



Simulation and Evaluation of Effective Solutions in Reducing Mercaptan and Sulfur in Liquid Gas Exit in Sulforex Unit

Mahdi Hamed Siam¹, Farhad Shahraki², Mohammad Reza Sardashti Birjandi^{3*}, Bahareh Bidar⁴,
Mohammad Esmail Dorostkar⁵

¹ M.Sc Student, Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

² Professor, Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

³ Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

⁵ Refining Engineering Officer of Fluid Catalytic Cracking (FCC), Abadan Oil Refining Company, Barim, Abadan, Iran

Abstract

Liquefied petroleum gas (LPG) refers to the hydrocarbon gases propane, butane or their combination. Liquid gas is often used for heating purposes and vehicle fuel. In refineries, the hydrocarbon flow of propane, butane and pentane contains impurities such as methyl mercaptan, ethyl mercaptan and other mercaptans. In this research, the simulation of mercaptanization unit of Abadan refinery has been done. First, the unit was simulated in the ProMax software and after the validation of the simulation, the effect of process variables such as the caustic flow rate, caustic concentration, sour feed flow rate and washing column pressure on the concentration of mercaptan in product has been investigated. The concentration of mercaptans in the output product has been discussed. The results of the simulation show that the total calculation error is less than 10%, which indicates the accuracy of the simulation in steady state. Based on the simulation results, with the increase of caustic flow rate, concentration of caustic solvent and washing column pressure, the amount of produced product (ethyl mercaptan and methyl mercaptan) decreases. Only by increasing the flow rate of sour feed, the amount of produced product will increase.

Keyword: Caustic, Solvent, Mercaptan, Simulation, Washing Column, Oxidizer.

* m.r_sardashti@eng.usb.ac.ir

شبیه‌سازی و ارزیابی راهکارهای مؤثر در کاهش مرکاپتان و گوگرد گاز مایع خروجی در واحد سولفورکس

مهدی حامدی صیام^۱، فرهاد شهرکی^۲، محمد رضا سردشتی بیرجندی^{۳*}، بهاره بیدار^۴، محمد اسماعیل درستکار^۵
^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران
^۲ استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران
^۳ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران
^۴ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران
^۵ مسئول مهندسی پالایش مجتمع کت کراکر، شرکت پالایش نفت آبادان، بریم، آبادان، ایران

چکیده

گاز نفت مایع شده (LPG) یا گاز مایع به گازهای هیدروکربنی پروپان، بوتان یا ترکیب آن‌ها اطلاق می‌گردد. از گاز مایع اغلب برای مصارف گرمایشی و سوخت وسایل نقلیه استفاده می‌شود. در پالایشگاه‌ها جریان هیدروکربنی پروپان، بوتان و پنتان حاوی ناخالصی‌هایی همچون متیل مرکاپتان، اتیل مرکاپتان و دیگر مرکاپتان‌ها است. در این پژوهش به شبیه‌سازی واحد مرکاپتان زدایی پالایشگاه آبادان پرداخته شده است. ابتدا واحد در محیط پرومکس شبیه‌سازی شده و پس از اعتبار سنجی شبیه‌سازی، به بررسی تأثیر متغیرهای فرآیندی همچون دبی کاستیک، تغییرات غلظت حلال کاستیک، دبی خوراک ترش و فشار برج شستشو بر میزان غلظت مرکاپتان‌ها در محصول خروجی پرداخته شده است. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان می‌دهد که مجموع خطای محاسباتی کمتر از ۱۰ درصد می‌باشد که نشان دهنده دقت شبیه‌سازی در حالت پایا است. براساس نتایج شبیه‌سازی با افزایش دبی کاستیک، غلظت حلال کاستیک و فشار برج شستشو میزان محصول تولیدی (اتیل مرکاپتان و متیل مرکاپتان) کاهش می‌یابد. تنها با افزایش دبی خوراک ترش، میزان محصول تولیدی افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: کاستیک، حلال، مرکاپتان، شبیه‌سازی، برج شستشو، اکسیدکننده.

* m.r_sardashti@eng.usb.ac.ir

۱- مقدمه

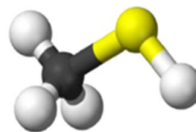
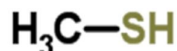
گاز نفتی مایع شده یا همان LPG^۱ یکی از محصولات برتر پالایشگاه‌های گاز بوده و از مخلوطی از ترکیبات هیدروکربنی با وزن مولکولی کم تشکیل شده است. برخی از ترکیبات گوگردی رایج در LPG عبارت است از گوگرد، سولفید هیدروژن، کربنیل سولفید، دی سولفید کربن، مرکاپتان‌ها (RSH)، تیوفن و سایر ترکیبات گوگردی. این ناخالصی‌ها به‌طور طبیعی در گاز طبیعی وجود دارند و یا از تجزیه ترکیبات گوگردی بالاتر، تشکیل می‌شوند [۱].

ترکیبات گوگردی موجود در سوخت‌هایی مانند LPG از دو جهت باعث ایجاد مشکلاتی می‌شوند. از یک جهت آن‌ها گازهای سمی را در طی فرآیند احتراق آزاد می‌کنند و به فلزات و کاتالیزورها و سلول‌های سوختی آسیب می‌رسانند. این ترکیبات معمولاً با استفاده از یک تصفیه مایع که ترکیبات گوگردی LPG را جذب می‌کند، حذف می‌شوند، اما این فرآیند کمی دشوار است و نیازمند خنک شدن و گرم شدن مجدد هیدروکربن است که باعث می‌شود سوخت راندمان انرژی کمتری داشته باشد. برای حل این مشکلات، محققان به جاذب‌های اکسید فلز جامد روی آورده‌اند، اما این جاذب‌ها چالش‌های خاص خود را دارند. درحالی‌که در دمای بالا کار می‌کنند و نیاز به خنک کردن و گرم کردن مجدد سوخت را از بین می‌برند، عملکرد آن‌ها به دلیل مسائل پایداری محدود می‌شود. کاستیک واکنش‌گر اولیه برای استخراج مرکاپتان‌ها از جریان‌های هیدروکربنی می‌باشد، چرا که مقرون به صرفه بوده و مهم‌تر از آن از نظر زیست محیطی قابل قبول است [۲].

۱-۱- مرکاپتان‌ها

مرکاپتان‌ها یا تیول‌ها گروهی از اجزای گوگردی هستند که در بسیاری از جریان‌های هیدروکربنی عمدتاً به عنوان ناخالصی یافت می‌شوند. مرکاپتان‌ها به طور طبیعی در نفت خام وجود دارند، همچنین از سایر ترکیبات گوگردی در طی فرآیندهای تقطیر نفت خام و کراکینگ تولید می‌شوند [۳].

مرکاپتان‌ها همانند الکل‌ها بوده با این تفاوت که اتم اکسیژن با یک اتم سولفور جایگزین شده است. این تغییر سبب شده است که مولکول مرکاپتان خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوتی داشته باشد. همچنین تغییر از یک اتم الکترونگاتیوتر به گوگرد به دلیل اثر تثبیت‌کننده اتم گوگرد، به مرکاپتان‌ها خاصیت اسیدی بیشتری نسبت به ترکیبات مشابه الکلی می‌بخشد. اگرچه مرکاپتان‌ها اندکی اسیدی‌تر هستند، اما این میزان می‌تواند با افزایش وزن مولکولی مرکاپتان کاهش یابد. شکل ۱، فرمول مولکولی و مدل ساختاری یکی از رایج‌ترین مرکاپتان‌ها یعنی متیل مرکاپتان (متیل تیول یا متان تیول) را نشان می‌دهد.



شکل ۱- ساختار مولکولی و مدل مولکولی متیل مرکاپتان [۳]

مرکاپتان‌ها در بنزین به دلیل بوی نامطبوعشان و تمایلشان به هیدرولیز و تشکیل سولفید هیدروژن سمی و خورنده، نامطلوب هستند، همچنین می‌توانند بر پایداری سوخت با ایجاد محیط خورنده برای تشکیل دی‌اکسید گوگرد، در طی احتراق تأثیر بگذارند.

^۱ Liquefied petroleum gas

۲-۱- فرآیند سولفورکس

فرآیند سولفورکس برای حذف ترکیب گوگرد از برش‌های پروپان و بوتان در نظر گرفته شده است. در این فرآیند از محلول کاستیک برای استخراج استفاده می‌شود، مرکاپتان‌های با وزن مولکولی کم در برش‌های پروپان یا بوتان در محلول کاستیک بسیار انحلال‌پذیر هستند، بنابراین هنگامی که فازهای هیدروکربنی و کاستیک در تماس نزدیک با هم هستند، در محلول کاستیک جذب می‌شوند. سپس محلول کاستیک غنی با استفاده از اکسیداسیون کاتالیزوری به دلیل حضور فتالوسیانین سولفون کبالت^۲ به‌عنوان کاتالیزور، احیاء شده و اکسید دی‌سولفید را تولید می‌کند [۴]. به‌طور کلی فرآیند سولفورکس شامل دو مرحله است که به شرح زیر ارائه می‌شود:

الف- مرحله استخراج: در این مرحله، جریان هیدروکربنی خروجی از تقطیر LNG به مرحله استخراج هدایت می‌شود و اجزای مرکاپتان سبک (متان-تان) و کربونیل سولفید توسط محلول کاستیک ۱۲ تا ۱۵ درصد وزنی حذف می‌شوند. در این مرحله واکنش اصلی مرکاپتان با کاستیک (هیدروکسید سدیم) می‌باشد [۴].

ب- مرحله احیاء کاستیک: در این مرحله در حضور فتالوسیانین سولفون کبالت به‌عنوان کاتالیزور و اکسیژن، مرکاپتاید با واکنش زیر اکسید شده و به دی‌سولفید تبدیل می‌شود.



مرکاپتاید از طریق تشکیل یک کمپلکس شامل آنیون مرکاپتاید و اکسیژن مولکولی اکسید شده و به دی‌سولفید تبدیل می‌شود. سپس کاستیک احیاء شده به مرحله استخراج بازگردانده می‌شود. در شکل ۲، شماتیک فرآیند تصفیه LPG با استفاده از فرآیند سولفورکس نشان داده شده است.

