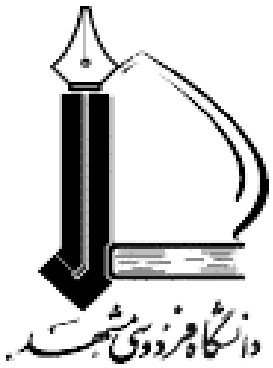
بسم الله الرحمن الرحيم



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

شبیه سازی واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد به منظور بررسی علل افزایش میزان H_2S در گاز شیرین خروجی

پایان نامه کارشناسی ارشد پدیده‌های انتقال و فرآیندهای جداسازی

علی فرزانه

استاد راهنما

دکتر ناصر ثقه الاسلامی

۱۳۹۰

این پایان‌نامه با حمایت و پشتیبانی شرکت ملی گاز ایران، شرکت پالایش گاز شهید هاشمی‌نژاد اجرا شده است.

دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی (جداسازی و پدیده‌های انتقال) آقای علی فرزانه

تحت عنوان

شبیه سازی واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد به منظور بررسی علل افزایش میزان H_2S در گاز شیرین خروجی

در تاریخ ۱۳۹۰/۰۶/۲۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه	دکتر ناصر ثقه الاسلامی
۲- استاد داور خارجی	دکتر حسین عشقی
۳- استاد داور داخلی و نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر مهدی پورافشاری

مدیر گروه مهندسی شیمی **دکتر مهدی پورافشاری**

با تقدیر و تشکر از

- تلاش‌های بی دریغ و راهنمایی‌های ارزشمند استاد گرامی، آقای دکتر ثقه الاسلامی که همواره راهگشای مسیر کار بوده است.
- همکاری‌های ریاست محترم عملیات پالایش شرکت پالایش گاز شهید هاشمی‌نژاد، آقای مهندس فیضی و پرسنل اتاق کنترل، جناب آقایان مهندس سلطانی و موسوی که تاثیر به سزایی در پیشرفت کار داشته‌اند.
- همکاری‌های ریاست محترم واحد پژوهش و فناوری شرکت پالایش گاز شهید هاشمی‌نژاد، آقای مهندس محجوبی

اینجانب علی فرزانه دوره کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، نویسنده پایان نامه: شبیه سازی واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد به منظور بررسی علل افزایش میزان H_2S در گاز شیرین خروجی، تحت راهنمایی آقای دکتر ناصر ثقه الاسلامی متعهد می شوم:

- **تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.**
- **در استفاده از نتایج محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.**
- **مطالب مندرج درپایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.**
- **کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و مقالات مستخرج با نام دانشگاه فردوسی مشهد ویا Ferdowsi University of Mashhad به چاپ خواهد رسید.**
- **حقوق معنوی تمام افرادی که در بدست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.**
- **در کلیه مراحل این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها) استفاده شده ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.**
- **در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.**

مالکیت نتایج و حق نشر

- **کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر گردد.**
- **استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.**

تاریخ

امضای دانشجو

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم که از هیچ کوششی جهت پیشرفت و اعتلای من فروگذاری نکردند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	پنج
فهرست نمادها	شش
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- مقدمه	۲
فصل دوم: شرح واحد تصفیه گاز و کنترل نقطه‌ی شبنم پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد	
۲-۱- مقدمه	۶
۲-۲- شیرین سازی گاز طبیعی	۷
۲-۳- کنترل نقطه‌ی شبنم گاز طبیعی	۲۳
فصل سوم: شبیه سازی واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد	
۳-۱- مقدمه	۳۳
۳-۲- نمودار جریانی فرایند	۳۴
۳-۳- مدلسازی و شبیه سازی برج های جذب و دفع	۴۰
۳-۴- تائید اعتبار نتایج شبیه سازی	۴۷
فصل چهارم: بررسی علل افزایش میزان H_2S در گاز شیرین خروجی و ارائه راهکار	
۴-۱- مقدمه	۴۹
۴-۲- بررسی پدیده‌ی افزایش H_2S در گاز شیرین خروجی پس از تغییر نوع محلول آمین	۵۰
۴-۳- بررسی پدیده‌ی افزایش H_2S در گاز شیرین خروجی پس از راه اندازی واحد	۵۳
۴-۴- ارائه‌ی راهکار	۶۴
فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات	
۵-۱- نتیجه گیری	۷۱
۵-۲-پیشنهادات	۷۲
پیوست‌ها	۷۳
مراجع	۸۱

