

سیدالدین محمدحسین



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی - مهندسی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M.Sc."

مهندسی شیمی - مهندسی فرآیند

عنوان:

شبیه‌سازی دینامیکی واحد احیا کاستیک و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی
پالایشگاه سوم مجتمع گاز پارس جنوبی

استاد راهنما:

دکتر عباس خوشحال

استاد مشاور:

دکتر محمود ترابی‌انگجی

نگارش:

محمدرضا سعیدی

تابستان ۱۳۹۳



Islamic Azad university

Shahrood unit

Science department

Thesis for master of science in chemical engineering(M.Sc)

Process engineering

Title :

Dynamic simulation of caustic regeneration unit and optimization of operating parameters the third refinery south pars gas complex

Leader master:

Dr Abbas Khoshhal

Consultant master :

Dr Mahmood Torabi Angaji

Compiler:

Mohammad Reza Saeedi

Summer 2014

ج

سپاسگزاری

از اساتید عزیز و ارجمند

آقایان دکتر عباس خوشحال و دکتر محمود ترابی‌انگجی

و مشاور صنعتی

خانم مهندس زهرا خرمی

به خاطر همکاری و راهنمایی‌های ارزنده‌شان تشکر و قدردانی می‌نمایم.

این پایان‌نامه با حمایت مالی و پشتیبانی مدیریت محترم تحقیق و توسعه شرکت
مجتمع گاز پارس جنوبی به انجام رسیده است.

تقدیم به

اساتید گرامی که همواره از ایشان معرفت و علم آموخته‌ام

و

سپهر مهر و محبت زندگی‌ام پدر و مادرم به پاس حمایت‌های بی‌دریغشان

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۲	مقدمه
۳	فصل اول : انواع ناخالصی‌های سولفور موجود در گاز مایع و روش‌های جداسازی آن‌ها
۴	۱-۱- انواع ناخالصی‌های سولفور موجود در گاز مایع
۵	۱-۱-۱- ناخالصی‌های اصلی و عمده
۷	۱-۱-۲- ناخالصی‌های فرعی و متحمل
۸	۲-۱- دلایل جداسازی ناخالصی‌های اصلی سولفور موجود در گاز مایع
۹	۳-۱- روش‌های جداسازی ناخالصی‌های سولفور موجود در گاز مایع
۱۳	۱-۳-۱- فرآیندهای خشک
۱۳	۱-۳-۱-۱- فرآیندهای خشک احیاناپذیر
۱۵	۱-۳-۱-۲- فرآیندهای خشک احیاناپذیر
۱۷	۱-۳-۱-۳- فرآیندهای خشک هیبریدی
۱۸	۱-۳-۲- فرآیندهای مرطوب
۱۹	۱-۳-۲-۱- سولفورزدایی با حلال‌های شیمیایی (آمین‌ها)
۲۰	۱-۳-۲-۲- سولفورزدایی با حلال‌های فیزیکی
۲۱	۱-۳-۲-۲-۱- حلال فیزیکی سلکسول
۲۳	۱-۳-۲-۲-۲- محلول‌های سودسوزآور
۲۴	۱-۳-۲-۳- سولفورزدایی با حلال‌های هیبریدی
۲۵	۱-۳-۳- جمع‌بندی فرآیندهای شیرین‌سازی گاز مایع
۲۸	فصل دوم : فرآیند شیرین‌سازی گاز مایع با محلول فیزیکی سود
۲۹	۱-۲- مقدمه
۲۹	۲-۲- شرح فرآیند مرکاپتان‌زدایی از گاز مایع توسط سود
۲۹	۲-۲-۱- شرح فرآیند واحد استخراج پروپان

- ۲-۲-۲- شرح فرآیند واحد استخراج بوتان..... ۳۰
- ۲-۲-۳- شرح فرآیند واحد احیا کاستیک..... ۳۲
- ۲-۳-۱- واکنش‌های فرآیند مرکاپتان‌زدایی توسط سود..... ۳۳
- ۲-۳-۲- واکنش‌های اصلی..... ۳۳
- ۲-۳-۲- واکنش‌های فرعی..... ۳۵
- ۲-۴- کاتالیست فرآیند مرکاپتان‌زدایی توسط سود..... ۳۸
- ۲-۵- بررسی عوامل مؤثر بر فرآیند استخراج مرکاپتان‌ها و تصفیه گاز مایع..... ۴۰
- ۲-۵-۱- تعادل فازها و یونیزاسیون اسیدها و بازهای موجود..... ۴۰
- ۲-۵-۱-۱- تعادل اسیدها و بازهای موجود در فاز آبی..... ۴۱
- ۲-۵-۱-۲- تعادل بین فازهای هیدروکربنی و آبی..... ۴۳
- ۲-۵-۲- تأثیر نوع مرکاپتان بر فرآیند استخراج..... ۴۸
- ۲-۵-۳- تأثیر غلظت محلول هیدروکسید بر فرآیند استخراج و واکنش تبدیل مرکاپتان‌ها به مرکاپتاید‌های سدیم..... ۵۰
- ۲-۵-۴- مقدار سود مصرفی مورد نیاز..... ۵۲
- ۲-۵-۵- تأثیر دما بر فرآیند استخراج..... ۵۵
- ۲-۵-۶- روابط تجربی ارائه‌شده برای ضرایب توزیع و استخراج..... ۵۶
- ۲-۵-۷- جمع‌بندی عوامل مؤثر بر فرآیند استخراج مرکاپتان از گاز مایع..... ۶۰
- ۲-۶-۱- عوامل مؤثر بر فرآیند احیا سود..... ۶۱
- ۲-۶-۱- تأثیر غلظت سود بر واکنش تبدیل مرکاپتاید‌های سدیم به دی‌سولفیدها..... ۶۱
- ۲-۶-۲- تأثیر غلظت سود بر حلالیت کاتالیست در محلول سود..... ۶۳
- ۲-۶-۳- تأثیر غلظت سود بر نفوذ مرکاپتاید‌ها و رادیکال‌های آزاد..... ۶۴
- ۲-۶-۴- تأثیر دما بر واکنش اکسیداسیون مرکاپتاید‌های سدیم..... ۶۵
- ۲-۶-۵- تأثیر دما بر فعالیت کاتالیست در محلول سود..... ۶۶
- ۲-۶-۶- تأثیر ساختار مولکولی مرکاپتان بر سرعت واکنش..... ۶۸
- ۲-۶-۷- تأثیر روش تهیه محلول کاتالیست توزیع‌شده در سود بر سرعت واکنش..... ۶۸
- ۲-۶-۸- تأثیر محیط گازی بر فعالیت کاتالیست CoSPc و سرعت واکنش..... ۷۰

۹-۶-۲- تأثیر سرعت اختلاط محلول کاتالیستی سود و هوا بر سرعت واکنش اکسیداسیون مرکاپتایدسیدیم.....	۷۱
۱۰-۶-۲- جمع‌بندی عوامل مؤثر بر فرآیند احیا سود.....	۷۱
فصل سوم : نتایج تحقیقات پیشین روی فرآیند شیرین‌سازی گاز مایع با محلول فیزیکی سود.....	۷۳
فصل چهارم : تشریح شبیه‌سازی و بررسی نتایج حاصل از آن.....	۷۷
۴-۱- مقدمه.....	۷۸
۴-۲- تشریح شبیه‌سازی.....	۸۱
۴-۳- مقایسه نتایج شبیه‌سازی با مقادیر طراحی.....	۸۹
۴-۴- بهینه‌سازی متغیرهای علمي‌اتي بخش احیاء سود.....	۹۱
۴-۴-۱- مقدار بهینه هوای ورودی به بستر اکسیدایزر برای احیاء سود.....	۹۱
۴-۴-۲- مقدار بهینه غلظت محلول سود ورودی به بستر اکسیدایزر برای احیاء سود.....	۹۳
۴-۴-۳- مقدار بهینه برای دمای اکسیدایزر.....	۹۵
فصل پنجم : جمع‌بندی مطالب و نتیجه‌گیری.....	۹۶
فهرست منابع فارسی.....	۱۰۰
فهرست منابع غیرفارسی.....	۱۰۱
چکیده انگلیسی.....	۱۰۴
صفحه عنوان به زبان انگلیسی.....	۱۰۵