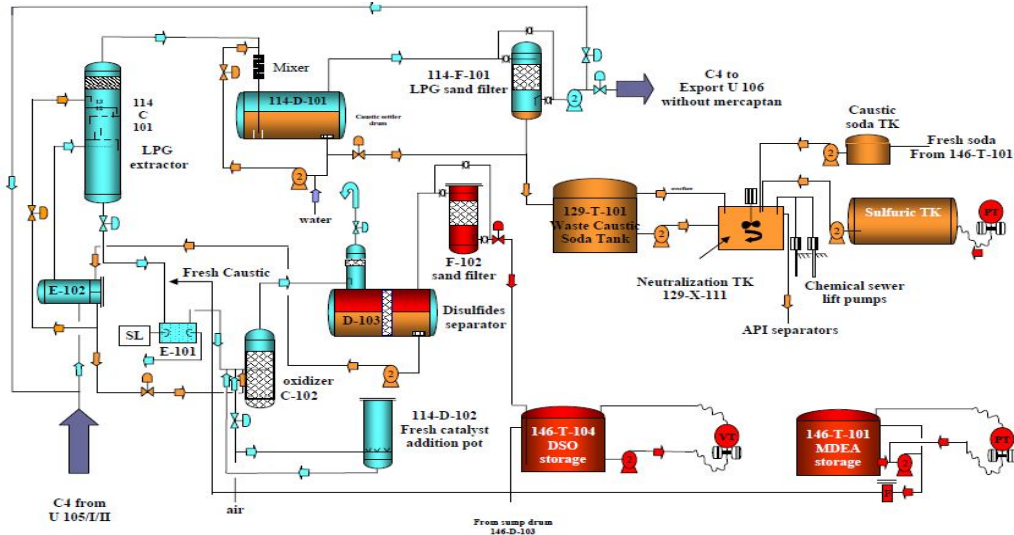
۲-۳- روش‌های تصفیه کاستیک مصرف شده

کاستیک‌ها برای جذب و حذف سولفید هیدروژن، مرکاپتان‌ها و آلاینده‌های فنل^۳ از جریان‌های محصول میانی و نهایی استفاده می‌شوند. محلول‌های کاستیک مصرف‌شده از برخی واحدهای شیرین‌سازی، بدبو هستند و باید در سامانه‌های بسته نگهداری شوند و در صورت لزوم قبل از رهاسازی با دبی کنترل شده به سیستم پساب، تصفیه شوند [۶]. از جمله دلایلی که نمی‌توان کاستیک مصرف شده را تصفیه کرد، کاستیک مصرف‌شده حاوی برخی ترکیبات کم تجزیه‌پذیر مانند اسیدهای نفتن هستند، وجود اسیدهای نفتن ممکن است منجر به مشکلات عملیاتی در فرآیندهای هوازی از طریق تشکیل کف شود، غلظت بالای اکسیژن موردنیاز در کاستیک مصرف‌شده، تصفیه مستقیم آن‌ها را غیرممکن می‌کند، دارای pH بالایی هستند که برای رشد میکروارگانیسم‌ها کافی نیست، را نام برد [۷].

چندین تکنیک برای به حداکثر رساندن استفاده مجدد از کاستیک‌ها در یک پالایشگاه وجود دارد. این تکنیک‌ها شامل بازیافت در داخل پالایشگاه یا خارج از پالایشگاه یا تخریب در داخل زباله‌سوز هستند. از این تکنیک‌ها می‌توان،

² Sulfonated cobalt phthalocyanine

³ Phenol



شکل ۲- شماتیک فرآیند تصفیه LPG در فرآیند سولفورکس [۵]

خنثی‌سازی و دفع، سوزاندن که به دلیل غلظت بسیار بالای کرسیلیک‌ها^۴، نفتن‌ها، مرکاپتان‌ها و سایر ترکیبات آلی در محلول کاستیک مصرف‌شده، می‌تواند جایگزین مناسبی برای تصفیه فاضلاب باشد، جابجایی و دفع مواد کاستیک خشک مصرف شده به‌نحوی که از تولید گردوغبار جلوگیری شود و استفاده مجدد از کاستیک مصرف‌شده در پالایشگاه را نام برد [۶].

تمام موارد فوق منجر به کاهش انتشار بو، مزایای زیست‌محیطی و استفاده مجدد از کاستیک می‌گردد. به‌طور کلی، تصفیه کاستیک مصرف‌شده در دو نوع فرآیند به‌صورت سری انجام می‌شود. اولین مورد حذف سولفیدها، فنل‌ها و سایر ترکیباتی است که می‌توانند فرآیندهای بیولوژیکی را مهار کنند. با توجه به توضیحات فوق، در این پژوهش به شبیه‌سازی واحد مرکاپتان‌زدایی پالایشگاه آبادان پرداخته شده است، ابتدا واحد در محیط نرم‌افزار ProMax شبیه‌سازی شده و پس از اعتبارسنجی شبیه‌سازی، به بررسی متغیرهای فرآیندی همچون تأثیر دبی کاستیک، تغییرات غلظت حلال کاستیک، دبی خوراک ترش و فشار برج شستشو بر میزان غلظت مرکاپتان‌ها در محصول خروجی پرداخته شده است.

۲- مروری بر پژوهش‌های پیشین

۲-۱- مقالات مروری مربوط به کارهای تجربی

غریب زاهدی و کمالی در سال ۲۰۱۴ [۸] در تحقیقی به بررسی مزیت سیستم پیش شستشو در واحد مرکاپتان زدایی پروپان مجتمع گاز پارس جنوبی فازهای ۹ و ۱۰ پرداختند. روش‌های مختلفی در صنایع نفت و گاز برای حذف ترکیبات گوگردی از برش‌های هیدروکربنی استفاده می‌شود که یکی از آن‌ها فرآیند سولفورکس است. در این روش‌ها از حلال (کاستیک) استفاده می‌شود. در فرآیند مراکس، سیستم پیش شستشو پروپان با غلظت کم کاستیک برای استخراج مرکاپتان و سایر ترکیبات گوگردی مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما این سیستم در واحدهای حذف مرکاپتان فازهای ۹ و ۱۰ مجتمع گاز پارس جنوبی استفاده نمی‌شود. این نقصان در روش سولفورکس طراحی شده در فازهای ۹ و ۱۰ پارس جنوبی باعث ایجاد مشکلاتی در فرآیند تصفیه پروپان و همچنین واحد احیای کاستیک شده است. این

⁴ Cresylic

تحقیق به دنبال بهره‌گیری از این جنبه از فرآیند و ارائه تحلیل‌های اقتصادی بود. نتایج نشان داد که استفاده از پیش‌سختشوی کاستیک در فرآیند اصلاح‌شده با افزایش واحد احیای کاستیک، می‌تواند افزایش بازده تولید پروپان و بوتان با کیفیت بالا و همچنین صرفه‌جویی در مصرف مواد شیمیایی و برخی کاربردها را به همراه داشته باشد.

صمدی و هاشمی در سال ۲۰۱۱ [۹] در تحقیقی به نقش و تأثیر دما بر فرآیند شیرین‌سازی LPG پرداختند. در پالایشگاه‌های گاز مجتمع پارس جنوبی، از فرآیند مرکپتان‌زدایی سولفورکس برای حذف مرکپتان‌های فرار و خورنده از LPG با محلول کاستیک استفاده می‌شود. این فرآیند شامل دو مرحله حذف مرکپتان‌های با وزن مولکولی کم و احیا کاستیک خروجی می‌باشد. برخی از پارامترها مانند دمای خوراک LPG، غلظت کاستیک و مرکپتان خوراک در مرحله استخراج و میزان مرکپتاید سدیم در کاستیک، غلظت کاتالیزور، دمای کاستیک، سرعت تزریق هوا در مرحله احیا از عوامل مؤثر هستند. در این مقاله بر روی عامل دما که نقش کلیدی در استخراج مرکپتان‌ها و احیا کاستیک ایفا می‌کند، تمرکز شده است. نتایج تجربی با بهینه‌سازی دما، محتوای مرکپتاید سدیم در کاستیک به دلیل کاهش اکسیداسیون خوب و کاهش ناخالصی‌های گوگرد در محصول، نشان داده شده است.

فتوحی و فرهد در سال ۲۰۱۵ [۱۰] با انجام تحقیقی به ارزیابی تجربی فرآیند حذف مرکپتان از LPG پرداختند. نانو کاتالیزورها در این مقاله برای از بین بردن مرکپتان به‌عنوان عنصر جانبی، خورنده و آلاینده به کار گرفته شده‌اند. برای این منظور، فرآیند DMD^۵ (مرکپتان‌زدایی با تقطیر) به‌عنوان یک فرآیند مرکپتان‌زدا در نظر گرفته شده است که امکان حذف مرکپتان برش‌های مختلف هیدروکربنی حتی نفت خام را به عنوان خوراک فراهم می‌کند. نانو ذرات اکسید روی به‌عنوان بستر کاتالیزوری برای حذف محتوای مرکپتان از LPG استفاده شده است. بنابراین، اثر غلظت اولیه مرکپتان در گاز مایع ورودی به بستر کاتالیزوری ارزیابی می‌شود. نتایج تجربی نشان می‌دهد که با افزایش میزان مرکپتان گاز مایع ورودی، کارایی نانو ذرات اکسید روی کاهش می‌یابد.

کازرونی و فرهد در سال ۲۰۱۶ [۱۱] به بررسی تجربی حذف گوگرد از LPG پرداختند. در این تحقیق فرآیند حذف سولفور نانو کاتالیزوری به‌صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. کیفیت حذف گوگرد از فرآیند گاز طبیعی مایع با توجه به شرایط عملیاتی و بستر کاتالیزوری که حاوی نانو اکسید فریت است، بررسی شده است. هدف از این بررسی یافتن شرایطی است که منجر به کمترین میزان گوگرد در جریان خروجی می‌شود. کسر میزان گوگرد در خروجی به میزان گوگرد در ورودی به‌عنوان معیار عملکرد در این کار در نظر گرفته شده است. اثرات شرایط عملیاتی مانند دما و فشار عملیاتی، میزان غلظت گوگرد در جریان خوراک، اندازه نانو کاتالیزور، قطر بستر و ارتفاع بستر نیز بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که با تغییر قطر بستر از ۱-۲ سانتی‌متر، نسبت حذف نیز از ۰/۰۳ تا ۰/۰۵ تغییر می‌کند.

