

ارزیابی عملکرد برج سینی‌دار در جذب سولفید هیدروژن با استفاده از دی‌اتانول‌آمین در مقیاس صنعتی

سعید مرتضوی¹، امین سالم^{1*}، مرتضی جدیری³

¹دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

²موسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش، قطب علمی رنگ، تهران، ایران

³شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران، تهران، ایران

دریافت: 96/11/27 پذیرش: 97/10/20

چکیده

در این تحقیق عملکرد یک برج سینی‌دار صنعتی در جذب سولفید هیدروژن به کمک دی‌اتانول‌آمین مورد ارزیابی قرار گرفته و نقش فاکتورهای فرآیندی بر عملیات جداسازی بحث شده است. ابتدا عملکرد برج شبیه‌سازی شده و نتایج حاصل با داده‌های صنعتی مقایسه و صحت محاسبات به اثبات رسیده است. فشار عملیاتی، غلظت آمین، دمای آمین ورودی و دبی گاز تزریقی، فاکتورهایی هستند که نقش هر یک به‌طور مجزا بررسی شده است. ملاحظه شد که افزایش فشار برج می‌تواند موجب کاهش غلظت سولفید هیدروژن به کم‌تر از 0/01 درصد شود اما این عمل با افزایش دمای آمین همراه است. خوشبختانه افزایش دمای دی‌اتانول‌آمین ورودی تاثیر قابل توجهی بر عملکرد برج نداشته اما غلظت آمین مهم‌ترین پارامتری است که باید مقدار آن به دقت کنترل شود چرا که در غیر این صورت غلظت سولفید هیدروژن به شدت افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: سولفید هیدروژن، جذب، دی‌اتانول‌آمین، برج سینی‌دار، غلظت آمین

* salem@sut.ac.ir



مقدمه

جهان امروز ما شاهد تحولات عمیقی در صنعت است. از یک سو رشد جمعیت موجب افزایش حجم تولید مواد مختلف گردیده است، موادی که اغلب همراه با ناخالصی هستند و نیازمند جداسازی و خالص سازی می باشند. از سوی دیگر کیفیت محصول خروجی سخت گیرانه تر کنترل می شود و همگان خواستار مصرف مواد بهتر و مطلوب تری هستند. همین افزایش میزان فعالیت کارخانه ها، آلاینده های بیش تری را تولید می کند و باعث می شود تا برای حفظ سلامتی و محیط زیست قوانین محدود کننده تری وضع گردد [1]. در پالایشگاه ها حضور مقدار بیش از حد H_2S در خوراک اولیه و احدها سبب بروز مشکلات زیادی می شود از آن جمله می توان به افزایش خوردگی تجهیزات، صرف هزینه بیش تر به منظور جبران خسارت و آلودگی های شدید زیست محیطی به دلیل تولید گازهای اسیدی در اثر سوختن سولفید هیدروژن اشاره کرد. حضور شدید H_2S در خوراک پالایشگاه مشکل اساسی بوده و راهکار پیشنهادی پیشگیری از حضور آن در این واحدها با استفاده از تصفیه و خارج سازی H_2S می باشد.

آلکانو آمین ها از جمله موادی هستند که به وفور در واحدهای پالایشگاهی برای جذب و جداسازی سولفید هیدروژن استفاده می شوند. هر آلکانول آمین، حداقل دارای یک گروه هیدروکسیل و یک گروه آمین است. به طور کلی گروه هیدروکسیل باعث کاهش فشار بخار و افزایش حلالیت در آب می شود، در حالی که گروه آمین دارای خاصیت بازی است که باعث جذب گازهای اسیدی می شود [2]. آمین ها به سه دسته آمین نوع اول، آمین نوع دوم و آمین نوع سوم تقسیم می شوند. در آمین نوع اول نیتروژن با یک گروه هیدروکربنی اتصال دارد و در آمین نوع دوم نیتروژن با دو گروه هیدروکربنی اتصال دارد و در آمین نوع سوم به همین ترتیب نیتروژن با سه گروه هیدروکربنی اتصال دارد. مونواتانول آمین (MEA)، دی گلاکول آمین (DGA)، دی اتانول آمین (DEA)، دی ایزو پروپانول آمین (DIPA)، تری اتانول آمین (TEA)، متیل دی اتانول آمین (MDEA) نمونه هایی از انواع آمین ها هستند [3]. واکنش های اصلی وقتی که یک آمین نوع اول مثل مونواتانول آمین برای جذب H_2S مورد استفاده قرار گیرد به صورت زیر است:



این محصولات ترکیبات شیمیایی مشخصی هستند که دارای فشار بخاری مناسب در شرایط عادی می باشند. ترکیب محلول تعادلی با فشار جزئی گازهای اسیدی بالای آن تغییر می کند. فشار بخار این ترکیبات به سرعت با دما افزایش می یابد و این امر احیای محلول آمین یا دفع گازهای اسیدی را از محلول آسان می کند و می توان با حرارت دادن آن را احیا کرد. با توجه به معادلات بالا H_2S به سرعت و مستقیم با مونواتانول آمین واکنش می دهد. واکنش های مشابه بین H_2S و آمین های نوع های دیگر از قبیل دی اتانول آمین، مونودی اتانول آمین و دی ایزو پروپانول آمین رخ می دهد. نکته حائز اهمیت اینکه، چون واکنش H_2S با آمین ها بسیار سریع بوده و جذب H_2S در واقع نوعی انتقال پروتون است، این واکنش به وسیله انتقال جرم کنترل می شود [4].