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- حداکثر غلظت مجاز برای مرکاپتان‌های سبک و سولفیدهیروژن.....۹	
جدول ۲-۱- انواع جاذب‌ها یا حلال‌های مورد استفاده در فرآیندهای شیرین‌سازی گاز مایع.....۱۰	
جدول ۳-۱- توانایی جاذب‌ها و حلال‌های مختلف در جداسازی ناخالصی‌های سولفور.....۱۱	
جدول ۴-۱- حلالیت نسبی گازهای مختلف در حلال سلکسول.....۲۲	
جدول ۵-۱- هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری مورد نیاز برای شیرین‌سازی pbsd ۱۰۰۰۰ سوخت جت توسط دو فرآیند شیرین‌سازی با سود و شیرین‌سازی با کمک غربال‌های مولکولی.....۲۷	
جدول ۱-۲- ثابت تعادلی برای واکنش سولفیدکربنیل و آب.....۳۷	
جدول ۲-۲- مقایسه فعالیت و پایداری انواع کاتالیست‌های مورد استفاده در شیرین‌سازی برش‌های هیدروکربنی سبک توسط محلول سودسوزآور.....۳۹	
جدول ۳-۲- ثابت یونیزاسیون اسیدهای موجود در ترکیبات نفتی در دمای ۳۴ درجه سانتی‌گراد.....۴۳	
جدول ۴-۲- مقدار اکتیویته آب در غلظت‌های مختلف محلول سود در دمای ۳۲ درجه سانتی‌گراد.....۴۵	
جدول ۵-۲- ضریب استخراج K_E برای مرکاپتان‌ها و سولفیدهیروژن بر اساس کار yabroff.....۴۷	
جدول ۶-۲- ثابت‌های معادله (۷-۲).....۴۷	
جدول ۷-۲- حلالیت مرکاپتان‌ها در آب خالص در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد.....۴۸	
جدول ۸-۲- ماتریس طراحی و نتایج آزمایشگاهی.....۵۴	
جدول ۹-۲- مقدار ثابت A بر حسب نوع مرکاپتان برای معادله (۱۷-۲).....۵۷	
جدول ۱۰-۲- مقدار ثابت B برای معادله (۱۸-۲).....۵۸	
جدول ۱۱-۲- میزان جذب CO^{+2} به عنوان جزء فعال کاتالیست و مقدار تبدیل پروپیل مرکاپتایدسیدیم به دی‌سولفید در محلول سود.....۶۴	

- جدول ۴-۱- مقایسه نتایج طراحی شرکت اگسینس با نتایج شبیه‌سازی فعلی برای جریان سود ورودی به اکسیدایزر و سود احیاشده خروجی از آن..... ۸۹
- جدول ۴-۲- مقایسه نتایج طراحی شرکت اگسینس با نتایج شبیه‌سازی فعلی برای سود احیاشده برگشتی به واحدهای استخراج..... ۹۰
- جدول ۴-۳- مقایسه نتایج طراحی شرکت اگسینس با نتایج شبیه‌سازی فعلی برای جریان هوای خروجی از مخزن جداکننده دی‌سولفیداوایل از سود..... ۹۰

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲- دیاگرام جریان بخش استخراج.....	۳۱
شکل ۲-۲- دیاگرام جریان بخش احیاء سود.....	۳۲
شکل ۳-۲- ساختار مولکولی کاتالیست سولفونیتدکبالتفتالوسیانین.....	۳۸
شکل ۴-۲- مقایسه بین مقادیر ضریب استخراج (K_E) تجربی و تئوری به دست آمده از معادله (۲)- (۱۰).....	۴۶
شکل ۵-۲- حلالیت نرمال مرکاپتان‌ها در آب و توزیع مرکاپتان‌ها بین فاز هیدروکربنی ایزواکتان و فاز آبی محلول سود ۰/۵ نرمال.....	۴۹
شکل ۶-۲- اثر مقدار و غلظت محلول سود در استخراج مرکاپتان‌ها.....	۵۱
شکل ۷-۲- تغییرات ویسکوزیته محلول سود با غلظت آن.....	۵۱
شکل ۸-۲- تأثیر غلظت سود بر واکنش پروپیل مرکاپتان و سود.....	۵۲
شکل ۹-۲- قابلیت اشباع سود توسط مرکاپتان‌ها (Y_2, Y_2')، به عنوان یک عامل محدودکننده، بر حسب غلظت محلول سود.....	۵۳
شکل ۱۰-۲- اثر درجه حرارت بر روی ضریب استخراج متیل و اتیل مرکاپتان‌ها برای سیستم ایزواکتان و محلول سود ۴/۲۵ مولار.....	۵۵
شکل ۱۱-۲- اثر درجه حرارت بر روی ضریب استخراج بوتیل مرکاپتان در سیستم ایزواکتان و محلول سود ۰/۵ نرمال.....	۵۶
شکل ۱۲-۲- مقدار متغیر B مربوط به معادله ۲-۱۸ بر حسب مولاریته سود.....	۵۹
شکل ۱۳-۲- ضریب استخراج K_E برای مرکاپتان‌های C_2, C_1 در سیستم ایزواکتان و محلول سود.....	۶۰
شکل ۱۴-۲- تأثیر غلظت سود بر واکنش اکسیداسیون پروپیل مرکاپتاید‌های سدیم به دی‌سولفیداوایل.....	۶۲
شکل ۱۵-۲- طیف ماوراءبنفش کاتالیست CoSPc برای ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سود با غلظت‌های مختلف.....	۶۳

- شکل ۲-۱۶- تغییرات چسبندگی محلول سود با غلظت آن..... ۶۵
- شکل ۲-۱۷- تأثیر دما بر واکنش اکسیداسیون پروپان مرکاپتایدسدم (سایر پارامترهای عملیاتی ثابت)..... ۶۵
- شکل ۲-۱۸- مقدار جذب جزء فعال کاتالیست (CO^{+2}) و در نتیجه فعالیت کاتالیست بر اساس دما و زمان نگهداری کاتالیست..... ۶۶
- شکل ۲-۱۹- تأثیر دمای نگهداری کاتالیست بر سرعت واکنش اکسیداسیون پروپان مرکاپتایدسدم..... ۶۷
- شکل ۲-۲۰- تأثیر ساختار مولکولی مرکاپتایدسدم بر واکنش اکسیداسیون آن‌ها..... ۶۸
- شکل ۲-۲۱- مقایسه مقدار جذب امواج ماوراءبنفش و در نتیجه فعالیت کاتالیست برای محلول کاتالیستی سود تهیه‌شده به روش‌های مختلف..... ۶۹
- شکل ۲-۲۲- تأثیر روش تهیه محلول سود و کاتالیست بر سرعت واکنش اکسیداسیون پروپان مرکاپتایدسدم..... ۶۹
- شکل ۲-۲۳- فعالیت کاتالیست سولفونیتدی‌کبالت‌فتالوسیانین در مجاورت محیط‌های گازی مختلف..... ۷۰
- شکل ۲-۲۴- تأثیر سرعت اختلاط بر واکنش اکسیداسیون پروپان مرکاپتایدسدم..... ۷۱
- شکل ۴-۱- تکمیل اطلاعات ضروری در پوشه Setup..... ۸۱
- شکل ۴-۲- انتخاب مواد تشکیل‌دهنده جریان‌ها..... ۸۲
- شکل ۴-۳- انتخاب مدل ترمودینامیکی..... ۸۴
- شکل ۴-۴- تکمیل پوشه مشخصات جریان‌ها..... ۸۵
- شکل ۴-۵- تکمیل پوشه مشخصات تجهیزات..... ۸۶
- شکل ۴-۶- تعریف استوکیومتری واکنش‌ها..... ۸۷
- شکل ۴-۷- تکمیل سربرگ مربوط به ضرایب تعادل واکنش‌ها..... ۸۸
- شکل ۴-۸- تکمیل سربرگ مربوط به ضرایب تعادل نمک‌ها..... ۸۸
- شکل ۴-۹- تأثیر مقدار هوای مورد استفاده بر راندمان احیاء سود..... ۹۳
- شکل ۴-۱۰- تأثیر غلظت محلول سود بر مقدار احیاء سود..... ۹۴
- شکل ۴-۱۱- تأثیر دمای اکسیدایزر بر میزان احیاء سود..... ۹۵