فهرست نماد ها

دبی مولی جریان خوراک، $kmol/s$	F
انتالپی، $J/kmol$	H
ثابت تعادل فازی (K value)	K
دبی مولی جریان مایع، $kmol/s$	L
آهنگ انتقال جرم، $kmol/s$	N
تعداد اجزاء	nc
آهنگ گرمای ورودی به مرحله، J/s	Q
آهنگ انتقال حرارت، J/s	q
آهنگ واکنش، $kmol/s$	r
دبی مولی جریان گاز، $kmol/s$	V
کسر مولی در فاز مایع	x
کسر مولی در فاز گاز	y

بالا نویس ها

خوراک	F
فیلم	f
سطح مشترک دو فاز	I
مایع	L
گاز	V

زیر نویس ها

جزء	i
مرحله	j

چکیده

جذب واکنشی به وسیله‌ی محلول های آبی آلکانول آمین از فرایند های رایج در زمینه‌ی تصفیه گاز ترش به شمار می رود. در میان محلول های آلکانول آمین، متیل دی اتانول آمین به دلیل بر خورداری از مزایای ویژه (از جمله کاهش مصرف انرژی و سرعت خوردگی در تجهیزات) مورد توجه فزاینده قرار دارد. از همین رو محلول آمین واحد تصفیه گاز پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد در سال ۸۴ پس از مطالعات و آزمایش های متعدد عملیاتی، با هدف افزایش ظرفیت پالایشی و در عین حال کاهش هزینه های عملیاتی، از دی اتانول آمین به متیل دی اتانول آمین ، تغییر یافت. در کنار این مزایا، غلظت H_2S در جریان گاز شیرین خروجی واحد کنترل نقطه‌ی شبنم (واحد پایین دستی واحد تصفیه گاز) پس از تغییر حلال در بعضی موارد تا مدتی پس از راه اندازی واحد، افزایش قابل توجهی نشان می دهد (بیش از ppm ۳ و حتی ppm ۴ که حد استاندارد غلظت H_2S به منظور انتقال از طریق خط لوله می باشد) و یک مشکل عملیاتی برای پالایشگاه محسوب می شود. بررسی علل وقوع مشکل عملیاتی مذکور و ارائه راهکار، موضوع این پژوهش می باشد.

ارزیابی گزارش های روزانه‌ی پالایشگاه طی سال های ۸۶ الی ۸۹، گویای این حقیقت است که شارژ محلول آمین نو منجر به وقوع این پدیده می گردد. تاثیر حضور نمک های پایدار حرارتی در محلول متیل دی اتانول آمین در طول فرایند به کمک شبیه سازی واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی نژاد با استفاده از نرم افزار Aspen Plus (نسخه ۷/۲) مورد بررسی قرار گرفت و مشخص گردید که این ترکیبات (تا مقداری معین) موجب افزایش توانایی برج احیاء جهت بازیابی محلول آمین می شوند. بنابراین با گذشت زمان و تشکیل این ترکیبات، میزان H_2S گاز شیرین خروجی از واحد تصفیه گاز و به دنبال آن واحد کنترل نقطه‌ی شبنم کاهش می یابد. تاثیر دبی محلول آمین، دمای محلول آمین، بار حرارتی ریبویلر و غلظت وزنی آمین در محلول بر غلظت H_2S مورد بررسی قرار گرفته و در نهایت با توجه به تاثیر مثبت کاهش دبی و دمای محلول آمین و افزایش بار حرارتی ریبویلر و غلظت وزنی آمین در محلول، اصلاح شرایط عملیاتی به عنوان راهکار جهت کاهش غلظت H_2S خروجی از واحد تصفیه گاز پیشنهاد گردید.

