تقدیم به پدر و مادر عزیزم،

نخستین سازندگان ابعاد روحم، آنان که برای اولین بار، هم هنر فکر کردن و هم فن انسان بودن و تلاش در مسیر حقیقت را به من آموختند.

تقدیم به خواهران و برادران عزیزم،

که همیشه هدایت گر و راهنمای خوبی برایم بوده‌اند.

۳۱۶۸۴

۱۳۷۹ /۶/ ۲۰

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهیه مدارک

دانشگاه علوم و فنون مازندران

پایان نامه
کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

موضوع

بررسی علل خوردگی در سیکل آمین پروسه شیرین سازی گاز پالایشگاه شهید هاشمی نژاد

17246

استاد راهنما
دکتر سید حمید عربشاهی

نگارش
مهندس محمد متقی

سال تحصیلی ۷۷-۷۶

۳۱۶۸۴

تقدیر و تشکر

از استاد عزیز و بزرگوارم جناب آقای دکتر سیدحمید عربشاهی که مسئولیت راهنمایی و هدایت بنده را به عهده داشتند و در تمام مراحل عملی و تدوین پایان‌نامه نظارت فرمودند. برای اینجانب افتخار بسیار بزرگی است که دراین مدت شاگرد و خوشه‌چین خرمن علم و معرفت ایشان بودم و از محضرشان درسها آموختم، لذا مایلم صمیمانه‌ترین سپاسهایم را حضورشان تقدیم نمایم.

همچنین از ریاست مهندسی پالایش، ریاست تصفیه گاز، آزمایشگاه و بازرسی فنی پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد که همکاری صمیمانه‌ای در انجام این پروژه با اینجانب داشتند کمال تشکر را داشته و از خداوند برای آنان آرزوی توفیق دارم.

فهرست مطالب

فصل اول /کلیات ۱

چکیده ۲

مقدمه ۳

فصل دوم / تصفیهٔ گاز بوسیلهٔ پروسه‌های آمین ۵

۱ ـ ۲) شیمی پروسه ۸

۲ ـ ۲) انتخاب محلول پروسه ۹

۳ ـ ۲) شرح جریانهای پروسه ۱۳

فصل سوم / مروری بر انواع خوردگی در سیستم‌های آمین ۱۷

۱ ـ ۳) خوردگی توام با تنش ۱۸

۲ ـ ۳) خسارت هیدروژنی ۲۶

۱ ـ ۲ ـ ۳) تاول هیدروژنی ۲۷

۲ ـ ۲ ـ ۳) تردی هیدروژنی ۲۸

۳ ـ ۲ ـ ۳) دکربوره کردن و خوردگی هیدروژنی ۳۰

۳ ـ ۳) خوردگی شیاری ۳۰

۴ ـ ۳) خوردگی حفره‌ای ۳۲

۵ ـ ۳) خوردگی بین دانه‌ای ۳۴

۶ ـ ۳) جدایش انتخابی ۳۵

۷ ـ ۳) خوردگی گالوانیکی ۳۵

۸ ـ ۳) خوردگی یکنواخت ۳۸

۹ ـ ۳) خوردگی سایشی ۳۸

۱ ـ ۹ ـ ۳) شرایط فرآیند ۳۹
۲ ـ ۹ ـ ۳) سرعت حرکت ۳۹
۳ ـ ۹ ـ ۳) توربولانسی ۳۹
۱۰ ـ ۳) خسارت حبابی ۴۰

فصل چهارم / نقش پارامترهای مختلف و شناخت عوامل خورندگی محلولهای آمین ... ۴۲
۱ ـ ۴) اثر CO2 و H2S در خورندگی محلول ۴۴
۲ ـ ۴) اثر بارگازهای اسیدی در محلول آمین ۴۷
۳ ـ ۴) اثر نوع آمین و غلظت آن در محلول ۵۰
۴ ـ ۴) اثر ترکیبات حاصل از فساد حرارتی و فساد ناشی از واکنش با CO_2 ..... ۵۴
۵ ـ ۴) اثر ترکیبات حاصل از فساد ناشی از واکنش آمینها با COS و CS_2 ..... ۵۸
۶ ـ ۴) اثر تشکیل نمکهای مقاوم (HSAS) ۶۰
۷ ـ ۴) اثر حضور اکسیژن در محلول ۶۴
۸ ـ ۴) اثر هیدروکربنهای مایع ۶۶
۹ ـ ۴) اثر جامدات ۶۶
۱۰ ـ ۴) اثر حضور سولفور عنصری ۶۷

