

# بررسی آلودگی در سیستم‌های آمینی و مشکلات آن

رضا عروج - ضحی وطنی، مدیریت برنامه ریزی تلفیقی شرکت ملی نفت ایران

## چکیده

در سیستم های آمینی، وجود آلودگی موجب اختلال در عملکرد سیستم می‌گردد. یکی از مهمترین دلایل بروز مشکل در سیستم‌های آمین وجود آلودگی‌های هیدروکربنی و غیر هیدروکربنی است. محلول آمین به علل مختلفی از قبیل وجود هیدروکربن‌ها، اسیدهای آلی یا سولفور آهن در آن آلوده می‌شود. در این مطالعه به بررسی آلودگی در سیستم های آمین و مشکلات ناشی از آن پرداخته شده است.

**کلمات کلیدی:** آلودگی آمین، اتلاف آمین، ترکیبات فساد آمین

## (۱) مقدمه

عملیات شیرین سازی گازهای ترش بواسطه واکنش شیمیائی محلول (آبی) باز ضعیف با گازهای اسیدی صورت می‌پذیرد. نیروی محرک انتقال جرم در فرآیندهای فوق در نتیجه تفاوت فشار جزئی<sup>۱</sup> بین فازهای گاز و مایع پدید می‌آید. واکنش شیمیائی در این نوع فرآیند با تغییر دما یا فشار سیستم برگشت پذیر است. ازاین رو حلال های شیمیائی با تغییر پارامترهای عملیاتی یاد شده قابل احیاء بوده و در داخل یک سیستم بسته به گردش درمی‌آید. حلال های شیمیائی بصورت زیر دسته بندی می‌شوند:

- ✓ فرآیندهای آمینی
- ✓ فرآیندهای کربناتی
- ✓ حلال های شیمیائی ویژه - فرآیند ناپیوسته<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> Partial Pressure

<sup>۲</sup> Batch Process

آلکانو آمین‌ها براساس تعداد گروه های آلی متصل به اتم نیتروژن طبقه بندی می شوند.

✓ **آمین های نوع اول:** منو اتانول آمین (MEA) و دی گلیکول آمین (DGA)

✓ **آمین های نوع دوم:** دی اتانول آمین (DEA) و دی ایزوپروپانول آمین (DIPA)

✓ **آمین های نوع سوم:** تری اتانول آمین (TEA) و متیل دی اتانول آمین (MDEA)

واکنش عمومی آلکانو آمین ها با گازهای اسیدی به قرار زیر است:



۳. نمک بی کربنات (واکنش کند)

محلول های آمین بازهای آلی ضعیف هستند. آمین های نوع اول بازهای قوی تری نسبت به آمین های نوع دوم بوده و تمایل بیشتری جهت واکنش با H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> از خود نشان داده و پیوندهای محکم تری با گازهای اسیدی تشکیل می دهند. از این رو درجه واکنش پذیری آمین مستقیماً بر طراحی و عملیات برج جذب تأثیر می گذارد. بعنوان یک قاعده کلی، خاصیت قلیائی و واکنش پذیری با H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> آمین نوع اول بیشتر از آمین نوع دوم و آمین نوع دوم بیشتر از آمین نوع سوم می باشد.

در واحدهای شیرین سازی با فشار بالا، آمین های نوع اول و دوم قادر به شیرین سازی گاز می باشند. لیکن در واحدهای شیرین سازی با فشار کمتر از ۱۰۰ (Psi)، آمین های نوع اول به لحاظ واکنش پذیری و نیروی محرک انتقال جرم بیشتر، مناسب تر می باشند. بهر حال عملیات احیاء سازی آمین های نوع اول (نسبت به آمین های نوع دوم) بدلیل خاصیت واکنش پذیری بیشتر، مشکل تر می باشد. گرمای حاصل از واکنش بین گازهای اسیدی با آمین های نوع اول حدود ۲۵ درصد بیش از آمین های نوع دوم است. همچنین درجه واکنش پذیری آمین بر بار آمین غنی<sup>۳</sup> مستقیماً تأثیر می گذارد. از این رو آمین های نوع اول ظرفیت حمل (بار) گازهای اسیدی بیشتری را نسبت به آمین های نوع دوم دارا می باشند. از آنجائیکه در اثر جذب گازهای اسیدی گرما تولید می شود، افزایش درجه حرارت گاز ترش ورودی به برج جذب (بویژه در سیستم های فشار پائین) کاهش بار آمین غنی را به همراه خواهد داشت.