چکیده

حذف مرکاپتان‌ها از جریان‌های هیدروکربنی توسط روش‌های گوناگونی انجام می‌پذیرد. استفاده از محلول سودسوزآور و بسترهای غربال موکولی از جمله پرکاربردترین روش‌ها هستند. در صنایع نفت و گاز کشور ما، اغلب جهت حذف مرکاپتان‌های سبک از روش شستشو با محلول کاستیک نسبتاً رقیق استفاده می‌شود. در این پروژه فرآیند احیا کاستیک شرح داده می‌شود و عوامل مؤثر بر این فرآیند بررسی می‌گردد. همچنین در مورد مقدار بهینه پارامترهای عملیاتی این فرآیند بحث می‌شود. غلظت سود مصرفی، دمای عملیات و دبی اکسیژن ورودی به راکتور (اکسیدایزر) مهم‌ترین پارامترهای عملیاتی می‌باشند. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که غلظت بهینه سود برای تبدیل مرکاپتیدهای سدیم به دی‌سولفیدها در حدود ۱/۹ مول بر لیتر است اما به دلیل چرخش محلول سود در سیستم، مقدار بهینه غلظت سود باید برای کل سیستم مشخص شود. با توجه به نتایج آزمایشگاهی مقدار بهینه غلظت سود برای مرکاپتان‌زدایی از گاز مایع بین ۲/۷۵ و ۴/۲۵ مول بر لیتر است. ضمناً دمای پیشنهادی برای خروجی اکسیدایزر ۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد؛ بنابراین پروفایل دما در اکسیدایزر ۱۰ درجه سانتی‌گراد خواهد بود. همچنین ۱/۰۶ الی ۱/۱ مقدار استوکیومتری اکسیژن برای سودی که در ورودی اکسیدایزر دارای ۸۶۸۰ ppm وزنی مرکاپتاید است، پیشنهاد می‌شود.

مقدمه

هدف از انجام این پروژه بررسی فرآیند احیا سود و عوامل مؤثر بر آن و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی واحد مذکور می‌باشد. در فصل اول به‌منظور کسب اطلاعات پایه‌ای موردنیاز، انواع ناخالصی‌های گوگردی موجود در گاز مایع و لزوم جداسازی آن‌ها موردبررسی قرار گرفته و روش‌های مختلف شیرین‌سازی گاز مایع، موارد کاربرد هر یک و نیز مزایا و معایب مربوطه آورده شده است تا در صورت نیاز با توجه به طراحی مجتمع پارس‌جنوبی و امکانات موجود، از تجهیزات مکمل برای بهبود عملکرد فرآیند استفاده شود به‌گونه‌ای که تغییرات اعمال‌شده از لحاظ اقتصادی نیز توجیه‌پذیر باشد.

در فصل دوم به روش مورد استفاده در فازهای ۴ و ۵ پرداخته‌شده و فرآیند مرکپتان‌زدایی از گاز مایع توسط حلال فیزیکی سود به‌تفصیل بررسی شده است.

در فصل سوم، نتایج تحقیقات پیشین روی فرآیند شیرین‌سازی گاز مایع با محلول فیزیکی سود آورده شده است.

در فصل چهارم، مراحل شبیه‌سازی تشریح شده و نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرآیند آورده شده و مقادیر بهینه پارامترهای عملیاتی برای فرآیند احیا سود، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند. لازم به ذکر است که شبیه‌سازی واحد مذکور توسط نرم‌افزارهای Aspen Plus و Aspen Dynamic و بر پایه نتایج آزمایشگاهی و روابط تجربی ارائه‌شده در فصل دوم صورت گرفته است.

در نهایت در فصل پنجم جمع‌بندی، نتیجه‌گیری و پیشنهادها مربوطه آورده شده است.

فصل اول:

انواع ناخالصی‌های سولفور موجود در گاز مایع و روش‌های جداسازی آنها

۱-۱- انواع ناخالصی‌های سولفور موجود در گاز مایع

گاز مایع به‌عنوان سوخت صنعتی، سوخت خانگی و ماده شیمیایی خام کاربرد فراوانی دارد و اغلب دارای ناخالصی‌های دی‌اکسیدکربن، سولفید هیدروژن، سولفیدکربنیل، دی‌سولفیدکربن و مرکاپتان‌های نوع متیل و اتیل می‌باشد.

با توجه به مضرات ناخالصی‌های سولفور، یکی از مهم‌ترین فرآیندهای تصفیه گاز مایع در صنعت، فرآیند شیرین‌سازی آن می‌باشد. امروزه مقادیر مجاز سولفور موجود در گاز مایع به‌شدت کاهش یافته است. برای مثال مقدار سولفور مجاز در پروپان و بوتان مورد استفاده در تولید پلی‌پروپیلن و پلی‌بوتیلن کمتر از ۵ ppm می‌باشد. این امر موجب شده تا در صنایع تولیدی بالادستی و نیز صنایع تصفیه پایین‌دستی مقادیر سولفور مجاز کمتری در طراحی فرآیندها مدنظر قرار گیرد [۱].

ناخالصی‌های سولفور موجود در گاز مایع به دو گروه اصلی (عمده) و فرعی (محتمل) تقسیم می‌گردند که در ادامه آورده شده‌اند.

۱-۱-۱- ناخالصی‌های اصلی و عمده

● سولفید هیدروژن

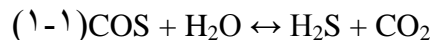
سولفید هیدروژن به‌طور کلی از واکنش‌های کراکینگ مولکول‌های سولفور ناشی می‌شود و غلظت‌های بالای ۲ ppm آن موجب خاصیت خوردگی شدید گاز می‌گردد. همچنین در صورتی که برش نفتی به‌عنوان ماده خام استفاده شود، سولفید هیدروژن باعث تشکیل سولفور آزاد و مرکاپتان‌ها می‌گردد.

سولفید هیدروژن مخرب‌ترین ناخالصی‌ای هست که می‌تواند در گاز مایع وجود داشته باشد.

● سولفیدکربنیل

سولفیدکربنیل ممکن است در برش پروپان موجود باشد و اگرچه به‌خودی‌خود، خوردنده نیست اما در حضور آب هیدرولیز شده و سولفید هیدروژن تولید می‌کند و در نتیجه گاه موجب خاصیت خوردگی محصول می‌شود.

تشکیل سولفیدکربنیل اساساً توسط واکنش هیدرولیزی برگشت‌پذیر و تعادلی زیر صورت می‌گیرد:



هنگام برداشت از مخزن، به دلیل اینکه گاز طبیعی معمولاً با آب اشباع شده است، سولفیدکربنیل تشکیل نمی‌شود. البته در بعضی موارد در غیاب آب هم سولفیدکربنیل تشکیل می‌شود. مثلاً در غربال‌های مولکولی مخصوص آب‌زدایی، در اثر واکنش سولفیدهیدروژن با دی‌اکسیدکربن، سولفیدکربنیل تشکیل می‌شود. سولفیدکربنیل تشکیل شده در غربال‌های مولکولی که بالادست واحد گاز مایع قرار دارند، در محصول پروپان تجمع می‌کند. حتی مقادیر حجمی بسیار کم سولفیدکربنیل در صورت فراهم بودن شرایط تعادلی مناسب، با آب ترکیب شده و سولفیدهیدروژن تولید می‌کند.

حضور سولفیدکربنیل در محصول پروپان فروشی معمولاً بررسی نمی‌شود چراکه این ترکیب مستقیماً تست خوردگی را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد. در صورت حضور آب در سیستم انتقال پروپان، وجود حتی مقادیر بسیار کم سولفیدکربنیل و هیدروکربن آن منجر به مردود شدن محصول دریافتی در مقصد (در تست خوردگی) خواهد شد. تشکیل سولفیدکربنیل در واحدهای آب‌زدایی که از غربال‌های مولکولی ۴ یا ۵ انگستروم استفاده می‌کنند، تسریع می‌شود. غربال‌های مولکولی ذکر شده تشکیل سولفیدکربنیل را به دلایل زیر تسریع می‌کنند:

- سطح تماس زیاد کریستال‌های زئولیت موجود به‌عنوان کاتالیست
- ساختار کریستالی
- غلظت بالای سولفیدهیدروژن و دی‌اکسیدکربن در سوراخ‌های غربال به دلیل جذب سریع و کمبود آب

تکنولوژی‌های موجود برای جداسازی سولفیدکربنیل شامل شیرین‌سازی با آمین یا جاذب می‌باشد. در صورتی که سولفیدکربنیل تنها ناخالصی موجود در محصول پروپان باشد، شیرین‌سازی با جاذب اغلب اقتصادی‌تر است [۲].