کامپوس^۶ در سال ۲۰۱۹ [۱۲] در مقاله‌ای به بررسی کاهش مصرف استفاده از کاستیک در گوگردزدایی از گازهای بیولوژیکی پرداخت. هدف از این مطالعه بررسی این موضوع بود که آیا میکروارگانیسم‌های اکسیدکننده سولفید می‌توانند سولفید هیدروژن را در رسانایی الکتریکی بالا به گوگرد اکسید کنند. اجرای چنین فرآیند گوگردزدایی در رسانایی بالا به‌طور قابل ملاحظه‌ای مصرف کاستیک و در نتیجه هزینه‌های عملیاتی را کاهش می‌دهد. در این راستا، یک آزمایش بیوراکتور در مقیاس آزمایشگاهی برای بیش از ۱۵۰ روز در مدت ۵ ماه انجام شد. با اعمال این رسانایی

⁵ Direct metal deposition

⁶ Campos

در سیستم، می‌توان مصرف کاستیک را به میزان ۲/۳۲ کیلوگرم کاهش داد، که مطابق با صرفه‌جویی ۱/۱۴ یورو در هر کیلوگرم است. رسانایی بالاتر را نمی‌توان در آزمایشگاه بررسی کرد، زیرا به نقطه اشباع می‌رسد و وجود نمک‌ها ممکن است منجر به ایجاد مشکلات عملیاتی شود. این نتایج نشان می‌دهد که میکروارگانیسم‌های اکسیدکننده سولفید قادر به مصرف سولفید هیدروژن بدون تشکیل تیوسولفات بودند.

قربانی و رشیدی در سال ۱۳۹۳ [۱۳] به تولید و به‌کارگیری جاذبی موسوم به غربال مولکولی ۴A که قادر است با توجه به مشخصات نانو ساختار فرایندی واحدهای ۱۱۳ و ۱۱۴ در پالایشگاه پنجم پارس جنوبی، به پالایش محصولات پروپان و بوتان بینجامد، پرداخته‌اند. هدف آن‌ها رساندن محصولات این پالایشگاه به کیفیت مطلوب متناسب با بازارهای جهانی اعم از کاهش ترکیبات گوگردی و مقدار آب موجود در محصول بوده است. تهیه و تأمین جاذب پیشنهادی آن‌ها در داخل کشور امکان‌پذیر بوده و می‌تواند جایگزین واحد شستشو با کاستیک و بخش نم‌زدایی شود.

ملکی و فرهادی در سال ۱۳۸۶ [۱۴] نیز در مقاله‌ای، در گام نخست به بررسی شیمی فرایند استخراج مرکاپتان و فرایندهای بازیابی محلول کاستیک بر اساس داده‌های تجربی ارائه شده توسط دیگر پژوهشگران تمرکز کرده و پس از آن، بهینه‌سازی واحد را در فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی انجام دادند. در این بررسی متغیرهای درجه حرارت، مقدار و غلظت در گردش محلول سود و همچنین نرخ تزریق هوای ورودی به اکسیدکننده به‌عنوان عوامل اصلی مؤثر بر فرایند در نظر گرفته شدند. نتایج آن‌ها نشان داد که بهینه‌سازی واحدهای موجود، منجر به افزایش ارزش فعلی خالص کلی ۲/۹ میلیون دلار به ۳/۹ میلیون دلار در سال خواهد شد.

علمی و همکاران در سال ۲۰۲۲ [۱۵] در تحقیقی به بررسی فرآیندهای تصفیه کاستیک مصرف‌شده در پالایشگاه نفت بندرعباس پرداختند. در این پژوهش دو فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب و خنثی‌سازی با اسیدسولفوریک به منظور تصفیه فاضلاب کاستیک دورریز پالایشگاه نفت بندرعباس در جنوب ایران مورد بررسی و بهینه‌سازی قرار گرفتند. این فرآیندها در آزمایشگاه به ترتیب به‌وسیله یک راکتور شیشه‌ای و یک راکتور با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر به‌صورت نیمه‌پیوسته، به مدت ۱۸ ماه، انجام شد. آزمایش‌های فرآیند تصفیه هر دو روش بر روی تعدادی از فاکتورهای مهم انجام شد و برای بهینه‌سازی نتایج آزمایش‌ها از نرم‌افزار Design Expert استفاده شد. نتایج حاکی از آن بود که فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب کاهش ۴۳ درصدی اکسیژن موردنیاز را نشان داد، پارامترهای دما و فشار، بیشترین تأثیر را در کاهش اکسیژن موردنیاز کاستیک دور ریز داشته و فرآیند خنثی‌سازی با اسیدسولفوریک موجب کاهش ۶۸ درصدی اکسیژن موردنیاز گردیده و پارامترهای pH و دما بیشترین تأثیر را داشته‌اند.

هودا^۷ و همکاران در سال ۲۰۱۸ [۱۶] مقاله‌ای به بررسی سولفورزدایی اکسایشی از نفت سنگین با محتوای سولفور بالا پرداختند. این بررسی برای اولین بار بر روی سوخت‌های سنگین که در ابتدا حاوی بیش از ۰/۵ درصد وزنی گوگرد هستند و با فرآیند گوگردزدایی اکسایشی ارتقا یافته‌اند، تمرکز می‌کند. رویکردهای جذاب مختلف مقالات به سولفورزدایی اکسایشی با استفاده از کاتالیز همگن و ناهمگن نیز در این کار گزارش شده است. پیشرفت‌های اخیر در گوگردزدایی اکسایشی با کمک فن‌آوری فراصوت و استفاده از مایع یونی برای افزایش راندمان گوگردزدایی اکسایشی به‌طور کامل شرح داده شده و برای درک بهتر، قابلیت آن‌ها در هنگام وجود محتوای گوگرد بالا، ویسکوزیته بالا و خوراک با نقطه جوش بالا مورد بحث قرار گرفته است.

⁷ Houda

صیفی و فرهد سال ۲۰۱۶ [۱۷] با انجام مطالعه‌ای به بررسی پارامتری و تجربی فرآیند گوگردزدایی از سوخت‌های بارزش پرداختند. فرآیند حذف نانو کاتالیزوری گوگرد در این مقاله به صورت تجربی بررسی شده است. کیفیت حذف گوگرد از فرآیند گاز طبیعی مایع با توجه به بستر کاتالیزوری که حاوی نانو آلومینیوم و اکسید مس و شرایط عملیاتی است، مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از آزمایش‌ها یافتن شرایطی است که منجر به کمترین میزان گوگرد در جریان خروجی می‌شود.

۲-۲- مقالات مروری مربوط به شبیه‌سازی و مدل‌سازی

اسکودرو^۸ و همکاران در سال ۲۰۲۰ [۱۸] شبیه‌سازی و تحلیل اکسرژی یک واحد اکسیداسیون مرکاپتان را در یک پالایشگاه آمریکای لاتین انجام دادند. در این کار، واحد اکسیداسیون مرکاپتان یک پالایشگاه نفت و گاز با استفاده از تحلیل اکسرژی و حساسیت پارامتریک برای شناسایی فرصت‌های بهبود از نقطه نظر فنی و انرژی، شبیه‌سازی و ارزیابی شد. شبیه‌سازی فرآیند با استفاده از نرم‌افزار Aspen Hysys نسخه ۱۰ برای به دست آوردن موازنه جرم و انرژی گسترده انجام شد. نتایج شبیه‌سازی با داده‌های موجود در مقالات اعتبارسنجی شد. همچنین تأثیر شرایط عملیاتی بر عملکرد فنی از طریق تحلیل پارامتری مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تجزیه و تحلیل اکسرژی برای دو مطالعه موردی یعنی مورد مینا و مورد بهبود یافته اعمال شد. راندمان اکسرژی کلی، تخریب اکسرژی، اکسرژی تجهیزات، و بازده در هر مرحله با بیشترین تلفات اکسرژی محاسبه شد. مقایسه بین هر دو حالت پایه و جایگزین به منظور تجزیه و تحلیل افزایش بازده اکسرژی انجام شد. بازده اکسرژی ۸۴/۲۱ درصدی برای حالت پایه به دست آمد، در حالی که برای حالت جایگزین پس از اعمال حساسیت پارامتریک، این مقدار به ۸۱/۹۵ درصد رسید. این کاهش ۲/۲۶ درصدی ناشی از افزایش برگشت‌ناپذیری یا تخریب اکسرژی و اکسرژی اتلافی برای دستیابی به محصولی با استانداردهای کیفی بهتر است.

ادیب و همکاران در سال ۲۰۱۸ [۱۹] در مطالعه‌ای به بررسی میزان گوگرد در پروپان و بوتان پس از تصفیه گاز در یک واحد تصفیه پرداختند. در این تحقیق از هوش مصنوعی برای پیش‌بینی میزان گوگرد محصولات پروپان و بوتان واحد تصفیه LPG واحد فرآوری گاز پارس جنوبی عسلویه استفاده شده است. مجموعه‌ای از هفت داده ورودی/خروجی واحد هرکدام شامل ۳۶۵ داده برای بهینه‌سازی و آزمایش مدل استفاده شده است. با توجه به نتایج این مطالعه موردی، هوش مصنوعی می‌تواند به عنوان یک رویکرد دقیق قابل اعتماد برای مدل‌سازی محتوای گوگرد واحد تصفیه LPG یک واحد فرآوری گاز طبیعی در نظر گرفته شود.

اسماعیلی و همکاران در سال ۲۰۲۲ [۲۰] شبیه‌سازی و بهینه‌سازی مرکاپتان زدایی پروپان و بوتان در پالایشگاه‌های گاز پارس جنوبی را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق با استفاده از نرم‌افزار Petro-Sim که مخصوص شبیه‌سازی واحدهای فرایندی در صنعت نفت و گاز است، واحدهای ۱۱۳ و ۱۱۴ و ۱۱۵ پالایشگاه گاز فاز ۹ و ۱۰ پارس جنوبی شبیه‌سازی شده است. نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج آزمایش‌های تجربی و داده‌های موجود در اسناد طراحی واحد مقایسه شده است. حداکثر خطای بین نتایج شبیه‌سازی و داده‌های طراحی ۷ درصد بود که تطابق بالایی بین آن‌ها دیده می‌شود و نشان از صحت شبیه‌سازی دارد. در ادامه با استفاده از ابزار بهینه‌ساز نرم‌افزار به بهینه‌سازی مؤلفه‌های

⁸ Escudero

عملیاتی پرداخته شده است. تابع هدف در بهینه‌سازی به حداقل رساندن غلظت متیل و اتیل مرکاپتان در جریان‌های محصول هر یک از واحدها است. نتایج بهینه‌سازی فرایند نشان می‌دهد که با افزایش دمای استخراج در واحد ۱۱۵ به ۴۶ درجه سانتی‌گراد می‌توان غلظت مرکاپتان در محصولات را کاهش داد. سایر مؤلفه‌های مستقل بر نتیجه نهایی فرآیند تأثیری ندارند و بدون تغییر مانده‌اند.