<sup>3</sup> Rich Amine Loading

## ۲) انتخاب حلال

انتخاب حلال مناسب اساسی ترین گزینه در طراحی فرآیند شیرین سازی می باشد. انتخاب حلال مناسب تابع عواملی از قبیل قدرت بالای حلالیت گازهای اسیدی، برگشت پذیری آسان واکنش بین حلال و عامل اسیدی، فشار بخار حلال، درجه خورندگی حلال، هزینه خرید حلال و ویسکوزیته حلال (اقتصادی بودن هزینه پمپاژ و انتقال) می باشد. از نظر خواص عمومی از جمله غیر سمی، غیر قابل احتراق، پایداری شیمیایی و نقطه شروع انجماد پایین هم بسیار مهم می باشد. تاکنون تجربه-های عملیاتی ثابت کرده است که خانواده آلکانول آمین‌ها مجموعه خواص مذکور را دارا می باشند. از خواص شاخص آمین‌ها می‌توان به قلیایی بودن در محیط آب بدلیل وجود گروه آمینو N-H و وجود گروه O-H که سبب افزایش حل شونده‌گی در آب می‌گردد، وجود پیوندهای هیدروژنی که فشار بخار مایع را کاهش می‌دهد و همچنین حضور گروه آلیفاتیک<sup>۴</sup> که بخش عمده‌ای از ساختار مولکول را تشکیل می‌دهد و خواص مواد هیدروکربنی را به همراه دارد اشاره کرد. انتخاب نوع آمین به عوامل زیر بستگی کامل دارد:

- **ظرفیت جذب گازهای اسیدی:** فاکتوری که برای مقایسه بین آمین‌ها تعیین کننده است این است که هر گروه از آمین‌ها بتواند با حجم کمتر بیشترین میزان جذب گازهای اسیدی را داشته باشد.
- **میزان هدر رفت آمین در فرآیند جذب و احیاء:** هدر رفت آمین به مقدار فشار بخار آمین بستگی دارد که تابعی از درجه حرارت برج جذب می باشد، چنانچه فشار بخار کم باشد بدیهی است مقدار آمین همراه جریان گاز که از برج خارج می شود، کمتر خواهد بود. میزان هدر رفت آمین به موارد عمده ای از قبیل تجزیه آمین بر اثر حرارت و تبدیل آن به مواد اسیدی ناخواسته، ترکیب غیرقابل برگشت با گاز کربنیک و دور ریز بواسطه اشکالات مکانیکی بستگی دارد.

## ۳) بررسی آلودگی در سیستم آمین و مشکلات آن

فرآیندهای تصفیه آمینی صرفنظر از نوع آمین مورد استفاده، دارای مشکلات عملیاتی مشابهی هستند. مشکلات اصلی عملیات سیستم‌های آمین به چهار دسته کلی تقسیم بندی می‌شوند.

(۱) آلودگی آمین      (۲) اتلاف آمین      (۳) تشکیل کف      (۴) خوردگی

<sup>4</sup> Aliphatic

## ۳-۱) منشا آلودگی در سیستم آمین

محلول آمین وقتی تمیز و عاری از هرگونه مواد خارجی و زائد باشد، هیچگونه دشواری نمی‌سازد، اما آلودگی آن باعث اختلال در عملکرد سیستم‌های پالایشی می‌شود. انواع آلودگی در سیستم آمین عبارتند از :

- ✓ هیدروکربن‌های مایع
- ✓ مواد شیمیایی مورد استفاده در چاه و خطوط لوله
- ✓ محصولات حاصل از فساد و تجزیه آمین
- ✓ سولفور آهن
- ✓ جامدات معلق و محلول نظیر نمک‌های معدنی، ذرات کربن و ...