فصل پنجم / نحوهٔ بررسی خوردگی در سیستم آمین واحدهای شیرین‌سازی گاز «پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد» ۷۶
۱ ـ ۵) سوابق خوردگی در سیستم ۷۷
۱ ـ ۱ ـ ۵) پدیدهٔ ترک در آستری داخلی قسمت بالای برجهای احیاء واحدها ۷۷
۲ ـ ۱ ـ ۵) خوردگی سمپهای زیرزمینی آمین ۷۸
۳ ـ ۱ ـ ۵) خوردگی سینی دودکشی ۷۸

۴ - ۱ - ۵) خوردگی در پمپهای گردش آمین ۷۸
۲ - ۵) بازرسی مواضع خورده شده ۷۹
۳ - ۵) نمونه‌گیری ۷۹
۴ - ۵) اندازه‌گیری خوردگی ۸۰
۵ - ۵) شبیه‌سازی کامپیوتری ۸۰

فصل ششم / ارائه، بحث و تفسیر نتایج ۸۲
۱ - ۶) نتایج آزمایشات ۸۳
۱ - ۱ - ۶) آنالیز رسوبات ۸۳
۲ - ۱ - ۶) کوپن‌گذاری ۸۳
۳ - ۱ - ۶) آنالیز بخار ریبویلر ۸۶
۴ - ۱ - ۶) آنالیز آمین ۸۶
۲ - ۶) بررسی SCC در آستری قسمت بالائی برجهای احیاء ۸۷
۱ - ۲ - ۶) تنش باقیمانده در آستری ۸۷
۲ - ۲ - ۶) یون کلراید ۸۸
۳ - ۲ - ۶) اسیدهای پلی‌تیونیک ۹۱
۳ - ۶) بررسی خوردگی در قسمت زیر سینی دودکشی برجهای احیاء ۹۳
۴ - ۶) بررسی خوردگی روی سینی‌های دودکش و مسیر آمین تمیز ۹۵
۵ - ۶) بررسی خوردگی لبهٔ تیوبهای مبدلهای آمین کثیف / تمیز (R/L) ۹۷
۶ - ۶) بررسی خوردگی در پمپهای گردش آمین ۱۰۱
۱ - ۶ - ۶) خوردگی بدنهٔ پمپها ۱۰۱
۲ - ۶ - ۶) خوردگی رینگهای سایشی پمپها (Wear Ring) ۱۰۲
۷ - ۶) بررسی خوردگی سطح داخلی سمپهای آمین (Drain Amine Sump) ۱۰۳

فصل هفتم / نتیجه‌گیری و پیشنهادات ۱۰۴

۱ - ۷) مسئله آستری برجهای احیاء آمین ۱۰۵

۲ - ۷) ناخالصی های محلول آمین ۱۰۵

۱ - ۲ - ۷) سولفور عنصری ۱۰۵

۲ - ۲ - ۷) یون کلراید ۱۰۶

۳ - ۲ - ۷) نمکهای مقاوم آمین ۱۰۷

۴ - ۲ - ۷) جامدات معلق در آمین ۱۰۷

۵ - ۲ - ۷) پلیمرهای آمین ۱۰۸

۳ - ۷) مسئله مبدلهای آمین تمیز - کثیف ۱۰۹

۴ - ۷) مسئله پمپهای گردش آمین ۱۰۹

۵ - ۷) مسئله خوردگی سمپهای تخلیهٔ آمین ۱۱۱

ضمیمهٔ ۱ / کوپن‌گذاری ۱۱۲

ضمیمهٔ ۲ / نمودارهای تعادل گازهای H_2S و CO_2 با محلولهای DEA و MEA ۱۱۷

ضمیمهٔ ۳ / چکیدهٔ یک تحقیق در تعیین مکانیزم فساد DEA ۱۲۸

ضمیمهٔ ۴ / ورودی و خروجی برنامهٔ شبیه‌سازی یک واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد ۱۴۱

منابع ۱۷۰

ABSTRACT ۱۷۴

فصل اول

کلیات

چکیده

خوردگی در سیستم آمین پروسه شیرین‌سازی گاز طبیعی از مهمترین مسائل پالایشگاههای گاز محسوب می‌شود. در این تحقیق، پس از معرفی انواع خوردگی‌های قابل وقوع در سیستم‌های آمین، تأثیر پارامترهای فرآیندی همچون دما، غلظت آمین، مقادیر H_2S و CO_2 در گاز ترش، بارگازهای اسیدی محلول آمین و همچنین تأثیر ناخالصی‌های وارد شده یا تشکیل شده در محلولهای آمین شرح داده شده‌اند.

