

بررسی ترمودینامیکی حلالیت گاز سولفید هیدروژن در محلول آبی DEA، MDEA، MEA، DIPA

پژوهش‌نفت

سال بیستم
شماره ۶۳
صفحه ۵۶-۴۹، ۱۳۸۹

مهدی وحیدی^{۱*}، صمد شهری^۲، مهدی گوهررخی^۳، حمیدرضا خاکدامن^۱، آیدین عبداله‌نژاد^۱

مسیح حسینی‌جناب^۱

۵۱ پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

۵۲ پالایشگاه نفت تبریز، واحد تحقیق و توسعه

۵۳ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب

Vahidim@ripi.ir

مورد بحث DEA، MDEA، MEA، DIPA و DEA به ترتیب مقادیر

۲/۴۸، ۱/۲۷، ۱/۷۵ و ۱/۹۲ بود.

واژه‌های کلیدی: حلالیت، سولفید هیدروژن، آلکانول آمین،
مدلسازی ترمودینامیکی

مقدمه

گازهای اسیدی باعث به وجود آمدن مشکلاتی چون مسمومیت کاتالیست و خوردگی در فرایندهای گازی می‌شوند، لذا خارج ساختن این مواد از جمله دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد از گازهای طبیعی یک مرحله لازم در بسیاری از فرایندهای پالایش گاز است [۱]. امروزه محلول‌های آلکانول آمین به‌طور وسیعی به‌منظور حذف گازهای اسیدی از جریان گاز به‌عنوان مثال گاز طبیعی و گاز سنتز مورد استفاده قرار می‌گیرند. متیل دی اتانول آمین (MDEA) یک آمین نوع سوم بوده و یکی از آلکانول آمین‌های مورد توجه در جداسازی و از بین بردن گازهای اسیدی است. به دلایل متعددی چون گرمای

چکیده

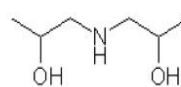
آزمایش‌های حلالیت، برای گاز سولفید هیدروژن در محلول آبی متیل دی اتانول آمین (MDEA)، دی اتانول آمین (DEA)، مونواتانول آمین (MEA) و دی ایزو پروپانول آمین (DIPA) در دماهای ۴۰، ۵۵ و ۷۰ درجه سانتیگراد و فشارهای جزئی H_2S از ۲۰ تا حدود ۵۰۰۰ KPa، انجام شد و داده‌های حلالیت برای این آلکانول آمین‌ها به‌دست آمد. این داده‌ها با استفاده از یک اتوکلاو به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر مجهز به فشارسنج با دقت ۰/۷ KPa و کنترل کننده دما با دقت ۱ °C و همزن مغناطیسی انجام گرفت. ترکیب فاز مایع با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف و آشکارساز یونش شعله‌ای آنالیز شد. داده‌های حلالیت با استفاده از مدل کنت-ایزنبرگ توسعه یافته مقایسه شد و ثوابت تعادل مرحله پروتونه شدن هر آلکانول آمین بر حسب درجه حرارت، فشار جزئی گاز سولفید هیدروژن و غلظت آمین به‌دست آمد. در تمام موارد مشخص شد که مدل کنت-ایزنبرگ توسعه یافته، قادر به پیش‌گویی صحیح ثابت تعادل مرحله پروتونه شدن هر آلکانول آمین می‌باشد. متوسط خطای مطلق برای چهار آمین

بخش تجربی

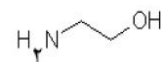
محلول‌های آمین با استفاده از مواد (MDEA(Riedel, 98.5%)، (MEA(Riedel, 99%)، (DEA(Riedel, 99%) و (DIPA(Merck, 98%) با آب دیونیزه با غلظت‌های مورد نظر تهیه شدند و گاز سولفید هیدروژن (H_2S) با درصد خلوص بسیار بالا (۹۹/۹۹ درصد) فراهم شد.