منابع آلوده کننده نیز عبارتند از:

- ✓ چاه‌ها و خطوط انتقال گاز
- ✓ ضد کف‌ها
- ✓ تجزیه و فساد آهن
- ✓ خوردگی
- ✓ ناخالصی‌ها در آب ورودی به سیستم

## ۳-۱-۱) تجزیه و فساد آمین

در سیستم جذب علاوه بر هیدروژن سولفور و دی‌اکسید کربن، ترکیبات دیگری نیز جذب آمین می‌شود که این ترکیب با آمین وارد واکنش شده و از طریق عمل شیمیایی موجب تجزیه و فساد آمین می‌شود. آمین در مقابل درجه حرارت بالا نیز تجزیه می‌شود. بنابراین تجزیه شیمیایی که در آن آمین طی مراحل زیر به روش شیمیایی تجزیه و فساد می‌شود:

▪ **اکسیداسیون آمین:** تحقیقات نشان داده است که در حین جداسازی گاز اسیدی در برج احیا وجود اکسیژن باعث رسوب دهی ترکیبات آهن می‌گردد. مکانیسم عمل که شامل اکسیداسیون آمین است بصورت زیر توجیه شده است.

اتانول آمین در مجاورت دی‌اکسید کربن و اکسیژن به اسیدهای آلی خورنده اکسید می‌شود. اسیدهای تولید شده با سطوح داخلی مبدل‌ها، برج‌ها و سیستم لوله‌کشی ترکیب شده تولید املاح

آهن می‌کنند که اغلب آنها در یک واکنش جابجایی با دی‌اکسید کربن تولید کربنات آهن کرده و رسوب داده و به این طریق آلودگی سیستم را افزایش می‌دهند.

اسیدهای آلی با آمین نیز ترکیب شده و تشکیل املاحی می‌کنند که در برج احیا قابل بازیابی نیستند. دو اسیدی که بیشتر مطرح هستند، اسید فرمیک و اسید استیک می‌باشند. وجود این اسیدها می‌تواند در مدت زمان کوتاهی مقدار زیادی از محلول سیرکولاسیون را خنثی کند.

منبع اصلی ورود اکسیژن به سیستم عبارتند از:

- ✓ گاز ترش
- ✓ مخازن آمین (مخزن ذخیره و Surge)
- ✓ حوضچه آمین (که درین‌ها به آن می‌ریزد)
- ✓ پمپهای آمین

بهترین راه حل برای جلوگیری از نفوذ اکسیژن بدرون سیستم و جلوگیری از اکسیداسیون آمین و قطع تماس آمین با اکسیژن در مخازن، تزریق گازهای خنثی (ازت یا گاز شیرین) در فضای خالی مخازن می‌باشد. میزان تزریق گاز شیرین بستگی به حجم مخزن دارد، ولی در نهایت فشار بالای سطح آمین اندکی بیش از اتمسفر کنترل شده و دائماً گاز شیرین از مخزن تخلیه می‌شود تا هوا وارد فضای خالی نشود. حوضچه آمین که سیستم را بدرون آن خالی می‌کنند با هوا نباید در تماس باشد و هر نوع تخلیه آمین بوسیله سیستم بسته انجام گیرد.