● دی‌سولفیدکربن

دی‌سولفیدکربن اگرچه به‌خودی‌خود، خورنده نیست اما در حضور آب هیدرولیز شده و سولفیدهیدروژن تولید می‌کند و در نتیجه موجب خاصیت خوردگی محصول می‌شود.

● مرکاپتان‌های نوع متیل و اتیل ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ و CH_3SH)

مرکاپتان‌ها و محصولات حاصل از احتراق آن‌ها در صورت زیاد بودن باعث بوی بد محصولات نفتی سبک مانند گاز مایع و بنزین می‌شوند اما خاصیت خوردگی ندارند. مرکاپتان‌ها همچنین منشأ تشکیل

صمغ‌ها هستند. غلظت مرکاپتان‌ها در محصولات نفتی بسته به مخزنی که نفت از آن برداشت‌شده و نیز نحوه توزیع سولفور در نفت خام متغیر است. مقادیر قابل‌توجهی از مرکاپتان‌ها از تجزیه سایر ترکیبات سولفور در خلال فرایندهای تقطیر و کراکینگ نفت، تولید می‌شوند [۳].

برش پروپان تنها شامل متیل‌مرکاپتان می‌باشد و مقدار اتیل‌مرکاپتان موجود در آن بسیار کم است.

برش بوتان تنها شامل مرکاپتان‌های اتیل و متیل می‌باشد.

فرمول شیمیایی برای همه مرکاپتان‌ها R-SH می‌باشد که در آن R گروه هیدروکربن، S اتم سولفور و H اتم هیدروژن می‌باشد [۴].

۱-۱-۲- ناخالصی‌های فرعی و متحمل

• سولفیدهای دی‌الکیل (RSR)

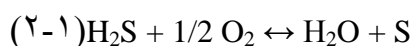
دی‌الکیل‌ها در اثر واکنش بین مرکاپتان‌ها و اولفین‌ها تشکیل می‌شوند. این ترکیبات نامطلوب نیستند و تصفیه نمی‌شوند.

• دی‌سولفیدها

منشأ تولید دی‌سولفیدها، اکسیداسیون مرکاپتان‌ها می‌باشد. این ترکیبات از لحاظ حرارتی ناپایدار هستند و در دماهای بین ۱۷۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مرکاپتان‌ها تجزیه می‌شوند.

• عنصر سولفور

عناصر سولفور از اکسیداسیون سولفید هیدروژن تولید می‌شوند:



مخلوط سولفید هیدروژن و گوگرد عنصری حتی در مقادیر کمتر از ۵ ppm /۰۰۰ شدیداً خورنده است و باعث مردود شدن محصول در تست خوردگی می‌شود.

• ترکیبات اکسیژن‌دار مانند اسیدهای نفتنیک

به‌غیر از موارد بسیار محدود، اسیدهای نفتنیک در برش‌های چگالیده با نقطه‌جوش نهایی کمتر از ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد حضور ندارند. در مقابل این ترکیبات در محصول گاز مایع به‌دست‌آمده از شکست

حرارتی، حاضر هستند. حضور مبهم برش نفت سفید معمولاً با حضور اسیدهای نفتیک گره خورده است. ترکیب این اسیدها با فلزات باعث تشکیل نمک‌هایی می‌گردد که ممکن است منجر به مسدود شدن فیلترها شوند. نمک‌های مذکور همچنین موجب تسریع تشکیل صمغ‌ها می‌شوند.

۲-۱- دلایل جداسازی ناخالصی‌های اصلی سولفور موجود در گاز مایع

متیل و اتیل مرکاپتان‌ها، سولفید هیدروژن، سولفید کربنیل و دی‌سولفید کربن در صورت حضور در گاز مایع باید به دلایل زیر جداسازی شوند:

۱. سولفید کربنیل در حضور آب تمایل به هیدرولیز شدن و تولید سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن دارد؛ بنابراین سولفید کربنیل موجود در برش پروپان به‌منظور جلوگیری از خوردگی باید جداسازی شود.
۲. سولفید هیدروژن و مرکاپتان‌های C_1 و C_2 بسیار سمی هستند و دارای بوی بسیار بد و فراریت بالا می‌باشند. (نقطه جوش متیل مرکاپتان ۶ درجه سانتی‌گراد و اتیل مرکاپتان ۳۵ درجه سانتی‌گراد است). حضور این ناخالصی‌ها در گاز باعث بروز مشکلات اکولوژیکی در خلال انتقال، ذخیره‌سازی و به‌ویژه هنگام سرریز جریان هیدروکربنی می‌شود.
۳. سولفید هیدروژن و مرکاپتان‌های اتیل و متیل باعث خوردگی خط لوله و سیستم ذخیره‌سازی در خلال فرآیند تصفیه یا انتقال سیال، می‌شوند.
۴. سولفید هیدروژن و مرکاپتان‌های متیل و اتیل محلول در آب هستند (حلالیت متیل مرکاپتان در آب بالای ۳ درصد حجمی است) و مشکلاتی را هنگام تصفیه آب پسماند تانک‌ها و واحدهای نمک‌زدایی ایجاد می‌کنند.
۵. تجربه صنایع پالایش روسیه نشان می‌دهد که مرکاپتان‌ها در راکتورهای hydro treating نوع IB- $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ باعث تشکیل سریع کک روی لایه کاتالیست می‌شوند. علت این پدیده سرعت بالای تجزیه حرارتی مرکاپتان‌ها در دماهای (۲۵۰۰-۲۲۰) درجه سانتی‌گراد می‌باشد که قبل از ورود به راکتور صورت گرفته است [۵].
۶. بعضی از مرکاپتان‌های دارای نقطه جوش بالاتر موجود در برش بنزین با سایر ناخالصی‌ها واکنش داده و صمغ‌های غیر فرار تولید می‌کنند. این صمغ‌ها در داخل قسمت‌های مختلف موتور باقی می‌مانند [۴].

جدول ۱-۱- حداکثر غلظت مجاز برای مرکاپتان‌های سبک و سولفید هیدروژن [۵]

نوع مرکاپتان	فرمول شیمیایی	نقطه جوش (درجه سانتی‌گراد)	MPCW.Z. ^۱ (میلی‌گرم بر مترمکعب)	MPCW.S. ^۲ (میلی‌گرم بر مترمکعب)	مقدار مجاز از لحاظ بوی بد ^۳ (میلی‌گرم بر مترمکعب)
متیل مرکاپتان	CH ₃ SH	۶	۰/۸	۶-۱۰×۹	۲-۱۰×۵
اتیل مرکاپتان	C ₂ H ₅ SH	۳۶	۱	۳-۱۰×۵	۶-۱۰×۵
ایزو پروپیل مرکاپتان	I-C ₃ H ₇ SH	۶۰	۱/۵	۱-۱۰×۳	۲-۱۰×۳
سولفید هیدروژن	H ₂ S	۶۱-	۱۰	۸-۱۰×۳	۱/۲-۱۰×۵

۳-۱- روش‌های جداسازی ناخالصی‌های سولفور موجود در گاز مایع

برای جداسازی ناخالصی‌های گاز مایع، با توجه به نوع ناخالصی‌ها و مقدار آن‌ها روش‌های مختلفی وجود دارند. به‌طور کلی فرآیندهای سولفورزدایی از گاز مایع به دو دسته خشک و مرطوب تقسیم‌بندی می‌شوند.

فرآیندهای خشک شامل جاذب‌های احیاناً پذیر، جاذب‌های احیاناً پذیر و جاذب‌های هیبریدی (ترکیبی از جاذب‌های احیاناً پذیر و احیاناً پذیر) می‌شود.

فرآیندهای مرطوب شامل حلال‌های شیمیایی (آمین‌ها)، حلال‌های فیزیکی و حلال هیبریدی (ترکیبی از حلال‌های شیمیایی و فیزیکی) می‌شود.

^۱. working zone MPC
^۲. populated zone* MPC
^۳. Odour threshold

در جدول (۲-۱) انواع جاذب‌ها و حلال‌های مورد استفاده برای شیرین‌سازی گاز مایع آورده شده است.