درک بهتر فرآیند، نیازمند مطالعه و شناخت واحد عملیاتی است. بطور معمول، برای تصفیه گازهای تولیدی در پالایشگاه‌هایی که گاز ترش ورودی حاوی H_2S است. پس از حذف H_2S از گازهای ورودی به واحد آمین، گازهایی تصفیه شده به عنوان سوخت گازی در پالایشگاه مورد استفاده قرار می‌گیرند. علت استفاده از آمین‌های فوق، خاصیت بازی محلول آبی آن‌ها است که سبب جذب H_2S محلول با خاصیت اسیدی می‌شود [5]. واکنش جذب گرمازا بوده، لذا در هنگام عبور حلال آمین از برج‌های جذب مقداری حرارت تولید و دمای آمین خروجی بیش از آمین ورودی خواهد بود. میزان اختلاف دما بستگی به میزان جذب H_2S دارد. همچنین واکنش‌های مذکور تعادلی بوده و تابع شرایط دمایی و میزان غلظت است و هرچه دما بیشتر باشد میزان جذب کمتر خواهد بود [6].

شبیه‌سازی در واقع تبدیل کیفیت‌های فیزیکی و رابطه متقابل این کیفیت به کمیت‌های عددی و روابط ریاضی است. بدین ترتیب یک مدل ریاضی شامل متغیرها و مجموعه معادلات وابسته به آنها است که می‌تواند تاثیر متقابل متغیرها را همان‌طور که در دنیای واقعی اتفاق می‌افتد، نشان دهد. از این رو یک مدل ریاضی وسیله بسیار مناسبی در دست تحلیل‌گری است که با توسل به آن می‌تواند رفتار یک سیستم را پیش از اعمال واقعی تغییرات پیش‌بینی کند. این خاصیت بخصوص در مورد سیستم‌هایی که اعمال واقعی تغییرات در آنها محدود است، بسیار مفید و کارآمد می‌باشد. یکی از فرآیندهای مشخص این نوع سیستم‌ها جذب سولفید هیدروژن به کمک دی‌اتانول‌آمین است. در این مورد به دلیل تعداد زیاد متغیرهای عملیاتی و مخاطرات زیاد تجربه کردن تغییر در هر یک از متغیرها، وجود یک مدل ریاضی که بتوان امکان انجام تجربیات مختلف را به سادگی در اختیار تحلیل‌گر قرار بدهد، بسیار ارزشمند و قابل توجه است. بدین جهت شبیه‌سازی این نوع از فرآیندها همیشه مورد توجه بوده است. از یک نظر شبیه‌سازی فرآیندها در واقع اعمال معادلات موازنه جرم و انرژی به همراه شرایط تعادل فازها در یک سیستم است. در این حالت با اعمال شرایط ترمودینامیکی مجموعه معادلاتی به وجود خواهد آمد که در کنار معادلات متداول موازنه جرم و انرژی مجموعه معادلات هم‌زمانی را تشکیل می‌دهد که در واقع به مدل ریاضی فرآیند تعبیر می‌شود. شبیه‌سازی یک واحد، روش کم‌هزینه و کاربردی است که می‌توان به کمک آن تخمینی از کارایی را به دست آورد. در صورتی که داده‌ها به وسیله ساخت پایلوت یا واحد واقعی به دست آید، مجبور به صرف هزینه‌های هنگفتی خواهد شد. در برخی موارد که ایجاد تغییراتی در واحد نیاز باشد، اعمال این تغییرات در حالت صنعتی موجب ایجاد مشکلات فراوانی می‌شود و واحدهای صنعتی معمولاً تغییرات بزرگی را در حالت معمول واحد خود انجام نمی‌دهند، در صورتی که می‌توان این تغییرات را در مدل‌سازی یک واحد اعمال کرد به طوری که داده‌های شبیه‌سازی را می‌توان بدون اعمال هزینه‌های هنگفت ملاک برای تغییرات در واحد صنعتی قرار داد.

امروزه استفاده از منو اتانول آمین به دلیل ایجاد خوردگی، هرزروی، ایجاد کف و ایجاد نمک پایدار در واحدهای پالایشگاهی منسوخ شده و آمین‌های نوع دوم و سوم جایگزین آن شده است که از مزایای آنها می‌توان به گزینش پذیری بالا در حضور دی‌اکسید کربن، پایداری دمایی بالا و مصرف انرژی پایین هنگام احیا اشاره کرد. آمین‌های نوع سوم به دلیل عدم وجود گروه فعال آمینو ($-NH$) خورنده نبوده و دارای ساختار



شیمیایی پایدار هستند. استفاده از آمین‌های مذکور و جایگزینی آنها با منو اتانول آمین نیازمند ارزیابی در مقیاس صنعتی و بررسی نقش پارامترهای فرآیندی است. بدیهی است که این امر می‌تواند موجب بهبود کارکرد برج جذب شود لذا در این تحقیق عملکرد یک واحد جذب سولفید هیدروژن صنعتی که در آن دی‌اتانول‌آمین استفاده می‌شود، مدنظر قرار گرفته و ابتدا عملکرد برج شبیه‌سازی شده و نتایج حاصل با داده‌های صنعتی مقایسه و صحت محاسبات بررسی خواهد شد. فشار عملیاتی، غلظت آمین، دمای آمین ورودی و دبی گاز تزریقی، فاکتورهایی هستند که نقش هر یک به‌طور جداگانه ارزیابی خواهد شد.