علیزاده و پورافشار در سال ۱۳۹۱ [۲۱] استفاده از فرایندهای گوگردزدایی جدید مانند گوگردزدایی زیستی، گوگردزدایی کاتالیزوری و غشایی و مقایسه آن‌ها با فرایند گوگردزدایی از مایعات گازی سبک (پروپان و بوتان) به روش مراکس و ارزیابی فنی و اقتصادی این فرآیند را مورد بررسی قرار دادند. به این منظور و پس از مرور کلیه فناوری‌های گوگردزدایی از مایعات نفتی، واحد مراکس با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌سازی Aspen Hysys و دو نوع خوراک پروپان و بوتان مایع، شبیه‌سازی شد و سپس ارزیابی‌های اقتصادی بر مبنای آن صورت گرفت.

صمدی افشار و حرافی در سال ۱۳۹۱ [۲۲] در مقاله‌ای به بررسی تأثیر تزریق روغن شستشو و نقش آن در پایداری تولید واحد مرکاپتان‌زدایی پرداختند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که در طول فرآیند سولفورکس، روغن دی‌سولفید تولیدی از سیستم باید به‌عنوان محصول جانبی واحد، از سیستم خارج شود و در صورتی که این جداسازی به طور کامل انجام نشود، احتمال بالا رفتن میزان سولفور در خروجی واحد شیرین‌سازی بیشتر می‌شود و در صورتی که از مقدار ۸۰ ppm تجاوز کند، محصول خروجی به لحاظ کیفیت مطلوب نبوده و باید پروپان و بوتان را برای مدتی به فلر ارسال کرد تا مشکل واحد شیرین‌سازی مرتفع گردد.

جیاجوتی^۹ در سال ۲۰۱۵ [۲۳] در مقاله‌ای به بررسی تأثیر گوگردزدایی از نفت خام ترش در صنایع پتروشیمی پرداخت. این مطالعه با هدف بررسی اثر گوگردزدایی از نفت خام با استفاده از شستشوی کاستیک انجام شد. روش شستشوی کاستیک عمدتاً برای حذف سولفیدها از نفت خام با استفاده از محلول کاستیک است. در این کار نسبت دوز سود در نفت خام افزایش یافته تا سطح گوگرد در هر میلیون واحد (ppm) کاهش یابد. چهار محلول سود با درصد‌های مختلف تهیه و با ۱ لیتر نفت خام مخلوط و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. از چهار غلظت مختلف، سود ۰/۲ درصد، کاهش قابل توجه گوگرد (۵۰ درصد) را نسبت به سایر غلظت‌ها نشان می‌دهد. در نتیجه، شستشوی کاستیک با غلظت ۰/۲ درصد می‌تواند راه‌حل مناسبی برای گوگردزدایی از نفت خام ترش صنعت پتروشیمی باشد. رضایی و همکاران در سال ۱۳۹۳ [۲۴] در تحقیقی به بررسی اثر افزایش حلال، نوع و غلظت افزودنی‌ها در گوگردزدایی با کاستیک در واحد مرکاپتان‌زدا پرداختند. در این پژوهش، جداسازی گونه‌های دی‌سولفیدی از کاستیک مصرفی واحدهای مرکاپتان‌زدایی در مقیاس آزمایشگاهی مورد ارزیابی قرار گرفته و تأثیر افزایش دمولسیفایر (نوع و غلظت افزودنی‌ها) با استفاده از آزمایش‌های معمول بر روی متغیرهای مختلف نظیر نوع، غلظت و نیز بررسی اثر حال و زمان در کارایی گوگردزدایی از کاستیک بررسی شده است. نتایج حاصل بازده بالایی در احیا کاستیک مصرفی با غلظت بهینه دمولسیفایر و حلال را نشان می‌دهد. افزایش دمولسیفایر، باعث کاهش بیشتر ترکیبات گوگردی در کاستیک تا حدود ۲۰ ppm شده است. در این فرآیند بهترین حلال جهت گوگردزدایی از کاستیک، حلالی با ساختار نزدیک به برش اصلی با میزان کم گوگرد می‌باشد. بدین ترتیب محلول کاستیک مصرفی قابلیت استفاده مجدد را خواهد داشت. این امر سازگار با محیط‌زیست و به لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه می‌باشد.

^۹ Jeyajothi

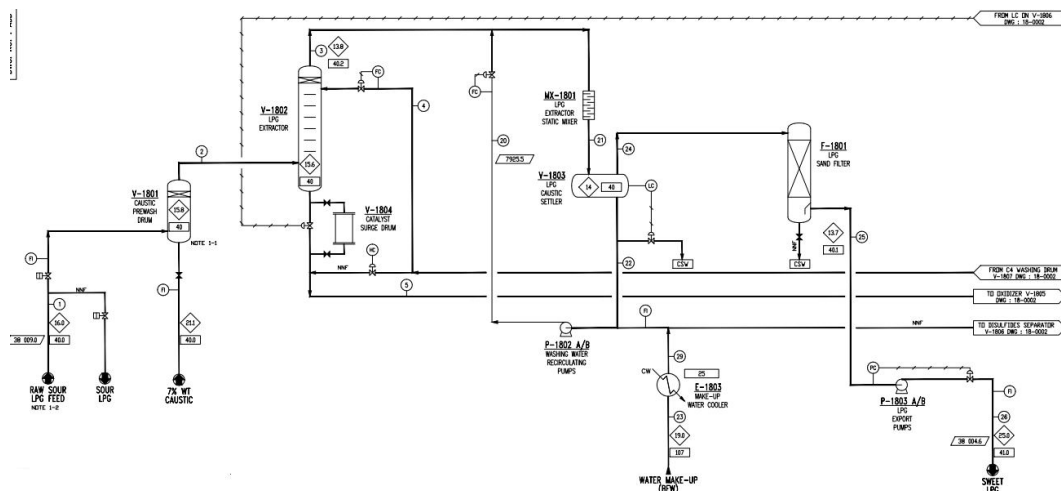
گنجولی^{۱۰} و همکاران در سال ۲۰۱۳ [۲۵] در مقاله‌ای به بررسی پارامتریک مرکاپتان زدایی در یک واحد استخراج LPG پرداختند. در این مطالعه یک روش تقریباً تجربی، برای تخمین دقیق پارامترهای عملیاتی نظیر دما، غلظت کاستیک و نسبت دبی جرمی حلال به خوراک و پارامترهای سیستم ارائه شده است. نتایج و تخمین‌های به دست آمده پس از اعتبارسنجی با مقالاتی مرتبط با مرکاپتان زدایی که اخیراً از بوتان و پروپان به‌عنوان خوراک استفاده کرده‌اند، تطابق قابل قبولی را به همراه داشته است.

احسانی و همکارانش در سال ۲۰۱۳ [۲۶] نیز به بررسی سینتیک تبدیل اتیل مرکاپتان در بنزین و نفت سفید پرداخته و این فرایند را مدل‌سازی و شبیه‌سازی نمودند. آزمایش در راکتور نیمه‌پیوسته انجام شد و ثابت شد که افزایش دما باعث بهبود سرعت واکنش می‌شود. آن‌ها نتایج به دست آمده را مورد آنالیز قرار داده و معادله‌ای برای سرعت واکنش پیشنهاد کردند. همچنین به این نتیجه رسیدند که مقدار اکسیژن محلول در فاز گاز هیچ‌گونه تأثیری در سرعت واکنش نداشته و ماهیت فاز حلال آلوده به مرکاپتان نیز تأثیری بر سرعت واکنش ندارد. همچنین در این کار اثر فشار نیز با دو برابر شدن فشار جریان اکسیژن مورد بررسی قرار گرفت، اما هیچ‌گونه تغییری در سرعت واکنش مشاهده نشد.

۳- شبیه‌سازی و آنالیزها

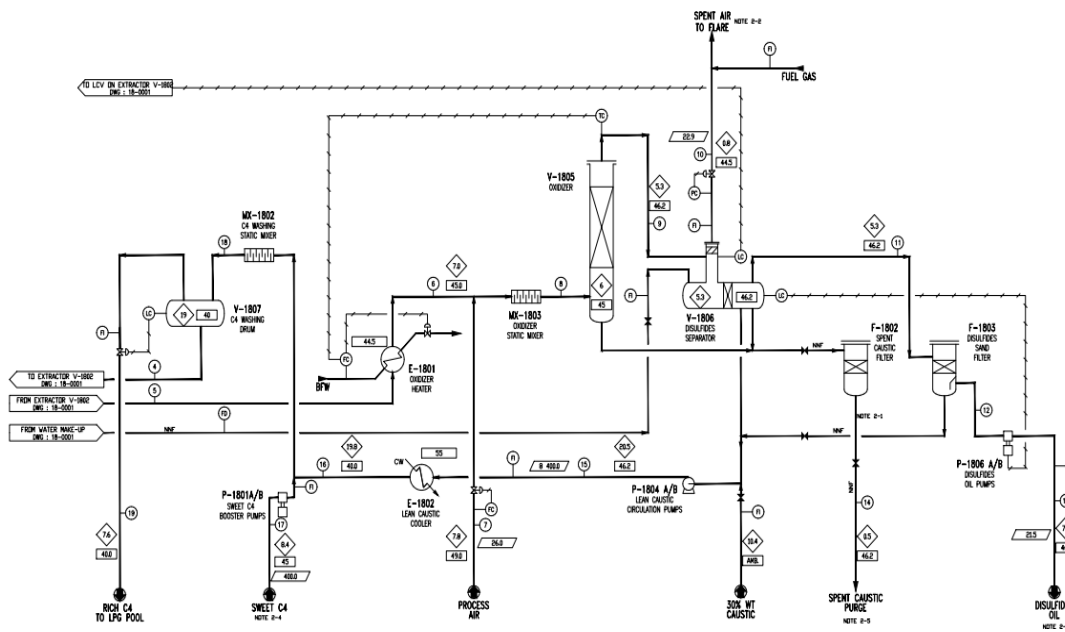
۳-۱- شرح فرآیند روند فعلی شستشوی کاستیک پالایشگاه آبادان

در شکل‌های ۳ و ۴، به ترتیب نمودار جریان فرآیند برای بخش‌های جذب مرکاپتان‌ها و احیاء کاستیک در پالایشگاه آبادان نشان داده شده است. همچنین ترکیب خوراک ورودی و کاستیک در گردش نیز در جدول ۱، لیست شده است. خوراک در شرایط عملیاتی ۴۰ درجه سانتیگراد و فشار ۱۵/۸ بار-نسبی با دبی ۳۸۰۲۸/۵ کیلوگرم بر ساعت در فاز مایع از پایین وارد برج شستشو با کاستیک شده است (V-1802). جریانی از کاستیک در شرایط عملیاتی ۴۰ درجه سانتیگراد و فشار ۱۸/۹ بار-نسبی با شدت وزنی ۸۳۹۸/۱ کیلوگرم بر ساعت از بالا وارد استخراج‌کننده شده است تا با انجام واکنش بین کاستیک و مرکاپتان‌ها، آن‌ها را از جریان LPG جذب و جداسازی کند.