کلمات کلیدی: تصفیه گاز طبیعی-شبیه سازی فرایند-مشکل عملیاتی-نمک های پایدار حرارتی-سولفید هیدروژن

فصل اول

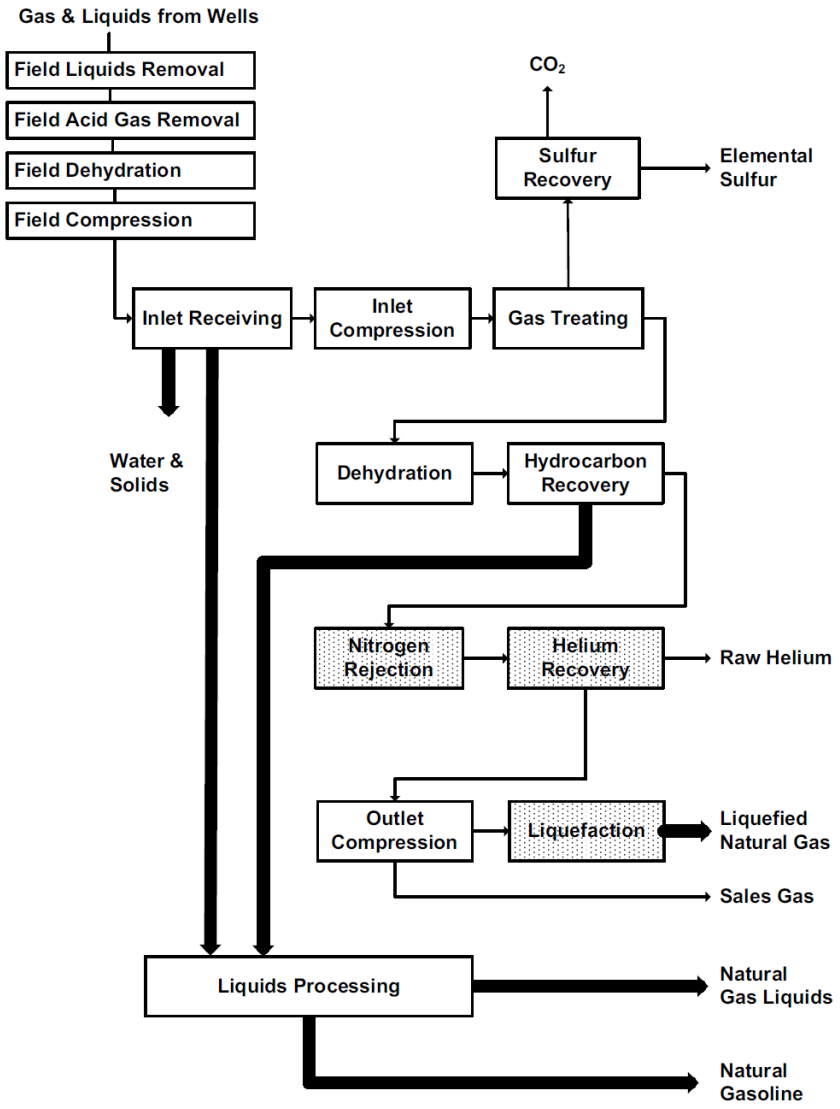
مقدمه

۱-۱ مقدمه

گاز طبیعی به عنوان یک منبع انرژی و تولید مواد ضروری (محصولات پتروشیمی نظیر اوره و مواد پلاستیکی) همواره مورد توجه انسان امروزی بوده است. کاربرد گاز طبیعی چه در حوزه‌ی انرژی و چه در حوزه‌ی تولید مواد با ارزش افزوده، مستلزم بکارگیری فرایندهایی جهت حذف و یا کاهش ناخالصی‌های موجود در آن تا سطوح مجاز می‌باشد. حذف و یا کاهش این آلاینده‌ها از جریان گاز طبیعی بنا به مسائل ایمنی، کنترل خوردگی و استانداردهای خط لوله در تاسیساتی تحت عنوان پالایشگاه گاز صورت می‌پذیرد. در شکل ۱-۱ شمای کلی یک پالایشگاه گاز نمایش داده شده است.

واحدهای تصفیه گاز و تنظیم نقطه‌ی شبنم (نمزدائی و بازیابی هیدروکربن) از مراحل کلیدی و حائز اهمیت در یک پالایشگاه می‌باشند، به طوریکه کیفیت گاز خروجی از پالایشگاه ارتباط مستقیم با عملکرد این دو واحد دارد.

گاز فراوری شده در پالایشگاه عمدتا از طریق خطوط لوله به مبادی مصرف منتقل می‌شود. صرف نظر از نوع مصرف گاز، گاز پالایش شده جهت انتقال از طریق خط لوله باید دارای شرایط معینی از نظر ترکیب شیمیایی باشد. در جدول ۱-۱ یک نمونه استاندارد رایج ترکیب و مشخصات گاز طبیعی، جهت انتقال از طریق خط لوله آورده شده است.



شکل ۱-۱ شمای کلی یک پالایشگاه گاز طبیعی [۱]