بعلت استفادهٔ وسیع از محلول دی‌اتانول آمین (DEA) در بسیاری از پالایشگاههای گاز، خوردگی در سیستم‌های این آمین خاص بیشتر مورد نظر است. لذا، پروسهٔ شیرین‌سازی گاز پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد بعنوان نمونه‌ای از این سیستم (DEA) انتخاب گردید و پس از انجام آزمایشات تعیین میزان خوردگی بوسیلهٔ کوپن‌گذاری و بازرسی دستگاههای مختلف، مسائل خوردگی در لبهٔ تیوبهای مبدلهای حرارتی آمین کثیف ـ تمیز، قسمت پائین برجهای احیاء آمین، رینگهای سایشی و بدنهٔ پمپهای گردش آمین و دیوارهٔ مخازن زیرزمینی تخلیه محلول آمین شناسائی گردیدند. سپس با شبیه‌سازی رایانه‌ای این پروسه بوسیلهٔ برنامهٔ PRO - Π و بررسی نتایج آنالیز محلول آمین گردشی، رسوبات و محصولات خوردگی داخل دستگاهها و بررسی پارامترهای طراحی، مکانیزم وقوع خوردگی در محلهای مختلف مشخص شد. طراحی نامناسب مخزن تبخیر ناگهانی و آزاد شدن بخارات در اثر توربولانسی در مبدلهای حرارتی آمین کثیف ـ تمیز، وجود مقادیر زیاد پلیمرهای آمین و نمکهای مقاوم در برابر حرارت و حضور سولفور عنصری و ذرات جامد معلق در محلول آمین واحدهای این پالایشگاه از عوامل اصلی ایجاد خوردگی‌های فوق‌العاده تشخیص داده شدند و بمنظورکنترل این مسائل پیشنهاد شد تا با اِعمال تغییراتی در صفحهٔ تیوب مبدلهای آمین کثیف ـ تمیز و افزایش حجم مخزن تبخیر ناگهانی تا حداقل ۵ دقیقه زمان ماند، تغییر آلیاژ رینگهای سایشی و قسمتهایی از بدنهٔ پمپها به استنلس استیل 316N و 317L، نصب فیلتر در مسیر آمین کثیف برای جداسازی ذرات بزرگتر از ۵ میکرون، نصب کوالیسر در مسیر گاز ترش ورودی به برجهای جذب برای جداسازی ذرات مایع و جامد بزرگتر از ۰/۳ میکرون، پیشگیری از ورود اکسیژن و تزریق سود سوزآور به سیستم آمین بمنظورکنترل نمکهای مقاوم آمین در حد کمتر از ۰/۵ درصد محلول، و کنترل بارگازهای اسیدی محلول آمین کثیف در حد کمتر از ۰/۵ مول به مول DEA، میزان خوردگی در محلهای فوق‌الذکر را به مقادیر قابل قبول بهبود داد.

مقدمه

جدی ترین و مهمترین مسئله در عملیات واحدهای تصفیهٔ گاز با اتانول آمین‌ها خوردگی است که توجه بسیاری را بخود جلب کرده است. تئوریهائی جهت بیان مکانیزم و مقالاتی در جهت حذف یا کاهش این مسئله منتشر شده‌اند. با اینکه بر اساس این اطلاعات تحسین بر انگیز، پدیدهٔ خوردگی مشاهده شده در تعداد زیادی از واحدهای عملیاتی در شرایط مختلف بخوبی قابل تفسیر می باشند، امّا هر سیستمی دارای ویژگیهای منحصر به فردی است که موجب پیچیدگی در تحلیل خوردگی در آن سیستم می شود. البته بر اساس گزارشات و مقالات موجود می توان راهنمائیها و توصیه هائی را در راستای مقابله با مسئله خوردگی ارائه نمود.