روش انجام تحقیق

به‌طور کلی در شبیه‌سازی یک فرآیند شیمیایی مهم‌ترین قسمت انتخاب مدل‌های خواص فیزیکی برای پیش‌بینی خواص فیزیکی و ترمودینامیکی سیستم است، زیرا خواص فیزیکی در محاسبات مربوط به تمامی مدل‌های توصیف‌کننده سیستم دخالت دارند و هر نوع خطای احتمالی در انتخاب یک مدل مناسب برای هر خاصیت فیزیکی موجب بروز خطا در نتایج شبیه‌سازی کل سیستم خواهد شد. در این میان مهم‌ترین خواص مورد نیاز برای انجام محاسبات اصلی بر اساس یک معادله حالت به‌دست می‌آید. به همین خاطر انتخاب یک معادله حالت مناسب برای توصیف رفتار ترمودینامیکی مواد موجود در فرآیند قسمت عمده‌ای از یک شبیه‌سازی را تشکیل می‌دهد. در مدل‌سازی برج جذب H_2S از نرم‌افزار شبیه‌سازی Aspen Plus استفاده شده است. بدین ترتیب بعد از شبیه‌سازی فرآیند جذب H_2S ابتدا نتایج خروجی با داده‌های تجربی واحد جذب H_2S یک واحد پالایشگاهی مقایسه می‌شود.

تئوری فیلم، که توسط لوئیس و ویتمن در سال 1924 معرفی شد، فازهای مایع و گاز را به دو بخش توده و فیلم تقسیم می‌کند. فرض بر این است که تمام غلظت‌ها تنها در منطقه فیلم تغییر می‌کنند. در مورد جذب فیزیکی (بدون واکنش شیمیایی)، پروفیل‌های غلظت در منطقه فیلم خطی و در منطقه توده ثابت است. تئوری فیلم ساده‌ترین مدل برای انتقال جرم است و قادر به نشان دادن جذب H_2S در آلکانول آمین است [7]. در فرآیند مورد مطالعه چندین مولفه مولکول و گونه‌های الکترولیتی در هر دو فاز گاز و مایع وجود دارد. تمام مؤلفه‌ها در یک کمپلکس فاز مایع با واکنش‌های موازی به انتقال جرم می‌پردازند. واکنش بین H_2S از نوع کمپلکس است و چندین معادله برای جذب H_2S وجود دارد که بر تعادل و سینتیک جذب H_2S توسط محلول آمین تاثیر گذار است. به منظور پیشنهاد یک مدل ریاضی برای توصیف این سیستم، فرض‌های زیر را می‌توان در نظر گرفت [8]:

الف- واکنش شیمیایی در توده مایع رخ نمی‌دهد.

ب- فاز مایع از لحاظ الکتریکی خنثی است.

پ- قانون هنری در سطح انتقال گاز و مایع قابل استفاده است.

ت- از تبخیر آب و آلکانول آمین صرفه نظر می‌شود.

معادله e-NRTL برای محاسبه انرژی آزاد گیبس در فاز مایع استفاده می‌شود. این مدل برای نشان دادن تعاملات فیزیکی ترکیبات در محلول الکترولیتی مناسب است. مقادیر ثابت تعادل در طیف وسیعی از درجه

حرارت به راحتی در این مدل موجود است. در تعادل گاز و مایع مولکول H_2S بین دو فاز توزیع می‌شوند [9 و 10]. انتقال جرم همراه واکنش شیمیایی بسیار شرایط بسیار پیچیده‌ای را ایجاد می‌کند. در این حالت نیاز به حل معادلات همزمان است، برای حل چنین پیچیدگی یک سیستم بزرگ معادلاتی با اعمال مفروضاتی می‌توان این معادلات را ساده نمود.

فرض اول: نیرو محرکه فاز مایع کوچک باشد.

فرض دوم: واکنش H_2S و آمین به اندازه کافی سریع است که در ترکیب H_2S با سایر نقاط تعادل برقرار می‌کند.

به‌علت وجود نیروی محرکه بالا که در فاز مایع باعث می‌شود آلکانول آمین به میزان زیادی در واکنش‌های سطحی تخریب نمی‌شود. فرض دوم نشان می‌دهد که تمام واکنش‌های H_2S در یک کسر کوچک از لایه مرزی اتفاق می‌افتد که می‌توان آن را زیر لایه واکنش نامید، به‌طوریکه H_2S در تعادل با محلول آمین به‌طور قابل ملاحظه‌ای با آن واکنش داده و غلظت آن را تغییر می‌دهد. زیر لایه واکنش توسط سینتیک کنترل می‌شود. در منطقه نفوذ، آمین و یونها از حجم زیاد به حجم کم انتشار می‌یابند. سطح تماس گاز-مایع دو فاز را از یکدیگر جدا می‌کند. یک گاز در حال جذب، در سطح تماس در مایع حل شده و سپس از بین یک لایه بسیار نازک نفوذ می‌کند. گاز ضمن نفوذ با ماده آمین واکنش‌گر تماس پیدا کرده و با آن ترکیب شده و تولید حرارت، محصولات واکنش مانند کاربامیت، کاربونات و یا سولفید می‌نماید. محصولات واکنش به میان توده مایع نفوذ می‌نمایند، درحالیکه حرارت ایجاد شده در واکنش، مایع را گرم کرده و همچنین به بخار نیز منتقل می‌گردد. تمام پارامترهای مورد نیاز برای انتقال جرم، درست همانند فرآیند تبادل حرارت، قابل محاسبه و تعیین می‌باشند. در این حالت نیروی پیشران در معادله ضریب فعالیت تعریف می‌شود و ثابت هنری را می‌توان از ضریب فعالیت به‌دست آورد [11]. مدل تعادل بخار - مایع به‌کار رفته از بانک Aspen Plus بدون اصلاح استفاده می‌شود. متغیرهای قابل تنظیم کاربر برای پدیده‌های انتقال سطحی مانند ضرایب انتقال حرارت و ضریب انتقال جرم مایع و بخار همان مقدار پیش فرض نرم‌افزار انتخاب شده است، که بدین معنی است که کلیه ارقام از همبستگی مستقیم در سطح انتقال بهره می‌برند.