افزایش ظرفیت پالایشگاه های موجود به عنوان راهکاری جهت تامین بخشی از رشد تقاضای گاز طبیعی، مورد نظر می‌باشد. به همین منظور پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد (خانگیران) در سال ۸۴ با هدف افزایش ۲۰ درصدی

ظرفیت پالایشی خود اقدام به تغییرمحلول شیرین سازی واحد تصفیه گاز از دی اتانول آمین به متیل دی اتانول آمین نموده است. اما تغییر محلول، در مواردی منجر به افزایش مقطعی غلظت H_2S در گاز شیرین خروجی از واحد کنترل نقطه‌ی شبنم شده است و یک مشکل عملیاتی برای پالایشگاه محسوب می‌شود. بررسی علل مشکل عملیاتی مذکور و ارائه‌ی راهکار موضوع این کار می‌باشد.

جدول ۱-۱ استاندارد رایج ترکیب و مشخصات گاز طبیعی جهت انتقال از طریق خط لوله [۲]

اجزای اصلی	حداقل درصد مولی	حداکثر درصد مولی
متان	۷۵	-
اتان	-	۱۰
پروپان	-	۵
نرمال و ایزو بوتان	-	۲
پنتان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر	-	۰/۵
نیتروژن و سایر مواد بی اثر	-	۳
دی اکسید کربن	-	۲-۳
اجزای رقیق کننده	-	۴-۵
اجزای کم مقدار		
سولفید هیدروژن	۰/۲۵-۰/۳ g/۱۰۰ scf	
گوگرد کل	۵-۲۰ g/۱۰۰ scf	
آب (بخار)	۴-۷ lb/$۱۰^۶$ scf	
اکسیژن	یک درصد مولی	
سایر مشخصات		
ارزش حرارتی	۹۵۰-۱۱۵۰ Btu/scf	
مایعات	فاقد هرگونه مایع در دما و فشار تحویلی	
جامدات	فاقد ذرات جامد (تا حدی که به تجهیزات انتقال آسیبی وارد نشود)	

در فصل دوم به منظور آشنایی با عملکرد واحد تصفیه گاز و کنترل نقطه شبنم، اصول فرایند و شرایط عملیاتی در این دو واحد شرح داده شده است.