جدول ۲-۱- انواع جاذب‌ها یا حلال‌های مورد استفاده در فرآیندهای شیرین‌سازی گاز مایع

فرآیندهای مرطوب			جاذب‌های مورد استفاده در فرآیندهای خشک احیاناپذیر		جاذب‌ها و کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیندهای خشک احیاناپذیر
حلال‌های هیبریدی (شیمیایی / فیزیکی)	حلال‌های فیزیکی	حلال‌های شیمیایی	جامدات قلیایی	اکسیدهای ترکیبی فلزات	
حلال‌های خانواده فلکسورب ^۴	هیدروکسید سدیم	آمین‌های ترکیبی مونواتانول آمین	هیدروکسید سدیم جامد	اکسیدهای روی بهبودیافته	غربال‌های مولکولی
LE-701	سلکسول ^۵	دی‌اتانول آمین	هیدروکسید پتاسیم جامد	اکسید آهن مانند اسفنجی یا سولفاتریت	آلومینای فعال
سولفینول‌امدی ^۶	متانول	دی‌گلیکول آمین	ترکیب از جامدات آلکالین شامل هیدروکسیدهای سدیم و پتاسیم جامد	اکسیدهای ترکیبی دارای پایه اکسیدمس	ژل سیلیکای فعال
حلال‌های شرکت DOW		دی‌ایزوپروپانول آمین			
اکسون ^۸	مورفری سرب ^۷	متیل‌دی‌اتانول آمین	اکسیدهای ترکیبی نیکل		کربن فعال

جدول (۳-۱) علاوه بر معرفی جاذب‌ها و حلال‌های مورد استفاده در صنایع شیرین‌سازی توانایی جاذب‌ها و حلال‌های مختلف را در جداسازی ناخالصی‌های سولفور ارائه می‌نماید.

4. Felexsorb
5. Selexol
6. Sulfinol M/D
7. Murphree Sorb
8. Exxon Range

جدول ۱-۳- توانایی جاذب‌ها و حلال‌های مختلف در جداسازی ناخالصی‌های سولفور

حلال یا جاذب	توضیح	توانایی جداسازی سولفید هیدروژن	توانایی جداسازی مرکابتان‌ها و سولفید کربنیل	توانایی جداسازی انتخابی سولفید هیدروژن	امکان کاهش قدرت حلال
مونواتانول آمین (MEA)	حلال شیمیایی	بله	به‌طور نسبی	خیر	بله (توسط CO ₂ و COS و CS ₂)
دی‌اتانول آمین (DEA)	حلال شیمیایی	بله	به‌طور نسبی	خیر	تا حدی (توسط CO ₂ و COS و CS ₂)
دی‌گلیکول آمین (DGA)	حلال شیمیایی	بله	به‌طور نسبی	خیر	بله (توسط CO ₂ و COS و CS ₂)
متیل‌دی‌اتانول آمین (MDEA)	حلال شیمیایی	بله	به‌طور نسبی	بله	خیر
آمین ترکیبی از نوع Dow's Gas Spec MDEA/ DIPA شامل	حلال شیمیایی	بله	به‌طور نسبی	بله	خیر
آمین ترکیبی از نوع BASF's aMDEA	حلال شیمیایی	بله	به‌طور نسبی	بله	خیر
آمین ترکیبی از نوع Exxon's Flexsorb MDEA پایه	حلال شیمیایی	بله	به‌طور نسبی- سولفید کربنیل را کاملاً حذف می‌کند.	-	خیر
آمین ترکیبی از نوع Union Carbide's Ucarsol TEA دارای آمین پایه	حلال شیمیایی	بله	به‌طور نسبی	-	-
سلکسول (Selexol)	حلال فیزیکی	بله	بله	بله	خیر
سود (هیدروکسید سدیم)	حلال فیزیکی	بله	بله	بله	خیر
سولفینول (Sulfinol)	حلال هیبریدی	بله	بله اما نه کاملاً	بله	تا حدی توسط CS ₂ و CO ₂
حلال‌های شرکت DOW	حلال هیبریدی	بله	بله (بازده بسیار بالا)	بله	-
حلال‌های خانواده Flexsorb SE or Felex sorb PS	حلال هیبریدی	بله	بله اما نه تا مقدار زیر 30 ppm (برای برش گاز مایع)	-	-
غریبال‌های مولکولی (Molecular Sieves)	جاذب احیای پذیر	بله	بله (بازده بسیار بالا)	بله	-
آهن اسفنجی (اکسید آهن) (Iron Spange)	جاذب احیای پذیر	بله	به‌طور نسبی (بازده بسیار پایین)	بله	-

-	بله	بله برای سولفیدکربنیل	بله	جاذب احیاناپذیر	اکسیدهای روی بهبودیافته
-	بله	بله (بازده بسیار بالا)	بله	جاذب احیاناپذیر	اکسیدهای ترکیبی دارای پایه اکسیدمس
-	بله	بله (بازده بسیار بالا)	بله	جاذب احیاناپذیر	اکسیدهای ترکیبی دارای پایه اکسیدنیکل
-	خیر	به‌طور نسبی	بله	جاذب احیاناپذیر	جامد قلیایی ترکیبی سافنولایم آر جی (Sufnolime RG)
خیر	خیر	خیر ^{۱۰}	بله ^۹	جاذب احیاناپذیر قلیایی	هات‌پتاسیم‌بنفیلد (Hot Potassium Benfield)

۱-۳-۱- فرایندهای خشک

فرایندهای خشک بر اساس قابلیت احیای جاذب مورد استفاده به سه دسته احیاناپذیر، احیاپذیر و هیبریدی (ترکیبی از فرایندهای احیاناپذیر و احیاپذیر) تقسیم می‌گردند که در ادامه هر کدام شرح داده می‌شوند.

۱-۱-۳-۱- فرایندهای خشک احیاناپذیر

در این فرایندها جداسازی سولفید هیدروژن و مرکاپتان‌ها از جریان گاز توسط یک جاذب جامد و از طریق واکنش صورت می‌گیرد. اکثر این فرایندها احیاناپذیر هستند اگرچه بعضی از آن‌ها قابلیت احیا نسبی دارند و در هر سیکل احیا، جاذب بخشی از فعالیت خود را از دست می‌دهد.

جاذب‌های احیاناپذیر شامل اکسیدهای فلزی، اکسیدهای ترکیبی فلزات^{۱۱} و جامدات قلیایی^{۱۲} می‌باشند.

در فرایندهای احیاناپذیر دارای جاذب اکسید فلزی به دلیل اینکه مبنای فرآیند واکنش اکسیداسیون می‌باشد، ناخالصی‌های سولفوری که امکان اکسیده شدن در شرایط فرآیند را ندارند به این روش جداسازی نمی‌شوند. در این فرایندها، گاز شور به درون بستر از گرانول‌های جاذب (اکسید فلزی) فرستاده می‌شود که این گرانول‌ها معمولاً با ناخالصی سولفور به‌ویژه سولفید هیدروژن واکنش داده و سولفید فلزی پایدار

^۹. نوع خالص

^{۱۰}. فقط سولفیدکربنیل (COS) را جداسازی می‌کند.

^{۱۱}. Promoted mixed metal oxides

^{۱۲}. Alkaline solids

تولید می‌کنند. تشکیل سولفید فلزی در جاذب يك واکنش غیر قابل برگشت است که ما را از يك محصول تصفیه شده با خلوص بالا مطمئن می‌سازد.

جاذب مصرف شده ممکن است بازیافت شود و یا اینکه به عنوان زباله بی خطر دور ریخته شود. اگرچه واکنش جاذب با ناخالصی‌های گوگردی تحت تأثیر فشار نمی‌باشد اما در دماهای بالا بهتر انجام می‌شود. بنابراین به دلیل افزایش فعالیت جاذب با ازدیاد دما، بسترهای جاذب معمولاً در پایین دست کمپرسورها نصب می‌شوند.

در فرآیندهای دارای قابلیت احیا نسبی، سولفید فلزی تشکیل شده قادر است که با اکسیژن واکنش داده و در نتیجه سولفور عنصری به همراه اکسید فلزی احیاء شده تولید کند. بنابراین این نوع از فرآیندهای خشک شیرین سازی دو دسته‌اند. در یک دسته در اثر واکنش اکسیداسیون، سولفور تولید شده و در دسته دیگر اکسیدهای سولفوری تولید می‌شوند. فرآیندهای خشک سولفور زدایی با جاذب، بسیار ساده و تمیز هستند. جاذب مصرف شده (سولفید فلزی) ممکن است برای بازیافت فلز فروخته شود و در نتیجه هزینه‌های انهدام مواد مصرف شده و زائد کاهش یافته یا حذف می‌شود.