نرم‌افزارهای متعددی برای شبیه‌سازی جذب گازهای اسیدی مانند H_2S در حالت پایدار و غیردینامیکی وجود دارد و یکی از این نرم‌افزارها، Aspen Plus محصول شرکت Aspen Tech است. مهم‌ترین دلیل استفاده از نرم‌افزار Aspen Plus برای شبیه‌سازی جذب H_2S قابلیت آن در شبیه‌سازی بر پایه سرعت انتقال جرم و حرارت می‌باشد. Aspen Plus، ساخت و اجرای یک مدل شبیه‌سازی فرآیند را آسان می‌کند. انتخاب مدل ترمودینامیکی مناسب یکی از مهم‌ترین پارامترها در موفقیت شبیه‌سازی فرآیند است. معادلات ترمودینامیکی می‌باید قادر باشند تا خواص ترمودینامیکی سیستم را محاسبه کنند. به کمک نرم‌افزار Aspen Plus مدل‌های ترمودینامیکی به چهار صورت معادلات ایده‌آل، معادلات حالت، معادلات ضریب فعالیت و معادلات ترمودینامیکی برای سینتیک‌های خاص دسته بندی می‌شوند. برای سیستم‌هایی که فشار



یا دمای عملیاتی بالاتر از دما و فشار بحرانی باشد حتی در صورت وجود مواد قطبی از معادلات اصلاح شده که قوانین اختلاط در آن لحاظ شده استفاده می‌گردد. برای سیستم‌های شیمیایی غیر ایده‌آل یا قطبی بهتر است از سیستم ترمودینامیکی دوگانه استفاده گردد. در این حالت یک معادله حالت برای پیش‌بینی ضرایب فوگاسیته فاز بخار و یک مدل ضریب فعالیت برای فاز مایع انتخاب می‌شود. به طور کلی در مواد قطبی الکترولیتی از معادلات Pitzer و یا eNRTL می‌توان استفاده نمود. نوع مدل ترمودینامیکی مورد استفاده در نتایج شبیه‌سازی بسیار مهم است. چه بسا انتخاب یک روش ترمودینامیکی اشتباه، کل محاسبات را غیر قابل استفاده نماید. در این شبیه‌سازی مدل ترمودینامیکی Electrolyte-NRTL به دلیل سازگاری با آلکانول آمین‌ها و جذب H_2S در آن‌ها، مورد استفاده قرار گرفته است. برای فرآیند جذب با آمین بهترین روشی که می‌توان در شبیه‌سازی استفاده نمود RadFrac می‌باشد. RadFrac یک مدل دقیق برای شبیه‌سازی انواع جداکننده‌های چند مرحله ای بخار مایع است. این مدل می‌تواند در شرایط سیستم‌های دوفازی، سه فازی و با فاز مایع غیرایده‌آل کار کند و همچنین قادر به شبیه‌سازی برج تقطیر، برج جذب، برج عریان‌سازی و برج تقطیر آزیوتروپی می‌باشد. هنگامی که حالت Ratebase برای برج انتخاب می‌گردد، معادلات پیچیده برج نیاز به یک سری مشخصه‌ها برای حل شدن دارند که می‌باید توسط کاربر وارد شوند. محاسبات با کمک این مشخصه‌ها شروع و همگرایی یا عدم همگرایی حل برج تا حدود زیادی به مقدار این مشخصه‌ها بستگی دارد. مورد دیگری که در شبیه‌سازی وجود دارد، واکنش‌های انجام شده توسط آلکانول آمین و H_2S است که به علت شیمیایی بودن جذب، این واکنش‌ها نقش مهمی در میزان H_2S جذب شده دارند و باید به صورت اطلاعات اولیه به سیستم شبیه‌سازی شده وارد گردند [12 و 13]. برای انجام محاسبات داده‌های گزارش شده در جدول (1) برای برج جذب صنعتی یک پالایشگاه نفت به نرم‌افزار وارد شد.

جدول (1): مشخصات فیزیکی و داده‌های ورودی برج جذب واحد صنعتی

Tray number	20
DEA amine concentration (mol %)	7.6
Gas flow rate ($kmol.h^{-1}$)	12449.4
Gas temperature ($^{\circ}C$)	50.0
Inlet gas composition (mol %)	
H_2S	1.11
H_2	96.5
CO	0.00
NC5	0.08
IC5	0.00
IC4	0.02

NC4	0.02
C3	0.14
C2	0.25
CO ₂	0.00
H ₂ O	0.17
CH ₄	1.71
Amine solution temperature (°C)	60.0
Tray height (mm)	15722