در فصل سوم اصول شبیه سازی واحد تصفیه با استفاده از نرم افزار Aspen Plus مورد بررسی قرار گرفته است. شبیه سازی واحد تصفیه گاز به منظور ارزیابی عملکرد فعلی واحد و مقایسه ی آن با قبل از تغییر محلول آمین و ارزیابی راهکار پیشنهادی جهت کاهش مشکل عملیاتی یاد شده، صورت گرفته است.

در فصل چهارم پدیده افزایش غلظت H_2S خروجی از واحد کنترل نقطه شبنم، علل و راهکارهای ممکن جهت حذف/کاهش این پدیده مورد بحث قرار گرفته است. در زمینه بررسی علل پدیده‌ی مذکور تنها یک مطالعه‌ی تجربی در پالایشگاه انجام شده، که در این فصل نیز به آن اشاره و صحت آن مورد ارزیابی قرار گرفته است.

فصل دوم

شرح واحد تصفیه گاز و کنترل نقطه شبنم پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد

۲-۱ مقدمه

از انواع آلاینده‌ها و ناخالصی‌های موجود در گاز طبیعی خام می‌توان به سولفید هیدروژن[۱]، دی اکسید کربن[۲]، سولفید کربنیل[۳]، دی سولفید کربن[۴]، مرکاپتان ها[۵]، آمونیاک[۶]، نیتروژن، آب، سیانید هیدروژن[۷] و دی اکسید گوگرد[۸] اشاره داشت. حذف و یا کاهش این آلاینده ها از جریان گاز طبیعی بنا به مسائل ایمنی، کنترل خوردگی، استاندارد های خط لوله، پیش گیری از تولید هیدرات در خط لوله (در دماهای پایین)، کاهش

[1] Hydrogen Sulphide – H_2S
[2] Carbon Dioxide – CO_2
[3] Carbonyl Sulphide – COS
[4] Carbon Disulphide – CS_2
[5] Mercaptans – RSH
[6] Ammonia – NH_3
[7] Hydrogen Cyanide – HCN
[8] Sulfur Dioxide – SO_2

هزینه‌های فشرده‌سازی، جلوگیری از فساد کاتالیست‌های صنایع پایین دستی و رعایت مسائل زیست محیطی، امری ضروری به شمار می‌رود [۲].

این فصل در دو بخش کلی، فرایند تصفیه گاز (شیرین سازی) و واحد نمزدائی (کنترل نقطه شبنم)، تنظیم شده است. در هر بخش ضمن بیان اصول فرایند، به شرح جزئیات عملیاتی فرایند مربوطه در پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد پرداخته خواهد شد.

۲-۲ شیرین سازی گاز طبیعی

شیرین سازی گاز طبیعی، به فرایند حذف گازهای اسیدی (معمولا H_2S، CO_2، COS، RSH و SO_2) از گاز ترش (گاز طبیعی حاوی ترکیبات یاد شده، عمدتا H_2S) اطلاق می‌گردد. شیرین سازی گاز طبیعی با هدف تامین بخشی از نیاز های خط لوله و مصرف کننده (جدول ۱-۱)، یکی از مراحل کلیدی در فراورش گاز ترش محسوب می‌شود. با توجه به ترکیب متنوع گاز طبیعی و آلاینده‌های متعدد موجود در آن، بدیهی است که فرایندهای گوناگونی در زمینه شیرین سازی گاز طبیعی وجود داشته باشد. عوامل زیادی در انتخاب فرایند مناسب جهت جداسازی گاز های اسیدی موثر می‌باشد، که می‌توان به موارد زیر اشاره نمود[۳]:

- ترکیب شیمیایی گاز طبیعی
- میزان گازهای اسیدی موجود در گاز مورد فراوری
- مشخصات نهایی مورد نظر
- میزان جریان گاز مورد فراوری
- شرایط دما و فشار گاز مورد فراوری
- شرایط جداسازی سولفید هیدروژن با بازیابی گوگرد یا بدون بازیابی آن
- روش مصرف گاز های اسیدی

در یک نگاه کلی و جامع می‌توان فرایندهای موجود را در قالب گروه‌های زیر دسته بندی نمود:

- جذب به کمک حلال: اساس عملکرد این فرایندها بر مبنای انتقال آلاینده‌ها از فاز گاز به مایع (حلال) می‌باشد. حلال‌های موجود بر حسب امکان وقوع واکنش شیمیایی با گازهای اسیدی به سه دسته شیمیایی، فیزیکی و ترکیبی (مخلوطی ازحلال های شیمیایی و فیزیکی) تقسیم می‌شوند.

