CO₂، بازده واحدهای گوگردی را افزایش می‌دهد. اگر در اثر فرآیند جذب، نسبت H₂S/CO₂ در فاز مایع خروجی از پایین برج جذب، بیشتر از گاز خروجی از بالای برج جذب شود، حلال مورد نظر قدرت جذب انتخابی H₂S را دارد. در این تحقیق واحد شیرین‌سازی گاز پالایشگاه سرخس با داده‌های صنعتی با حلال‌های MDEA و Sulfinol-M شبیه‌سازی شد، هم‌اکنون در این واحد، از 45%wt MDEA استفاده می‌شود، در صورتی که حلال Sulfinol-M جایگزین شود، MDEA به 26% wt کاهش می‌یابد، با توجه به فیزیکی و شیمیایی بودن حلال Sulfinol-M با حذف مقدار مناسب آب از محلول، تشکیل کربنات محدود شده است، بنابراین CO₂ به مقدار ناچیز و فقط به صورت فیزیکی در حلال حل می‌شود و بخار آب مورد نیاز در برج نیز تامین و از طرفی دمای احیا نیز کمتر از حلال MDEA می‌شود. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد، با جایگزین شدن سولفولان به جای H₂O، موجب

کاهش H₂O از 55%wt به 20-30%wt در واحد تصفیه گاز می‌شود، قابلیت تغییر ترکیب نسبی حلال Sulfinol-M این امکان را مهیا می‌سازد تا جذب CO₂ را نسبت به حلال MDEA راحت‌تر کنترل کرد، به طور کلی جذب انتخابی H₂S در حلال MDEA کمتر از حلال Sulfinol-M است. همچنین نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد در حلال Sulfinol-M در صورتی که H₂O از 32% wt به 21%wt کاهش یابد، جذب CO₂ از ۲۱ به ۳۰ درصد افزایش می‌یابد. با افزایش سولفولان از 1000 Kmol/h به 1508.08 Kmol/h در حلال Sulfinol-M، در بالای برج جذب، CO₂ از 0.2679 % Mole-Fraction به 0.1349 % Mole-Fraction کاهش و H₂S از 6.66 ppm به 3.29 ppm کاهش می‌یابد. کاهش انرژی و کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری در بخش حلال و بخش‌های مختلف دیگر در صورت استفاده از حلال Sulfinol-M است و پیش‌بینی می‌شود، در صورت جایگزینی حلال Sulfinol-M به جای حلال کنونی (MDEA) در این واحد تصفیه گاز مشکلات ناشی از مقدار زیاد CO₂ همراه گاز ترش، کاهش می‌یابد و با توجه به کاهش آمین، آب و دبی کلی حلال در گردش می‌تواند توجیه اقتصادی مناسبی داشته باشد.

۵- علایم اختصاری

S-M-1	ترکیب غلظت حلال مورد استفاده در فرآیند Sulfinol-M حالت اول
S-M-2	ترکیب غلظت حلال مورد استفاده در فرآیند Sulfinol-M حالت دوم
S-M-3	ترکیب غلظت حلال مورد استفاده در فرآیند Sulfinol-M حالت سوم
S-M-4	ترکیب غلظت حلال مورد استفاده در فرآیند Sulfinol-M حالت چهارم
MDEA	ترکیب غلظت حلال مورد استفاده در فرآیند MDEA
SOUR GAS	گاز ترش ورودی
LEAN	حلال تمیز
RICH	حلال کثیف
TREAT	گاز تصفیه شده
R-M	حلال کثیف MDEA
R-S	حلال کثیف Sulfinol-M
T-S	گاز تصفیه شده بوسیله حلال Sulfinol-M
T-M	گاز تصفیه شده بوسیله حلال MDEA

۶- مراجع

- [6] de Angelis, A. (2012). "Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans". Applied Catalysis B: Environmental, 113-114: 37-42.
- [7] Shahsavand, A., and Garmroodi, A. (2010). "Simulation of Khangiran gas treating units for various cooling scenarios". Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2(6): 277-83.
- [8] Zhang, Y., and Chen, C-C. (2011), "Thermodynamic Modeling for CO₂ Absorption in Aqueous MDEA Solution with Electrolyte NRTL Model". Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(1): 163-75.
- [9] Zong, L., and Chen, C-C. (2011). "Thermodynamic modeling of CO₂ and H₂S solubilities in aqueous DIPA solution, aqueous sulfolane-DIPA solution, and aqueous sulfolane-MDEA solution with electrolyte NRTL model". Fluid Phase Equilibria, 306(2): 190-203.
- [10] Ghanbarabadi, H., and Zad Gohari, F. K. (2014). "Optimization of MDEA concentration in flow of input solvent to the absorption tower and its effect on the performance of other processing facilities of gas treatment unit in Sarakhs refinery". Journal of Natural Gas Science and Engineering, 20: 208-13.
- [11] Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., and Ramshaw, C. (2011). "Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review". Chemical Engineering Research and Design, 89(9): 1609-24.
- [12] Jou, F. Y., Deshmukh, R. D., and Otto, F. D. (1990). "Mather AE. Solubility of H₂S, CO₂, CH₄ and C₂H₆ in sulfolane at elevated pressures". Fluid Phase Equilibria, 56: 313-24.
- [13] Schäfer, B., Mather, A. E., and Marsh, K. N. (2002). "Enthalpies of solution of carbon dioxide in mixed solvents". Fluid Phase Equilibria, 194-197: 929-35.
- [14] Wang, C-W., Soriano, A. N., Yang, Z-Y., and Li, M-H. (2010). "Solubility of carbon dioxide in the solvent system (2-amino-2-methyl-1-propanol + sulfolane + water)". Fluid Phase Equilibria, 291(2): 195-200.
- [15] Aspen Technology I. (2011). Aspen Physical Property System(Physical Property Methods), v7.3, Burlington.
- [1] Sheilan, M. H., Spooner, B. H., Hoorn, E. V., Street, D., and Sames, J. A. (2008). "Amine treating and sour water stripping". 35-420.
- [2] Dash, S. K., and Bandyopadhyay, S. S. (2016). "Studies on the effect of addition of piperazine and sulfolane into aqueous solution of N-methyldiethanolamine for CO₂ capture and VLE modelling using eNRTL equation". International Journal of Greenhouse Gas Control, 44: 227-37.
- [3] Ghanbarabadi, H., and Khoshandam, B. (2015). "Simulation and comparison of Sulfinol solvent performance with Amine solvents in removing sulfur compounds and acid gases from natural sour gas". Journal of Natural Gas Science and Engineering, 22: 415-20.
- [4] Torabi Angaji, M., Ghanbarabadi, H., and Karimi Zad Gohari, F. (2013). "Optimizations of Sulfolane concentration in propose Sulfinol-M solvent instead of MDEA solvent in the refineries of Sarakhs". Journal of Natural Gas Science and Engineering, 15: 22-6.
- [5] Badawi, H. M., Förner, W., El Ali, B., and Al-Durais, A-RAH. (2008). "Ring inversion, structural stability and vibrational assignments of sulfolane c-C₄H₈SO₂ and 3-sulfolene c-C₄H₆SO₂". Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 70(5): 983-90.

¹ methyl di-ethanol amine(C₅H₁₃NO₂)

² di-isopropanol amine(C₆H₁₅NO₂)

³ Sulfinol

⁴ C₄H₈O₂S

⁵ Sensitivity