- **تشکیل تیوسولفات:** وجود اکسیژن و  $H_2S$  باعث تولید تیوسولفات آمین می‌شود. مکانیزم چنین است که اکسیژن با  $H_2S$  ترکیب و تولید گوگرد می‌کند. گوگرد با آمین در اثر حرارت ترکیب شده و دی‌تیو کاربامات و تیو اوره را بوجود می‌آورد. این ترکیبات قابل احیا و بازیافت نبوده و لذا تدریجاً غلظت آن‌ها در سیستم افزایش می‌یابد. این فرآیند علاوه بر آلوده کردن سیستم، سبب غیر فعال شدن مقداری از آمین نیز می‌شود.
- **ترکیبات با  $CS_2$  و  $COS$ :** بعضی از آمین‌ها مانند MEA و DGA با این مواد ترکیب غیر قابل احیا می‌دهند و آمین را فاسد می‌کنند. لذا چنانچه در گازی اینگونه مواد باشند از آمین‌هایی مثل DEA استفاده می‌شود که با این مواد ترکیب شده ولی قابل بازیافت باشد.
- **ترکیبات پلیمری آمین‌ها:** در اثر وجود  $CO_2$  در آمین و مجاورت با سطوح داغ و حرارت زیاد به ویژه در Stripperها و ریبولرها، مولکولهای آمین دچار واکنش‌های پلیمریزاسیون می‌شوند و ترکیبات مختلف تولید می‌کنند که غالباً باعث خوردگی سیستم شده و قدرت جذب آمین را کاهش می‌دهد. تخریب آمین با درجه حرارت بصورت تابع نمایی افزایش می‌یابد. لذا عملیات تصفیه و احیا آمین در دماهایی کمتر از دمای شروع تجزیه آن صورت می‌گیرد.

## ۲-۱-۳ خوردگی

در اثر خوردگی در سیستم مواردی وجود می آیند که آلوده کننده سیستم هستند، مثلاً سولفور های آهن بصورت ذرات ریز تشکیل می شوند و بالاخره در محلول آمین در گردش قرار می گیرند. گاز CO<sub>2</sub> با آمین تولید اسیدهای آلی می نماید که در مجاورت کاتیونهای فلزی مثل سدیم، آهن و کلسیم و .. به نمک های مقاوم حرارتی تبدیل می شوند. از اثر CO<sub>2</sub> و آب بر آهن کربنات و بیکربنات آهن تولید می شود که بصورت جامدات محلول یا معلق به سیستم اضافه می شوند. گاهی محصولات خوردگی باعث ادامه واکنش خوردگی می شوند و بعضی از آنها بصورت لایه نازک بر سطح فلزات می نشینند و تحت شرایط خاص مانع از ادامه خوردگی می شوند.

## ۳-۱-۳ ناخالصی های آب و بخار

در بخار و آب مقطر مورد استفاده واحدهای آمین ممکن است کاتیونها و آنیونهای مزاحمی وجود داشته باشند (مانند یون کلرید، یون سدیم و سیلیس و غیره). گاهی اکسیژن موجود در آب مقطر باعث خوردگی در سیستم آمین می شود. لذا بسیار لازم است که سیستم عاری از هر گونه ناخالصی جامد و گاز باشد.

## ۲-۲ اتلاف آمین

اتلاف آمین همواره وجود دارد و به عوامل مختلفی بستگی دارند.

- ✓ اتلاف شیمیایی و تجزیه و فساد آمین
- ✓ نشتی و ریخت و پاش آمین
- ✓ حمل آمین با گازهای خروجی از واحد (Entrainment). سرعت زیاد گاز در برجها و کف کردن این حالت را تشدید می کنند.
- ✓ تبخیر آمینهایی که فشار بخار بیشتری دارند (مانند MEA) در دماهای عملیاتی در معرض تبخیر و اتلاف قرار می گیرند و آمین ها با فشار بخار کم مثل DEA کمتر تبخیر می شوند.
- ✓ آمین تبخیر شده در برج های جذب و دفع گازهای اسیدی و همچنین Flash Drum در فاز گاز قرار گرفته و با آن به بیرون حمل می شود.
- ✓ عملیات تصفیه و بهسازی آمین در ریکلایمرها (reclaimer) و فیلترهای زغالی هنگام شستن و تخلیه اتلاف آمین به حد قابل قبولی باشد.