- جذب سطحی: اساس عملکرد این فرایندها بر مبنای انتقال آلاینده‌ها از فاز گاز به جامد (جاذب) می‌باشد. هنگامی که درجه خلوص بالایی برای گاز مد نظر باشد، فرایند های جذب سطحی مناسب می‌باشد. عمده مزیت فرایند های جذب سطحی، امکان شیرین سازی و نمزدائی به طور همزمان است [۳].

- استفاده از غشاء (تراوش گاز): مبنای عملکرد فرایندهای غشائی در جداسازی گازهای اسیدی از جریان گاز طبیعی، تراوش (نفوذ) اجزا از داخل غشاء می‌باشد، با توجه به اینکه اجزای مختلف با سرعت‌های متفاوت از غشاء عبور می‌کنند، جداسازی صورت می‌گیرد [۴]. فرایندهای غشائی نسبت به سایر فرایندها از رشد و بلوغ کمتری برخوردار بوده ولی تحقیقات و پیشرفت‌های زیادی در زمینه ساخت غشاء ها با انتخابگری بالا در جداسازی گازهای اسیدی از اجزای هیدروکربنی صورت گرفته است. فرایندهای غشائی به طور صنعتی در جداسازی CO_2 از گاز طبیعی استفاده شده است [۳].

- تبدیل مستقیم: این فرایندها بر اساس تبدیل مستقیم H_2S به گوگرد توسط کاتالیست (ترکیبات آهن) عمل می‌نمایند. این فرایندها قابلیت حذف CO_2 را ندارند و زمانی نیاز به حذف مقادیر ناچیز H_2S موجود در گاز باشد، به کار می‌روند.

- تفکیک جزء به جزء به کمک سرد سازی: این فرایند به منظور حذف مقادیر زیاد CO_2 از گاز طبیعی مورد استفاد قرار می‌گیرد. نکته قابل توجه در بکارگیری این فرایند، حذف رطوبت موجود در گاز ترش تا سطوح بسیار پایین قبل از سرد سازی می‌باشد [۱].

در شکل ۲-۱ فرایندهای موجود در هر گروه معرفی شده اند، بررسی تمام این فرایندها خارج از موضوع این کار است، برای مطالعه بیشتر در این زمینه می‌توان به مراجع [۶-۱] مراجعه نمود.

در ادامه به معرفی و بررسی فرایند شیرین سازی گاز طبیعی به کمک محلول‌های آبی آلکانول آمین (فرایند مورد استفاده در پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد) پرداخته خواهد شد.