شکل ۳- نمودار جریان فرآیند برای بخش جذب مرکاپتان‌ها

¹⁰ Ganguly



شکل ۴- نمودار جریان فرآیند برای بخش احیاء کاستیک

از بالای برج شستشو جریان هیدروکربنی تصفیه شده در شرایط عملیاتی $40/2$ درجه سانتیگراد و فشار $13/8$ بار- نسبی تقریباً عاری از مرکاپتان بوده که به سمت مخزن V-1803 ارسال شده است تا با استفاده از جریان آب جبرانی، کاستیک باقیمانده احتمالی در این جریان کاملاً شسته شود. جریان آب از طریق P-1802 به سمت مخزن پمپاژ شده است. جریان LPG در خروج از مخزن مذکور با دبی $38004/6$ کیلوگرم بر ساعت ابتدا از فیلتر F-1801 عبور می کند تا در صورت وجود ذرات شن و ماسه تفکیک شوند و در ادامه با فشار $13/7$ بار-نسبی و دمای $40/1$ درجه سانتیگراد از طریق پمپ P-1803 به فشار 25 بار-نسبی رسیده و محصول LPG شیرین شده را تشکیل داده است. از پایین برج شستشو نیز جریان غنی کاستیک در شرایط عملیاتی 40 درجه سانتیگراد و $15/6$ بار-نسبی توسط شیر کاهنده به فشار $7/7$ بار-نسبی رسیده است و به سمت اکسیدکننده، در بخش احیاء کاستیک ارسال شده است. جریان کاستیک غنی از گوگرد در بخش بازیابی ابتدا در مبدل حرارتی E-1801 تا دمای 45 درجه سانتیگراد پیش گرم شده و با هوا در یک همزن مخلوط می شود. مخلوط حاصل در شرایط عملیاتی 45 درجه سانتیگراد و 6 بار-نسبی وارد اکسیدایزر (V-1805) شده است جایی که مرکاپتانها با اکسیژن موجود در هوای ورودی واکنش داده و تبدیل به دی سولفید شده اند.

جدول ۱- ترکیب خوراک ورودی و کاستیک ورودی به برج شستشو

(کیلو مول بر ساعت)		ترکیبات
خوراک	کاستیک	
۰	۰/۱۸	اکسیژن
۰	۱/۲۸	نیتروژن
۱/۱۴	۳۹۳/۱۲	آب
۰/۲۵	۰	اتان
۷۳/۴۴	۰	پروپان

۹۳/۴۵	۰	ایزوبوتان
۳۵/۱۲	۰	بوتان
۱۰/۵۹	۰	پنتان
۰/۲۷	۰	هگزان
۰/۰۸	۰	متیل مرکاپتان
۰/۳۴	۰	اتیل مرکاپتان
۰	۰	دی‌متیل دی‌سولفید
۰	۰/۰۱	دی‌اتیل دی‌سولفید
۰	۳۱/۵۴	هیدرواکسید سدیم
۲۶۵/۲۸	۰	پروپن
۵۸/۶	۰	۱-بوتن
۸۲/۳۱	۰	ایزوبوتن
۱۳۲/۰۳	۰	۲-بوتن

از بالای اکسیدکننده یک جریان در شرایط عملیاتی ۵/۳ بار-نسبی و دمای ۴۶/۲ درجه سانتیگراد با شدت ۸۴۲۵ کیلوگرم بر ساعت خارج شده و وارد جداکننده دی‌سولفیدها می‌شود. از بالای این جداکننده هوای اضافی خارج می‌شود که به سمت فلر هدایت شده است. در جداکننده V-1806 علاوه بر جداسازی کاستیک بازیابی شده، جریانی از دی‌سولفیدها نیز تفکیک شده که با استفاده از پمپ P-1806 به فشار ۷/۶ بار-نسبی رسیده‌اند و با شدت ۲۱/۵ کیلوگرم بر ساعت خارج شده‌اند. در نهایت کاستیک بازیابی شده از طریق پمپ P-1804 به فشار ۲۰/۵ بار-نسبی رسیده و توسط کولر E-1802 تا دمای ۴۰ درجه سانتیگراد خنک‌سازی و با فشار ۱۹/۸ بار نسبی به سمت مخزن V-1807 و از آنجا نیز به سمت برج شستشو در بخش جذب ارسال شده است.

۳-۲- شبیه‌سازی

۳-۲-۱- مدل ترمودینامیکی

با توجه به سیستم شیمیایی حاوی کاستیک، بسته خواص تخصصی کاستیک-پنگ رابینسون (PR^{11}) برای شبیه‌سازی استفاده شد. در این بسته خواص، مدل الکترولیت ELR برای به دست آوردن مقادیر دقیق لزجت یا ویسکوزیته برای محلول کاستیک استفاده شده است. علاوه بر این شرکت تولیدکننده پرومکس توصیه نموده که در هنگام شبیه‌سازی سیستم حاوی کاستیک برای مدل حجم مولی از رابطه $COSTALD^{12}$ استفاده شود [۲۷]. روش $COSTALD$ حجم مایع را با رابطه زیر محاسبه می‌کند:

$$V_s = V^* V^{(0)} [1 - \omega_{SRK} V^{(d)}] \quad (۲)$$

$$V^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3} \quad (۳)$$

$$0.25 < T_r < 0.95$$

¹¹ Peng-Robinson

¹² Corresponding States Liquid Density

$$V^{(\delta)} = \frac{e + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3}{T_r - 1.00001} \quad (4)$$

$$0.25 < T_r < 1.0$$

در این رابطه‌های فوق a,b,c,d,e,f,g,h ثابت های عددی هستند. T_r دمای نقصانی، V^* پارامتر حجم ویژه، $V^{(o)}$ تابع مولکول کروی، $V^{(d)}$ تابع انحراف، V_s حجم مایع اشباع شده و W_{SRK} مقدار بهینه شده ضریب بی مرکزی است که بر مبنای معادله ساو-ردلیش کوانگ (SRK^{۱۳}) بدست می آید. الکترولیت ELR^{۱۴} یک بسته خواص از پیش تعیین شده است. بسته خواص الکترولیت ELR یک مدل انرژی گیبس اضافی-ضریب فعالیت بوده که ضرایب فعالیت فاز مایع را برای پیش بینی تعادل فاز چند جزئی محاسبه می کند. این پیش بینی با انجام اصلاحات عمده انجام می شود. انواع بسته الکترولیتی برای سامانه های حاوی ترکیباتی که یون های تشکیل شده نظیر آمونیاک و آمین ها و گازهای اسیدی را تفکیک می کنند، قابل استفاده هستند [۲۸].

مدل انرژی گیبس اضافی، مولکولی برای برهم کنش مولکولی یونی بین تمامی اجزاء فاز مایع خالص شرح داده شده است. مدل الکترولیت-پنگ رابینسون و مدل الکترولیت-SRK خواص فاز مایع را به وسیله مدل الکترولیتی ELR پیش بینی نموده و خواص فاز بخار با استفاده از معادله حالت PR و SRK به ترتیب قابل محاسبه است. انرژی گیبس اضافی مولی یک سیستم الکترولیتی با حلال ترکیبی طبق روابط (۱) الی (۴) تعریف شده است. در حقیقت پرومکس با استفاده از این روابط مخرج ضرایب فعالیت سیستم کاستیک-آب-مرکاپتان را محاسبه می کند [۲۸].

$$\frac{g^E}{RT} = -\left(\sum_k x_k\right)(1000/M_s)^{1/2} \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho}\right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) \quad (5)$$

جایی که:

$$A_\phi = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{2\pi N_A d}{1000}\right)^{1/2} (e^2 DkT)^{3/2} \quad (6)$$

$$I_x = \left(\frac{1}{2}\right) \sum Z_i^2 x_i \quad (7)$$

ضریب فعالیت برای هر جزء یونی یا مولکولی (حل شده یا حلال) را می توان از طریق رابطه ۸، محاسبه نمود [۲۸]:

$$\ln \gamma_i = -(1000/M_s)^{1/2} A_\phi \left\{ \left(2Z_i^2/\rho\right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \left(Z_i^2 I_x^{3/2}\right) / (1 + \rho I_x^{1/2}) \right\} \quad (8)$$

در این روابط A_ϕ پارامتر دیبای هوکل^{۱۵} برای ضریب اسمزی، d دانسیته متوسط حلال، D ثابت دی الکترونیک برای حلال، e الکترون یا بار اولیه در سیستم الکترواستاتیک، g^E انرژی گیبس اضافی مولی، I_x بار یونی براساس کسر مولی، k ثابت بولتزمن معادل 1.38×10^{-23} J/K، M_s وزن مولکولی متوسط حلال، N_A ثابت آووگادرو معادل 1/kmol، R ثابت گازها معادل 8.3145 J/mol.K، T دمای مطلق، x_i کسر مولی فاز مایع جزء i براساس گونه

¹³ Soave-Redlich-Kwong

¹⁴ Extended Long Range

¹⁵ Debye-Hückel

های واقعی، مولکولی و یونی، Z_i مقدار مطلق بار یونی جزء i ، γ_i ضریب فعالیت جزء i ، ρ نزدیکترین پارامتر رویکرد معادله پیتزر-دیبا-هوکل (PTH^{16}) است.