برای ظرفیت‌های سولفور زدایی بالا و در مقیاس صنعتی، استفاده از اکسیدهای فلزی بهبود یافته ضروری می‌باشد. همچنین به منظور جداسازی ناخالصی‌های سولفور آلی که دارای فعالیت کمتری هستند مانند مرکاپتان‌ها و نیز انجام فرآیند در دماهای عملیاتی پایین‌تر از ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد باید از اکسیدهای فلزی ترکیبی که شامل فلزاتی نظیر روی، مس، منگنز، آلومینیم، سرب، نقره و آهن هستند استفاده کرد [۶].

اکسیدروی فعال بهبود یافته، اکسید آهن، اکسیدهای دارای پایه نیکل، اکسیدهای دارای پایه مس، اکسیدهای ترکیبی مس و روی، ترکیبی از اکسیدهای مس و روی درون پوشش آلومینا و نیز ترکیبی از اکسیدهای روی و مس و آلومینا به شکل قرص انواعی از جاذب‌های صنعتی هستند که امروزه بکار می‌روند.

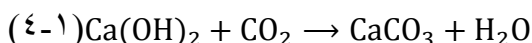
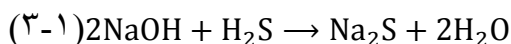
جاذب‌های ترکیبی اکسیدهای فلزی، مانند آنچه ذکر شد، قادر به سولفور زدایی در دماهای پایین بوده (پایین‌تر از ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) و فرمولاسیون آن‌ها به گونه‌ای است که دارای سطح فعال وسیعی هستند [۱ و ۷].

در فرآیندهای احیاناً پذیر دارای جاذب جامد قلیایی، از جاذب‌های هیدروکسیدی، نظیر آنچه در فرآیندهای گاز با سودسوزآور به کار می‌رود، استفاده می‌شود. شکل بهبود یافته جامدهایی که پایه قلیایی دارند مانند نوع سافنولایم‌آر جی^{۱۳} که مخلوطی از هیدروکسیدها در یک جامد دانه‌ای می‌باشد، قادر است سولفید هیدروژن، دی‌اکسید کربن، سولفید کربنیل، دی‌اکسید گوگرد و ترکیبات گوگردار آلی را حذف کند اما

¹³. Sufnulime RG

توانایی آن بیشتر در حذف سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن است. بستر پر شده در میان دولایه از ساچمه سرامیکی در بالا و پایین نگهداشته می‌شود و جهت جریان به سمت بالاست.

در این فرآیند واکنش‌های زیر صورت می‌گیرد:



سافنولایم‌آرجی علاوه بر سولفید هیدروژن، دی‌اکسید کربن را حذف می‌کند. نوع دیگری از جاذب‌های جامد قلیایی، هیدروکسیدیتاسیم جامد می‌باشد. هیدروکسیدیتاسیم جامد، به‌عنوان باز جامد قادر به جداسازی تنها مقادیر کم سولفید هیدروژن، سولفید کربنیل و مرکاپتان‌ها از جریان پروپان و گاز مایع است و زمانی کاربرد دارد که شیرین‌سازی مقادیر کم پروپان ترش در عملیات ناپیوسته مدنظر باشد. چون ماده مورد استفاده در این فرآیندها یک نوع باز غیرقابل احیا می‌باشد. ممکن است پسماند آن موجب بروز مشکلاتی گردد [۷].

۱-۳-۱-۲- فرآیندهای خشک احیاءپذیر

جاذب‌هایی که در فرآیندهای خشک احیاءپذیر بکار می‌روند عبارتند از غربال‌های مولکولی. در بعضی موارد در کنار غربال‌های مولکولی از آلومینای فعال، سیلیکاژل، کربن فعال و غیره به‌عنوان کاتالیست هیدرولیز استفاده می‌شود. غربال‌های مولکولی به‌عنوان جاذب‌های احیاءپذیر طی سی سال اخیر کاربردهای بسیاری داشته‌اند. این انواع از جاذب‌ها علاوه بر جداسازی سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن قادر به جداسازی ترکیبات سولفور آلی مانند سولفید کربنیل، دی‌سولفید کربن و مرکاپتان‌های سبک با بازده بالا می‌باشند. این جاذب‌ها معمولاً برای حذف آب از جریان‌های گازی فشار بالا و حذف مرکاپتان‌ها به همراه دیگر آلاینده‌ها از محصولات هیدروکربنی سبک به کار می‌روند و عموماً در مواردی استفاده می‌شوند که خلوص بسیار بالای محصول مورد نیاز است؛ بنابراین در صورتی که از غربال‌های مولکولی مناسب استفاده گردد، امکان رطوبت‌زدایی و شیرین‌سازی گاز مایع در یک مرحله وجود دارد و محصولی با مشخصات رطوبتی و سولفور مورد نیاز تولید خواهد شد که تست خوردگی را نیز برای سولفورهای فرار با موفقیت طی می‌کند.

به‌طور کلی رطوبت‌زدایی توسط غربال‌های مولکولی ۳ و ۴ انگستروم انجام می‌شود در حالی که حذف دی‌اکسید کربن و ترکیبات گوگردی با غربال‌های مولکولی بزرگتر از ۵ انگستروم صورت می‌گیرد.

یکی از تکنولوژی‌های شیرین‌سازی برش‌های هیدروکربنی با استفاده از غربال‌های مولکولی تکنولوژی زئوکم^{۱۴} می‌باشد. شرکت زئوکم معمولاً صدها تن در سال غربال مولکولی را برای موارد شیرین‌سازی مختلف در سرتاسر جهان، در مقیاس‌های بزرگی چون پالایشگاه، کارخانجات گاز و غیره تا مقیاس‌های کوچک تأمین می‌کند و تجربه زیادی در این زمینه دارد. این شرکت بر اساس مطالعات انجام‌شده بر روی فرآیندهای صنعتی و با تکیه بر نتایج آزمایشات صورت گرفته پارامترهای عملیاتی فرآیندهای شیرین‌سازی با غربال‌های مولکولی را از لحاظ اقتصادی بهینه‌سازی نموده است. در بسیاری از موارد شیرین‌سازی برش‌های هیدروکربنی مایع سبک مدنظر که دارای ناخالصی‌های مرکابتانی هستند. با توجه به اینکه سینتیک جذب در فاز مایع بسیار کندتر از سینتیک جذب در فاز گاز است، طبیعتاً بهره‌برداری از غربال‌های مولکولی برای شیرین‌سازی گاز مایع مشکل‌تر می‌باشد. در زمینه افزایش سرعت جذب یا به عبارت دیگر افزایش ظرفیت غربال‌های مولکولی نیز، تکنولوژی زئوکم پیشرفت‌های زیادی داشته است و برای مثال ظرفیت جذب غربال‌های مولکولی برای جداسازی ناخالصی‌های گوگردی موجود در گاز مایع مانند مرکابتان‌ها در حدود ۱۳ الی ۲۰ درصد افزایش یافته است.

همان‌گونه که قبلاً ذکر شد غربال‌های مولکولی احیاءپذیر هستند و روش احیاء بستر غربال‌های مولکولی در هر دو مورد شیرین‌سازی گاز طبیعی یا گاز مایع مشابه است. معمولاً مقدار کمی از گاز طبیعی یا گاز مایع شیرین شده برای حرارت دادن و احیاء بستر به کار می‌رود. در فرآیند شیرین‌سازی گاز مایع مراحل پر کردن و تخلیه بستر از گاز مایع احیاء کننده به مراحل فرآیندی احیاء بستر اضافه می‌شود [۸ و ۹ و ۱۰].