اندازه‌گیری حلالیت H_2S در محلول آمین در یک سل تعادلی (اتوکلاو) با حجم کل ۲۵۰ میلی‌لیتر مجهز به کنترلر دیجیتالی دما ($0.1^\circ C$) و فشارسنج دیجیتالی Brooks با دقت ($0.1/0.1 \text{ bar}$) و همزن مغناطیسی انجام گرفت (شکل ۲). در دمای محیط، حلال آمین پس از تخلیه هوای درون سل به آن تزریق شده و کنترل کننده دما و همزن روشن شد. پس از رسیدن دمای محلول به دمای مورد نظر، فشار بالای محلول در سل ثابت و سپس H_2S وارد سیستم شد. پس از زمانی (حدود ۲ ساعت) که فشار به تعادل رسید با خاموش کردن همزن، از محلول آمین نمونه‌برداری شد. نمونه‌های آمین و H_2S توزین شده و محلول پد با غلظت مشخص ($0.05 M$) به ظرف نمونه حاوی آمین و H_2S اضافه و به مدت ۱۰ الی ۱۵ دقیقه به هم زده شد. سپس H_2S با روش تیتراسیون برگشتی پد-تیو سولفات در حضور شناساگر نشاسته تعیین شد. مقدار آمین نیز به روش توزین و دانسیته محلول آمین به دست آمد. قبل از انجام آزمایش‌ها و به دست آوردن داده‌های حلالیت، بایستی با چند مقاله داده‌های حلالیت مقایسه شده تا صحت داده‌ها مشخص گردد. به این منظور با استفاده از چند مقاله، و در شرایط مختلف داده‌های به دست آمده از سیستم تست حلالیت با داده‌های مقالات مقایسه شده [۳-۵] و نتایج در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طوری که در این جدول مشاهده می‌شود، داده‌های به دست آمده توافق خوبی با داده‌های مقالات دارند و این مطلب به این معنی است که سیستم مورد آزمایش دارای دقت قابل قبولی است. اشکال ۳ تا ۶ این داده‌ها را به صورت منحنی نمایش می‌دهند. تمامی داده‌ها سه بار تکرار شده و میانگین آنها گزارش شده است. ضمن اینکه تکرارپذیری نتایج تجربی در محدوده ۱٪ تا ۰.۱٪ می‌باشد.

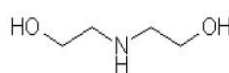
واکنش کمتر و اثر خوردندگی کمتر نسبت به آمین‌های نوع سوم و اینکه با H_2S انتخابی‌تر عمل می‌کند، استفاده از آن بیش از آمین‌های دیگر است [۲]. همچنین به دلیل پائین بودن فشار بخار، دارای مقدار کاهش کمتری^۱ است و می‌توان غلظت بالایی از آن را ساخت و نیز در واکنش‌های کاهش عیار و فساد آمین شرکت نکرده و خورنده نیست و به مقدار کم با هیدروکربن‌ها قابل اختلاط است. دی ایزو پروپانول آمین (DIPA) یک آمین نوع دوم بوده و در فرایندهای Adip، Sulfinol و SCOT به کار رفته که همگی تحت لیسانس شرکت Shell هستند. محلول‌های DIPA، خوردگی کمتری نسبت به دیگر آلکانول آمین‌های نوع دوم دارند [۳] و گزینش‌پذیری H_2S بیشتری نسبت به CO_2 دارند و نیز قادر به حذف COS بدون متحمل شدن واکنش‌های کاهش عیار می‌باشند. مونواتانول آمین (MEA) یک باز قوی و یک آمین نوع اول بوده و یک حلال مناسب برای گازهایی است که شامل مقادیر کم CO_2 و H_2S و فاقد COS و CS_2 می‌باشد. به دلیل زیاد بودن فشار بخار، در غلظت‌های بالا نمی‌توان از آن استفاده کرد ضمن اینکه به راحتی واکنش‌های کاهش عیار را انجام می‌دهد. دی اتانول آمین (DEA) یک آمین نوع دوم بوده و نسبت به MEA باز ضعیف‌تری است و نسبت به آن با H_2S انتخابی‌تر عمل می‌کند و با CS_2 واکنش نمی‌دهد ضمناً چون باز ضعیف‌تری است به دمای کمتری در واکنش بازیابی نیاز دارد. دی گلیکول آمین (DGA) یک آمین نوع اول و بازی قوی است و می‌تواند به عنوان عامل جذب رطوبت نیز به کار رود. شکل ۱، ساختمان گسترده چهار آلکانول آمین مورد بحث یعنی MEA، DEA، MDEA و DIPA را نشان می‌دهد.