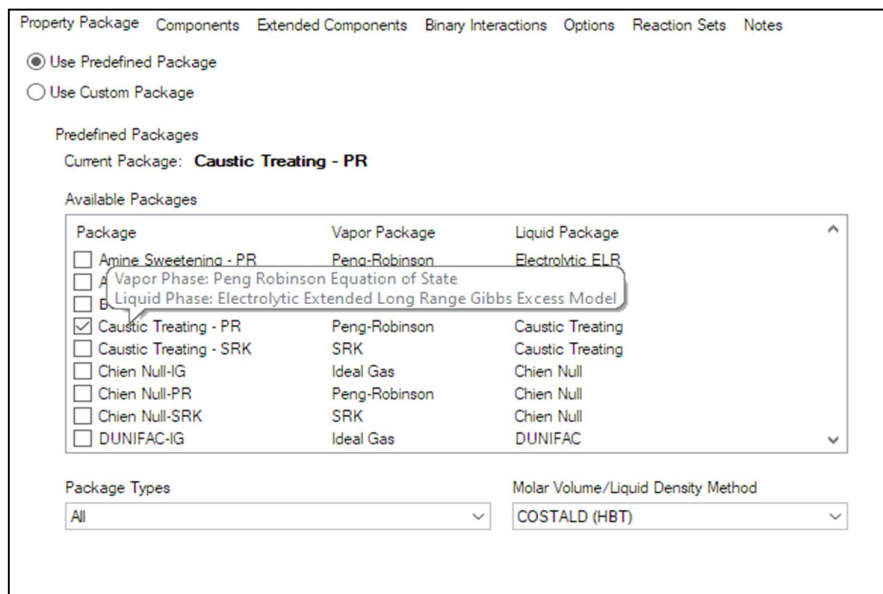
این شبیه‌سازی با استفاده از بسته خواص تخصصی کاستیک-پنگ رابینسون که در شکل ۵، نشان داده شده انجام گرفته است. پرومکس جذب ترکیبات گاز اسیدی نظیر مرکاپتان‌ها را از جریان‌های مایع یا بخار به وسیله محلول‌های کاستیک انجام می‌دهد.

۳-۲-۲- فرضیات اعمال شده در شبیه‌سازی

- شبیه‌سازی برج در حالت پایا انجام شده است.
- برج جداسازی دارای مراحل تعادلی ایده‌آل است.
- اتلاف حرارتی در مبدل حرارتی، برج جداسازی و برج جذب ناچیز فرض شده است.
- اکسیدایزر به صورت یک راکتور تبدیلی با میزان تبدیل ۱۰۰ درصد در نظر گرفته شده است.
- واکنش‌های اکسیدایزر به صورت تبدیلی تعریف شده و ماده محدود کننده مرکاپتان می‌باشد که براساس میزان تبدیل ۱۰۰ درصد در واکنش شرکت داده می‌شود.

۳-۲-۳- اعتبارسنجی مدل

در شکل ۶، شماتیک شبیه‌سازی فرآیند شیرین‌سازی خوراک LPG و حذف مرکاپتان‌ها از آن توسط جریان حلال کاستیک در پالایشگاه آبادان با استفاده از نرم‌افزار پرومکس نشان داده شده است. در این بخش از تحقیق نتایج حاصل از شبیه‌سازی پرومکس با فرآیند فعلی مورد مقایسه قرار گرفته‌اند و طی جدول ۲ و ۳، این مقایسه برای جریان‌های مهم صورت گرفته شده است.



شکل ۵- انتخاب مدل ترمودینامیکی کاستیک پینگ رابینسون در نرم‌افزار پرومکس

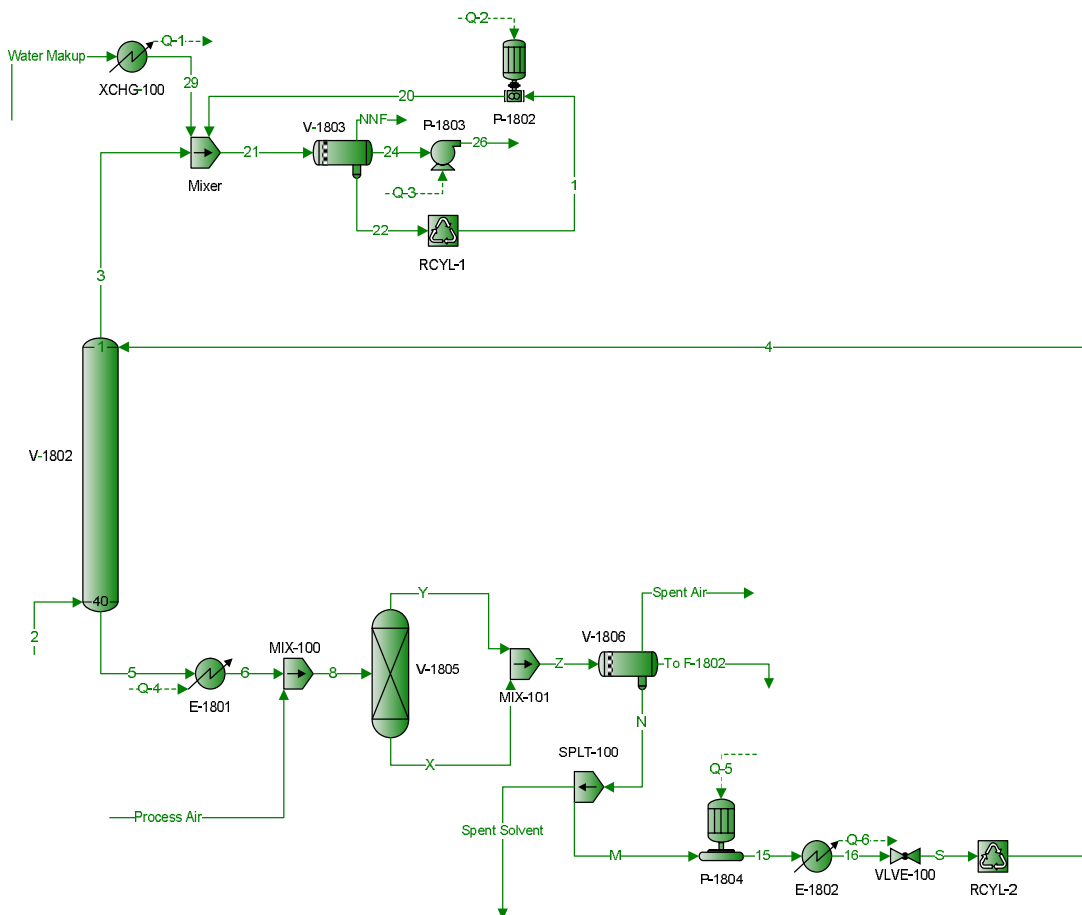
¹⁶ Pitzer-Debye-Hückel (PDH) equation

با توجه به مقایسه صورت گرفته بین نتایج واقعی (اسناد عملیاتی پالایشگاه آبادان)، مقادیر گزارش شده توسط شبیه سازی پرومکس در جدول های ۲ و ۳، و مجموع خطای محاسباتی کمتر از ۱۰ درصد می باشد، نشان می دهد دقت مدل انجام شده مناسب بوده، که این امر به دلایل انتخاب مدل ترمودینامیکی منطبق و قدرت تخمین خواص آن میزان و دقت داده های ورودی نسبت به شرایط واقعی واحد در محیط شبیه سازی است.

البته در بعضی موارد خطای نسبی بالا می باشد که به دلیل ناچیز بودن مقادیر دبی آن ها کوچک ترین تغییر در آن ها باعث افزایش میزان خطا می شود. دلیل دیگر این خطا استفاده از شکل مولکولی واکنش های شکست حرارتی است. دلیل این امر واکنش های شکست در دو شکل رادیکالی و مولکولی می باشد که شکل رادیکالی دارای تعداد زیادی واکنش است که برای شبیه سازی مناسب نیست.

۴- بررسی اثر تغییر پارامترهای فرآیندی

در بخش قبلی، به شبیه سازی واحد سولفورکس با استفاده از داده های پالایشگاهی و سپس با استفاده از اطلاعات خروجی برنامه به اعتبارسنجی شبیه سازی پرداخته شده است. در ادامه به بررسی تأثیر دبی کاستیک، تغییرات غلظت حلال کاستیک، دبی خوراک ترش و فشار برج شستشو بر میزان غلظت مرکاپتان ها در محصول خروجی پرداخته شده است.



شکل ۶- شماتیک شبیه سازی فرآیند فعلی تصفیه جریان LPG در پالایشگاه آبادان با نرم افزار پرومکس

۴-۱- ارزیابی دبی کاستیک

در روند فعلی فرآیند شستشوی هیدروکربن‌ها عامل مهم و چالش اصلی میزان غلظت مرکاپتان‌ها در محصول خروجی است؛ لذا در شکل ۷، اثر دبی کاستیک به‌عنوان یکی از متغیرهای فرآیندی بررسی شده است. با توجه به شکل ۷ و همچنین میزان متیل مرکاپتان و اتیل مرکاپتان در خوراک ورودی، با افزایش دبی کاستیک محتوای مرکاپتان‌های اتیل و متیل در محصول تولیدی کاسته شده است. علت این امر افزایش مقدار کاستیک همراه با بالا رفتن دبی حلال و افزایش واکنش بین کاستیک و گوگرد می‌باشد.

۴-۲- ارزیابی غلظت کاستیک

با توجه به شکل ۸، غلظت کاستیک در کاهش محتوای گوگرد محصول خروجی به شدت تأثیر دارد. با افزایش غلظت سود، واکنش بین کاستیک و گوگرد بیشتر شده، در نتیجه حلال راحت‌تر و بهتر می‌تواند عملیات شیرین‌سازی را انجام دهد. به بیان دیگر طبق شکل ۸، غلظت کاستیک با محتوای گوگرد رابطه عکس دارد.