مزایای فرآیندهای خشک احیاءپذیر به شرح زیر است:

- ❖ فرآیندهای شیرین‌سازی با غربال مولکولی، ترکیبات گوگردی مانند سولفید هیدروژن، سولفید کربنیل و مرکابتان‌ها را به‌طور گزینشی حذف می‌نماید.
- ❖ در صورت استفاده از غربال مولکولی امکان رطوبت‌زدایی و شیرین‌سازی گاز طبیعی یا گاز مایع به‌طور هم‌زمان وجود دارد.
- ❖ در صورت زیاد بودن سولفید کربنیل در برش هیدروکربنی پروپان، می‌توان با نصب یک بستر کاتالیستی هیدرولیز که تبدیل‌کننده سولفید کربنیل به سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن است، در بالادست بستر غربال مولکولی مقدار جداسازی سولفید کربنیل را افزایش داد.
- ❖ با افزایش تعداد دفعات احیاء بستر می‌توان ظرفیت گوگردزدایی را افزایش داد.
- ❖ در کارخانه‌ای که دارای واحد غربال مولکولی برای رطوبت‌زدایی است و برای گوگردزدایی از روش‌های دیگری مانند حلال‌های فیزیکی استفاده می‌شود، در صورت نیاز با جایگزین کردن

¹⁴. Zeochem

غربال‌های مولکولی رطوبت‌زدایی با انواعی که قادر به گوگردزدایی نیز هستند، ناخالصی‌های سولفور باقیمانده در محصول شیرین شده را می‌توان تا مقادیر بسیار پایین‌تر وزنی و حتی تا زیر ۵ ppm وزنی کاهش داد.

۱-۳-۱- فرآیندهای خشک‌هیبریدی

فرآیندهای هیبریدی مانند سلکسورب نوعی از فرآیندهای احیاناًپذیر هستند که از فرآیندهای خشک‌احیاناًپذیر و احیاناًپذیر توأم استفاده می‌کنند، در این فرآیندها پس از بسترهای جاذب احیاناًپذیر، بستری از غربال‌های مولکولی استاندارد درجه (4A) مانند Zeochem's 24-01 به‌منظور خشک‌کردن و حذف CO₂ به کار می‌رود.

فرآیندهای هیبریدی دارای مزایای ذیل هستند:

- با افزایش تعداد دفعات احیاء، امکان جداسازی بیشتر ترکیبات گوگردی وجود دارد.
- همچنین گاز احیاء کننده می‌تواند دوباره به کار رود بنابراین فرآیند در تمام موارد اقتصادی است. علت امکان استفاده مجدد از گاز احیاء کننده غربال‌های مولکولی آن است که این غربال‌ها فقط برای رطوبت‌زدایی و حذف دی‌اکسیدکربن به‌کاررفته‌اند.
- هزینه‌های عملیاتی طولانی‌مدت آن در مقایسه با دیگر فرآیندهای خشک‌پایین‌تر است.

عیب فرآیندهای هیبریدی آن است که چون پیچیده می‌باشند و بستر جاذب گوگرد باید هر ۶ ماه یا در مورد مقادیر بالای گوگرد حتی سریع‌تر تعویض شود، هزینه‌های سرمایه‌گذاری برای تجهیزات بالاست.

۱-۳-۲- فرآیندهای مرطوب

فرآیندهای مرطوب که البته احیاناًپذیر هستند، با کمک حلال‌های فیزیکی (مانند سود)، حلال‌های هیبریدی (فیزیکی-شیمیایی) یا حلال‌های شیمیایی (آمین‌ها) انجام می‌شوند.

حلال‌های فیزیکی مانند سود (هیدروکسیدسدیم)، سلکسورب و غیره برای جداسازی مرکاپتان‌ها و ترکیبات گوگردی سنگین‌تر و نیز مقادیر کم سولفیدهیدروژن و دی‌اکسیدکربن به کار می‌روند. حلال فیزیکی هیدروکسیدپتاسیم نیز در جداسازی سولفیدهیدروژن و متیل‌مرکاپتان از گاز مایع مؤثر می‌باشد.

حلال‌های شیمیایی یا آمین‌ها قادر به جداسازی سولفیدهیدروژن و دی‌اکسیدکربن از جریان گاز می‌باشند و برای جداسازی ترکیبات گوگردی سنگین‌تر مانند مرکاپتان‌ها، آمین‌ها به‌اندازه کافی قوی نیستند که بتوانند تمام مرکاپتان‌های اتیل و متیل را از جریان گاز مایع حذف کنند. در نتیجه حلال‌های شیمیایی

(آمین‌ها) زمانی برای شیرین‌سازی جریان‌های گازی به کار می‌روند که ناخالصی‌های اصلی موجود و مشکل‌زا، سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن باشند. اگرچه حلال‌های فیزیکی مقادیر بسیار زیاد مرکاپتان را از جریان گاز مایع جداسازی می‌کنند و از این نظر از حلال‌های شیمیایی (آمین‌ها) قوی‌تر هستند اما در عوض حلالیت فاز هیدروکربنی در حلال‌های فیزیکی بیشتر از حلالیت آن در حلال‌های شیمیایی است.

حلال‌های هیبریدی عملکردی مابین عملکرد حلال‌های شیمیایی (آمین‌ها) و حلال‌های فیزیکی دارند. حلال‌های هیبریدی این توانایی را دارند که در عین جداسازی مرکاپتان‌ها و برخی دیگر از ترکیبات آلی، مقادیر کمتری از برش هیدروکربنی را در مقایسه با حلال‌های فیزیکی در خود جذب کنند. البته نباید فراموش کرد که از لحاظ جداسازی مرکاپتان‌ها حلال‌های هیبریدی بازده حلال‌های فیزیکی را ندارند اما از حلال‌های آمینی قوی‌تر هستند [۱۲ و ۱۱ و ۳].

۱-۲-۳-۱- سولفورزدایی با حلال‌های شیمیایی (آمین‌ها)

حلال‌های آمینی دهه‌هاست که برای جداسازی سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن از برش‌های مختلف گاز استفاده می‌شوند؛ اما بازده آن‌ها در حذف مرکاپتان‌ها چندان مطلوب نیست. از آنجاکه مرکاپتان‌ها نسبت به سولفید هیدروژن یا دی‌اکسید کربن اسیدهای بسیار ضعیف‌تری هستند، تنها به میزان کمی با آمین‌ها واکنش می‌دهند و به همین دلیل برای حذف مؤثر مرکاپتان‌های بازهای قوی‌تری چون محلول‌های سودسوزآور مورد نیاز هستند [۱۱].

روش‌های اولیه طراحی واحدهای شیرین‌سازی گاز با آمین طی سالیان متمادی اصلاح شده‌اند و اصلاح این روش‌ها با گذشت زمان و کسب تجربیات بیشتر همچنان ادامه دارد.

فرآیندهای آمینی تصفیه گاز مایع و تصفیه گاز طبیعی مشابه هستند چراکه در هر دو مورد یک فاز هیدروکربنی با چگالی پایین (مایع یا گاز) با یک فاز مایع سنگین‌تر و غیرقابل امتزاج (محلول آبی الکلونامین) تماس برقرار می‌کند. CO_2 ، H_2S و COS از فاز هیدروکربنی به فاز آبی منتقل می‌شوند و در آنجا با آمین واکنش می‌دهند. آمین مصرف‌شده، بازیافت شده و به سیستم بازگردانده می‌شود. در واحدهای تصفیه گاز، به دلیل حجم زیاد گاز موجود و ظرفیت محدود گاز در حالت طغیان کرده، فاز گاز معمولاً (نه همیشه) فاز پیوسته است؛ اما در مورد گاز مایع اگرچه دبی حجمی فاز هیدروکربن نسبتاً پایین است اما به‌رحال دبی آن بالاتر از دبی حجمی فاز آمین است و در طراحی فرآیند هر یک از فازهای آمین یا هیدروکربن ممکن است به‌عنوان فاز پیوسته در نظر گرفته شوند [۳].

آمین‌های متداول در شیرین‌سازی عبارتند از مونواتانول‌آمین (MEA)، دی‌اتانول‌آمین (DEA)، دی‌اتیلن‌گلیکول‌آمین (DGA)، دی‌ایزوپروپانول‌آمین (DIPA) و متیل‌دی‌اتانول‌آمین (MDEA). همچنین آمین‌هایی ترکیبی که مخلوطی از چندین آمین با برخی افزودنی‌ها هستند در صنایع به کار می‌روند که بسیار مؤثرتر از متیل‌دی‌اتانول‌آمین به‌تنهایی هستند. این آمین‌های ترکیبی معمولاً دارای آمین پایه و سه‌تایی متیل‌دی‌اتانول‌آمین (MDEA) یا تری‌اتانول‌آمین (TEA) می‌باشند و آمین‌های دیگری نظیر مونواتانول‌آمین یا دی‌ایزوپروپانول‌آمین به آن‌ها افزوده می‌شوند تا آمین ترکیبی ساخته شود. آمین‌های ترکیبی علاوه بر جداسازی سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن قادر به جداسازی ترکیبات سولفور آلی نظیر سولفیدکربنیل و دی‌سولفیدکربن نیز می‌باشند.