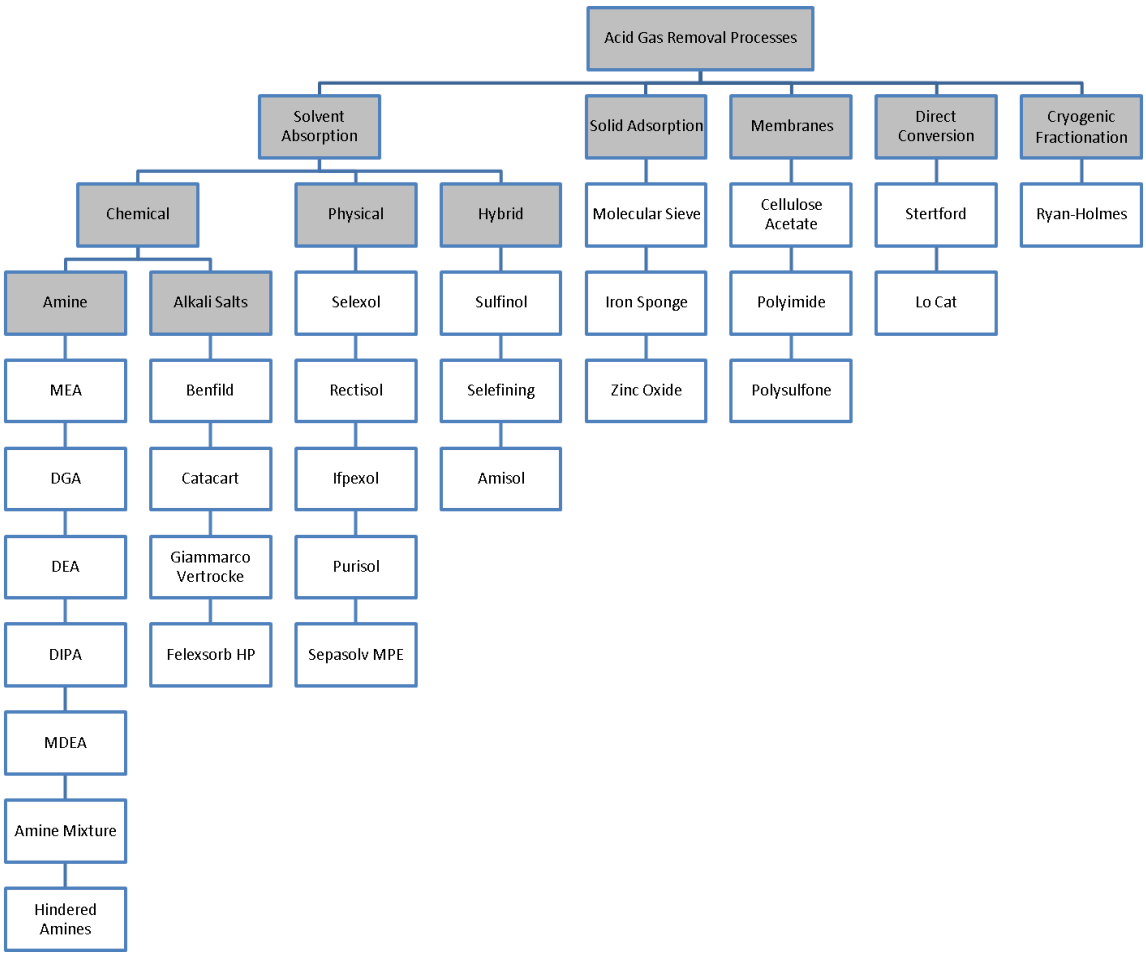
۲-۲-۱ شیرین سازی گاز طبیعی به کمک محلول‌های آبی آلکانول آمین

آغاز به کارگیری محلول‌های آلکانول آمین به عنوان جاذب گازهای اسیدی به مطالعات باتمز[1] بر می‌گردد، که در سال ۱۹۳۰ موفق به ثبت این فرایند شد [۷]. تری اتانول آمین، نخستین آلکانول آمینی بود که به طور تجاری در دسترس بود، در اولین پالایشگاه گازی مورد استفاده قرار گرفت. با ورود سایر ترکیبات خانواده آلکانول

[1] Bottoms

آمین به بازار، امکان جذب گازهای اسیدی توسط این مواد مورد ارزیابی قرار گرفت و در حال حاضر داده‌های طراحی کافی برای محلول‌های متعدد آلکانول آمین در اختیار می‌باشد [۴].