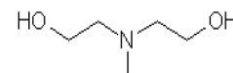
دی ایزوپروپانول آمین (DIPA)



مونو اتانول آمین (MEA)

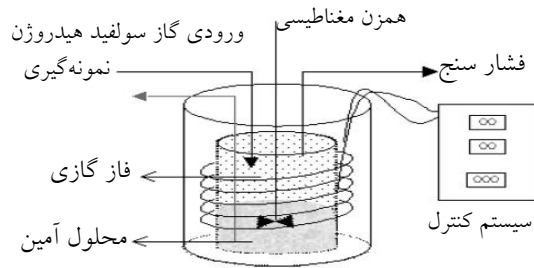


دی اتانول آمین (DEA)



متیل دی اتانول آمین (MDEA)

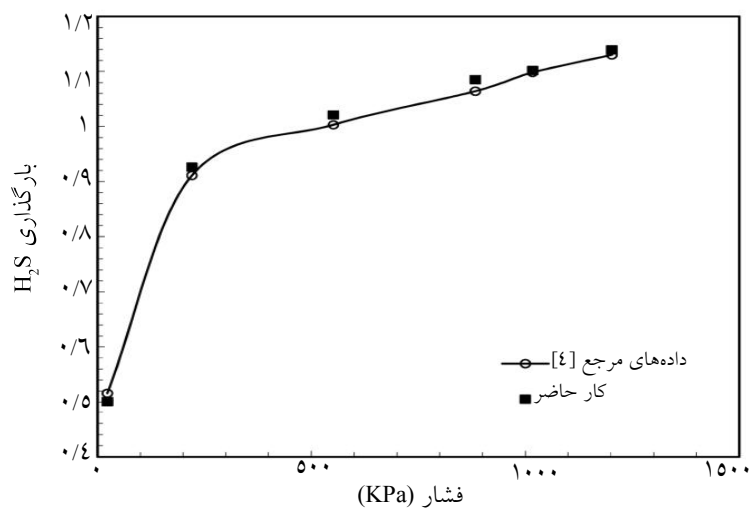
شکل ۱- ساختمان گسترده MDEA، DEA، MEA و DIPA



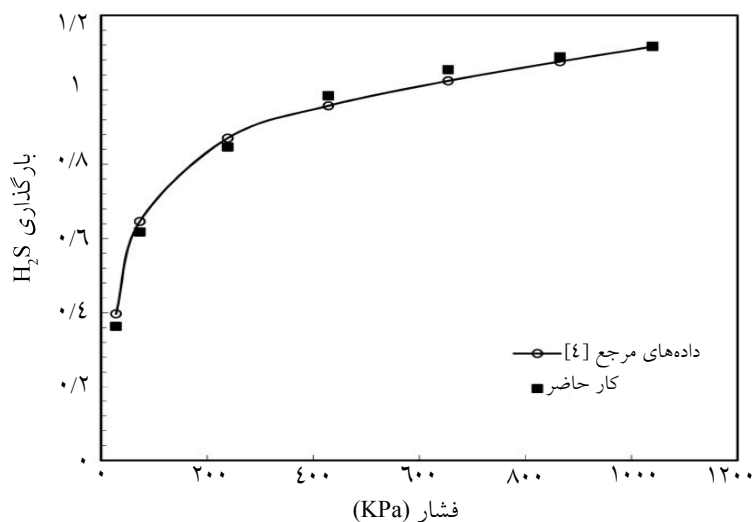
شکل ۲- شمای سیستم اندازه‌گیری حلالیت گازها در مایعات