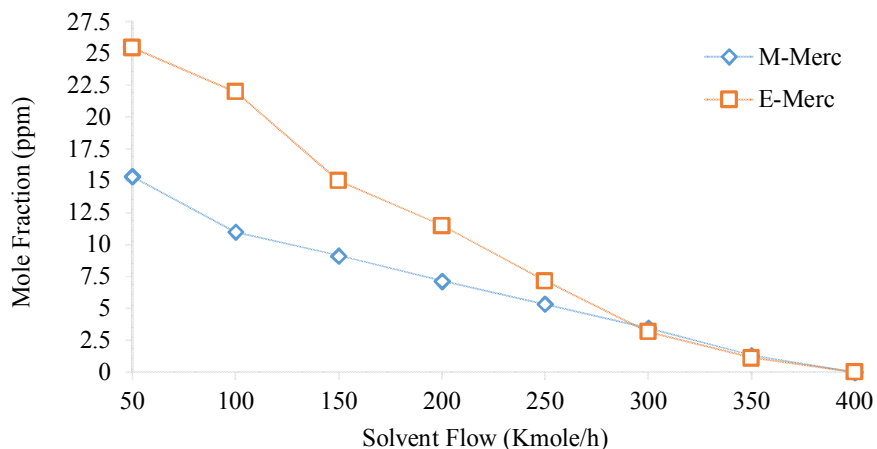
جدول ۲- مقایسه نتایج (کیلو مول بر ساعت) برای جریان‌های مهم

ترکیبات	جریان ۳			جریان ۴			جریان ۵		
	خطا (درصد)	پرومکس	واقعی	خطا (درصد)	پرومکس	واقعی	خطا (درصد)	پرومکس	واقعی
اکسیژن	۰	۰	۰	۰	۰	۰/۱۸	۰	۰	۰/۱۸
آب	-	۰/۱۶	۲/۲۲	۰/۰۱	۳۹۳/۷۹	۳۹۳/۷۸	۰/۰۱	۳۹۴/۲۴	۳۹۳/۱۲
اتان	۰	۰/۲۵	۰/۲۵	۰	۰	۰	۰	۰	۰
پروپان	۰/۰۱	۷۳/۴۳	۷۳/۴۴	۰	۰	۰	۰	۰/۰۱	۰
ایزوبوتان	۰/۰۱	۹۳/۴۴	۹۳/۴۵	۰	۰	۰	۰	۰	۰
بوتان	۰	۳۵/۱۲	۳۵/۱۲	۰	۰	۰	۰	۰	۰
پنتان	۰	۱۰/۵۹	۱۰/۵۹	۰	۰	۰	۰	۰	۰
هگزان	۰	۰/۲۷	۰/۲۷	۰	۰	۰	۰	۰	۰
متیل مرکاپتان	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰/۰۸	۰/۰۸
اتیل مرکاپتان	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰/۳۴	۰/۳۴
دی‌متیل دی-سولفید	۰	۰/۰۱	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰
دی‌اتیل دی-سولفید	۰	۰	۰/۰۱	۰	۰	۰/۰۱	۰	۰	۰
هیدرواکسید سدیم	۰	۰	۰/۰۹	۰/۱۵	۳۱/۴۹	۳۱/۵۴	۰/۱۵	۳۱/۴۹	۳۱/۰۳

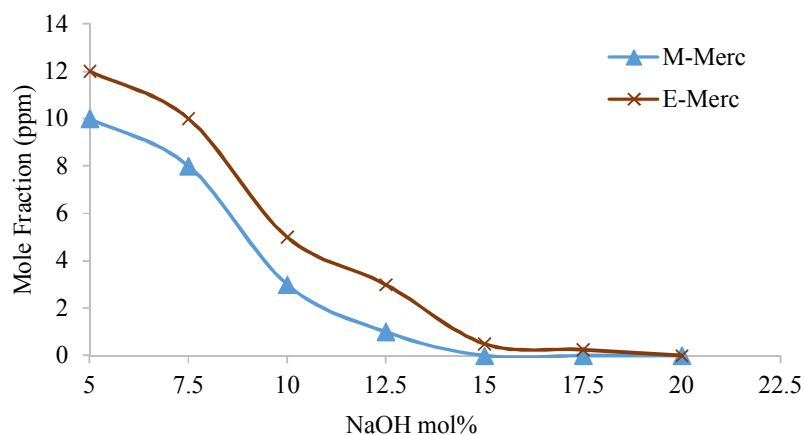
•	•	•	•	•	•	•	۰/۰۴	۲۶۵/۱۶	۲۶۵/۲۸	پروپن
•	•	•	•	•	•	•	۰/۰۲	۵۸/۵۹	۵۸/۶	۱- بوتن
•	•	•	•	•	•	•	۰/۰۲	۸۲/۲۹	۸۲/۳۱	ایزوبوتن
•	•	•	•	•	•	•	۰/۰۱	۱۳۲/۰۲	۱۳۲/۰۳	۲- بوتن
۰/۳۶	۴۰/۱۶	۴۰/۱	۰/۰۱	۴۰/۰۱	۴۰	۰/۳	۴۰/۱۴	۴۰/۰۲		دما (°C)
•	۷/۷	۷/۷	•	۱۸/۹	۱۸/۹	•	۱۳/۱۳۸	۱۳/۸		فشار (barg)

جدول ۳- مقایسه شرایط ترمودینامیکی جریان‌های فرآیندی

شرایط	جریان ۳		جریان ۴		جریان ۵	
	واقعی	پرومکس	واقعی	پرومکس	واقعی	پرومکس
دما (□)	۴۰/۲	۴۰/۱۴	۴۰	۴۰/۰۱	۴۰/۱	۴۰/۱۶
فشار (barg)	۱۳/۸	۱۳/۸	۱۸/۹	۱۸/۹	۷/۷	۷/۷
دبی ($\frac{\text{kmole}}{\text{h}}$)	۷۵۳/۶۴	۷۵۳/۶	۴۲۶/۷۸	۴۲۶/۶۹	۴۲۶/۰۳	۴۲۶
خطای محاسباتی	۰/۱۶ (درصد)		۰/۰۳ (درصد)		۰/۳۸ (درصد)	
شرایط	جریان ۸		جریان ۷		جریان ۹	
	واقعی	پرومکس	واقعی	پرومکس	واقعی	پرومکس
دما (□)	۴۵	۴۴/۹۳	۴۹	۴۹	۴۶/۲	۴۶/۲۵
فشار (barg)	۶	۶	۷/۸	۷/۸	۵/۳	۵/۳
دبی ($\frac{\text{kmole}}{\text{h}}$)	۴۲۶/۹۳	۴۲۶/۹	۰/۹	۰/۹	۴۲۶/۸۳	۴۲۶/۷۸
خطای محاسباتی	۰/۱۵ (درصد)		۰ (درصد)		۰/۱ (درصد)	
شرایط	جریان ۱۵		جریان ۱۶		جریان ۱۴	
	واقعی	پرومکس	واقعی	پرومکس	واقعی	پرومکس
دما (□)	۴۶/۲	۴۴/۹۲	۴۰	۴۰	۴۶/۱	۴۶/۲۷
فشار (barg)	۲۰/۵	۲۰/۵	۱۹/۸	۱۹/۸	۰/۵	۰/۵
دبی ($\frac{\text{kmole}}{\text{h}}$)	۴۲۶/۸	۴۲۶/۷۸	۴۲۶/۸	۴۲۶/۸	۰/۱۶	۰/۶۸
خطای محاسباتی	۲/۷۷ (درصد)		۰ (درصد)		۱/۷ (درصد)	



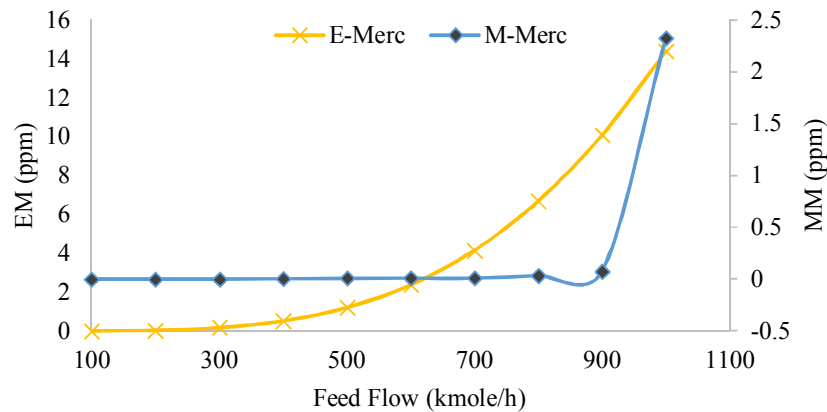
شکل ۷- اثر تغییرات دبی حلال کاستیک بر غلظت مرکاپتان‌ها در محصول تولیدی



شکل ۸- اثر تغییرات غلظت حلال کاستیک بر محتوای مرکاپتان‌ها در محصول تولیدی

۳-۴- ارزیابی دبی خوراک ترش

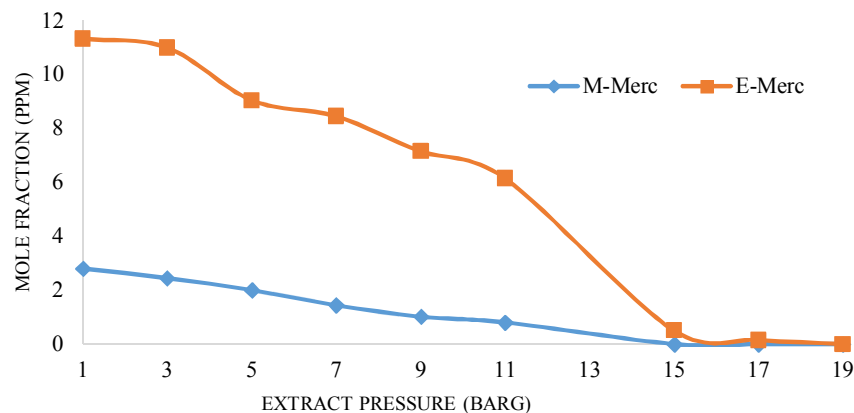
شکل ۹، اثر دبی خوراک ورودی به برج شستشو را بر محتوای مرکاپتان‌ها در محصول شیرین نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۹، افزایش دبی خوراک بخصوص بر روی اتیل مرکاپتان بیشتر اثر داشته و روند صعودی برای این ترکیب گوگردی محسوس‌تر شده است. البته طبق این شکل برای متیل مرکاپتان هم روند صعودی غلظت در خروجی ایجاد شده، ولی با این تفاوت که واکنش دهنده‌گی متیل مرکاپتان به شدت بیشتر از اتیل مرکاپتان می‌باشد و به همین دلیل مقادیر کمی برای اتیل مرکاپتان بیشتر هستند. در فرآیند شستشوی مرکاپتان‌ها، هر چه مرکاپتان سنگین‌تر شود، جذب آن توسط کاستیک سخت‌تر خواهد بود و به همین دلیل برای حذف ترکیبات گوگردی سنگین فرآیند کاستیک توصیه نمی‌شود.