تخریب یا فاسدشدن یک ماده در اثر واکنش با محیطی که در آن قرار دارد را خوردگی می نامند. پدیدهٔ خوردگی موجب تضعیف دیوارهٔ دستگاهها و خطوط لوله می شود که نهایتاً منجر به خسارات مالی بخاطر کاهش عمر دستگاهها و خطوط و تعویض زود رس آنها می گردد. علاوه بر مورد فوق، مشکلات و خسارات دیگری در اثر خوردگی به سیستم های آمین تحمیل می شوند. ایجاد پدیدهٔ کف در برجهای جذب و احیاء، کثیف شدن سیستم و بسته شدن یا گرفتگی بعضی مسیرها و مصرف بیش از حد فیلترهای مسیر آمین (فیلترهای مکانیکی و کربن فعال) از آن جمله اند که همهٔ اینها سبب کاهش ظرفیت واحد، ایجا خسارت و مشکلاتی در واحدهای پائین دستی (واحدهای نم زدائی بروش جذب سطحی و واحدهای بازیافت گوگرد)، اتلاف بیش از حد آمین ، مصرف فوق العادهٔ مواد ضد کف و ایجاد محدودیتهائی که عملیات را دشوارتر می سازد، می گردند.

ملاحظات سیاسی نیز یک عامل مهم دیگر محسوب می شود. کشور ما تقریباً در اغلب موارد در صنعت گاز، به کشورهای غربی وابسته می باشد. کلیهٔ آمینها، ضد کفها، فیلترها(کربن فعال و المنتهای فیلتر مکانیکی)، مواد جاذب الرطوبه، دستگاههائی نظیر برجها، مبدلها و بعضی از انواع پمپها و کلیهٔ لوازم و متعلقات مربوط به آنها از کشورهای غربی تهیه می‌شود. بنابراین، صرفنظر از مبالغ کلان ارزی که بخاطر تهیهٔ این اقلام از کشور خارج می گردد، عدم تأمین بموقع آنها با توجه به روابط سیاسی

کشورهای غربی با ایران در مقاطع مختلف زمانی از یک سو و شدت و استمرار وابستگی این صنعت به تولیدات کشورهای غربی از سوئی دیگر از نکات مهمی می باشد که رسیدگی به پدیدهٔ خوردگی، یعنی عامل اصلی بسیاری از مصارف و اتلاف فوق العادهٔ مواد شیمیائی و فیلترها و تعویض لوازم و... را در رأس وظایف متخصصین قرار می دهد.

با توجه به مطالب فوق الذکر، تحقیقی بمنظور دست یابی به علل و نکات مرتبط با خوردگی در سیستم های آمین آغاز گردید. در این بررسی، قبل از وارد شدن به بحث خوردگی، لازم بود تا مروری بر فرآیند تصفیهٔ گاز توسط آمینها بشود. بر این اساس، فصل (۲) به شرح مختصری از فرآیند و ذکر خصوصیاتی از سیستم های آمینهای مختلف پرداخته است.

بمنظور شناخت خوردگی هائی که می تواند در سیستم آمین صورت گیرند و درک احتمال وقوع هر یک در نقاط مختلف سیکل آمین، فصل (۳) به ذکر این موارد و بحث دربارهٔ انواع خوردگی عمومی، تنشی، حفره‌ای، سایشی ، .... و علل ایجاد آنها بطور کلی تر، اختصاص یافته است.

با توجه به اینکه علم کامل به انواع خوردگی‌ها، بدون درک و شناخت پارامترهای مختلف و عوامل خورندهٔ موجود در فرآیند تصفیه گاز توسط آمینها کارآیی قابل قبولی در حل مشکلات خوردگی این واحدها ندارد، کلیهٔ پارامترهایی که می توانند به نحوی در خوردگی سیکل آمین نقش داشته باشند، همچون غلظت آمین، دما، ناخالصی ها و پلیمرهای آمین، میزان گازهای اسیدی و .... در فصل (۴) به تفصیل شرح داده شده‌اند.

بررسی و نحوهٔ کار تحقیق دربارهٔ مکانهای خسارت دیده از خوردگی در چرخهٔ آمین واحدهای پالایشگاه شهید هاشمی نژاد را می توان در فصل (۵) مشاهده نمود. فصل (۶) به ارائه نتایج آزمایشات کوپن گذاریها و شبیه سازی کامپیوتری با برنامهٔ PRO-II و بحث پیرامون مکانیزم خوردگی‌های شناخته شده در واحدهای این پالایشگاه پرداخته است.