نتایج و بحث

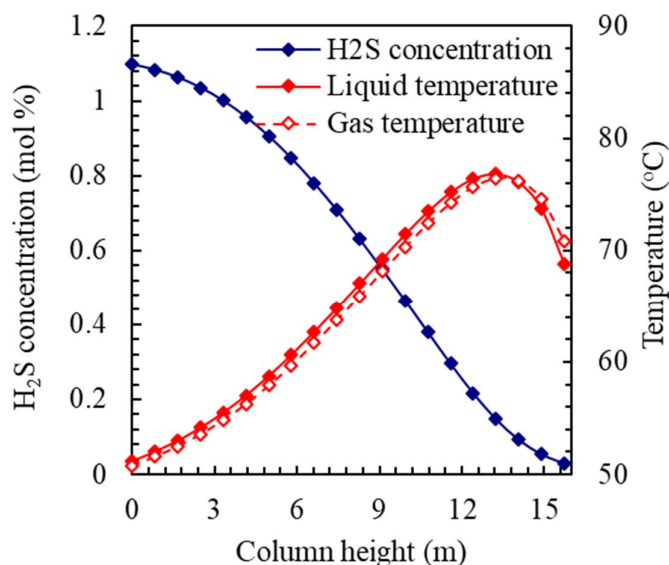
در شبیه‌سازی برج جذب H₂S، ابتدا متغیرهای ورودی برج، به نرم‌افزار وارد می‌شوند تا نتایج حاصل از شبیه‌سازی، با نتایج تجربی به دست آمده از برج پالایشگاه مقایسه شده و صحت محاسبات مورد ارزیابی قرار گیرد. شبیه‌سازی با مدل Ratebase انجام شده است. جدول (2) متغیرهای ورودی به برج به همراه نتایج تجربی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی توسط نرم‌افزار Aspen را نشان می‌دهند. با توجه به نتایج به دست آمده، مشاهده می‌شود که مدل تطابق خوبی با خروجی برج جذب پالایشگاه دارد و می‌توان از آن برای بررسی تغییر شرایط برج بر کارایی آن استفاده نمود.

جدول (2): مقایسه نتایج شبیه‌سازی برج سینی‌دار جذب سولفید هیدروژن با نتایج تجربی

Characteristics	Simulation results	Operating condition
Out let gas flow rate(kmol.h ⁻¹)	12327.2	12330
Out let gas temperature(°C)	70.0	69.9
Out let gas composition (mol %)		
H ₂ O	0.004	0.004
DEA	≤ 0.001	0
H ₂ S	0.01	≤ 0.01
C1	0.017	0.017
C2	0.003	0.003
C3	0.0014	0.0015
IC4	≤ 0.001	0.00
NC4	≤ 0.001	0.00
H ₂	0.974	0.974
C5	≤ 0.001	0.00
Amine solution temperature(°C)	51.2	51.0
Out let Amine solution flowrate(kmol.h ⁻¹)	2423.5	2340.5
Jet flooding (%)	77.0	

شکل (1) پروفیل غلظت و دمای گاز - مایع را برای برج جذب مورد بحث را نشان می‌دهد. بدیهی است که با افزایش فاصله از ته برج به‌طور پیوسته از غلظت سولفید هیدروژن کاسته شده تا اینکه در بالای برج

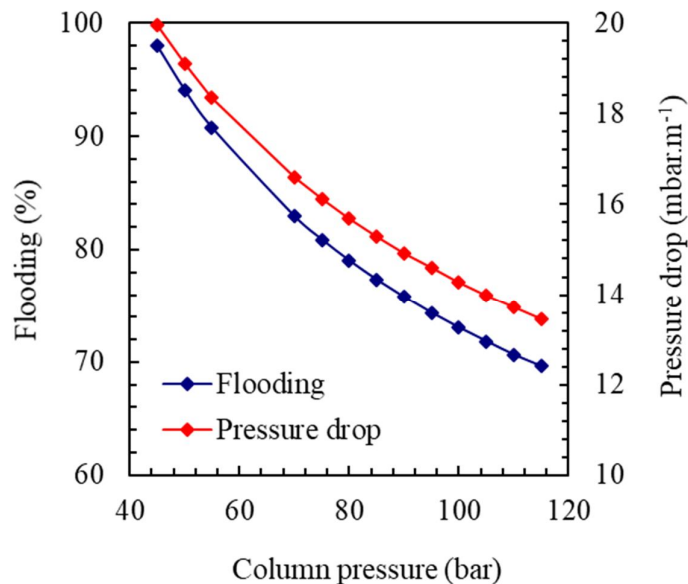
غلظت به کم‌تر از 0/03 درصد می‌رسد. همچنین دیده می‌شود که با افزایش فاصله از پایین برج دمای گاز به‌طور ناگهانی افزایش یافته و به حداکثر مقدار می‌رسد. این تغییر ناگهانی در دمای گاز تابع محلول آمین استفاده شده برای فرآیند جذب بوده، و ناشی از واکنش سریع آمین با H_2S است، که واکنش گرمازایی بوده و موجب تغییر دما در فاز گاز می‌شود. دمای گاز بعد از رسیدن به حداکثر مقدار شروع به کاهش کرده و در نهایت به $71^\circ C$ می‌رسد. دمای محلول آمین نیز با افزایش فاصله از پایین برج به‌طور مستمر افزایش یافته و در نهایت گاز و محلول آمین به یک دمای بیشینه در یک ارتفاع مشخص می‌رسند.



شکل (1): پروفیل غلظت و دمای گاز- مایع برای جذب سولفید هیدروژن در برج سینی‌دار به کمک DEA

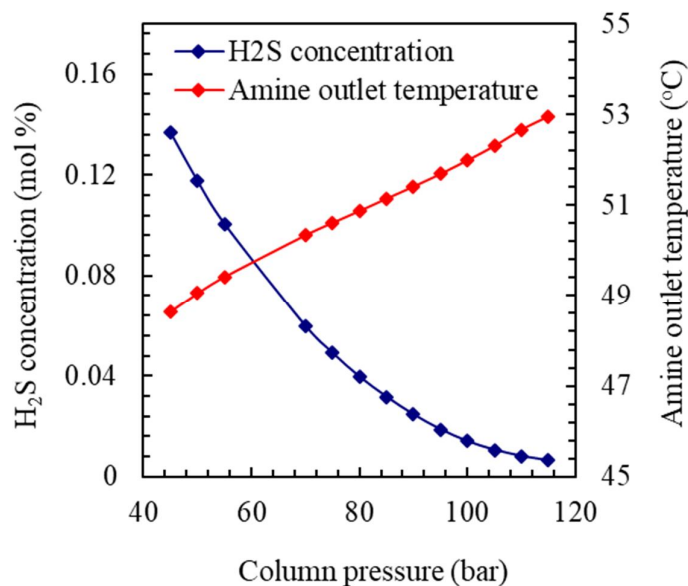
یکی از عوامل بسیار مهم و تاثیر گذار بر جذب H_2S ، فشار برج است. تغییرات ناگهانی فشار می‌تواند موجب تغییر در طغیان و افت فشار برج شود. در شکل (3) تأثیر فشار بر طغیان و افت فشار برج نشان داده شده است. به وضوح دیده می‌شود که با افزایش فشار عملیاتی، طغیان به حداقل مقدار می‌رسد. از آنجایی که کنترل طغیان در 70 تا 80 درصد صورت می‌گیرد لذا لازم است فشار برج حداقل 80 bar لحاظ گردد. با افزایش فشار تا 115 bar نیز طغیان می‌تواند تا 70 درصد کاهش یابد اما افزایش فشار برج تا این مقدار بسیار دشوار است. ذکر این نکته ضروری است که برج مورد بحث به هیچ وجه نمی‌تواند در فشارهای کم‌تر از 55 bar عملکرد مناسبی داشته باشد چرا که در این صورت طغیان به بیش از 90 درصد می‌رسد که از نظر مهندسی کنترل عملکرد برج به سختی انجام خواهد شد. هر چند با افزایش فشار برج، تغییر قابل ملاحظه ای در افت فشار دیده نمی‌شود اما در هر حال با افزایش فشار، تغییر عمده ای در طغیان ایجاد می‌کند. با زیاد شدن اختلاف فشار بین دو سینی، گاز از ورود مایع سینی بالاتر به سینی پایین تر ممانعت کرده و با گذشت زمان فضای بین سینی‌های بالای برج پر از مایع می‌شود، این تجمع مایع باعث ایجاد طغیان می‌شود.

بیشترین کاهش در افت فشار ناشی از تغییر فشار برج حدود $2/0 \text{ mbar.m}^{-1}$ است.



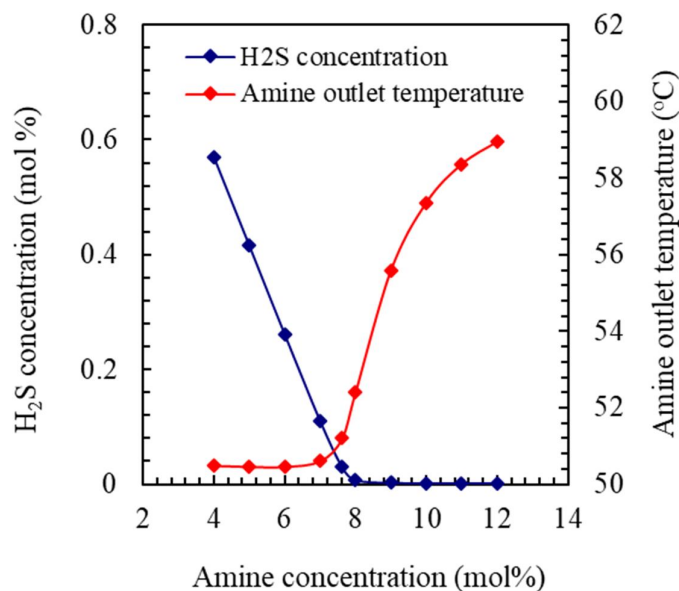
شکل (2): تغییرات طغیان و افت فشار با فشار برای جذب سولفید هیدروژن در برج سینی‌دار به کمک DEA

در شکل (3) تاثیر فشار برج بر غلظت H_2S گاز و دمای آمین خروجی نشان داده شده است. به وضوح دیده می‌شود که با افزایش فشار عملیاتی برج، میزان تماس گاز و مایع افزایش یافته و در نتیجه میزان جذب H_2S بیش‌تر می‌شود. بنابراین با افزایش فشار عملیاتی برج سرعت واکنش جذب که واکنشی گرمازا است بیش‌تر شده و دمای آمین خروجی افزایش می‌یابد. با افزایش نرخ واکنش و جذب گاز اسیدی، میزان غلظت گاز H_2S در خروجی برج نیز کاهش می‌یابد. باید توجه شود که حداقل فشار لازم برای نیل به غلظت کم‌تر از 0/03 درصد 80 bar است. افزایش فشار تا 100 bar نیز می‌تواند غلظت سولفید هیدروژن را تا 0/01 درصد کاهش دهد اما راه اندازی برج در فشارهای کم‌تر از 55 bar علاوه بر افزایش طغیان تا 90 درصد، موجب افزایش غلظت سولفید هیدروژن شده تا 3 برابر غلظت مجاز شده لذا لازم است فشار برج برای کاهش غلظت و طغیان به 80 bar ضروری است. دمای آمین خروجی نیز به صورت خطی با فشار برج افزایش می‌یابد. و این تغییر حداکثر 3°C می‌باشد. هر چند افزایش فشار می‌تواند بر کاهش غلظت و طغیان موثر باشد اما تغییر قابل ملاحظه‌ای در دمای آمین خروجی ایجاد نمی‌کند.



شکل (2): تغییرات غلظت و دمای آمین خروجی با فشار برای جذب سولفید هیدروژن در برج سینی‌دار به کمک DEA

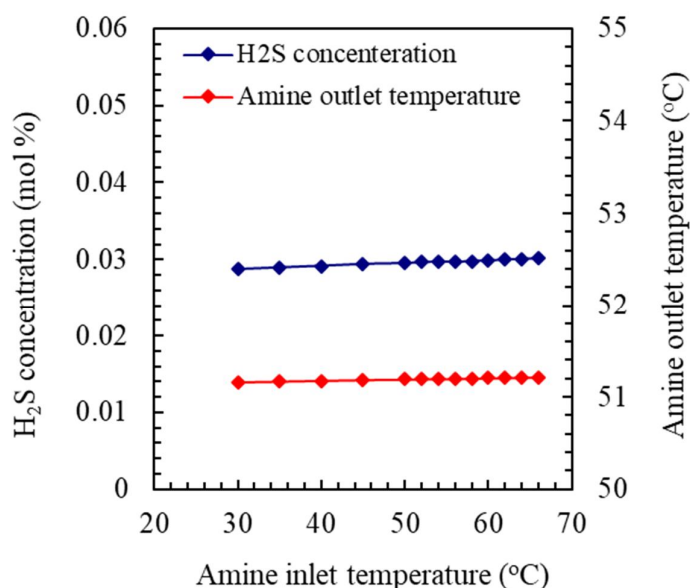
در شکل (3) تاثیر غلظت آمین ورودی بر غلظت H₂S و دمای آمین خروجی نشان داده شده است. در بین پارامترهای مطالعه شده غلظت آمین ورودی بیش‌ترین نقش را در کاهش غلظت سولفید هیدروژن خواهد داشت. حداقل باید غلظت آمین 8 درصد در نظر گرفته شود تا غلظت خروجی به کمتر از 0/01 درصد برسد.



شکل (3): تغییرات غلظت و دمای آمین خروجی با غلظت آمین ورودی برای جذب سولفید هیدروژن در برج سینی‌دار به کمک DEA

تغییر در غلظت آمین ورودی با تغییر قابل توجه در دمای آمین خروجی همراه است. با افزایش غلظت آمین ورودی سرعت واکنش جذب افزایش می‌یابد. در نتیجه بر اثر افزایش گرمای آزاد شده دمای آمین خروجی بیش‌تر می‌شود و با جذب بیش‌تر H_2S غلظت این گاز در خروجی کاهش پیدا می‌کند. هر چند تغییر غلظت آمین تا 7 درصد تغییر قابل توجهی در دمای آمین خروجی ایجاد نمی‌کند اما ازدیاد غلظت موجب افزایش غیر خطی و جهشی در دمای آمین می‌شود.

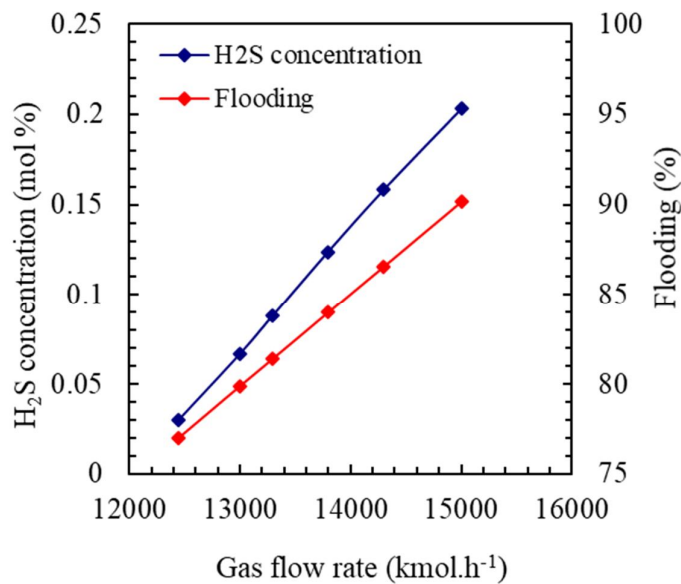
دمای آمین ورودی یکی از پارامترهایی است که می‌تواند عملکرد برج جذب را تحت تاثیر قرار دهد. ماهیت گرمازا بودن واکنش سولفید هیدروژن با آمین موجب می‌شود تا حد امکان دمای آمین ورودی حداقل مقدار ممکن در نظر گرفته شود. دمای آمین ورودی تابع شرایط احیا و عوامل محیطی در فصول مختلف سال می‌باشد. شکل (4) تغییرات غلظت سولفید هیدروژن و دمای آمین خروجی را با دمای آمین ورودی نشان می‌دهد. هر چند کاهش دمای آمین ورودی می‌تواند موجب کاهش جزئی در غلظت و دمای آمین خروجی گردد اما این کاهش قابل ملاحظه نیست. به عبارت دیگر تغییر دمای آمین در محدوده 30 تا $66\text{ }^\circ\text{C}$ نمی‌تواند تغییرات قابل توجهی در خروجی برج ایجاد نماید. دیده می‌شود که به کار بردن دی‌اتانول‌آمین دارای این مزیت است که تغییر دمای آن عملکرد برج جذب را مختل نمی‌کند.