شکل ۹- اثر تغییرات دبی جریان خوراک ترش بر محتوای مرکاپتان‌ها در محصول تولیدی

۴-۴- ارزیابی فشار برج شستشو

فشار برج شستشو در این قسمت بررسی گردید و با توجه به شکل ۱۰، با افزایش فشار برج استخراج‌کننده به تدریج از محتوای گوگرد (اتیل مرکاپتان و متیل مرکاپتان) محصول تولیدی کاسته شده است. در عملیات شستشوی مرکاپتان‌ها افزایش فشار باعث بیشتر شدن جذب مرکاپتان‌ها می‌شود و همان‌طور که شکل ۱۰، هم نشان داده است در فشارهای پایین محتوای گوگرد در محصول خروجی بالاست و این مقادیر باعث خارج شدن محصول از مشخصات تولیدی خواهد شد؛ لذا بهتر است که عملیات شستشوی کاستیک در فشار بالا انجام شود.



شکل ۱۰- اثر تغییرات فشار برج شستشو بر محتوای مرکاپتان‌ها در محصول تولیدی

۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله فرآیند شستشوی کاستیک جریان هیدروکربنی ترش با محتوای گوگرد بالا (مطالعه موردی پالایشگاه نفت آبادان) توسط نرم‌افزار پرومکس مورد شبیه‌سازی قرار گرفت. در ابتدا اعتبارسنجی شبیه‌سازی مشخص نمود که مدل فرآیندی ارائه شده با پرومکس تطابق قابل قبولی با داده‌های صنعتی دارد و برای ادامه به بررسی متغیرهای فرآیندی همچون تأثیر دبی کاستیک، تغییرات غلظت حلال کاستیک، دبی خوراک ترش و فشار برج شستشو بر میزان غلظت مرکاپتان‌ها در محصول خروجی پرداخته شده است.

- بررسی‌ها نشان داد که در فرآیند فعلی با افزایش فشار برج شستشو محتوای متیل و اتیل مرکاپتان در محصول تولیدی روندی نزولی دارد.

- ارزیابی غلظت کاستیک نشان داد که غلظت کاستیک در گردش با غلظت متیل و اتیل مرکاپتان در محصول تولیدی رابطه عکس دارد و علت این امر غلظت کاستیک بوده که در صورت بالا رفتن، باعث افزایش جذب گوگرد شده است.

- مطالعات پارامتری حاکی از این بود که با افزایش دبی خوراک ترش به دلیل بالا رفتن میزان گوگرد در برج شستشو (در شرایطی که دبی و غلظت حلال ثابت است) محتوای مرکاپتان‌ها در محصول تولیدی افزایش یافته است.

- طبق ارزیابی پارامتری مشخص شد که با افزایش دبی کاستیک محتوای مرکاپتان‌های اتیل و متیل در محصول تولیدی کاسته شده است. علت این امر افزایش مقدار کاستیک همراه با بالا رفتن دبی حلال و افزایش واکنش بین کاستیک و گوگرد می‌باشد.

۶- منابع

- [1] P. Marache, "Operating Instruction", *AXENS (IFP group technology)*, 2003.
- [2] Y. Zhang, Y. Zhao, A. Konarov, D. Gosselink, H.G. Soboleski, P. Chen, "A novel nano-sulfur/polypyrrole/rapheme nanocomposite cathode with a dual-layered structure for lithium rechargeable batteries", *J. Power Source.*, Vol. 241(1), pp. 517-521, 2013.
- [3] W. Engel, C. Burns, "Cost-effective, modular technologies for butane, propane and NGL treating", *Gas Processing & LNG*, Vol. 1, pp. 17-22, 2020.
- [4] S. Mehmandoost, P. Hejaz, "Propane Treatment unit, Operating Manual, Basis of Design & Unit Operating Considerations", *Iran South Gas Field: Phases 9&10*, 2005
- [5] Booklet, "South Pars Gas Field Development", *Phases 9 & 10 Onshore Facilities*, 2007.
- [6] E. Pino-Cortés, S. Montalvo, C. Huiliñir, F. Cubillos, J. Gacitúa, "Characteristics and Treatment of Wastewater from the Mercaptan Oxidation Process: A Comprehensive Review", *processes*, Vol. 8, pp. 425-435, 2020.
- [7] P. Barthe, M. Chaugny, S. Roudier, L. Delgado Sancho, "Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas", *Industrial Emissions Directive 2010/75/EU, Integrated Pollution Prevention and control*, 2015.
- [8] G. Zahedi, S.M. Kamali, "Investigation of the advantage prewash system in propane demercaptanization unit in South Pars Gas Complex, phases 9 & 10", *The 8th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC), Kish, Iran*, 2014.
- [9] A. Samadi, S.R. Hashemi, "Role and Effect of Temperature on LPG Sweetening Process, World Academy of Science", *Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, Vol. 5(7), pp. 1-14, 2011.
- [10] E. Fotoohi, F. Farahbod, "Experimental Evaluation of Mercaptan Removal Process from Liquefied Petroleum Gas", *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 1(2), pp. 202-206, 2015.
- [11] M.R. Kazerooni, F. Farahbod, "Experimental Investigation of Sulphur Removal from LPG: New Aspect", *Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 9 (1), pp. 164-169, 2016.
- [12] J.P. Campos, "Decreasing Caustic Soda Use in Biological Gas Desulfurization", *Department of Chemical Engineering, DMT Environmental Technology, Porto*, 2019
- [۱۳] ع. قربانی، ع. رشیدی، "بررسی فرایند هم‌زمان مرکاپتان زدایی و نم‌زدایی از جریان‌های پروپان و بوتان با استفاده از فناوری نانو"، دومین همایش بین‌المللی نفت، گاز و پتروشیمی، تهران، ایران، ۱۳۹۳.
- [14] A. Mallaki, M. Farhadi, "Revamping of Merox LPG Sweetening Unit for Deeper Desulfurization", *5th International Congress on Chemical Engineering, Kish Island, Iran*, 1386.

- [15] R. Elmi, A. Nejaei, A. Farshi, M.E. Ramazani, E. Alaie, "Investigation of spent caustic treatment processes in Bandar Abbas oil refinery", *J. Env. Sci. Tech.*, Vol 23(10), pp. 456-471, 2022.
- [16] S. Houda, C. Lancelot, P. Blanchard, L. Poinel, C. Lamonier, "Oxidative Desulfurization of Heavy Oils with High Sulfur Content: A Review", *catalysts*, Vol (34), pp. 132-147, 2018.
- [17] M.A. Seifi, F. Farahbod, "Parametric and Experimental Study of Desulfurization Process from Valuable Fuels", *Journal of Nanoscience and Nanoengineering*, Vol. 2(3), pp. 24-27, 2016.
- [18] R.M. Escudero, A. Puerta-Arana, A.D. Gonzalez-Delgado, "Process Simulation and Exergy Analysis of a Mercaptan Oxidation Unit in a Latin American Refinery", *ACS Omega*, Vol. 5, pp. 21428-21436, 2020.
- [19] H. Adib, N. Kazerooni, A. Falsafi, M.A. Adhami, M. Dehghan, A. Golnari, "Prediction of sulfur content in propane and butane after gas purification on a treatment unit", *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles*, Vol. 73, pp. 70-83, 2018.
- [20] S.H. Esmaeili-Faraj, A. Bijani, M. Saei Moghaddam, "Simulation and Optimization of Demercaptanization of Propane and Butane in South Pars Gas Refineries", *Applied Research in Chemical – Polymer Engineering*, Vol. 32, pp. 124-136, 2022.
- [۲۱] م. علی‌زاده، م. پورافشار، "مقایسه فرایند سولفورزدایی از میعانات گازی به روش مراکس با روش‌های نوین سولفورزدایی و ارزیابی فنی و اقتصادی آن"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی-گرایش انتقال و فرآوری گاز، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۹۱.
- [۲۲] ع. صمدی افشار، ح. حرافی، "تزریق روغن شستشو و نقش آن در پایداری تولید واحد مرکپتان‌زدایی"، اولین کنفرانس بین‌المللی نفت، گاز، پتروشیمی و نیروگاهی، ۱۳۹۱.
- [23] K. Jeyajothi, "Study on Effect of Desulfurization of Sour Crude Oil in Petro Chemical Industry", *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 8(7), pp 222-226, 2015.
- [۲۴] ح. رضایی، ا. صمدبین، ن. غلامی، د. فرخانی، م. بزمی، "بررسی اثر افزایش حلال و دمولسیفایر (نوع و غلظت افزودنی‌ها) در گوگردزدایی از کاستیک واحدهای مرکپتان‌زدایی"، پژوهش نفت شماره ۸۳، صص. ۷۵-۹۱، ۱۳۹۳.
- [25] S.K. Ganguly, A. Jain, N. Rathi, "Predicting De-mercaptanization in an LPG Extractor: A Parametric Approach", *Petroleum Science and Technology*, Vol. 23, pp. 428-437, 2013.
- [26] M. Ehsani, A.R. Safadoost, R. Avazzadeh, "Kinetic Study of Ethyl Mercaptan Oxidation in Presence of Mercox Catalyst", *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 32(2), pp. 80-71, 2013.
- [27] D.C.Y. Foo, Z.A. Manan, M. Selvan, M.L. McGuire, "Integrate process simulation and process synthesis", *Chemical Engineering Progress*, Vol. 101(10), pp. 25-29, 2005.
- [28] K.S. Pitzer, J.J. Kim, "Thermodynamics of Electrolytes IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 96, pp. 5701-5723, 1974.