آلکانول آمین‌ها و یا به اختصار آمین‌ها، ترکیبات مشتق شده از آمونیاک هستند که از جایگزینی یک و یا بیشتر اتم‌های هیدروژن موجود در ساختار آن با سایر گروه‌های هیدروکربنی شامل گروه عاملی هیدروکسید (با هدف کاهش فراریت) بدست می‌آیند. جایگزینی تنها یک اتم هیدروژن ، تولید آمین نوع اول، جایگزینی دو اتم هیدروژن ، تولید آمین نوع دوم و جایگزینی هر سه اتم هیدروژن، تولید آمین نوع سوم می‌نماید. آمین‌های نهان فضایی، ترکیباتی هستند که مرکز فعال آنها (اتم نیتروژن) به طور جزئی توسط گروه‌های مجاور پوشیده شده به طوری که ملکول‌های بزرگتر به سادگی قابلیت دسترسی به آن را ندارند. در جداول ۲-۱ و ۲-۲ ساختار ملکولی و خواص فیزیکی آمین‌های رایج نمایش داده شده است.

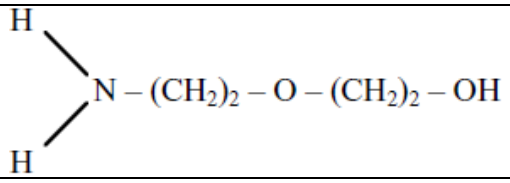
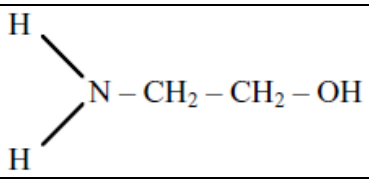
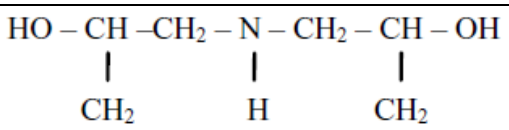
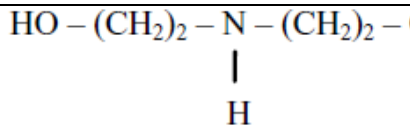
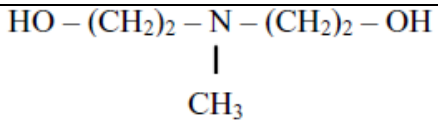
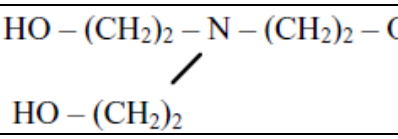


شکل ۲-۱ فرایندهای حذف گازهای اسیدی [۱]

آمین‌ها به صورت محلول‌های آبی در غلظت‌های ۱۰ تا ۶۵ درصد وزنی مورد استفاده قرار می‌گیرند و به علت میل ترکیبی شیمیایی ناشی از مشخصه بازی آنها، عمل می‌نمایند [۳].

آمین‌ها، H_2S و CO_2 را طی دو مرحله از جریان گاز حذف می‌کنند، نخست انحلال گاز در مایع (جذب فیزیکی)، سپس واکنش بین گاز حل شده، که اسید ضعیف می‌باشد، و آمین، که باز ضعیف می‌باشد. جذب از فاز گاز به وسیله فشار جزئی H_2S و CO_2 کنترل می‌شود در حالیکه واکنش‌ها در فاز مایع به وسیله واکنش پذیری اجزای حل شده کنترل می‌گردد [۱].

جدول ۲-۱ ساختار ملکولی آمین‌های رایج مورد استفاده در فرایند شیرین سازی گاز ترش [۱]

نوع اول	
دی گلایکول آمین (DGA)[۲]	مونو اتانول آمین (MEA)[۱]
	
نوع دوم	
دی ایزو پروپانول آمین (DIPA)[۴]	دی اتانول آمین (DEA)[۳]
	
نوع سوم	
متیل دی اتانول آمین (MDEA)[۶]	تری اتانول آمین (TEA)[۵]
	

[1] Monoethanolamine
[2] Diglycolamine
[3] Diethanolamine
[4] Diisopropanolamine
[5] Triethanolamine
[6] Methyldiethanolamine