جدول ۵۱ نتایج مقایسه داده‌های حلالیت با داده‌های منابع مختلف

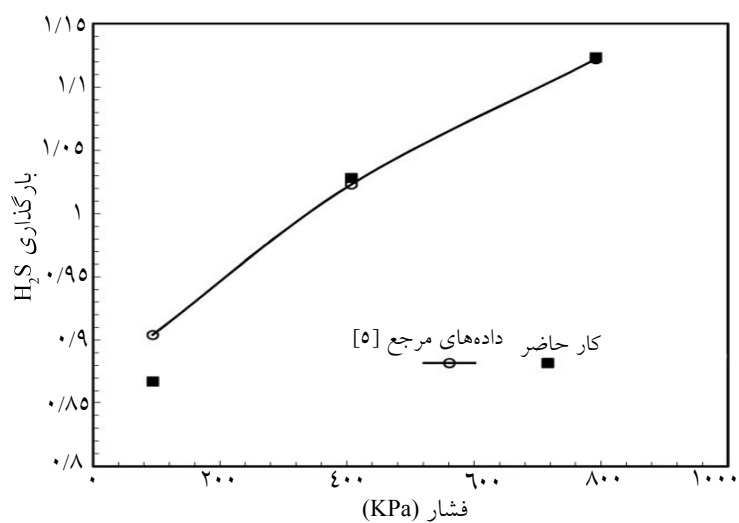
شماره مرجع	انحراف معیار	$\alpha_{This Work}$	$\alpha_{Literature}$	$P_{H_2S} (KPa)$	دما بر حسب درجه کلونین
۴۱/۲۸ درصد وزنی (۳/۹۱۷۸ مولار) دی اتانول آمین (DEA)					
۴	۰/۰۵	۰/۵۰۰۷	۰/۵۱۶	۲۳/۰۸	۳۱۳/۱۷
۴	۰/۰۴	۰/۹۲۶۳	۰/۹۱۱	۲۲۰/۵۳	۳۱۳/۱۷
۴	۰/۰۶	۱/۰۲۱۰	۱/۰۰۳	۵۵۱/۵۲	۳۱۳/۱۷
۴	۰/۰۴	۱/۰۸۵۱	۱/۰۶۴	۸۸۲/۹۸	۳۱۳/۱۷
۴	۰/۰۷	۱/۱۰۸۳	۱/۰۹۸	۱۰۱۶/۶۰	۳۱۳/۱۷
۴	۰/۰۹	۱/۱۳۹۴	۱/۱۳۰	۱۲۰۲/۸۰	۳۱۳/۱۷
۴۶/۷۸ درصد وزنی (۴/۰۰۴۴ مولار) متیل دی اتانول آمین (MDEA)					
۴	۰/۰۸	۰/۳۶۲۳	۰/۳۹۷	۲۷/۶۶	۳۱۳/۱۶
۴	۰/۰۶	۰/۶۱۸۲	۰/۶۴۶	۷۲/۶۳	۳۱۳/۱۶
۴	۰/۰۶	۰/۸۴۶۶	۰/۸۷۰	۲۳۸/۰۴	۳۱۳/۱۶
۴	۰/۰۳	۰/۹۸۴۱	۰/۹۵۷	۴۲۸/۵۲	۳۱۳/۱۶
۴	۰/۰۴	۱/۰۵۴۲	۱/۰۲۴	۶۵۴/۱۴	۳۱۳/۱۶
۴	۰/۰۳	۱/۰۸۸۳	۱/۰۷۶	۸۶۴/۶۴	۳۱۳/۱۶
۴	۰/۰۵	۱/۱۱۷۲	۱/۱۱۶	۱۰۴۰/۰۰	۳۱۳/۱۶
۱۵/۰۱ درصد وزنی (۲/۴۷۹۹ مولار) مونو اتانول آمین (MEA)					
۵	۰/۰۹	۱/۰۰۹۴	۱/۹۹۰	۹۲/۳۹	۲۹۸/۱۵
۵	۰/۰۸	۱/۱۴۰۴	۱/۱۰۰	۳۵۳/۰۰	۲۹۸/۱۵
۵	۰/۰۷	۰/۸۴۶۸	۰/۸۴۶	۲۸/۳۴	۳۱۳/۱۵
۵	۰/۰۶	۱/۰۰۱۳	۰/۹۸۹	۱۴۶/۲۰	۳۱۳/۱۵
۵	۰/۰۵	۰/۸۶۷۳	۰/۹۰۴	۹۳/۷۷	۳۱۳/۱۵
۵	۰/۰۵	۰/۰۲۸۲	۱/۰۲۳	۴۰۶/۸۰	۳۱۳/۱۵
۵	۰/۰۴	۱/۱۲۳۴	۱/۱۲۲	۷۹۲/۲۰	۳۱۳/۱۵
۳۳/۵۰ درصد وزنی (۲/۵۰۰۰ مولار) دی ایزو پروپانول آمین (DIPA)					
۳	۰/۰۶	۰/۱۴۸۶	۰/۳۳۵	۱۰/۰۰	۳۱۳/۱۵
۳	۰/۰۷	۰/۴۹۰۲	۰/۵۶۵	۳۱/۶۰	۳۱۳/۱۵
۳	۰/۰۸	۰/۷۷۰۸	۰/۷۵۲	۱۰۰/۰۰	۳۱۳/۱۵
۳	۰/۰۵	۰/۹۸۶۵	۰/۹۰۲	۳۱۶/۰۰	۳۱۳/۱۵



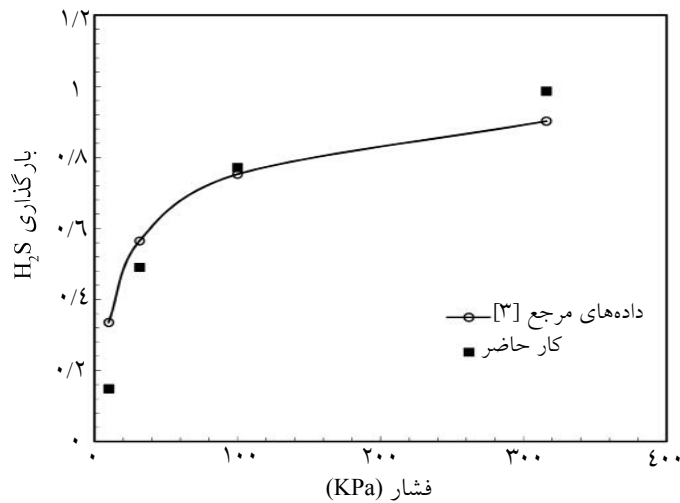
شکل ۵۳ مقایسه حلالیت H₂S در محلول ۴۱/۷۸ درصد وزنی DEA در دمای ۳۱۳/۱۷ درجه کلوین



شکل ۵۴ مقایسه حلالیت H₂S در محلول ۴۶/۷۸ درصد وزنی MDEA در دمای ۳۱۳/۱۶ درجه کلوین



شکل ۵۵ مقایسه حلالیت H₂S در محلول ۱۵ درصد وزنی MEA در دمای ۳۳۳/۱۷ درجه کلوین



شکل ۵۶ مقایسه حلالیت H₂S در محلول ۳۳/۳ درصد وزنی DIPA در دمای ۳۱۳/۱۵ درجه کلوین

در مدل کنت هایزنبرگ توسعه یافته، ضرایب فعالیت تمام مواد (یون‌ها و مولکول‌ها) را واحد در نظر گرفته و پس از محاسبه ثابت تعادل تجزیه آمین، آن را بر حسب غلظت آمین، دما و فشار جزئی گاز اسیدی بیان می‌کنند.

بحث و تفسیر

مدل‌سازی ترمودینامیکی فرایند جذب گازهای اسیدی، به چند دلیل مشکل است [۶]:

۱- داده‌های تجربی این فرایند که در مقالات مختلف چاپ شده‌اند، با یکدیگر سازگاری ندارند.

به‌عنوان مثال، آستگن^۱ و همکارانش [۷] حلالیت CO₂ در MDEA با غلظت ۲۸/۴ مولال و دمای ۴۰°C را در یک نقطه به صورت P=۹۳/۶ KPa (α=۰/۶۷۱ نسبت مول گاز اسیدی به مول آمین می‌باشد) گزارش کرده‌اند. زو و همکارانش^۲ [۸] حلالیت CO₂ در MDEA با غلظت ۲۸/۴ مولال و دمای ۴۰°C را در همین شرایط، به صورت KPa P=۲۰۳ (α=۰/۷ گزارش کردند که تقریباً درصد خطا ۱۰۰٪ می‌باشد. چاکما^۳ و مایسن [۹] اعدادی را ارائه داده‌اند که از لحاظ فیزیکی مفهومی ندارد و نادرست هستند.

۲- به‌دلیل انجام واکنش‌های شیمیایی در فاز مایع، تعداد یون‌ها و مولکول‌های حاضر در این فاز زیاد می‌شود و روابطی که تعادل فازی و شیمیایی آنها را با یکدیگر

مدل ترمودینامیکی

انواع آمین‌ها، واکنش‌های مختلفی را انجام می‌دهند و دو فاز مایع و گاز با یکدیگر در حال تعادل هستند. بنابراین باید تعادلات همزمان فازی و شیمیایی بررسی شوند. واکنش‌های شیمیایی به نوع آمین بستگی دارند. به‌عنوان مثال واکنش‌های MDEA با H₂S به صورت زیر می‌باشند:



برای نیتروژن و گوگرد موازنه اتمی و برای یون‌ها اصل بقای بارهای الکتریکی را به صورت زیر است:

$$m_N = m_{R_3N} + m_{R_3NH^+} \quad (5)$$

$$m_S = m_{H_2S} + m_{HS^-} + m_{S^{2-}} \quad (6)$$

$$m_{R_3NH^+} + m_{H^+} = m_{OH^-} + m_{HS^-} + 2m_{S^{2-}} \quad (7)$$

که باید تعادل‌های فازی را در نظر گرفت:

$$H_2S \text{ تعادل فازی: } P_{H_2S} = a_{H_2S} H_{H_2S} \quad (8)$$

$$H_2O \text{ تعادل فازی: } P_w = a_w P_w^S \quad (9)$$

طبق تعریف، رابطه بین فعالیت و ضریب آن را به صورت زیر می‌توان بیان کرد:

$$a_i = m_i \gamma_i \quad (10)$$

1. Austgen
2. Xu et al
3. Chakma et al

می‌آید. سپس اختلاف این مقدار را با $pK1$ (تجربی) به دست آورده و این اختلاف مینیمم می‌شود. ضرایبی که به ازای آنها این اختلاف کمتر می‌شود به عنوان ضرایب معادله (۵) در نظر گرفته می‌شود.

شکل‌های ۷ تا ۱۰، داده‌های $pK1$ تجربی و محاسبه شده را برای چهار آمین مورد نظر در تمام دماها به همراه مقدار خطا نشان می‌دهد. از این اشکال مشخص است که مقدار خطا به عدد صفر خیلی نزدیک می‌باشد. ضمناً مقدار AAD از رابطه زیر محاسبه شده است:

$$AAD = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right|}{N} \quad (12)$$

بنابراین، مدل استفاده شده برای پیش‌بینی نتایج حلالیت داده‌های گاز سولفید هیدروژن در محلول‌های آبی آلکانول آمین‌های مورد اشاره مناسب می‌باشد.

نشان می‌دهند، از لحاظ ریاضی پیچیده هستند و حل این دستگاه معادلات غیر خطی، دقت زیادی را می‌طلبد به طوری که اگر از روش نیوتن و حدس‌های اولیه مناسب (فوق العاده نزدیک به جواب) استفاده نکنیم، دستگاه واگرا خواهد شد.

مدل مورد استفاده در کار حاضر به شرح زیر است:

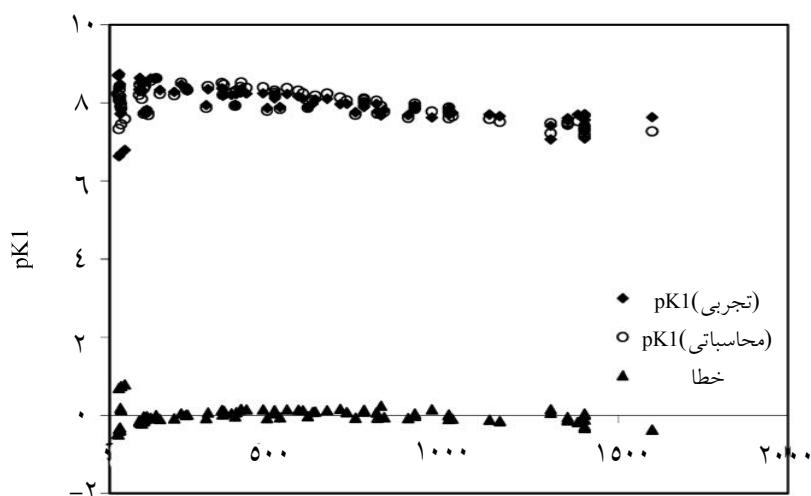
$$pK1 = A + B \times T + \frac{C}{T} + D \times \ln T + \quad (11)$$

$$E \times [H_2S] + F \ln[H_2S] + G \times [amine]$$

که در رابطه فوق، $K1$ ثابت تفکیک آمین (واکنش شماره ۱) و T دمای تعادلی برحسب درجه کلونین می‌باشد. ضمناً ضرایب مورد استفاده در معادله فوق و AAD براساس آمین مورد استفاده در جدول ۲ آورده شده است. در ابتدا تمامی ضرایب را برابر یک در نظر گرفته و معادله (۵) را حل کرده و یک جواب برای $pK1$ (محاسبه شده) به دست

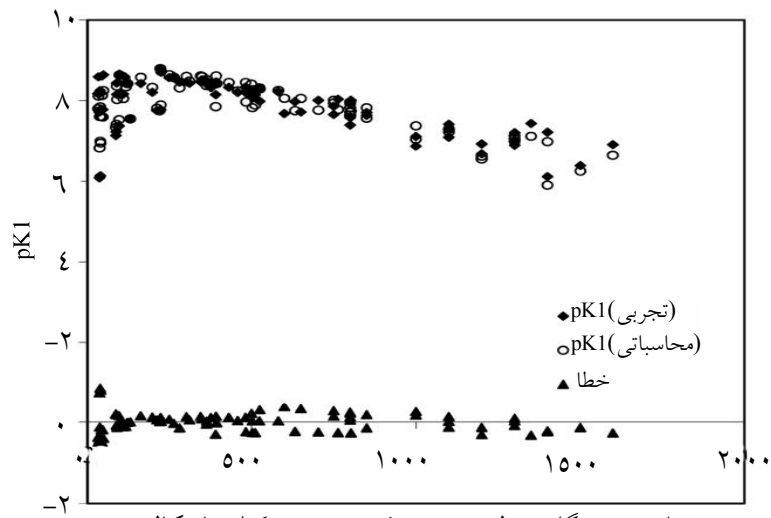
جدول ۵۲ ضرایب مورد استفاده در معادله ۵ به همراه AAD

AAD	G	F	E	D	C	B	A	
۱/۹۲	۰/۳۱	۰/۳۰	-۱/۹۶	۲۳/۸۸	-۱۳/۴۱	-۰/۰۹	-۹۹/۹۳	DEA
۱/۷۵	۰/۴۵	۰/۵۰	-۲/۷۹	۴/۲۷	-۹/۹۸	-۰/۰۳	-۴/۶۴	DIPA
۲/۴۸	۰/۴۱	۰/۰۷	-۴/۰۰	۳۳/۰۹	-۱۴/۹۳	-۰/۱۲	-۱۴۲/۱۴	MDEA
۱/۲۷	۰/۲۱	۰/۱۹	-۱/۶۷	۱۶/۰۲	-۱۱/۹۳	-۰/۰۷	-۵۹/۳۶	MEA

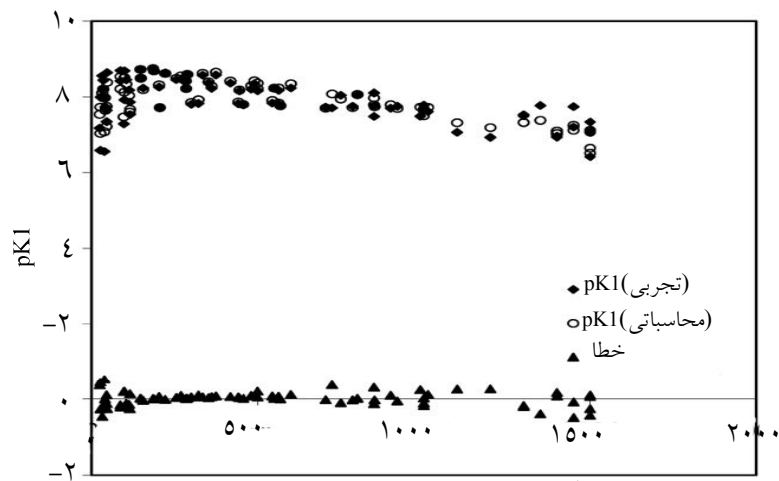


فشار جزئی گاز سولفید هیدروژن برحسب کیلو پاسکال

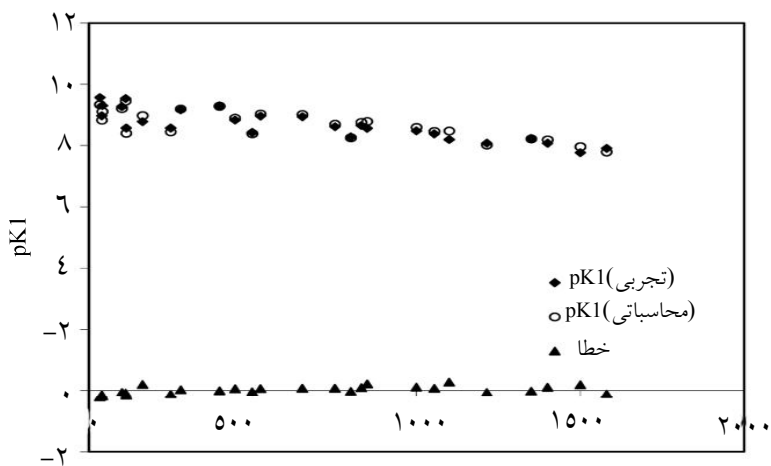
شکل ۵۷ مقایسه $pK1$ تجربی و محاسبه شده و مقدار خطا برای محلول DEA



فشار جزئی گاز سولفید هیدروژن برحسب کیلو پاسکال
 شکل ۵۸ مقایسه pK1 تجربی و محاسبه شده و مقدار خطا برای محلول MDEA



فشار جزئی گاز سولفید هیدروژن برحسب کیلو پاسکال
 شکل ۵۹ مقایسه pK1 تجربی و محاسبه شده و مقدار خطا برای محلول DIPA



فشار جزئی گاز سولفید هیدروژن برحسب کیلو پاسکال
 شکل ۵۱۰ مقایسه pK1 تجربی و محاسبه شده و مقدار خطا برای محلول MEA

نتیجه گیری

برحسب دما، فشار جزئی گاز H_2S و غلظت آلکانول آمین به دست آمد. در تمام موارد مشخص شد که مدل کنت-ایزنبرگ توسعه یافته قادر به پیشگویی صحیح ثوابت تعادل مرحله پروتونه شدن هر آلکانول آمین می باشد. میانگین متوسط خطای مطلق برای چهار آمین مورد بحث ۱/۸۶ درصد می باشد و این نشان از صحت نتایج مدل ارائه شده می باشد.

داده های تعادلی حلالیت جذب گاز H_2S در محلول آبی آلکانول آمین های مختلف (MDEA، DIPA، DEA، MEA) با استفاده از مدل کنت-ایزنبرگ توسعه یافته مورد بررسی قرار گرفت. در تمام موارد مشخص شد که مدل در شرایط فشار و دمایی وسیعی قابل اعتماد می باشد. با استفاده از این روش، ثوابت تعادل مرحله پروتوناسیون آلکانول آمین

منابع

- [1] Xu Y., Schutte R. P. & Helper L.G., "Solubilities of carbon dioxide, hydrogen sulfide and sulfur dioxide in physical solvents", Can. J. Chem. Eng., Vol. 70, No 3, pp. 569-573, 1992.
- [2] Posey M. L. & Rochelle G. T., "A thermodynamic model of methyldiethanolamine-CO₂-H₂S-water", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, No. 9, pp. 3944-3953, 1997.
- [3] Isaacs E. E., Otto F. D. & Mather A. E., "The solubility of mixtures of carbon dioxide and hydrogen sulphide in an aqueous DIPA solution", Can. J. Chem. Eng, Vol. 55, No 2, pp. 210-212, 1977.
- [4] Boumedine R. S., Horstmann S., Fischer K., Provost E., Fürst W. & Gmehling J., "Experimental determination of hydrogen sulfide solubility data in aqueous alkanolamine solutions", Fluid Phase Equilibria, , Vol. 218, No. 1, pp. 149-155, 2004.
- [5] Lee J. I., Otto F. D. & Mather A. E., "Equilibrium in hydrogen sulfide-monoethanolamine-water system", J. Chem. Eng Data, Vol. 21, No. 2, pp. 207-208, 1976.
- [6] Xu, H.J., Zhang, C.F., Zheng & Z.S., "Selective H₂S removal by nonaqueous methyldiethanolamine solutions in an experimental apparatus", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 41, No. 12, pp. 2953-2956, 2002.
- [7] Austgen, D.M., Rochelle, G.T. & Chen, C.C., "Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. representation of H₂S and CO₂ solubility in aqueous MDEA and CO₂ solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, No. 3, pp. 543-555, 1991.
- [8] Xu, G.W., Zhang, C.F., Qin, S.J., Gao, W.H. & Liu, H.B., "Gas-liquid equilibrium in a CO₂-MDEA-H₂O system and the effect of piperazine on it", Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 37, No. 4, pp. 1473-1477, 1998.
- [9] Chakma, A. & Meisen, A., "Solubility of CO₂ in aqueous methyldiethanolamine and N,N-Bis(hydroxyethyl)piperazine solutions", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, No. 12, pp. 2461-2466, 1987.