فصل (۷) به نتیجه گیری نهائی وارائه پیشنهاداتی، با توجه به مطالب دو فصل پیشین، در جهت رفع مشکلات و کاهش خوردگی‌های شناخته شده اختصاص یافته است.

فصل دوم

تصفیه گاز بوسیلهٔ پروسه‌های آمین

گاز طبیعی حاصل از مخازن گازی یا مخازن مشترک با نفت، معمولاً دارای آب و CO_2, H_2S و یا مرکاپتانها می‌باشد. به علت حجم زیاد گاز، ترجیح داده می شود که این گاز در خطوط لولهٔ فشار بالا منتقل شود، که این عمل با استفاده از لوله های بدون درز فشار بالا و تکنیکهای ویژهٔ سر چاهی صورت می‌گیرد، انتقال گاز با خارج سازی بخار آب همراه آن جهت جلوگیری از یخ زدگی خط لوله در هوای سرد (که با کندانس شدن بخار آب و پس از آن تشکیل هیدرات صورت می‌گیرد) امکان می یابد.

خارج سازی سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن برای کاهش خوردگی صورت می گیرد. در بسیاری موارد این عمل از نقطه نظر بهداشتی و ایمنی ضرورت می یابد. پروسه های اولیه برای خارج سازی H_2S از گاز طبیعی (شیرین سازی گاز) روشهایی بودند که برای تصفیهٔ گاز حاصل از کُک و گازهای کارخانه ای بکار می رفتند. این روشها برای بعضی حالات مناسب بودند، امّا حجم زیاد و غلظت های بالای H_2S در اغلب گازهای طبیعی ،پروسه های شیرین سازی جدیدی را می طلبید.

پروسه‌های آمین برای خارج سازی حجم های زیاد H_2S در فشارهای بالا بسیار مناسب بوده‌اند. اگر چه بسیاری پروسه های دیگر بوجود آمده و توسعه یافته‌اند (مانند پروسه‌های بستر جذب سطحی، کربنات پتاسیم و جذب فیزیکی و ...) سالهای زیادی تنها راه قابل اعتماد برای تصفیهٔ گاز طبیعی، پروسه‌های آمین بوده‌اند.

شروع تکامل آلکانول آمینها بعنوان جاذب گازهای اسیدی از سال ۱۹۳۰ بود. اولین آلکانول آمینی که جهت عمل شیرین سازی در دسترس بود، تری اتانول آمین (TEA) بود که در واحدهای اولیه شیرین سازی گاز بکار می رفت. بعداً، دیگر آلکانول آمینها به بازار روانه گشت و همراه با آن اطلاعاتی در دست مهندسان طراح قرار گرفت تا بتوانند آمین مناسب برای هر نیاز خاصی را انتخاب کنند. دو آمینی که از از نظر اقتصادی جهت تصفیهٔ گاز بیشتر مورد توجه قرار گرفتند، منواتانول آمین(MEA) و دی‌اتانول

آمین (DEA) بودند و TEA تقریباً بطورکامل جای خود را به این آمین ها دادکه عمدتاً به دلیل ظرفیت کم (بخاطر وزن مولکولی بالا)، فعالیت پائین و پایداری نسبتاً پائین TEA بوده است.دی ایزوپروپانول آمین (DIPA) تا حدی در بعضی پروسه ها نظیرAdip و sulfinol بکار رفته است. متیل دی اتانول آمین(MDEA) ترکیبی انتخابگر است که در حضور CO_2 میل بیشتری نسبت به ترکیب با H_2S داردکه هم اکنون کاربرد آن با توجه به نیاز، بصورت وسیعی پیشرفت کرده.در جدول (۱-۲) می توان مقایسه ای را بین عملکرد چند آمین مشاهده نمود اگر چه قیمت این ترکیب یا مخلوط آن با افزودنیها همواره عاملی بازدارنده برای استفاده از این ترکیب بوده است.دی گلیگول آمین(DGA)،آمین دیگری است که بخاطر پایداری بالا در محلولهای با غلظت بالا و با حضور MEA بکار می رفته.