شکل (4): تغییرات غلظت و دمای آمین خروجی با دمای آمین ورودی برای جذب سولفید هیدروژن در برج سینی‌دار به کمک DEA

عملکرد برج جذب تابع پارامتر دیگری به نام دبی گاز ورودی است. شکل (5) نقش دبی گاز بر غلظت سولفید هیدروژن و طغیان را نشان می‌دهد. افزایش دبی موجب افزایش خطی در غلظت خروجی شده به نحوی که می‌تواند غلظت آن را تا 7 برابر حد مجاز افزایش دهد. این تغییر همزمان با افزایش طغیان همراه

بوده به صورتیکه با افزایش دبی از 12500 تا $15000 \text{ kmol.h}^{-1}$ طغیان از 77 به 90 درصد می‌رسد. حتی افزایش 4 درصدی در دبی گاز می‌تواند غلظت سولفید هیدروژن در خروجی را تا 2 برابر حد مجاز برساند لذا امکان افزایش ظرفیت برج سینی‌دار مذکور در شرایط مذکور در جدول (1) وجود ندارد مگر اینکه غلظت آمین افزایش داده شود که در این صورت باید مقدار طغیان نیز مدنظر قرار گیرد.



شکل (5): تغییرات غلظت آمین خروجی و طغیان با دبی گاز ورودی برای جذب سولفید هیدروژن در برج سینی‌دار به کمک DEA

نتیجه گیری

در این تحقیق عملکرد برج جذب سولفید هیدروژن یک واحد پالایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج حاصل نشان داد که داده‌های به دست آمده از محاسبات دارای تطابق خوبی با داده‌های صنعتی است که در آن از دی‌اتانول آمین برای فرآیند جذب استفاده شده است. نشان داده شد که حداقل فشار لازم برای نیل به حد مجاز سولفید هیدروژن 80 bar است. از بین فاکتورهای مورد مطالعه غلظت دی‌اتانول آمین بیشترین نقش را در جذب سولفید هیدروژن دارد و مقدار آن باید حداقل 8 درصد باشد و به دقت کنترل گردد چرا استفاده بیش از حد مجاز موجب افزایش جهشی در دمای آمین خروجی می‌شود. استفاده از دی‌اتانول آمین دارای این مزیت است که تغییر در دمای آن بسته به شرایط جوی فصول سال نمی‌تواند عملکرد برج را به میزان قابل ملاحظه‌ای تحت تاثیر قرار دهد.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران و همکاری شرکت پالایش نفت شازند به انجام رسیده است. بدین وسیله نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود را از شرکت‌های مذکور

اعلام می‌دارند.

منابع

1. Astarira G., Carbon dioxide absorption in aqueous monoethanolamine solution, *Chemical Engineering Science*, Vol. 16, 1961, pp 202-207.
2. Versteeg G.F., Van Swaaij W.P.M., Solubility and diffusivity of acid gases (carbon dioxide, nitrous oxide) in aqueous alkanolamine solutions, *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol., 33(1), 1988, pp 29-34.
3. Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., Wright I., Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 20 (1), 2008, pp 14-27.
4. Lu J.G., Zheng U.F., He D.L., Selective absorption of H₂S from gas mixtures into aqueous solutions of blended amines of methyldiethanolamine and 2-tertiarybutylamino-2-ethoxyethanol in a packed column, *Separation and Purification Technology*, Vol. 52 (2), 2006, pp 209-217.
5. Sivasubramanian M.S., Weiland R.H., Dingman J.C., Packed amine absorber simulation tracks plant performance, Presented at GPA Annual Convention, 2003.
6. Demmink, J.F., Beenackers A.A.C.M., Gas desulfurization with ferric chelates of EDTA and HEDTA: new model for the oxidative absorption of hydrogen sulfide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 37 (4), 1998, pp 1444-1453.
7. Whitman W.G., The two film theory of gas absorption, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 5 (5), 1962, pp 429-433.
8. Al-Baghli N.A., Pruess S.A., Yesavage V.F., Selim M.S., A rate-based model for the design of gas absorbers for the removal of CO₂ and H₂S using aqueous solutions of MEA and DEA, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 185 (1-2), 2001, pp 31-43.
9. Barreau A., Bouhelec B.E., Tounsi K.N.H., Mougin P., Lecomte F., Absorption of H₂S and CO₂ in alkanolamine aqueous solution: experimental data and modelling with the electrolyte-NRTL model, *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 61 (3), 2006, pp 345-361.
10. Haghtalab A., Izadi A., Shojaeian A., High pressure measurement and thermodynamic modeling the solubility of H₂S in the aqueous N-methyldiethanolamine+2-amino-2-methyl-1-propanol+ piperazine systems, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 363, 2014, pp 263-275.
11. Pacheco M.A., Rochelle G.T., Rate-based modeling of reactive absorption of CO₂ and H₂S into aqueous methyldiethanolamine, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 37 (10), 1998, pp 4107-4117.
12. Bolhàr-Nordenkampf M., Friedl A., Koss U., Tork T., Modelling selective H₂S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate-based non-equilibrium approach, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 43 (6), 2004, pp 701-715.
13. Roy P.S., Amin M.R., Aspen-HYSYS simulation of natural gas processing plant, *Journal of Chemical Engineering*, Vol. 26 (1), 2011, pp 62-65.