## ۴) اهمیت تمیز نگه داشتن سیستم آمین

وقتی آمین در برج جذب با گاز طبیعی دارای گاز اسیدی  $CO_2$ ،  $H_2S$ ، مایعات نفتی، آب، نمک و یا دیگر ناخالصی‌ها تماس پیدا کند، ناخالصی‌های بوجود آمده در داخل آمین باعث افت بازدهی جذبی آن شده و کثیف شدن تجهیزات (Equipment Fouling) با ناخالصی‌ها و محصولات، خوردگی فلزات را در پی خواهد داشت. جدا از شکست مولکولی و ناخالص شدن آمین به علت گرمای بیش از حد و ترکیب شیمیایی، آمین بخاطر آلوده شدن با هیدروکربونهای مایع، اسیدهای آلی مانند فورمیک، استیک (Acetic) و تیوسیانیک (Thiocyanic) سولفاید آهن (Iron Sulfide) کثیف و غیر فعال می‌گردد. ضمناً وقتی آمین از مواد ضد کف اشباع گردیده باشد، کثیف می‌گردد. وقتی آمین کثیف و ناخالص گردد، باعث ایجاد کف در برج‌های جذب و احیا شده، بازدهی جذب افت کرده و نرخ خوردگی در سیستم بالا می‌رود که در نتیجه هزینه‌های عملیاتی و تعمیراتی افزایش پیدا می‌کند. شاید این تصور وجود داشته باشد که کاهش بازدهی جذب آمین کثیف با افزایش آمین گردش قابل جبران باشد. در حالیکه این کار باعث افزایش مصرف بخار آب در ریبویلرهای (Reboiler) برج احیا می‌گردد و یا اگر برای جلوگیری از خوردگی آمین کثیف از غلظت پایین آن استفاده شود، نیاز به آمین‌گردشی برای تامین جذب گازهای اسیدی و در نتیجه نیاز به بخار آب افزایش خواهد یافت. معمولاً مواد ضد خوردگی و ضد کف برای مقابله با اثرات جانبی آمین کثیف و ناخالص به سیستم افزوده می‌شود. این روشها اغلب گران بوده و مصرف بیش از حد ضد کف خود به مشکلات موجود اضافه خواهد کرد.

محلول آمین به علل مختلفی از قبیل وجود هیدروکربن‌ها، اسیدهای آلی یا سولفور آهن در آن آلوده می‌شود. این آلودگی گاهی با ازدیاد بیش از حد مواد ضد کف نیز دیده شده است. همچنین تشکیل ترکیبات سنگین در محلول آمین به علت واکنش‌های شیمیایی یا حرارت زیاد باعث آلودگی آمین می‌شود. آمین آلوده باعث ایجاد کف در برج جذب و برج احیا می‌شود و کاهش راندمان جذب گازهای اسیدی و نیز افزایش خوردگی سیستم را دنبال دارد. بنابراین علاوه بر افزایش هزینه عملیات، مقدار آمین مورد نیاز سیستم نیز افزایش می‌یابد و کیفیت محصول برج خارج از استاندارد می‌گردد. در چنین مواقعی برای جبران اثرات سوء حاصله بر محصول، مقدار آمین گردش افزایش داده می‌شود و این خود باعث افزایش مصرف بخار آب در گرم کننده‌های برج عریان کننده می‌شود.

گاز هیدروژن شکنندگی در فولاد را موجب می‌شود. در سیستم گردش آموگ های هیدروژن حاصل از فرآیند خوردگی گاز H<sub>2</sub>S در مجاورت سولفور آهن بدرون فلز نفوذ می‌کند و باعث تردی و شکنندگی آن می‌شود. گاهی آموگ های هیدروژن در داخل فلز بهم می‌پیوندند و ملکول های هیدروژن را تشکیل می‌دهند. ملکولها به علت نداشتن خاصیت نفوذ پذیری در داخل فلز باقی می‌مانند و باعث ایجاد تنش می‌شوند. نفوذ هیدروژن در محیط بازی با PH بالاتر از ۷.۵ و نیز با افزایش فشار جزیی گاز H<sub>2</sub>S فزونی می‌یابد.