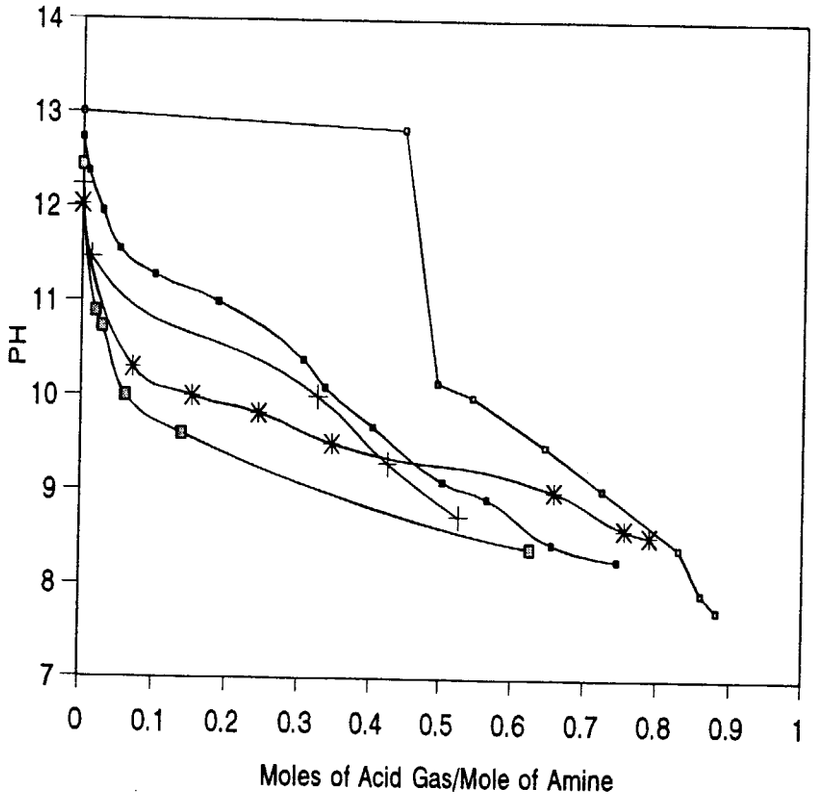
جدول (۱ ـ ۲): عملکرد چند آمین با پایهٔ MDEA و دیگر آمین‌ها در جداسازی ناخالصی‌های گازها.

پروسه	ارائه دهنده	حلال	غلظت	خلوص گاز تصفیه شده			
				H_2S	CO_2	RSH	COS
MEA		MEA	10-20	<4ppm	<50ppm	20-45%	90%+
Inhibited MEA	UCC, DOW	MEA	25-35	<4ppm	<50ppm		
DEA		DEA	15-30	<4ppm	<200ppm	25-70%	50-80%
Inhibited DEA	UCC,DOW	DEA	30-60	<4ppm	<200ppm		
MDEA		MDEA	20-40	<4ppm	<1000ppm	10-30%	10-30%
DIPA		DIPA	15-60	<4ppm	<200ppm	50-85%	50-80%
specialty Solvents	UCC, DOW BASF	Proprietry	30-50	<4ppm	<50ppm	10-30%	10-90%
Hindered Amines	EXX	proprietary	—	<4ppm	tailored	—	—

UCC - Union Carbide Corp

DOW - The Dow Chemical Co.

EXX - Exxon Research and Engin. Co.



محلولها همه بطور تقریبی ۲N می‌باشند.

	دما	25°C(77°F)
•	MEA	12.7 %wt
+	DEA	21.4%
■	TEA	32%
▫	KOH	10.4%
✳	MDEA	24.4%

نمودار (۱): منحنی PH (تیتراسیون) در خنثی سازی محلولهای چند نوع از اتانول آمین‌ها و KOH بوسیلهٔ CO_2

۱ ـ ۲) شیمی پروسه

هر کدام از آلکانول آمینها حداقل دارای یک گروه هیدروکسیل و یک گروه آمینی می‌باشند. بطور کلی می‌توان گفت که گروه هیدروکسیل سبب کاهش فشاربخار و افزایش حلالیت در آب می‌شود، در حالی که گروه آمینی قلیائیت لازمه را در محلول برای جذب گازهای اسیدی بوجود می آورد.

واکنشهای یک آمین درجهٔ اول نظیر MEA که جهت جذب CO_2 و H_2S بکار می رود را می توان بدین صورت نوشت: