

## شبیه‌سازی و بهینه‌سازی واحد تصفیه و شستشوی بنزین پالایشگاه آبادان با نرم‌افزار Petro-Sim

مصطفی حریری<sup>۱\*</sup>، کبری پورعبدالله قهفرخی<sup>۲</sup>، سید ناجح موسوی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، شهرضا، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار، پژوهشکده مهندسی شیمی و نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

<sup>۳</sup> واحد فرآیند، پالایشگاه آبادان، آبادان، ایران

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۲۹ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۲۱

### چکیده

هدف این پژوهش به حداقل رساندن مقدار مرکاپتان بر طبق دستورالعمل مهندسی پالایش و آئین‌نامه‌های زیست‌محیطی توسط فرایند مراکس در پالایشگاه آبادان است. بر اساس اطلاعات حاصل از واحد، شبیه‌سازی فرایند واحد توسط نرم‌افزار Petro-sim انجام گردید. هر یک از پارامترهای مؤثر نظیر دما، فشار، میزان هیدروکسید سدیم و دبی هوای ورودی بر بازدهی فرآیند توسط مطالعه موردی با نرم‌افزار مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. بهینه‌سازی فرایند به کمک نتایج حاصل از شبیه‌سازی و داده‌های حاصل از فرآیند به وسیله نرم‌افزار انجام و پارامترها در حالت بهینه تعیین گردید. شرایط بهینه به دست آمده عبارت‌اند از: دما  $111/7^{\circ}\text{F}$ ، فشار  $21/131\text{ psig}$ ، شدت جریان مولی هوای ورودی مرحله اول  $0/1122\text{ lbmol/h}$ ، شدت جریان مولی هوای ورودی مرحله دوم  $0/1327\text{ lbmol/h}$ ، جزء جرمی هیدروکسید سدیم مرحله اول  $0/12\text{ wt\%}$  و جزء جرمی هیدروکسید سدیم مرحله دوم  $0/2\text{ wt\%}$ . پس از بهینه‌سازی واحد درصد پیشرفت واکنش تبدیل مرکاپتان به دی سولفید برای اتیل مرکاپتان  $100\%$ ، نرمال پروپیل مرکاپتان  $99/1\%$  و نرمال بوتیل مرکاپتان  $96/2\%$  به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** فرآیند مراکس، حذف مرکاپتان، شبیه‌سازی، Petro-sim، بهینه‌سازی، بنزین، پالایشگاه آبادان

\* mostafaonline4@gmail.com

## ۱- مقدمه

منابع نفت و گاز کشور دارای مقادیر زیادی ترکیبات گوگردی است، در نتیجه بنزین حاصل از این منابع نیز دارای میزان گوگرد بسیار بالاتر از استاندارد قابل قبول جهانی و محیط‌زیستی است. طبق استاندارد شرکت ملی نفت ایران و نیز استانداردهای بین‌المللی حداکثر حد مجاز مرکاپتان در بنزین باید برابر ۵ppm باشد [۱].

بنزین برشی از نفت خام است که بین  $70^{\circ}\text{C}$  الی  $170^{\circ}\text{C}$  تقطیر شده و حاوی هیدروکربن‌های  $\text{C}_6$  تا  $\text{C}_{12}$  است. به‌طور کلی فراورده‌های واحدهای مختلف پالایشگاهی با هم آمیخته شده و بنزین با خواص مختلفی را می‌سازد که از جمله مهم‌ترین فرایندهای مربوط به آن می‌توان به فرآیندهای ریفورمینگ، کراکینگ و آلکیلاسیون اشاره کرد [۲].

## ۱-۲- مرکاپتان‌ها

گوگرد در ترکیبات نفتی از جمله بنزین به شکل‌های متفاوتی همچون گوگرد خالص، سولفید هیدروژن  $\text{H}_2\text{S}$ ، کربن دی‌سولفید  $\text{CS}_2$ ، کربنیل سولفید  $\text{COS}$ ، مرکاپتان‌ها  $\text{RSH}$  و تیوفن‌ها وجود دارد. کلمه «مرکاپتان» برای ترکیبات آلی دارای گروه عاملی  $\text{-SH}$  به کار رفته و امروزه کلمه «تیول» نیز برای این گروه عاملی به کار برده می‌شود. مرکاپتان‌ها دارای وزن مولکولی کم، بسیار فرار، سمی و خورنده بوده و بوی نامطبوعی دارند. سمی و فرار بودن بالای این مرکاپتان‌ها مشکلات جدی زیست‌محیطی را در طول ذخیره و انتقال این گونه مواد خام هیدروکربنی ایجاد می‌کند [۳].

همچنین ترکیبات گوگردی در بنزین کراکینگ حرارتی بیش‌تر از نوع تیوفنیک بوده و در بنزین کاتالیستی نیز بیش‌تر ترکیبات از نوع تیول هستند. اما در بنزین عموماً میزان ترکیبات آلیفاتیک و آلی حلقوی سولفور بسیار پایین و میزان تیوفن‌ها بسیار بالا است [۴].

عواملی که باعث می‌شود گوگرد و ترکیبات آن نامطلوب باشند عبارت‌اند از [۵]: تخریب و آلودگی محیط‌زیست، سلامتی و ایمنی، مشکلات صنعتی از جمله خوردگی تجهیزات و مسمومیت کاتالیست، بوی نامطبوع محصولات نفتی، کاهش کیفیت و به سوزی و نیز پایداری رنگ و مقاومت در برابر تشکیل صمغ در بنزین.

مرکاپتان‌ها بر مبنای نوع کربن متصل به گروه عاملی  $\text{SH}$  به مرکاپتان‌های نوع اول تا سوم طبقه‌بندی می‌شوند. مرکاپتان‌ها به خاطر بوی به‌شدت نامطبوع شناخته می‌شوند. شدت بوی این مواد متناسب با فشار بخار آن‌ها بوده و در ترکیباتی با نقطه جوش پایین یا فشار بخار بالا افزایش می‌یابد. حذف مرکاپتان‌ها، به‌ویژه مرکاپتان‌ها با نقطه جوش پایین که عامل اصلی ایجاد بو هستند، برای مقبولیت محصول ضروری است [۵].

## ۱-۳- فرایند مراکس

در سال ۱۹۳۷، فرآیند پالایش بنزین حاوی مرکاپتان را ارائه شد [۶]. همچنین در سال ۱۹۴۹، فرایند حذف مرکاپتان‌های مواد حاصل از تقطیر نفت ترش مانند بنزین و نفتا مورد بررسی قرار گرفت [۷]. اولین واحد مراکس در سال ۱۹۵۸ توسط شرکت UOP راه‌اندازی گردید [۸].

فرآیند مراکس به‌طور صنعتی برای استخراج و تبدیل مرکاپتان‌های برش‌های نفتی به دی سولفیدها توسط اکسیداسیون با هوا در حضور محلول قلیایی و یک پایه کاتالیستی انجام می‌شود. مرکاپتان‌های موجود در مواد سبک نفتی به دلیل دارا بودن خاصیت اسیدی به‌سادگی با هیدروکسید سدیم ترکیب شده و مواد شیمیایی به نام سدیم مرکاپتاید تولید نموده که سدیم مرکاپتاید تنها با هیدروکسید سدیم واکنش داده و در آب حل می‌شود که از این

خاصیت غیرقابل انحلال بودن سدیم مرکاپتاید موجود در نفت استفاده کرده و در دستگاه‌های شستشوی نفت با هیدروکسید سدیم مرکاپتان‌های موجود در مواد نفتی را مطابق واکنش زیر استخراج می‌نمایند:



عمل اکسیداسیون سدیم مرکاپتاید به هیدروکسید سدیم به وسیله اکسیژن هوا در صورتی امکان‌پذیر است که در هیدروکسید سدیم محلول کاتالیزور مراکس (MEROX) وجود داشته باشد.



در فرایند مراکس مرکاپتان‌های سبک و غیرشاخه‌ای راحت‌تر از مرکاپتان‌های سنگین و شاخه‌دار استخراج می‌شوند. همچنین افزایش غلظت هیدروکسید سدیم، استخراج مرکاپتان را بهبود بخشیده هرچند این بهبود با غلظت هیدروکسید متناسب نباشد، علاوه بر این در غلظت‌های بیش از ۲ تا ۳ مولار ممکن است استخراج کاهش یابد.

با کاهش دما استخراج مرکاپتان افزایش می‌یابد و تأثیر طبیعت فاز آلی چندان مهم نیست. [۹]

شیرین‌سازی مراکس در چهار روش مختلف قابل انجام است [۱۰]:

۱- فرآیند بستر ثابت با گردش متناوب محلول هیدروکسید سدیم

۲- فرآیند بستر ثابت با کم‌ترین مقدار هیدروکسید سدیم (Minalk) که مقادیر کم محلول هیدروکسید سدیم به طور پیوسته تزریق می‌شود

۳- عمل مراکس بدون هیدروکسید سدیم برای بنزین و نفت سفید

۴- شیرین‌سازی مایع-مایع

برای هیدروکربن‌های سبک، فشار عملیاتی اندکی بالاتر از نقطه جوش کنترل می‌شود تا از عملیات فاز مایع اطمینان حاصل شود [۱۱-۱۲].

فرآیند مراکس در صنعت بر اساس یک مخلوط از مشتقات مونوسولفونات و دی سولفونات از فتال سیانین کبالت با زمان عمر ۵ سال است [۱۳].

فتال سیانین‌های کبالت و وانادیوم، به‌عنوان کاتالیست‌های اکسیداسیون مرکاپتان نام برده شده‌اند زیرا فعالیت و پایداری بالایی داشته و نیز در مایعات نفتی حل نمی‌شوند. می‌توان از کاتالیست مراکس به‌تنهایی یا بر روی کربن فعال استفاده کرد [۱۴]. بهره‌وری کربن فعال آغشته به کاتالیزور مراکس بهتر از هریک از این کاتالیزورها به‌تنهایی است [۱۵]. مقدار ثابت سرعت و انرژی فعال‌سازی به ترتیب در حضور کاتالیست در دمای  $25^\circ\text{C}$  به‌تنهایی برابر  $0.248 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  و  $25/4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  هستند. همچنین این مقادیر در حضور کربن فعال و کاتالیست در دمای  $25^\circ\text{C}$  به ترتیب  $0.258 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$  و  $19/4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  هستند [۱۶].

در صورت استفاده از کاتالیست‌های جامد کاهش قطر کاتالیست سبب ازدیاد سطح تماس و کاهش مقاومت فیلمی و همچنین سبب افزایش ضریب تأثیر شده که خود موجب بهبود سرعت واکنش می‌گردد [۱۷].

سرعت اکسیداسیون مرکاپتان‌های سبک به‌صورت واکنش درجه اول نسبت به غلظت مرکاپتان بوده و افزایش غلظت هیدروکسید سدیم باعث کاهش میزان اکسیداسیون می‌گردد. [۱۸].

افزایش غلظت دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن در خوراک باعث افزایش هدر رفت کاستیک شده و با اضافه نمودن مقدار کمی هیدروکسید سدیم در هر گردش می‌توان این غلظت را ثابت نگه داشت [۱۹]. یا با انجام شستشو توسط

محلول کربنات پتاسیم که یک محلول قلیایی و جاذب دی‌اکسید کربن و گازهای اسیدی است، برطرف نمود [۲۰]. جهت افزایش مدت استفاده از کاستیک تزریق مداوم و به مقدار کم روغن شستشو به چرخه کاستیک کار منطقی و عملی خواهد بود [۲۱].

افزایش دما باعث افزایش سرعت واکنش اکسیداسیون می‌شود، اما فشار بخار خوراک نیز افزایش می‌یابد لذا واکنش باید در حداقل دمای ممکن انجام شود تا فشار سیستم نیز حداقل میزان باشد. [۲۲].

## ۲- شبیه‌سازی واحد مراکس پالایشگاه آبادان

### ۲-۱- تعریف جریان خوراک

مشخصات و شرایط خوراک ورودی به واحد مطابق جداول ۱ و ۲ تعریف گردید.

جدول ۱- تقطیر ASTM برش بنزین آبادان

Sample TEST	C.C.G			Slurry		
	M	A	N	M	A	N
Shift						
Sp.Gr	0.7350	0.7380	0.7340	1.0410	1.0390	1.0440
Dist:IBP °C	35					
10% “	47					
30% “	65					
50% “	95					
70% “	136					
90% “	175					
95% “	190					
FBP “	210					
RVP psi	10.6	9.8	10.7			
RON	93.4					
color	+6	+6	+6			
Cat.Cont wt%				0.07		

جدول ۲- شرایط خوراک ورودی به واحد تصفیه و شستشوی بنزین پالایشگاه آبادان

مقدار (واحد)	شرایط خوراک ورودی
۲۱۶۰۰ بشکه در روز	شدت جریان خوراک
۱۰۰ F	دمای خوراک ورودی
۱۰۰ ppm	مراکپتان خوراک ورودی به واحد
۳۸۰۰ SCFD	هوای ورودی به واحد
۵۰ psi	فشار واحد

با توجه به دامنه تقطیر برش بنزین، مراکپتان‌های موجود در بنزین عمدتاً شامل مراکپتان‌های سبک با نقطه جوش پایین بوده و می‌توان از مراکپتان‌های سنگین و تیول‌ها در برش بنزین صرف‌نظر کرد. در این پژوهش سه نوع مراکپتان اتیل مراکپتان، نرمال پروپیل مراکپتان و مرکال بوتیل مراکپتان مورد مطالعه قرار گرفت و میزان و نسبت‌های آن‌ها با توجه به دامنه تقطیر تعیین گردید و معادلات سینتیک واکنش نیز به صورت زیر ارائه شد [۱۸]:

• ایزو بوتیل مرکاپتان:

$$K_m = 7943 \exp(-2.856.7/T) \quad (۳)$$

• نرمال پروپیل مرکاپتان :

$$K_m = 1.620 \exp(-2.356.4/T) \quad (۴)$$

• اتیل مرکاپتان:

$$K_m = 39 \exp(-1.062/T) \quad (۵)$$

## ۲-۲- وابستگی معادله سرعت واکنش به دما

یکی از مواردی که در این شبیه‌سازی از اهمیت بالایی برخوردار است، وابستگی معادله سرعت واکنش به دما بوده که معادلات سرعت استفاده شده توسط نرم‌افزار به صورت تفاضل سرعت واکنش‌های رفت و برگشت طبق روابط زیر تعیین می‌شود:

$$r = k \cdot f(\text{Basis}) - k' \cdot f(\text{Basis}) \quad (۶)$$

$$k = A \cdot \exp\{-E/RT\} \cdot T^n \quad (۷)$$

$$k' = A' \cdot \exp\{-E'/RT\} \cdot T^{n'} \quad (۸)$$

لازم به ذکر است که نظریه آرنیوس در واکنش‌های دارای انرژی فعالیت بالا که حساسیت زیادی در برابر دما دارند و بالعکس واکنش‌های با انرژی پایین که در مقابل دما حساس نیستند جواب‌های مناسبی ارائه می‌دهد و  $n=0$  در نظر گرفته می‌شود.

همچنین نظریه برخوردیها از تابع توزیع بولتزمن پیروی کرده و در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی سرعت‌های پیش بینی شده بزرگ‌تر از مقادیر تجربی است و  $n=1/2$  در نظر گرفته شده و در نظریه حالت گذرا نیز که برای واکنش‌های تک‌فازی و دوفازی به کار می‌رود و مصرف ماده واسطه محدودکننده واکنش است مقدار  $n$  برابر یک در نظر گرفته می‌شود. حال با توجه اینکه در فرایند مراکس واکنش احیا محدودکننده واکنش است، لذا حالت گذرا انتخاب شده که در نتایج حاصل از دو روش ارائه شده و با یکدیگر مقایسه می‌شود.

## ۲-۳- انتخاب مدل

معادله واکنش مراکس از نوع الکترولیتی است بنابراین معادله ENRTL انتخاب شد. همچنین دلیل دیگری که در انتخاب این معادله، وجود ضرایب  $i_j$  جهت جداسازی فازی در دکانتور است، معادله انتخاب شده در فشار کم‌تر از ۱۰ bar بهینه است و این مدل برای نمایش رفتار فازی VLE، LLE و VLLE نیز مناسب است.

## ۲-۴- شبیه‌سازی پایا<sup>۱</sup>

از جمله مشخصات نرم‌افزارهای شبیه‌سازی توانایی آن‌ها در فرایندهای پایا و پویا<sup>۲</sup> بوده که در فرایند مراکس فاز آلی به‌طور پیوسته و در صورت ثابت بودن شرایط عملیاتی به‌صورت پایا است اما فاز کاستیک به دلیل انحلال دی سولفید دارای تجمع دی سولفیدها و نمک‌های حاصل از  $H_2S$  و  $CO_2$  است و از طرف دیگر در طول زمان به دلیل واکنش‌های

<sup>1</sup> Steady State

<sup>2</sup> Dynamic

جانبی و تولید نمک‌ها از غلظت کاستیک کاسته شده و غلظت کاتالیست مراکس به دلایلی همچون عدم احیای کامل و انحلال جزئی در فاز آلی کاهش می‌یابد. بنابراین نمی‌توان به دلیل تغییرات در غلظت نسبت به زمان این فرایند را پایا فرض کرد و جهت معرفی این بخش به نرم‌افزار بایستی غلظت کاستیک و کاتالیست را در هر مرحله ثابت فرض کرده و جهت خروج دی سولفیدها از سیستم در جریان برگشتی<sup>۳</sup> یک جریان خروجی و جهت تنظیم غلظت کاستیک یک جریان خوراک تازه<sup>۴</sup> تعریف گردید، بدین‌صورت فرایند به‌صورت پایا تعریف شده و این امکان فراهم شد تا با تغییر در غلظت‌های مختلف بتوان شرایط را در لحظه مورد بررسی قرار داد.

### ۳- نتایج و بحث

نرم‌افزار Petro-Sim میزان پیشرفت واکنش را به‌صورت درصد تبدیل (Act % Con) ارائه می‌دهد که بهترین و دقیق‌ترین پارامتر جهت سنجش پیشرفت واکنش و تحلیل نتایج است. همچنین در این شبیه‌سازی ضرایب باینری در جداکننده (دیکنتر) به‌گونه‌ای تعیین گردید که مرکاپتان‌ها به‌طور کامل در فاز آلی جداسازی شده و دی سولفید حاصل در فاز آبی (محلول هیدروکسید سدیم) جداسازی می‌شود، این کار جهت امکان تحلیل نتایج بر اساس مرکاپتان خروجی و ایجاد شرایط پایا در سیستم انجام گرفت.

### ۳-۱- نتایج شبیه‌سازی

به‌منظور انجام شبیه‌سازی در ابتدا باید نوع مرکاپتان و مقدار هر یک در خوراک ورودی به واحد تصفیه و شستشوی بنزین مشخص شود، با توجه به شرایط واحدهای تأمین‌کننده خوراک مقدار و همچنین پراکنگی نوع مرکاپتان در زمان‌های مختلف دارای تغییر است، لذا بر اساس داده‌های موجود ترکیبات مرکاپتانی زیر برای خوراک به‌عنوان ورودی به شبیه‌سازی مورد استفاده قرار گرفت که در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- مقدار مرکاپتان‌های تعریف شده در خوراک واحد در شبیه‌سازی

نوع مرکاپتان	جزء جرمی مرکاپتان در خوراک واحد (ppm)	شدت جریان جرمی بر اساس ۲۱۶۰۰ bpd خوراک واحد (gr/h)
اتیل مرکاپتان	۴۴	۴۴۰۸
نرمال پروپیل مرکاپتان	۳۸	۳۷۷۸
نرمال بوتیل مرکاپتان	۸	۸۱۰

همچنین پس از شبیه‌سازی واحد، سینتیک واکنش بر اساس دو نظریه آرنیوس و حالت گذرا در نظر گرفته شد که نتایج آن به ترتیب در جداول ۴ و ۵ ارائه شده است.

جدول ۴- محصول حاصل از تعریف سینتیک بر اساس نظریه آرنیوس

نوع مرکاپتان	جزء جرمی مرکاپتان در محصول (ppm)	شدت جریان جرمی مرکاپتان محصول (gr/h)
اتیل مرکاپتان	۰	۰
نرمال پروپیل مرکاپتان	۲/۷۶	۲۳۷
نرمال بوتیل مرکاپتان	۳/۰۹	۳۰۶

<sup>3</sup> Recycle

<sup>4</sup> make up

**جدول ۵- محصول حاصل از تعریف سینتیک بر اساس نظریه حالت گذرا**

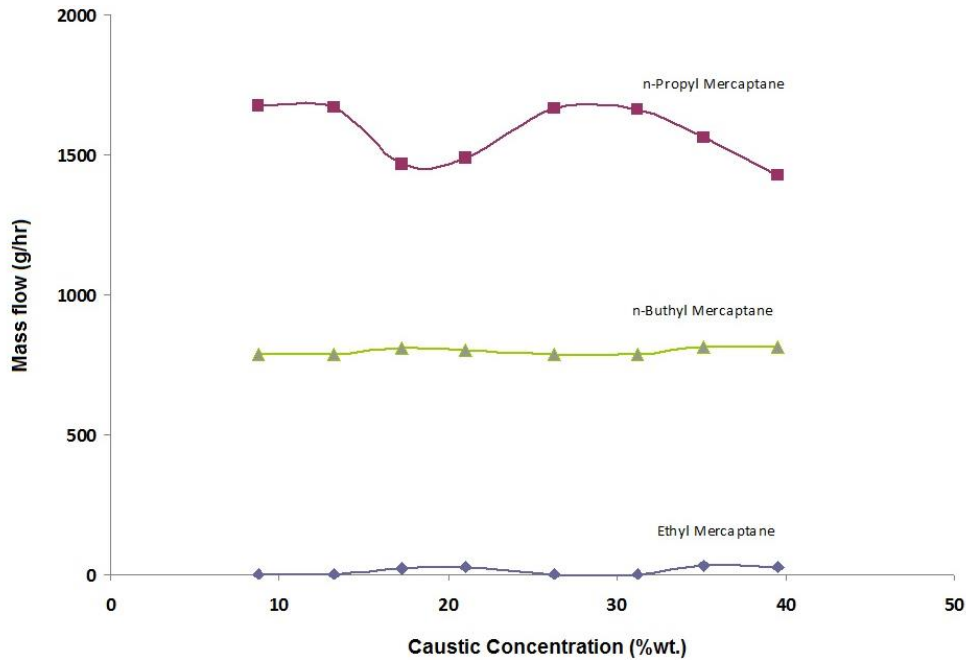
نوع مرکاپتان	جزء جرمی مرکاپتان در محصول (ppm)	شدت جریان جرمی مرکاپتان محصول (gr/h)
اتیل مرکاپتان	۰	۰
نرمال پروپیل مرکاپتان	۰/۷	۷۵
نرمال بوتیل مرکاپتان	۰/۶	۶۰

همان طور که در جدول ۴ دیده می شود، بر اساس نظریه آرنیوس میزان درصد تبدیل اتیل مرکاپتان ۱۰۰٪، نرمال بوتیل مرکاپتان ۹۴٪ و نرمال بوتیل مرکاپتان ۶۳٪ به دست آمد. همچنین بر اساس نظریه حالت گذرا نیز درصد تبدیل اتیل مرکاپتان ۱۰۰٪، نرمال بوتیل مرکاپتان ۹۸/۲٪ و ۹۳٪ برای نرمال بوتیل مرکاپتان حاصل شد (جدول ۵). بنابراین با مقایسه نتایج حاصل از شبیه سازی و آزمایشگاهی می توان نتیجه گرفت که به سه دلیل نظریه حالت گذرا صادق است که این دلایل عبارتند از:

- ۱- مقدار مرکاپتان موجود در محصول خروجی واحد طبق استانداردهای موجود بایستی زیر ۵ppm باشد.
- ۲- در نظریه حالت گذرا مصرف ماده میانی محدودکننده سرعت واکنش است، در واکنش مراکس نیز تبدیل سدیم مرکاپتاید به دی سولفید محدودکننده سرعت واکنش بوده و به همین دلیل از کاتالیست مراکس استفاده شده است.
- ۳- نظریه حالت گذرا هم برای واکنش های تک فاز و هم دوفازی به کار می رود و نیز مواد تشکیل شده در حالت گذرا با واکنشگرها دارای تعادل مؤثرتری هستند در نتیجه جواب به حالت غیر ایده آل نزدیک تر است [۲۳].

**۲-۳- بررسی اثر هریک از پارامترها بر استخراج مرکاپتان**
**۳-۲-۱- اثر غلظت هیدروکسید سدیم**

در شکل ۱ تأثیر غلظت هیدروکسید سدیم بر نوع و مقادیر مرکاپتان محصول مرحله اول به خوبی نشان داده شده است.



شکل ۱- تأثیر غلظت هیدروکسید سدیم بر نوع و مقادیر مرکاپتان محصول مرحله اول

در غلظت‌های مختلف هیدروکسید سدیم، درصد پیشرفت واکنش اکسیداسیون در مرکاپتان‌های سبک‌تر بالاتر بوده و این نشان دهنده این نکته است که، درصد تبدیل مرکاپتان‌ها با وزن مولکولی آن‌ها رابطه عکس دارد به طوری که هر چه مرکاپتان سبک‌تر باشد، جداسازی راحت‌تر و بیش‌تر انجام می‌گردد.

همچنین نتایج حاصل از تأثیر غلظت (درصد وزنی) هیدروکسید سدیم بر فرایند استخراج مرکاپتان نیز نشان می‌دهد که کم‌ترین درصد وزنی مرکاپتان‌ها در محصول برای اتیل مرکاپتان در حدود ۱۳ الی ۱۴ درصد وزنی هیدروکسید سدیم، نرمال پروپیل مرکاپتان در محدوده ۱۷ الی ۱۸ درصد وزنی و برای نرمال بوتیل مرکاپتان در محدوده ۲۶ الی ۳۱ درصد وزنی هیدروکسید سدیم است. علاوه بر این، با افزایش درصد وزنی هیدروکسید سدیم از صفر تا حدود ۱۷٪، از مقدار نرمال پروپیل مرکاپتان کاسته شده و درصد پیشرفت واکنش افزایش می‌یابد اما مجدداً از غلظت ۳۱٪ این روند عکس می‌شود.

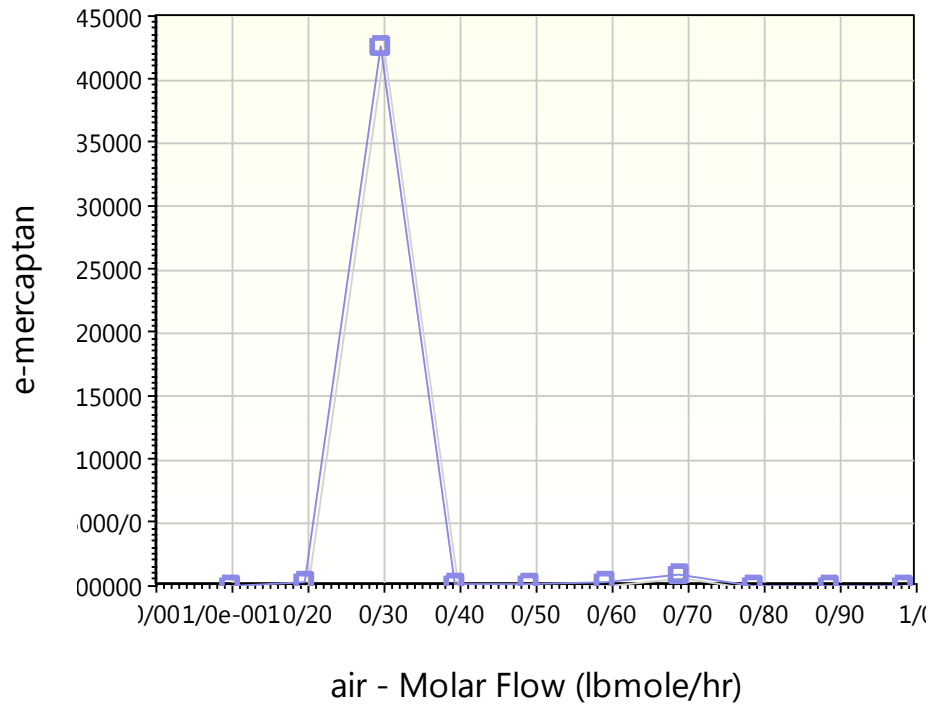
همچنین نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم مرکاپتان‌ها سریع‌تر استخراج می‌شود زیرا واکنش تبدیل مرکاپتان‌ها یک واکنش تعادلی بوده و مقدار تبدیل مرکاپتان‌ها به مرکاپتاید سدیم با افزایش غلظت هیدروکسید سدیم افزایش می‌یابد. علاوه بر این، این افزایش میزان تبدیل، در غلظت‌های پایین هیدروکسید سدیم با سرعت بیش‌تری افزایش یافته اما پس از آن تغییرات درصد واکنش ناچیز است.

همان‌طور که پیش‌ازین نیز اشاره شد، واکنش مراکس یک واکنش الکترولیت بوده و یون‌های  $\text{Na}^+$  و  $\text{OH}^-$  در محلول نقش تعیین‌کننده در پیشرفت واکنش ایفا می‌کنند، در نتیجه کاهش غلظت هیدروکسید سدیم و در نتیجه کاهش یون‌ها باعث کند شدن پیشرفت واکنش شده اما افزایش بیش‌ازحد این یون‌ها نیز با توجه به حلالیت کم مرکاپتان‌ها در آب، از حل شدن مرکاپتان‌ها در آب می‌کاهد. بنابراین یافتن غلظت بهینه به حذف این مشکلات کمک می‌کند.

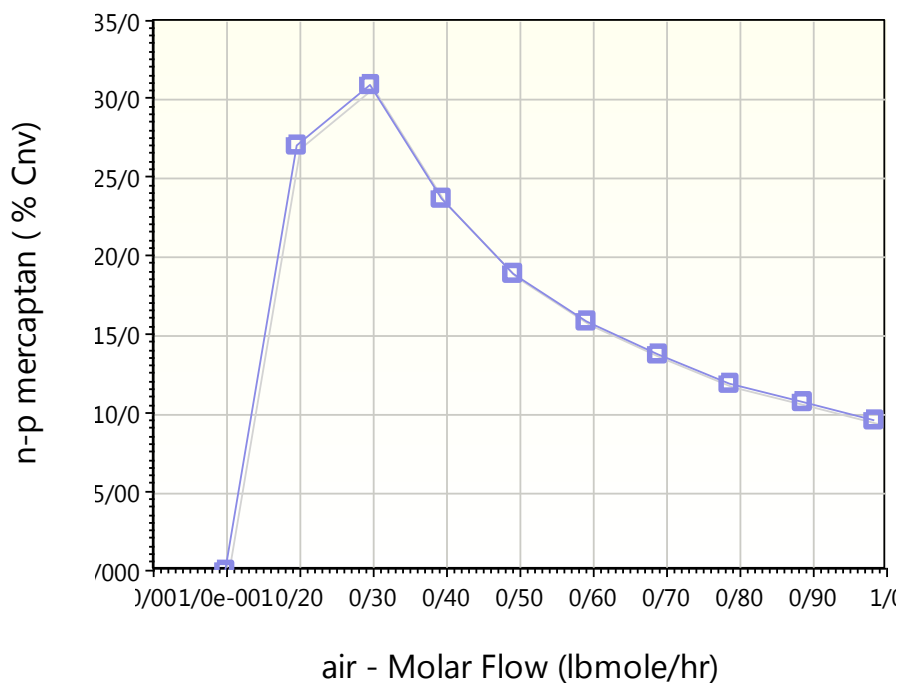


### ۳-۲-۲- اثر شدت جریان هوای ورودی

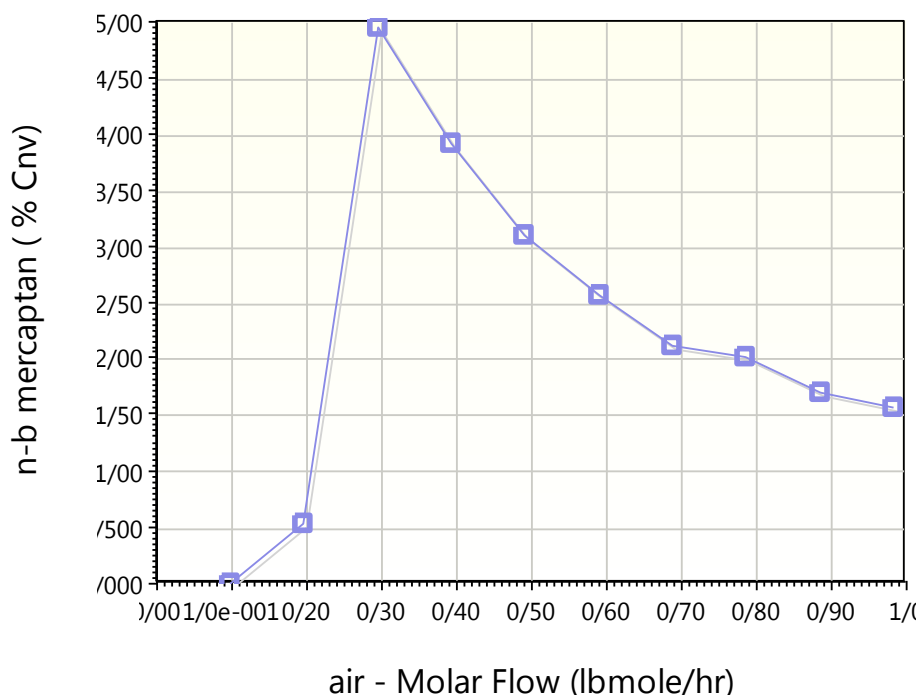
بررسی انجام گرفته بر روی جریان مولی هوای ورودی به واحد نشان داد که با افزایش شدت جریان هوا تا  $1 \text{ lbmol/h}$  ابتدا درصد پیشرفت واکنش افزایش و سپس با افزایش دبی هوای ورودی، پیشرفت واکنش روند کاهشی پیدا می‌کند. (شکل ۲ الی ۴)



شکل ۲- تغییرات درصد پیشرفت واکنش اتیل مرکاپتان بر اساس تغییرات دبی هوای ورودی



شکل ۳- تغییرات درصد پیشرفت واکنش نرمال پروپیل مرکاپتان بر اساس تغییرات دبی هوای ورودی

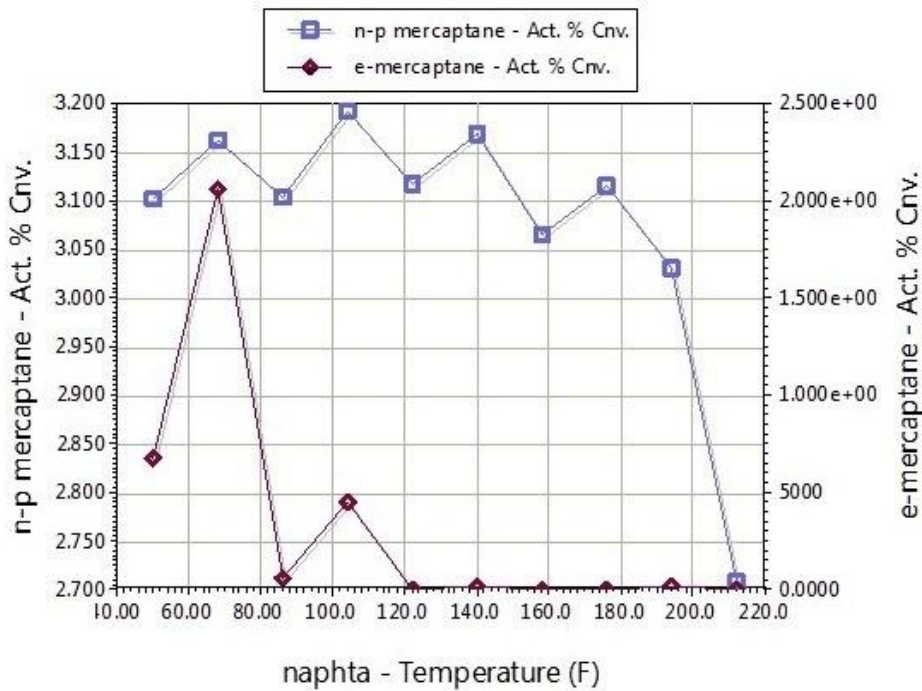


شکل ۴- تغییرات درصد پیشرفت واکنش نرمال پروپیل مرکاپتان بر اساس تغییرات دبی هوای ورودی

با افزایش دبی هوای ورودی ابتدا درصد تبدیل واکنش افزایش یافته تا اکسیژن مورد نیاز برای پیشرفت واکنش تأمین شود. سپس با افزایش جریان هوای ورودی، درصد پیشرفت واکنش به دلیل کاهش میزان مرکاپتان‌ها در محیط واکنش، کاهش می‌یابد.

### ۳-۲-۳- اثر دما

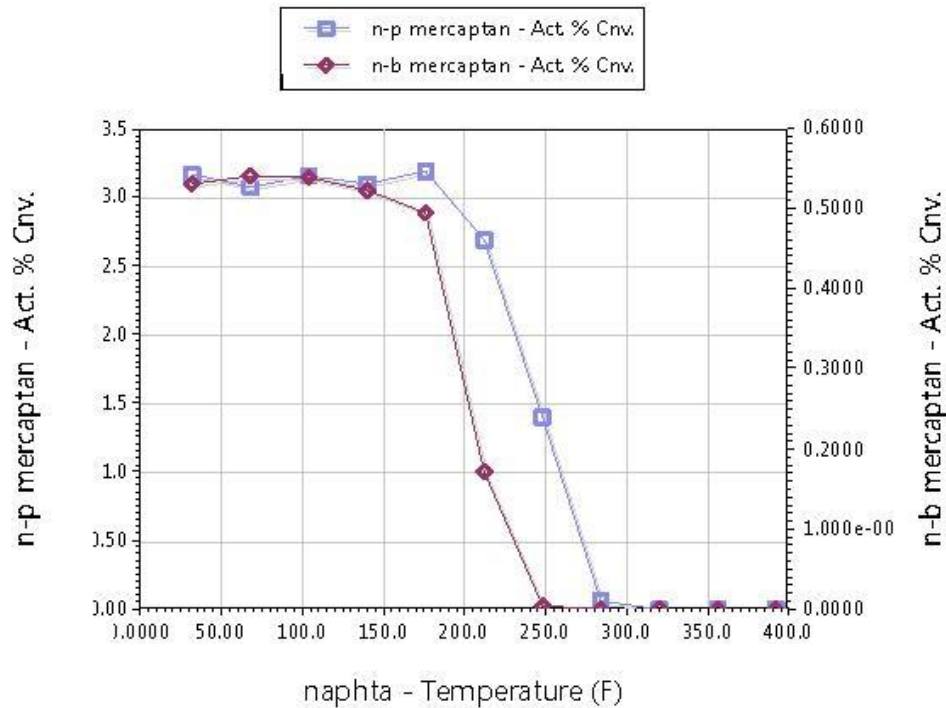
واکنش حذف مرکاپتان گرمازا بوده و طبق اصل لوشاتلیه کاهش دما به پیشرفت واکنش در جهت رفت کمک می‌نماید. همچنین نتایج نشان می‌دهد که افزایش دمای خوراک ورودی به واحد سبب بالا رفتن درصد تبدیل واکنش مرکاپتان‌های مورد بررسی تا محدوده حدود  $37^{\circ}\text{C}$  (حدود  $98^{\circ}\text{F}$ ) شده و پس از آن درصد پیشرفت واکنش در اتیل مرکاپتان و نرمال پروپیل مرکاپتان کاهش می‌یابد. در مورد بوتیل مرکاپتان حداکثر درصد تبدیل در  $45^{\circ}\text{C}$  (حدود  $113^{\circ}\text{F}$ ) حاصل شد که نشان دهنده نیاز به دمای بیش‌تر برای مرکاپتان‌های سنگین‌تر برای افزایش درصد تبدیل واکنش مراکس است که در شکل (۵) تأثیر دما بر درصد پیشرفت واکنش اتیل مرکاپتان و نرمال بوتیل مرکاپتان نشان داده شده است.



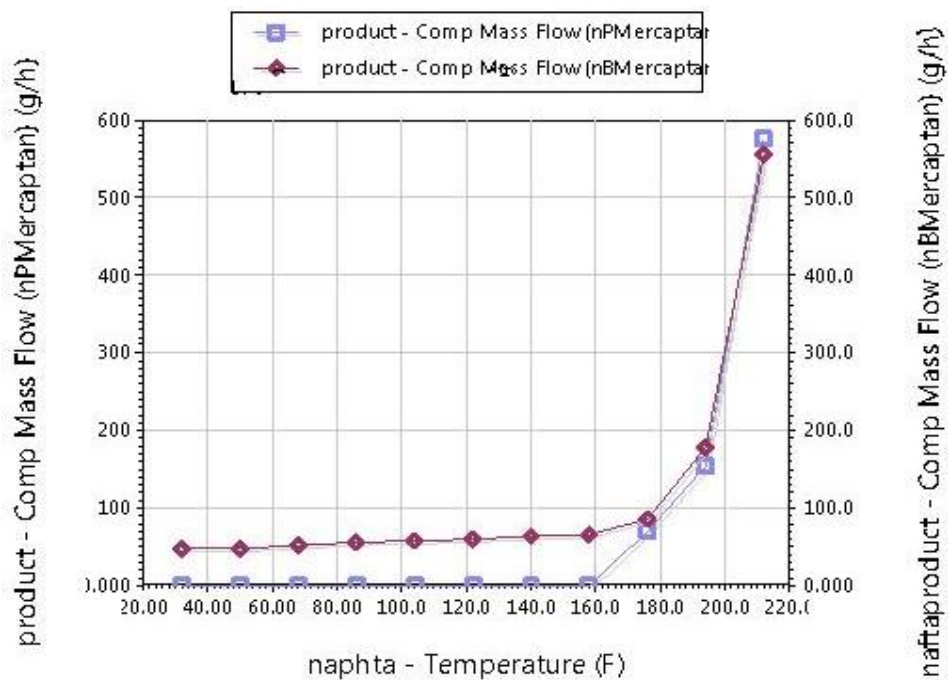
شکل ۵- تأثیر دما بر درصد پیشرفت واکنش اتیل مرکپتان و نرمال پروپیل مرکپتان

افزایش دما به خصوص جهت حذف مرکپتان‌های سنگین باعث افزایش سرعت واکنش شده اما مشکلات زیر را به دنبال خواهد داشت:

۱. افزایش هزینه‌های پیش گرمایش
  ۲. کاهش انحلال پذیری اکسیژن در خوراک
  ۳. نیاز به افزایش فشار واحد به دلیل افزایش نقطه حباب
  ۴. کاهش درصد اکسیداسیون مرکپتان‌ها و در نتیجه افزایش شدید درصد وزنی مرکپتان در محصول واحد
- همچنین نتایج نشان داد در دماهای بالای  $82^{\circ}\text{C}$  (حدود  $180^{\circ}\text{F}$ )، درصد تبدیل واکنش تبدیل مرکپتان به دی‌اکسید به شدت کاهش و مقادیر وزنی مرکپتان در محصول به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد تا جایی که واکنش متوقف شود. در شکل ۶ اثر دماهای بالا بر پیشرفت واکنش نرمال پروپیل مرکپتان و نرمال بوتیل مرکپتان و در شکل ۷ تأثیر دماهای بالا بر غلظت مرکپتان در محصول واحد نشان داده شده است.

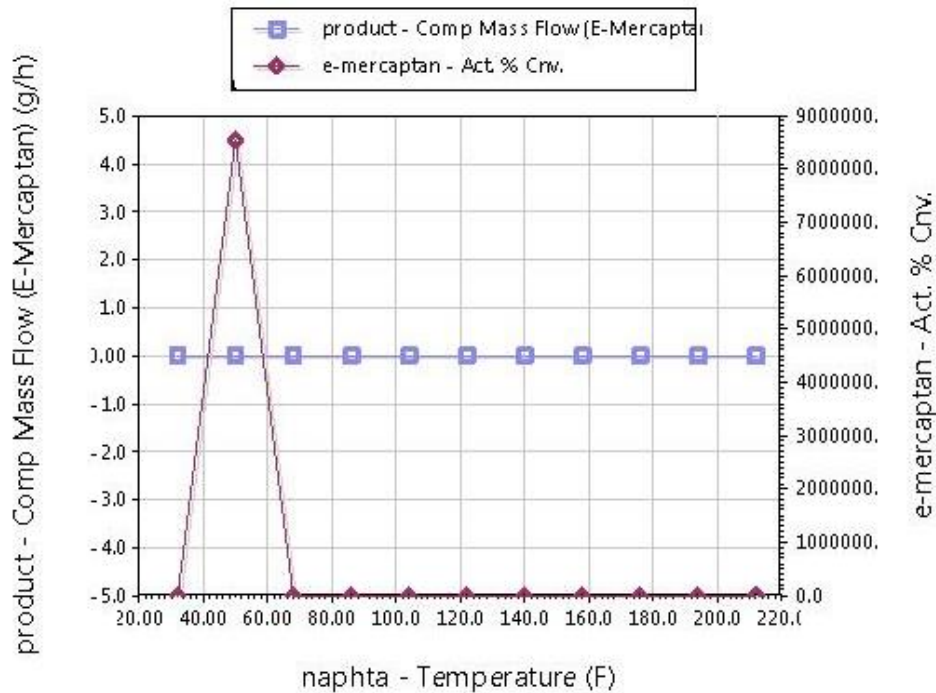


شکل ۶- بررسی دماهای بالا بر پیشرفت واکنش نرمال پروپیل مرکاپتان و نرمال بوتیل مرکاپتان



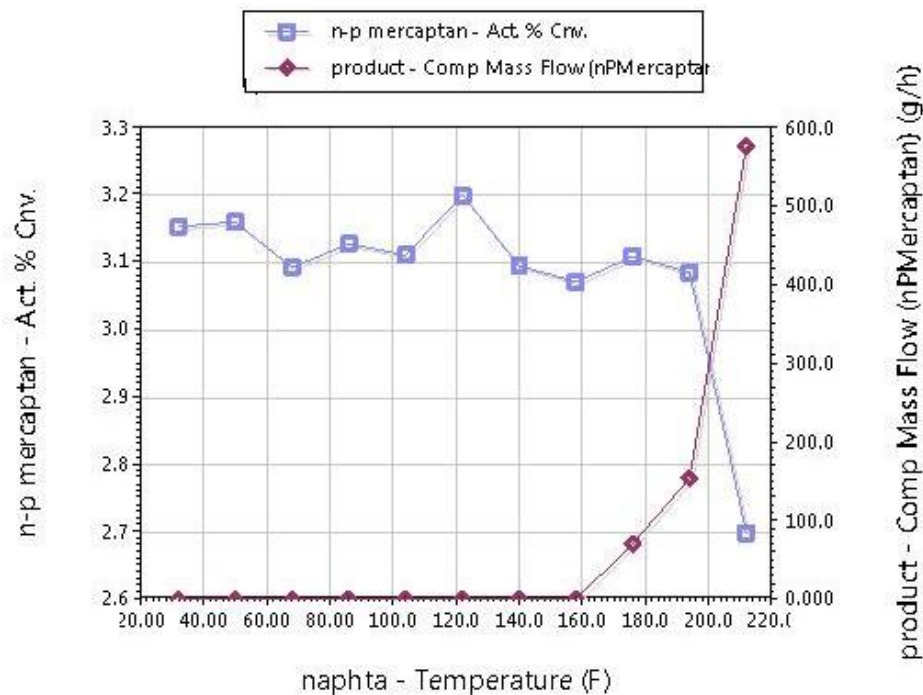
شکل ۷- تأثیر دماهای بالا بر غلظت مرکاپتان در محصول واحد

نتایج نشان داد که به علت واکنش بالای اتیل مرکاپتان مقادیر آن در محصول در کلیه شرایط دمایی صفر بوده و واکنش به طور کامل انجام می‌گیرد. در شکل‌های ۸ الی ۱۰ تأثیر دما بر هر یک از مرکاپتان‌ها به صورت جداگانه نشان شده است.



شکل ۸- تأثیر دما بر پیشرفت واکنش حذف اتیل مرکاپتان

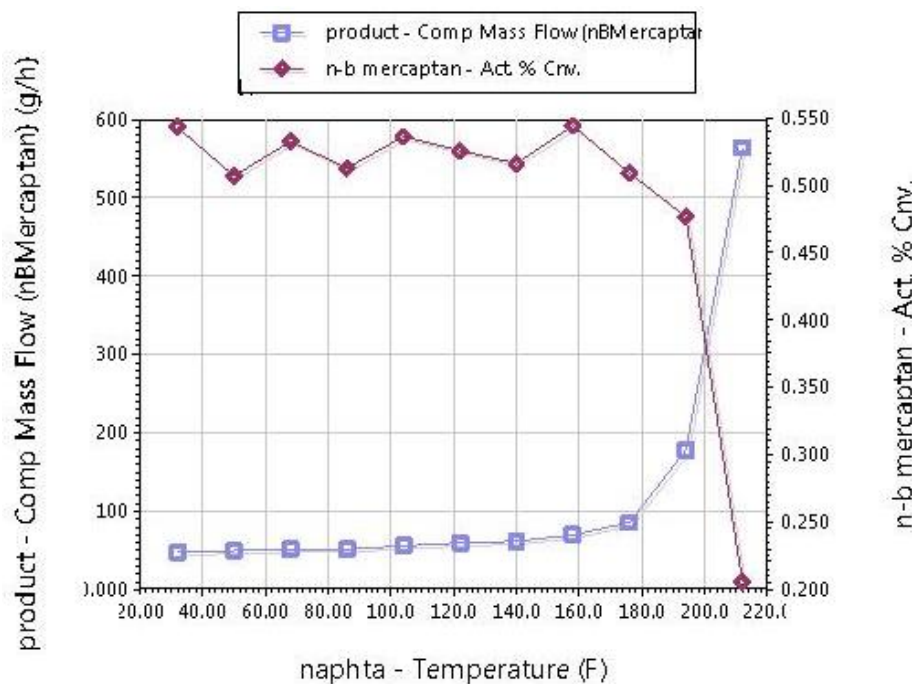
روند صعودی و نزولی در درصد پیشرفت واکنش مربوط به معادله سینتیک بوده و با توجه به ثابت و صفر بودن مقادیر مرکاپتان محصول می‌توان نتیجه گرفت افزایش درصد پیشرفت واکنش در دمای ۵۰F، به حداکثر میزان رسیده و در دماهای بالاتر از این دما تأثیر محسوسی بر روند کاهش شدت جریان اتیل مرکاپتان محصول مشاهده نمی‌شود بنابراین دمای بالاتر از ۵۰F جهت حذف اتیل مرکاپتان مناسب است.



شکل ۹- تأثیر دما بر پیشرفت واکنش حذف نرمال پروپیل مرکاپتان

در دماهای بالای نقطه جوش نرمال پروپیل مرکاپتان (۱۵۳,۵F – ۶۷,۵C)، درصد پیشرفت واکنش روند کاهشی و شدت جریان جرمی نرمال پروپیل مرکاپتان محصول روند افزایشی پیدا می کند لذا دمای واحد باید کم تر از ۱۵۵F در نظر گرفته شود.

با افزایش دما شدت جریان جرمی نرمال پروپیل مرکاپتان در محصول تا محدوده ۹۸F کاهش می یابد و پس از آن با افزایش دما و با نزدیک شدن به نقطه جوش نرمال پروپیل مرکاپتان، افزایش می یابد.



شکل ۱۰- تأثیر دما بر پیشرفت واکنش حذف نرمال بوتیل مرکاپتان

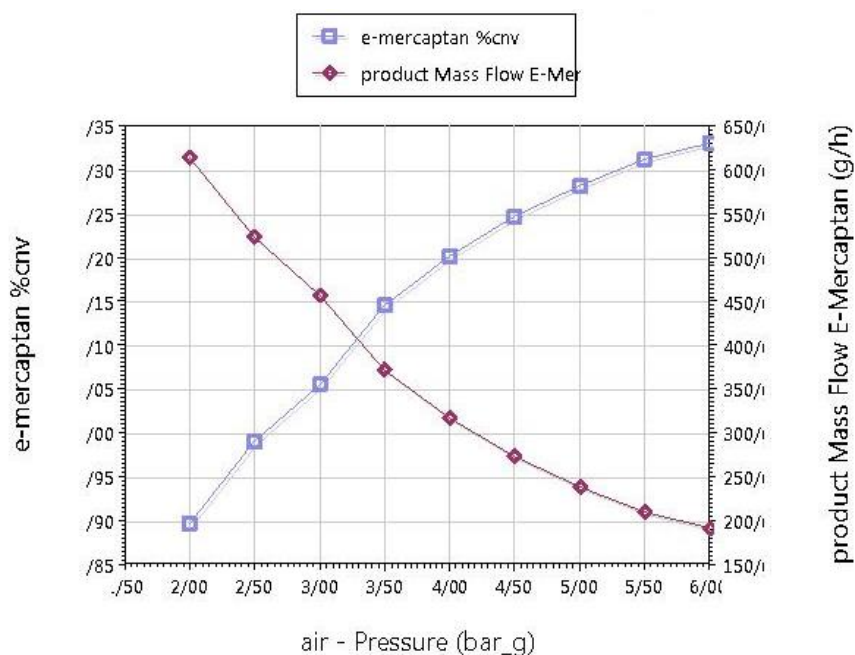
با افزایش دما شدت جریان جرمی نرمال بوتیل مرکاپتان تا حدود دمای ۹۵ الی ۱۰۰F ثابت و در دماهای بالاتر به تدریج افزایش می یابد، سرعت این افزایش در دماهای بالای ۱۸۰F به شدت افزایش می یابد. همچنین درصد پیشرفت واکنش در دماهای زیر ۱۸۰F بین ۰/۵٪ الی ۰/۵۵٪ تغییر می کند و در دماهای بالاتر روند کاهشی دارد. اگرچه افزایش دما سرعت واکنش اکسیداسیون را افزایش می دهد ولی باعث افزایش فشار بخار خوراک می شود لذا واکنش باید در حداقل دما انجام گردد تا فشار سیستم حداقل میزان باشد.

کمترین شدت جریان جرمی مرکاپتان در محصول در محدوده ۹۵ الی ۱۰۰F و نقطه جوش آغازین (IBP) بنزین خوراک واحد (۳۵C – ۹۵F) است و می توان نتیجه گرفت نقطه جوش آغازین خوراک بر حذف مرکاپتانها مؤثر بوده و با افزایش دمای واحد بیش تر از نقطه جوش آغازین خوراک واحد، شدت جریان جرمی مرکاپتان در محصول افزایش یافته و به عبارت دیگر درصد پیشرفت واکنش کاهش می یابد.

### ۳-۲-۴- اثر تغییرات فشار بر پیشرفت واکنش

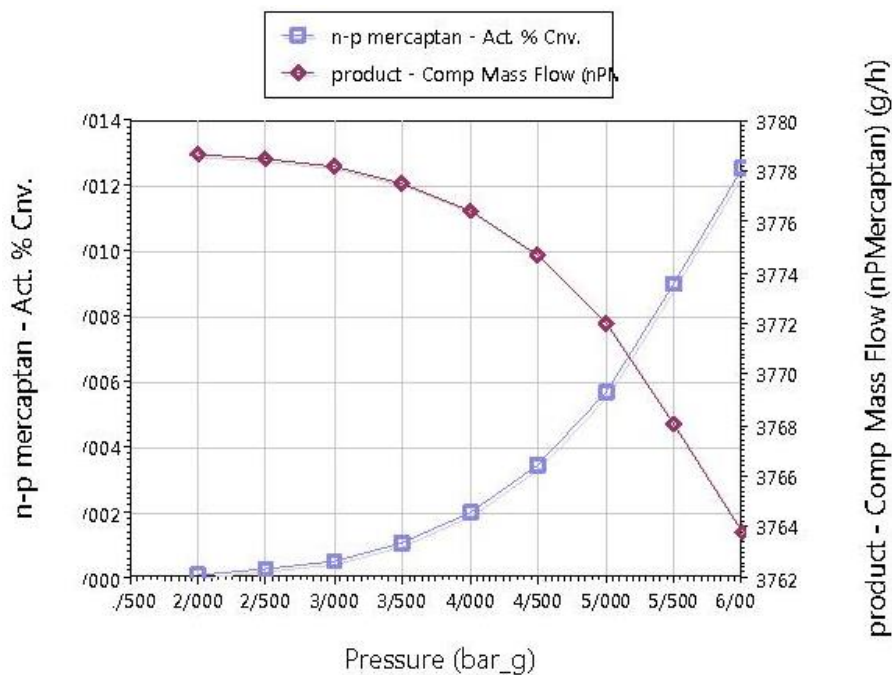
حداکثر فشار طراحی سیستم شستشوی بنزین پالایشگاه آبادان بر روی ۱۰۰ psi تنظیم شده و در فشارهای بالاتر شیرهای اطمینان عملکرد و مازاد فشار به سمت مخزن blow down و از آنجا به فلر هدایت می شود. در محدوده تعریف شده نشان می دهد که با افزایش فشار درصد پیشرفت واکنش تبدیل مرکاپتان به دی سولفید افزایش یافته و غلظت مرکاپتان در محصول کاهش می یابد.

در شکل‌های ۱۱ تا ۱۳ به ترتیب تأثیر فشار بر درصد تبدیل و مقادیر اتیل مرکاپتان، نرمال پروپیل مرکاپتان و نرمال بوتیل مرکاپتان موجود در محصولات نشان داده شده است



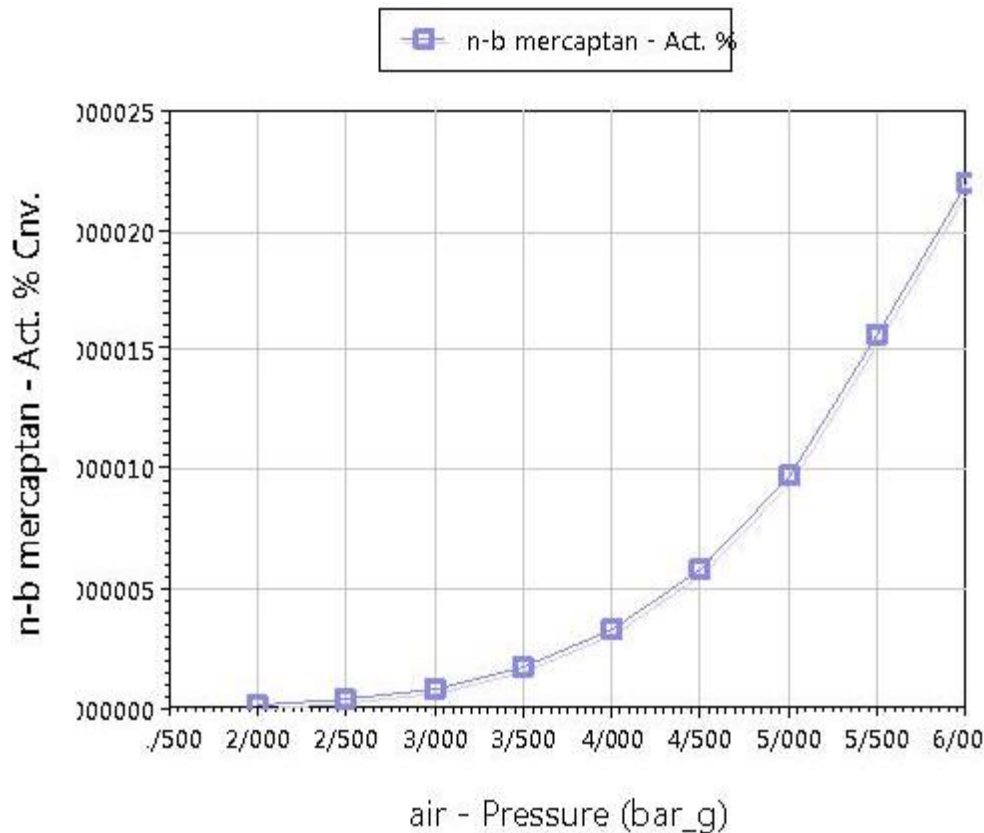
شکل ۱۱- تأثیر فشار بر درصد تبدیل و مقادیر اتیل مرکاپتان موجود در محصولات

افزایش فشار موجب حلالیت بیش‌تر فاز گازی در فاز مایع شده و قطر حباب‌های تشکیل شده را کاهش می‌دهد، در نتیجه با افزایش سطح تماس و یکنواختی بیش‌تر، درصد پیشرفت واکنش افزایش می‌یابد.



شکل ۱۲- تأثیر فشار بر درصد تبدیل و مقادیر نرمال پروپیل مرکاپتان موجود در محصولات

با افزایش فشار، نرمال پروپیل مرکاپتان رفتار مشابه با اتیل مرکاپتان دارد با این تفاوت که دامنه تغییرات به وجود آمده در اثر تغییرات فشار در شدت جریان مرکاپتان محصول و درصد پیشرفت واکنش، کاهش یافته است

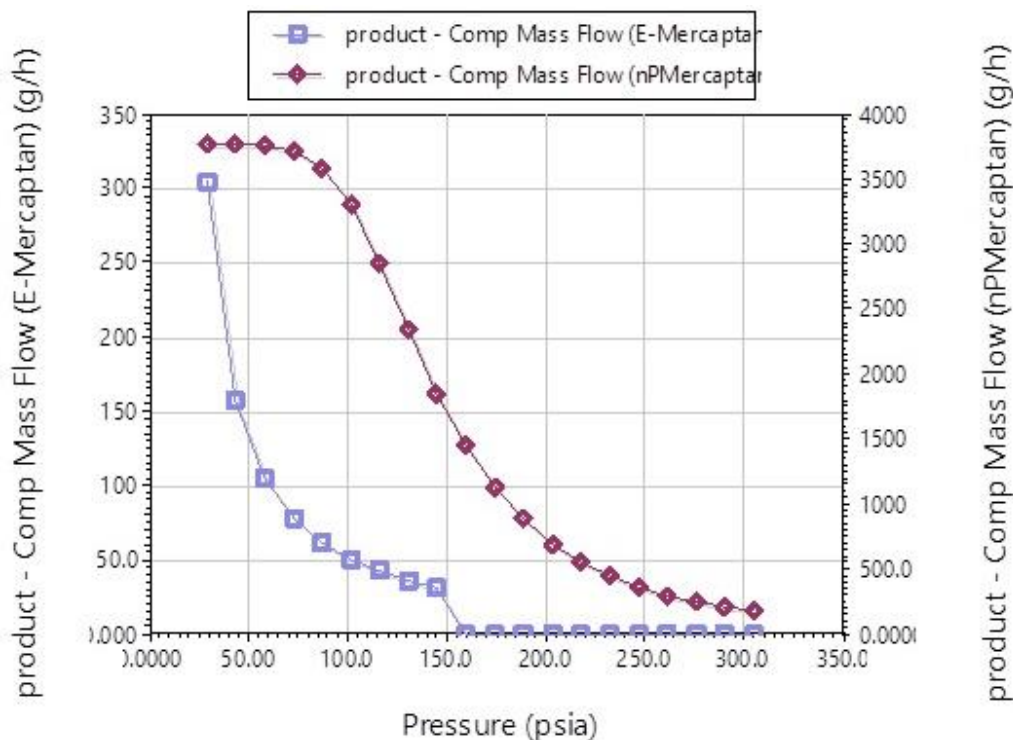


شکل ۱۳- تأثیر فشار بر درصد تبدیل و مقادیر نرمال بوتیل مرکاپتان موجود در محصولات

درصد پیشرفت واکنش نرمال بوتیل مرکاپتان نیز با افزایش فشار، افزایش می‌یابد ولی دامنه تغییرات آن نسبت به اتیل مرکاپتان و نرمال پروپیل مرکاپتان بسیار ناچیز بوده و تقریباً می‌توان از آن صرف‌نظر کرد. هرچند افزایش فشار پیشرفت واکنش را بهبود می‌بخشد ولی با افزایش جرم مولکولی مرکاپتان تأثیر فشار بر پیشرفت واکنش کاسته می‌شود. به عبارت دیگر دامنه تغییرات درصد پیشرفت واکنش و دامنه تغییرات شدت جریان مرکاپتان محصول با افزایش جرم مولکولی مرکاپتان کاهش می‌یابد.

جهت بررسی فرایند دامنه فشار تا ۳۰۰ psia تعریف گردید و نتایج به دست آمده در شکل ۱۴ نشان می‌دهد که با بالا رفتن فشار واحد، از تأثیر فشار بر کاهش غلظت مرکاپتان‌ها کاسته می‌شود به طوری که در فشارهای بالای ۱۶۰ psia تأثیر فشار بر روند کاهش غلظت اتیل مرکاپتان در محصول بی‌تأثیر بوده و نیز با توجه به کاهش شیب نمودار دبی جرمی نرمال بوتیل مرکاپتان در فشارهای بالای ۲۰۰ psia، می‌توان از تأثیر فشار بر فرایند چشم‌پوشی کرد. در مجموع نتایج نشان داد که جهت حذف مرکاپتان‌های بنزین در فرایند مراکس در فشارهای بالای ۱۶۰ psia می‌توان از اثر فشار چشم‌پوشی نمود.





شکل ۱۴- تأثیر فشارهای بالا بر شدت جریان جرمی مرکاپتان محصول

### ۳-۳- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر استخراج مرکاپتان‌ها

#### ۳-۳-۱- بهینه‌سازی جزء جرمی هیدروکسید سدیم

جزء جرمی هیدروکسید سدیم به‌عنوان متغیر مستقل تعریف شد، جزء جرمی ۱ الی ۵۰٪ به‌عنوان کران پایین و بالای هیدروکسید سدیم در نظر گرفته شد، مقادیر بالای ۵۰٪ به دلیل کریستاله شدن و عدم تأثیر در فرایند در نظر گرفته نشد.

شدت جرمی مرکاپتان‌ها در محصول مرحله اول و محصول نهایی به‌عنوان قیود بهینه‌سازی منظور گردید که مقادیر بهینه جزء جرمی هیدروکسید سدیم در مرحله اول و دوم به ترتیب ۰/۱۲ و ۰/۲۱ به‌دست آمد. در جدول ۶ متغیرهای مستقل نشان داده شده است.

جدول ۶ - متغیرهای مستقل در بهینه‌سازی جزء جرمی هیدروکسید سدیم

مقدار بهینه	کران بالا	کران پایین	متغیر مورد بررسی	محل
۰/۱۲	۰/۵	۰/۰۱	جزء جرمی NaOH (%wt)	هیدروکسید سدیم مرحله اول
۰/۲۱	۰/۵	۰/۰۱	جزء جرمی NaOH (%wt)	هیدروکسید سدیم مرحله دوم

قیود فرایند در جدول ۷ آورده شده است. محدوده پایین این قید صفر (حذف کامل مرکاپتان) و کران بالا مقادیر مرکاپتان در خوراک واحد در نظر گرفته شد.

**جدول ۷- قیود بهینه‌سازی جزء جرمی هیدروکسید سدیم**

قیود	متغیر مورد بررسی	کران پایین	کران بالا	مقادیر حاصل بهینه‌سازی	واحد
محصول نهایی	شدت جریان جرمی اتیل مرکاپتان	۰	۴۴۰۸	۰/۰۰۰۰	Gr/h
محصول نهایی	شدت جریان جرمی نرمال پروپیل مرکاپتان	۰	۳۷۷۸	۳۸/۷۵۷۵	Gr/h
محصول نهایی	شدت جریان جرمی نرمال بوتیل مرکاپتان	۰	۸۰۹	۴۹/۹۶۵۵	Gr/h
محصول مرحله اول	شدت جریان جرمی اتیل مرکاپتان	۰	۴۴۰۸	۰/۰۰۰۰	Gr/h
محصول مرحله اول	شدت جریان جرمی نرمال پروپیل مرکاپتان	۰	۳۷۷۸	۴۴/۲۹۴۲	Gr/h
محصول مرحله اول	شدت جریان جرمی نرمال بوتیل مرکاپتان	۰	۸۰۹	۵۷/۲۵۵۵	Gr/h

**۳-۳-۲- بهینه‌سازی دبی جریان هوای ورودی**

با توجه به تفاوت غلظت هیدروکسید سدیم در دو مرحله، بهینه‌سازی مقدار هوای ورودی به واحد به صورت دو جریان جداگانه مشتق شده از یک جریان ورودی اصلی تعریف گردید.

شدت جریان جرمی مرکاپتان در بنزین خروجی از هر مرحله به‌عنوان قیود واکنش و محدوده تغییرات قیود، بین صفر و مقادیر شدت جریان جرمی مرکاپتان خوراک ورودی به واحد در نظر گرفته شد. (جدول ۸)

**جدول ۸- قیود بهینه‌سازی دبی جریان هوای ورودی**

قیود	متغیر مورد بررسی	کران پایین	کران بالا	مقادیر حاصل بهینه‌سازی
محصول نهایی	شدت جریان جرمی (gr/h)	۰	۴۴۰۸	۰
محصول نهایی	شدت جریان جرمی (gr/h)	۰	۳۷۷۸	۷۲/۳۴۲۷
محصول نهایی	شدت جریان جرمی (gr/h)	۰	۸۱۰	۹۳/۵۳۳۵
محصول مرحله اول	شدت جریان جرمی (gr/h)	۰	۴۴۰۸	۰
محصول مرحله اول	شدت جریان جرمی (gr/h)	۰	۳۷۷۸	۷۴۰/۶۹۴۳
محصول مرحله اول	شدت جریان جرمی (gr/h)	۰	۸۱۰	۵۶۴/۱۶۶۲

Error: 0.0012

متغیرهای مستقلی که در این بهینه‌سازی در نظر گرفته شدند نیز در جدول ۹ ارائه شده است. متغیرهای طراحی پارامترهایی هستند که برای تشریح طراحی سیستم یا فرایند به کار می‌روند و باید کاملاً مستقل از هم باشند. با توجه به بهینه‌سازی دبی هوای ورودی به واحد، شدت جریان هوای ورودی به مراحل اول و دوم به‌عنوان متغیر مستقل تعریف گردید.

**جدول ۹- متغیرهای مستقل بهینه‌سازی دبی جریان هوای ورودی**

مقدار بهینه	کران بالا	کران پایین	متغیر مورد بررسی	جریان هوای ورودی
۰/۴۶۳۳ (lbmol/h)	۴/۴۰۹ (lbmol/h)	۰	شدت جریان مولی	جریان هوای ورودی
۰/۴۸۸۹	۱	۰	نسبت جریان هوای مرحله اول به کل هوای ورودی	نسبت جریان‌های خروجی از Tee-102 به سمت مرحله اول و دوم

طبق مقادیر بهینه جدول ۹ شدت جریان مولی هوای مرحله اول برابر  $0.2265 \text{ lbmol/h}$  و مرحله دوم برابر  $0.2367 \text{ lbmol/h}$  است.

لازم به ذکر است، در پژوهش‌های انجام شده دیگری نیز که بر روی سینتیک واکنش انجام شد، مقدار بهینه جهت جریان هوای ورودی حدود ۵۰ درصد هوای اضافی محاسبه شده است [۲۴].

### ۳-۳-۳- بهینه‌سازی دمای واحد بر اساس بهینه کردن دمای خوراک ورودی به واحد

جهت بهینه‌سازی دما و به دست آوردن دمای بهینه، واحد به صورت یکپارچه در نظر گرفته شد و شبیه‌سازی گردید. دامنه تغییرات بین صفر تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (نقطه انجماد و جوش آب) در نظر گرفته شد. (جدول ۱۰)

جدول ۱۰- دامنه تغییرات تعریف شده جهت بهینه‌سازی دما

کران پایین (°F)	کران بالا (°F)	مقدار اولیه شبیه‌سازی (°F)	مقدار بهینه شده (°F)
۳۲	۲۱۲	۹۵	۱۱۴/۷

نرم‌افزار petro-sim در سیستم‌های دارای واکنش شیمیایی میزان پیشرفت واکنش را به صورت درصد پیشرفت واکنش (ACT.% Cnv.) نشان می‌دهد که معیار خوبی جهت بررسی تغییرات متغیرهای فرایندی بر پیشرفت واکنش است و همچنین شدت جریان مرکاپتان خروجی محصول به عنوان قیود انتخاب گردید (جدول ۱۱).

جدول ۱۱- قیود طراحی در بهینه‌سازی دما

موضوع	قیود	کران پایین	کران بالا	مقادیر حاصل بهینه‌سازی	واحد
رآکتور	درصد پیشرفت واکنش اتیل مرکاپتان (ACT.% Cnv.)	۰	۱۰۰	۹/۳۹۲	-
رآکتور	درصد پیشرفت واکنش نرمال پروپیل مرکاپتان (ACT.% Cnv.)	۰	۱۰۰	۶/۴۰۰	-
رآکتور	درصد پیشرفت واکنش نرمال بوتیل مرکاپتان (ACT.% Cnv.)	۰	۱۰۰	۱/۰۸۴	-
محصول	دبی جرمی اتیل مرکاپتان	۰	۴۴۰۸	۰	gr/h
محصول	دبی جرمی نرمال پروپیل مرکاپتان	۰	۳۷۷۸	۰	gr/h
محصول	دبی جرمی نرمال بوتیل مرکاپتان	۰	۸۰۹	۶۷/۸۱	gr/h

### ۳-۳-۴- بهینه‌سازی فشار

فشار جریان ورودی به رآکتور با فشار هیدروکسید سدیم جبرانی برابر و مقدار آن  $62/132 \text{ psig}$  است که مقدار بهینه فشار واحد لحاظ گردید.

فشار سیستم توسط فشار جریان‌های خوراک ورودی و جریان‌های گردشی تأمین و مشخص می‌شود لذا جهت بهینه‌سازی، فشار این جریان‌ها به‌عنوان متغیرها جهت بهینه‌سازی تعریف و بهینه گردید و متغیرهای بهینه‌سازی در جدول ۱۲ و قیود در جدول ۱۳ آورده شد. فشارهای به‌دست آمده با فشار بهینه فرایند متفاوت است، طبق ماهیت طراحی از تجهیز tee جهت اختلاط جریان‌های خوراک ورودی به سیستم و هیدروکسید سدیم برگشتی استفاده شده که فشار جریان خروجی از این تجهیز برابر با کم‌ترین فشار جریان‌های ورودی در نظر گرفته می‌شود.

جدول ۱۲- متغیرها در بهینه‌سازی فشار (psig)

فشار	کران پایین	کران بالا	مقادیر بهینه
خوراک ورودی	۰	۱۰۰	۷۲/۰۹۵۷
هوای ورودی	۰	۱۰۰	۷۰/۱۰۸
برش مرکپتان	۰	۱۰۰	۷۲/۵۱
هیدروکسید سدیم برگشتی	۰	۱۰۰	۵۴/۸۸
هیدروکسید سدیم جبرانی	۰	۱۰۰	۶۲/۱۳۲

جدول ۱۳- قیود بهینه‌سازی فشار

موضوع	قیود	کران پایین	کران بالا	مقادیر حاصل بهینه‌سازی
رآکتور	درصد پیشرفت واکنش اتیل مرکپتان (ACT.%Cnv.)	۰	۱۰۰	۷۰/۱۴
رآکتور	درصد پیشرفت واکنش نرمال پروپیل مرکپتان (ACT.%Cnv.)	۰	۱۰۰	۲۷/۷۶
رآکتور	درصد پیشرفت واکنش نرمال بوتیل مرکپتان (ACT.%Cnv.)	۰	۱۰۰	۰/۵۴۱۳

### ۳-۴- واکنش‌های جانبی نامطلوب

یکی از محدودیت‌های واحدهای تصفیه و شستشوی بنزین وجود واکنش‌های جانبی نامطلوب است. وجود  $H_2S$  در واحد مراکس به‌شدت مضر بوده و حاصل واکنش آن با هیدروکسید سدیم به تولید سولفید سدیم می‌انجامد. در محیط واکنش و در واکنش مجدد، سولفید سدیم به تیو سولفات سدیم و سولفات سدیم تبدیل می‌شود. از جمله مشکلات به وجود آمده به دلیل وجود  $H_2S$  در خوراک واحد مراکس می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- واکنش هیدروکسید سدیم و  $H_2S$  به‌صورت برگشت‌ناپذیر بوده و به ازای ۱ درصد وزنی  $H_2S$  میزان  $1/25$  درصد وزنی هیدروکسید سدیم مصرف می‌شود. به‌عبارت‌دیگر به ازای هر مول  $H_2S$ ، ۲ مول هیدروکسید سدیم مصرف می‌شود که واکنش آن به‌صورت زیر است:



۲- مصرف اکسیژن (هوا) جهت تبدیل سولفید سدیم به تیو سولفید سدیم شده که این واکنش چهار برابر واکنش تبدیل مرکاپتان به دی سولفید، اکسیژن مصرف می‌کند که مطابق واکنش زیر است. در نتیجه وجود  $H_2S$  در خوراک مصرف هوا را افزایش داده و نیاز به هوای اضافه جهت پیشرفت واکنش ضروری به نظر می‌رسد.



۳- به ازای تبدیل تیوسولفید سدیم به سولفات سدیم به ازای هر مول تیوسولفید سدیم ۲ مول هیدروکسید سدیم و ۲ مول اکسیژن طبق واکنش زیر مصرف می‌شود.



۴- به دلیل کند بودن اکسیداسیون سولفیدها نسبت به مرکاپتایدها، زمان اقامت بیش‌تری جهت واکنش اکسیداسیون سولفیدها لازم است.

۵- تجمع سولفیدها و تیوسولفات‌ها در محلول هیدروکسید سدیم به دلیل محلول بودن این مواد در هیدروکسید سدیم صورت می‌گیرد. این مواد در نمک خنثی بوده و تجمع این مواد سبب کاهش شدید قلیائیت محیط واکنش و کاهش حلالیت مرکاپتان‌ها می‌گردد.

۶- وجود  $CO_2$  در بنزین بر طبق واکنش زیر به تولید کربنات سدیم می‌انجامد:



۷- وجود  $COS$  در مواد اولیه نیز در اثر هیدرولیز به  $H_2S$  و  $CO_2$  تبدیل شده و طبق واکنش‌های ذکر شده نمک‌های مربوطه را تولید می‌نماید. همچنین بالا رفتن غلظت این نمک‌ها و کریستاله شدن و ته‌نشین شدن آن‌ها موجب گرفتگی مسیرها و رسوب در مخازن شده که جهت رفع مشکلات اشاره شده پیشنهاد می‌شود تا بر روی خوراک ورودی پیش از ورود به واحد، عملیات پیش شستشو انجام گیرد.

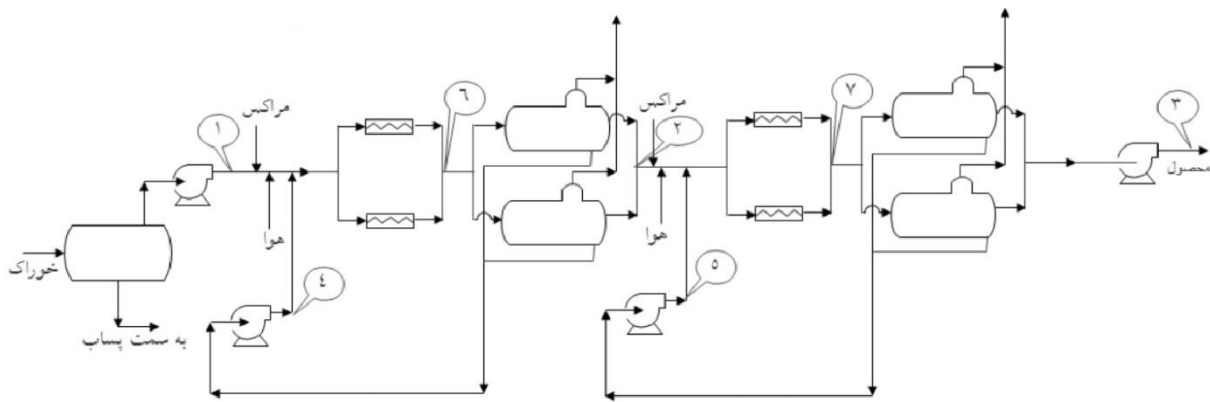
### ۳-۵- انجام آزمایش بر روی نمونه‌های گرفته شده از واحد شستشوی آبادان

جهت بررسی درصد حذف مرکاپتان در واحد تصفیه و شستشوی بنزین از مکان‌های مختلف واحد از جمله خوراک ورودی به واحد، خروجی هر دو اورفیس میکسر، جریان هیدروکسید سدیم برگشتی هر دو مرحله، خروجی مرحله اول یا خوراک مرحله دوم و محصول نهایی نمونه‌گیری شده و تست توتال گوگرد بر اساس روش ASTM D-4294 آنالیز شدند که نتایج آن در جدول ۱۴ ارائه شده است. همچنین نقاط نمونه‌گیری بر روی PFD واحد مشخص شده که در شکل ۱۵ نشان داده شده است.

در روش توتال گوگرد، درصد کل گوگردهای موجود در نمونه مورد بررسی قرار گرفته و کلیه ترکیبات گوگردی را ارزیابی و سنجش می‌نماید درحالی‌که روش دکتر تنها مولکول‌های مرکاپتان و سولفید هیدروژن را اندازه‌گیری کرده که این خود خطای بسیاری را ایجاد می‌کند.

**جدول ۱۴- نمونه‌های تهیه شده جهت تست توتال گوگرد (ASTM D-4294) از بخش‌های مختلف واحد**

شماره	نمونه	توتال گوگرد (ASTM D-4294) wt%
۱	خوراک ورودی به واحد	۰/۱۵۷۲
۲	خوراک مرحله دوم (محصول مرحله اول)	۰/۱۵۱۴
۳	محصول نهایی	۰/۱۴۹۹
۴	هیدروکسید سدیم برگشتی مرحله اول	۲/۲۴۰۳
۵	هیدروکسید سدیم برگشتی مرحله دوم	۰/۷۱۸۴
۶	خروجی اورفیس میکسر مرحله اول	۰/۱۸۷۷
۷	خروجی اورفیس میکسر مرحله دوم	۰/۱۶۲۹


**شکل ۱۵- محل‌های نمونه‌گیری بر روی PFD واحد**
**۳-۶- بهینه‌سازی شرایط واحد تصفیه و شستشوی بنزین پالایشگاه آبادان**

جهت سنجش مرکاپتان کلیه نمونه‌های واحد شستشوی پالایشگاه آبادان از روش دکتر تست استفاده شده که بر اساس این روش، درصد وزنی مرکاپتان موجود در خوراک بین ۶۰ الی ۲۴۰ ppm و به‌طور معمول در حدود ۸۰ ppm به دست می‌آید اما همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، بر طبق استانداردهای موجود مرکاپتان موجود در خوراک باید کم‌تر از ۵ ppm باشد. لذا با توجه به فرآیند می‌توان عوامل زیر را دلیل اختلاف این نتایج دانست:

- ۱- نتایج نمونه محصول نشان داد که اولاً ترکیبات گوگردی غیر مرکاپتان در محصول خروجی بالا بوده اما به دلیل حذف مرکاپتان‌های سبک از کیفیت بهتری از نظر بو و خواص ظاهری برخوردار است. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که بخشی از دی‌سولفید حاصل از فرایند اکسیداسیون مرکاپتان همراه محصول در فاز آلی خارج می‌شود.
- ۲- مهم‌ترین مورد اینکه با توجه به درصد بالای حذف گوگرد در مرحله اول و غلظت پایین‌تر هیدروکسید سدیم و کاتالیست در این مرحله و کاهش شدید درصد وزنی ترکیبات گوگردی با توجه به مطالب قبلی، عمده سولفید هیدروژن و مرکاپتان‌های سبک از جمله اتیل مرکاپتان در این مرحله حذف می‌گردد، لذا نتایج شبیه‌سازی و بهینه‌سازی واحد در شرایط مشابه با عملیات کنونی و حذف تقریباً کامل اتیل مرکاپتان، دلیل خوبی برای این تحلیل است.

۳- غلظت بالای گوگرد در هیدروکسید سدیم برگشتی مرحله اول نسبت به هیدروکسید سدیم برگشتی مرحله دوم نیز دلیل این امر بوده و بخش قابل توجهی از گوگرد موجود در هیدروکسید سدیم مرحله اول نمک‌های حاصل از اکسیداسیون سولفید هیدروژن از جمله تیوسولفات سدیم و سولفات سدیم هستند.

### ۳-۷- نتایج بهینه‌سازی

پس از انجام بهینه‌سازی فرایند مراکس و به‌دست آمدن شرایط بهینه، نتایج آن در جدول ۱۵ ارائه شده است که این نتایج با نتایج حاصل از شبیه‌سازی اولیه مقایسه شده است.

جدول ۱۵- نتایج شبیه‌سازی و بهینه‌سازی

درصد پیشرفت واکنش		جزء جرمی مرکاپتان در محصول (ppm)		شدت جریان مرکاپتان محصول (gr/h)		نوع مرکاپتان
		شبیه‌سازی	بهینه‌سازی	شبیه‌سازی	بهینه‌سازی	
۱۰۰	۱۰۰	۰	۰	۰	۰	اتیل مرکاپتان
۹۹/۱	۹۸/۲	۰/۳	۰/۷	۳۷	۷۵/۸	نرمال پروپیل مرکاپتان
۹۶/۲	۹۳	۰/۳	۰/۶	۳۱	۶۰/۷۴	نرمال بوتیل مرکاپتان

همچنین کلیه شرایط بهینه دما، فشار، شدت جریان مولی هوای ورودی و جزء جرمی هیدروکسید سدیم که برای عملکرد بهتر واحد بهینه شده است در جدول ۱۶ ارائه شده است.

جدول ۱۶- مقادیر بهینه شده

مقدار بهینه	پارامتر بهینه‌سازی
۰/۱۲ (%wt)	جزء جرمی هیدروکسید سدیم مرحله اول
۰/۲۱ (%wt)	جزء جرمی هیدروکسید سدیم مرحله دوم
۰/۲۲۶۵ (lbmol/h)	شدت جریان مولی هوای ورودی مرحله اول
۰/۲۳۶۷ (lbmol/h)	شدت جریان مولی هوای ورودی مرحله دوم
۱۱۴/۷ (F)	دما
۶۲/۱۳۲ (Psig)	فشار واحد

همان‌طور که در این فصل بیان شد، پس از شبیه‌سازی واحد تصفیه و شستشوی بنزین پالایشگاه آبادان کلیه پارامترهای مؤثر بر فرآیند استخراج مرکاپتان‌ها بررسی شده و سپس بهینه‌سازی شدند که نتایج حاصل از این بررسی در فصل پنجم بطور خلاصه ارائه می‌شود.

### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش واحد شستشوی بنزین پالایشگاه آبادان که از فرایند مراکس جهت کاهش مرکاپتان موجود در بنزین استفاده می‌کند مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن به‌طور خلاصه آورده می‌شود:

۱- شبیه‌سازی واحد و تعریف سینتیک واکنش بر اساس دو نظریه آرنیوس و حالت گذرا انجام گردید.

- ۲- بر اساس نظریه آرنیوس درصد تبدیل واکنش تبدیل مرکاپتان‌ها به دی سولفید به ترتیب ۱۰۰٪ اتیل مرکاپتان، ۹۴٪ نرمال بوتیل مرکاپتان و ۶۳٪ برای نرمال بوتیل مرکاپتان به دست آمد.
- ۳- طبق نظریه حالت گذرا درصد تبدیل واکنش تبدیل مرکاپتان‌ها به دی سولفید به ترتیب ۱۰۰٪ اتیل مرکاپتان، ۹۸/۲٪ نرمال بوتیل مرکاپتان و ۹۳٪ برای نرمال بوتیل مرکاپتان به دست آمد که نتایج به دست آمده صحت نظریه حالت گذرا و نزدیک بودن با نتایج تجربی را نشان داد.
- ۴- تأثیرات غلظت هیدروکسید سدیم بر استخراج مرکاپتان‌ها بررسی گردید. جهت مطالعه موردی، یکی از رآکتورها و سیکل جریان‌های مربوطه انتخاب و نتایج حاصل نشان داد که کم‌ترین غلظت برای هر یک از مرکاپتان‌ها در محصول برای اتیل مرکاپتان در ۱۳/۲۱ درصد وزنی هیدروکسید سدیم، نرمال پروپیل مرکاپتان در محدوده ۱۷ الی ۱۸ درصد وزنی و برای نرمال بوتیل مرکاپتان در محدوده ۲۶ الی ۳۱ درصد وزنی هیدروکسید سدیم به دست آمد.
- ۵- بررسی انجام گرفته بر روی شدت جریان مولی هوای ورودی به واحد نشان داد که با افزایش شدت جریان هوا تا  $0.3 \text{ Ibmol/h}$  ابتدا درصد پیشرفت واکنش افزایش و سپس با افزایش فلوی هوای ورودی پیشرفت واکنش روند کاهشی پیدا می‌کند.
- ۶- شدت جریان مولی هوای ورودی به هریک از مراحل به صورت جداگانه توسط نرم‌افزار Petro-sim بهینه گردید، مقادیر شدت جریان مولی هوای مرحله اول برابر  $0.2265 \text{ Ibmol/h}$  و مرحله دوم برابر  $0.2367 \text{ Ibmol/h}$  است.
- ۷- بررسی تأثیر دما بر فرآیند نشان داد که افزایش دمای خوراک ورودی سبب بالا رفتن درصد پیشرفت واکنش مرکاپتان‌های مورد بررسی تا محدوده حدود  $37^\circ \text{C}$  (حدود  $98^\circ \text{F}$ ) شده و پس از آن شروع به کاهش درصد پیشرفت واکنش در اتیل مرکاپتان و نرمال پروپیل مرکاپتان می‌شود. در مورد بوتیل مرکاپتان نیز حداکثر درصد تبدیل در  $45^\circ \text{C}$  (حدود  $113^\circ \text{F}$ ) حاصل گردید.
- ۸- نتایج نشان داد در دماهای بالای  $82^\circ \text{C}$  (حدود  $180^\circ \text{F}$ ) درصد تبدیل واکنش تبدیل مرکاپتان به دی‌اکسید به شدت کاهش و مقادیر وزنی مرکاپتان در محصول به مقدار قابل توجه افزایش می‌یابد تا جایی که واکنش متوقف شود.
- ۹- جهت بهینه‌سازی دما و به دست آوردن دمای بهینه واحد به صورت یکپارچه در نظر گرفته شد و شبیه‌سازی گردید و دمای بهینه  $147^\circ \text{F}$  به دست آمد که خطای محاسبه شده توسط سیستم ۰/۰۸٪ محاسبه گردید.
- ۱۰- فشار طراحی سیستم شستشوی بنزین پالایشگاه آبادان  $100 \text{ psi}$  در نظر گرفته شده و رنج بالای تغییرات منظور گردید. نتایج در این محدوده نشان داد که با افزایش فشار درصد پیشرفت واکنش تبدیل مرکاپتان به دی سولفید افزایش یافته و غلظت مرکاپتان در محصول کم می‌شود.
- ۱۱- جهت بررسی فرایند دامنه فشار تا  $300 \text{ psia}$  تعریف گردید و نتایج به دست آمده نشان داد که با بالا رفتن فشار واحد تأثیر فشار بر کاهش غلظت مرکاپتان‌ها کاسته شده و در مجموع می‌توان از تأثیر فشارهای بالای  $160 \text{ psia}$  بر فرایند مراکس جهت حذف مرکاپتان‌های بنزین چشم‌پوشی نمود.
- ۱۲- تجمع سولفیدها و تیوسولفات‌ها و دیگر نمک‌های خنثی در محلول هیدروکسید سدیم به دلیل محلول بودن این مواد در هیدروکسید سدیم سبب کاهش شدید کلیت محیط واکنش و کاهش حلالیت مرکاپتان‌ها شده که با عملیات پیش‌شستشو می‌توان از ورود عوامل تولیدکننده این نمک‌ها جلوگیری کرد.



۱۳- جهت بررسی درصد حذف مرکاپتان از مکان‌های مختلف واحد جهت تست توتال گوگرد (ASTM D-4294) نمونه‌گیری شد. نتایج نشان داد که درصد بالایی از گوگرد حذف شده در مرحله اول حذف شده و با توجه به غلظت پایین‌تر هیدروکسید سدیم و کاتالیست در مرحله اول و کاهش شدید درصد وزنی ترکیبات گوگردی در این مرحله عمدتاً سولفید هیدروژن و مرکاپتان‌های سبک از جمله اتیل مرکاپتان حذف می‌گردد که نتایج شبیه‌سازی و بهینه‌سازی واحد نیز همین امر را نشان می‌دهد.

بهینه‌سازی فرایند در شرایط بهینه انجام گردید، درصد پیشرفت واکنش تبدیل مرکاپتان‌ها به دی سولفید برای اتیل مرکاپتان ۱۰۰٪، نرمال پروپیل مرکاپتان ۹۹/۱٪ و نرمال بوتیل مرکاپتان ۹۶/۲٪ به دست آمد.

### تشکر و قدردانی

در پایان از شرکت پالایش نفت آبادان به خاطر حمایت از پروژه تشکر و قدردانی می‌شود.

### منابع

- [1] NIOC Standards, Iranian Petroleum Standard.
- [2] Abolhamd, G., Petroleum refining bases, Tehran University publication, Tehran, Iran, 1996.
- [3] Shokri, s., ganji, h., ahmadi-marvast, m., bazmi, m., Study of the effective factors in gasoline sweetening process, petroleum & coal 50 (3) 2008, pp. 1-9.
- [4] Ferdous, D. et al., Ind. Eng. Chem. Res., 45, 2006, pp. 544-562.
- [5] UOP, "Merox Operating Manual", Kangan Gas refinery Co
- [6] Day Jr., Charles A, Process of refining gasoline containing mercaptans, United States Patent 2084575, 1937.
- [7] Bolt, John A, Removing Mercaptans, United States Patent 2457975, 1949.
- [8] Sullivan, D., The Role of the Merox™ Process in the Era of Ultra Low Sulfur Transportation Fuels, 5th EMEA Catalyst Technology Conference, 3 & 4 March 2004, UOP LLC.
- [9] Yabroff, D. L., "Extraction of Mercaptans with Alkaline Solutions", Industrial and Engineering Chemistry., Vol 32, No. 2, 1940, pp. 257-262.
- [10] Pal, S.K. and Sharma, M.M., "Kinetics of oxidation of sodium butyl mercaptide by oxygen in aqueous alkaline solutions with activated carbon as a catalyst", Ind. Engng Chem. Process Des. Dev. 21, 1982, pp. 351-353.
- [11] Leitão, A., Rodrigues, A., Fixed-bed reactor for gasoline sweetening: Kinetics of mercaptan oxidation and simulation of the Merox reactor unit, Chemical Engineering Science, Volume 45, Issue 3, 1990, pp. 679-685.
- [12] A. Leitão, A. Rodrigues, Modeling and simulation of the impregnation step of the merox process, Computers & Chemical Engineering, Volume 15, Issue 5, May 1991, pp. 287-296.
- [13] Erby, L., Ph.D. Dissertation, Italy, 2005.
- [14] Leitão, A. Costa.C., Rodrigues.A., Studies on the impregnation step of the Merox process, Chemical Engineering Science, Volume 42, Issue 10, 1987, pp. 2291-2299.
- [15] Farshi, A., Rabiei, Z., Kinetic Study for Oxidation of Existing Mercaptans in Kerosene Using Impregnated Activated Carbon with MEROX Catalyst in Alkaline Solution, Petroleum & Coal 47 (1), 2005, pp. 49-56.

- [16] Leitão, A., Rodrigues, A., Studies on the Merox process: kinetics of N-butyl mercaptan oxidation, *Chemical Engineering Science*, Volume 44, Issue 5, 1989, pp. 1245-1253.
- [۱۷] زهرا علی محمدی، فرهاد خراشه، علی پورحاتم، مدلسازی سینتیکی راکتور کاتالیستی فرآیند حذف مرکاپتان ها به روش اکسیداسیون از برشهای سبک نفتی، سومین همایش ملی تحقیقات نوین در شیمی و مهندسی شیمی، ۱۳۹۰.
- [18] Ehsani, M.R., Mirjani, P., Safadoost, A., Kinetic study of light mercaptans in the presence of Merox catalyst and caustic soda, *International Journal of Chemical Engineering*, 11 (1), 2013, pp. 1-12.
- [۱۹] زیبا برازجانی، عطاءاله ساری، مدلسازی ریاضی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی قسمت پیش شستشو برج جذب مرکاپتان از گاز طبیعی در فرآیند مراکس، پانزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۱۳۹۳.
- [20] Kazemi, A., Gharibi Kharaji, A., Mehrabani-Zeinabad, A., Faizi, V., Kazemi, J., Shariati, A., Synergy between two natural gas sweetening processes, *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*, 14, 2016, pp. 6-11.
- [۲۱] علی صمدی افشار-حامد حرافی، تزریق روغن شستشو و نقش آن در پایداری تولید واحد مرکاپتان زدایی، اولین کنفرانس بین المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، ۱۳۹۱.
- [۲۲] مرتضی تاجریان، منصور بزمی، خشایار محمد بیگی، جواد علائی، «فرایند مرکاپتان زدایی از برش های نفتی»، نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، ۱۳۸۳.
- [۲۳] مرتضی سهرابی، طراحی رآکتورهای شیمیایی، مرکز نشر دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۷۷.
- [۲۴] فرهاد بهمنی، علیرضا عظیمی، مصطفی طباطبایی قمشه‌ای، آرش کمالی، بررسی و بهینه‌سازی واحد حذف مرکاپتان توسط محلول سود سوزآور، سومین همایش ملی تحقیقات نوین در شیمی و مهندسی شیمی، ۱۳۹۰.