تجارب عملی نشان داده است که ترک خوردگی تنشی در سرویس محلول آمین در دما و غلظتی بسیار پایین تر از آنچه که قبلاً تصور می‌شد اتفاق می‌افتد. بنابراین امروزه ترجیح داده می‌شود که کلیه تجهیزات حرارتی که ضمن عملیات تحت دمای بیش از ۱۰۰ درجه فارنهایت قرار می‌گیرند با عملیات حرارتی، تنش زدایی شوند.

در حال حاضر برای مسئله صرفه جویی در انرژی از حداکثر حلالیت محلول آمین جهت گازهای اسیدی استفاده می‌شود. استفاده از غلظت بیشتر محلول آمین کاهش مقدار محلول گردش، مصرف کمتر بخار آب و راندمان بیشتر برج احیا کننده را در پی دارد.

## ۵) جمع بندی

وقتی آمین در برج جذب با گاز طبیعی دارای گاز اسیدی H<sub>2</sub>S، CO<sub>2</sub>، مایعات نفتی، آب، نمک و دیگر ناخالصی ها تماس پیدا کند، ناخالصی‌های بوجود آمده در داخل آمین باعث افت بازدهی جذبی آن شده و کثیف شدن تجهیزات (Equipment Fouling) با ناخالصی ها و محصولات خوردگی فلزات را در پی خواهد داشت. جدا از شکست مولکولی و ناخالص شدن آمین به علت گرمای بیش از حد و ترکیب شیمیایی، آمین بخاطر آلوده شدن با هیدروکربونهای مایع، اسیدهای آلی مانند فورمیک، استیک (Acetic) و تیوسیانیک (Thiocyanic) سولفاید آهن (Iron Sulfide) کثیف و غیر فعال می‌گردد. ضمناً وقتی آمین از مواد ضد کف اشباع گردیده باشد، کثیف می‌گردد. وقتی آمین کثیف و ناخالص گردد، باعث ایجاد کف در برج های جذب و احیا شده، بازدهی جذب افت کرده و نرخ خوردگی در سیستم بالا می‌رود که در نتیجه هزینه های عملیاتی و تعمیراتی افزایش پیدا می‌کند. شاید این تصور وجود داشته باشد که کاهش بازدهی جذب آمین کثیف با افزایش آمین گردش قابل جبران باشد. در حالیکه این کار باعث افزایش مصرف بخار آب در ریبویلرهای (Reboiler) برج احیا



می‌گردد و یا اگر برای جلوگیری از خوردگی آمین کثیف از غلظت پایین آن استفاده شود، نیاز به آمین گردشی برای تامین جذب گازهای اسیدی و در نتیجه نیاز به بخار آب افزایش خواهد یافت. معمولاً مواد ضد خوردگی و ضد کف برای مقابله با اثرات جانبی آمین کثیف و ناخالص به سیستم افزوده می‌شود. این روشها اغلب گران بوده و مصرف بیش از حد ضد کف خود به مسائل موجود اضافه خواهد کرد.

## ۶ مراجع

- 1- Treat LPGs with Amines, R.B. Nielsen, J. Rogers, J.A. Bullin, K.J. Duewall, Bryan Research and Engineering, Inc., 2006.
- 2- DOW™Diethanolamine, Product Safety Assessment documents, 2014.
- 3- Sweetening LPG's with Amines, Joseph W. Holmes, Michael L. Spears, Jerry A. Bullin, Bryan Research and Engineering, Inc., 2006.
- 4- LPG Treater Duty Specification, Unit 114, SP6-2-0114-PR-PS-001.
- ۵- مجموعه مقالات سمینار کاربردی آمین در واحدهای تصفیه آمین، پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد.
- ۶- فرآوری و شیرین سازی گاز طبیعی، شیرین سازی گاز و مایع، رابرت ان. مادوکس
- 7- Gas Conditioning Conference, Huval, M, Van de Venne, H., University Of Oklahoma, Norman, Oklahoma, 1981.