حلال آمینی مناسب بر اساس نوع و مقدار ترکیبات اسیدی و همچنین مشخصات گاز تعیین می‌شود. تفاوت عمده در کاربرد حلال‌های آمینی مختلف، تفاوت در غلظت محلول، میزان جذب، نقطه‌جوش و تجزیه‌پذیری هر یک از آن‌هاست.

مونواتانول‌آمین (MEA) معمولاً به میزان ۱۰ تا ۲۰ درصد وزنی در محلول آبی به کار می‌رود. دی‌اتانول‌آمین (DEA) نیز به میزان ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی در محلول آبی استفاده می‌شود. دی‌ایزوپروپانول‌آمین (DIPA)، دی‌اتیلن‌گلیکول‌آمین (DGA) و متیل‌دی‌اتانول‌آمین (MDEA) در غلظت‌های بالاتر به کار می‌روند. محدوده غلظتی که برای دی‌ایزوپروپانول‌آمین و متیل‌دی‌اتانول‌آمین به کار می‌رود معمولاً ۳۰ تا ۵۰ درصد وزنی در محلول آبی است.

پالایشگاه‌های قدیمی گوگردزایی از گاز طبیعی عمدتاً از حلال‌های مونواتانول‌آمین و دی‌اتانول‌آمین استفاده می‌کردند [۱۲ و ۱۳].

۱-۲-۳-۲- سولفورزایی با حلال‌های فیزیکی

از حلال‌های فیزیکی برای حذف ترکیبات گوگردی مانند سولفیدکربنیل، دی‌سولفیدکربن، دی‌متیل‌دی‌سولفاید، متیل‌مرکاپتان، اتیل‌مرکاپتان و پروپیل‌مرکاپتان‌ها استفاده می‌شود. برخی ناخالصی‌های گوگردی، مانند مرکاپتان‌ها در آب به‌راحتی یونیزه نشده و اسید تولید نمی‌کنند یا اصطلاحاً مانند سولفید هیدروژن فعال نیستند، در نتیجه حلال‌های آمینی قادر به جداسازی آن‌ها نمی‌باشند. برای جداسازی این ناخالصی‌ها از طریق روش‌های مرطوب باید از یک حلال فیزیکی استفاده کرد.

حلال‌های فیزیکی دارای فراریت کم، ویسکوزیته پایین تا متوسط، نقطه‌جوش بالا و پایداری شیمیایی و حرارتی بسیار خوبی می‌باشند.

حلالیت ناخالصی‌های سولفید هیدروژن، دی‌اکسیدکربن، متیل‌مرکاپتان، دی‌سولفیدکربن و دی‌اکسیدگوگرد در حلال‌های فیزیکی بهتر از حلالیت متان، اتان، مونوکسیدکربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن در این حلال‌ها می‌باشد اما هیدروکربن‌های سنگین‌تر و آب نیز در این حلال‌ها حل می‌شوند؛

بنابراین حلال‌های فیزیکی به دلیل تفاوت حلالیت مواد مختلف در آن‌ها یک یا چند جزء از ناخالصی‌های موجود در جریان گاز را به‌طور گزینشی جذب می‌کنند [۱۲].

تمایل حلال‌های فیزیکی برای جذب ترکیبات اسیدی باید بیش از تمایل آن‌ها برای جذب هیدروکربن‌ها باشد. این امر از طریق کنترل نحوه توزیع حلال و نیز کنترل آب موجود در آن و شرایط عملیاتی، امکان‌پذیر می‌گردد.

پس از بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف در محدود ساختن هم‌جذبی هیدروکربن‌ها به همراه ناخالصی‌ها توسط حلال فیزیکی، دبی حلال فیزیکی به‌عنوان مؤثرترین عامل شناخته‌شده است. با کاهش دبی حلال، جذب هیدروکربن‌های پروپان و بوتان توسط حلال حداقل می‌شود درحالی‌که جذب مرکاپتان‌ها توسط حلال در حد عالی حفظ می‌شود. علت این امر حلالیت کمتر پروپان و بوتان در حلال در مقایسه با حلالیت زیاد ناخالصی‌ها می‌باشد.

برخی طراحی‌های فرآیند از سیستم‌های اختلاط شدیدی استفاده می‌کنند که فازهای سود هیدروکربن را امولسیون می‌کند. در این موارد یک فیلتر شنی یا تجهیز شستشو دهنده با آب، قطرات آبی به دام افتاده در فاز روغنی را از محصول هیدروکربن جدا می‌کند. در فرآیندهای مدرن تماس میان فازها بدون نیاز به اختلاط انجام‌شده و در نتیجه بدون نیاز به مراحل پاک‌سازی ذکر شده فازها به‌خوبی از یکدیگر جدا می‌شوند [۱۴].

۱-۳-۲-۱- حلال فیزیکی سلکسول^{۱۵}

حلال سلکسول یک حلال فیزیکی و البته احیای پذیر است که قادر به حذف گزینشی یا ترکیبی ناخالصی‌هایی چون CO_2 ، H_2S ، COS ، CS_2 و H_2O و مرکاپتان‌ها از جریان‌های مختلف گاز طبیعی یا سنتزی می‌باشد.

از جمله خصوصیات این حلال، نیاز به انرژی احیای اندک (احیاء اغلب با پایین آوردن فشار انجام می‌شود)، پایداری شیمیایی و حرارتی (حتی با اکسیژن)، خورندگی پایین، خاصیت ضد کف زایی و میزان پایین اتلاف حلال حین تصفیه گاز می‌باشد.

در جدول (۱-۴) حلالیت نسبی گازهای مختلف در حلال فیزیکی سلکسول آورده شده است. همان‌گونه که در این جدول مشخص می‌باشد، قابلیت انحلال ناخالصی‌های CO ، COS ، H_2S ، CS_2 و مرکاپتان‌ها، حلال را برای کاربردهای وسیع تصفیه گاز مؤثر می‌سازد. آب نیز به‌راحتی توسط این حلال جذب می‌شود و در نتیجه امکان شیرین‌سازی هم‌زمان با رطوبت‌زدایی از جریان گاز وجود دارد [۱۵].

جدول ۱-۴ - حلالیت نسبی گازهای مختلف در حلال سلکسول [۱۶]

¹⁵. Selexol

حلالیت در حلال سلکسول	نوع ماده	حلالیت در حلال سلکسول	نوع ماده	حلالیت در حلال سلکسول	نوع ماده
۰/۴۳	مونوکسیدکربن	۰/۳	نیتروژن	۰/۲	هیدروژن
۷/۲	اتیلن	۶/۵	اتان	۱/۰	متان
۲۸/۰	ایزوبوتان	۱۵/۴	پروپان	۱۵/۲	دی‌اکسیدکربن
۶۸/۰	ایزوپنتان	۳۵/۰	سولفیدکربنیل	۳۶/۰	نرمال بوتان
۸۳	نرمال پنتان	۷۳	آمونیاک	۶۸/۰	استیلن
۳۴۰	متیل مرکاپتان	۱۶۷	هگزان	۱۳۴	سولفید هیدروژن
۱۴۰۰	دی‌اکسید گوگرد	۳۶۰	دی‌سولفیدکربن	۳۶۰	هپتان
		۱۱۰۰۰	آب	۳۸۰۰	بنزن

با توجه به جدول (۱-۴) حلالیت زیاد مرکاپتان‌ها، سولفید هیدروژن، سولفیدکربنیل و دیگر ترکیبات گوگردی در حلال نسبت به حلالیت کم اتان، متان، پروپان و تا حدی بوتان (حلالیت متیل مرکاپتان تقریباً ۱۰ برابر بوتان است)، این حلال را برای شیرین‌سازی گاز طبیعی و برش پروپان مایع مناسب می‌سازد.

هم‌جنسی هیدروکربن‌های سنگین‌تر از پروپان نیاز به ملاحظات بیشتر در ارزیابی بازده حلال سلکسول و طراحی فرآیند دارد. این حلال قادر است که ناخالصی‌های گوگرد موجود در گاز طبیعی را به مقادیری کمتر از ۱۶ ppm و مقدار دی‌اکسیدکربن موجود را به مقادیر کمتر از ۲۰۰۰ ppm برساند و گاز طبیعی شیرینی با نقطه شبنم گاز و نقطه شبنم آب مطلوب تولید نماید [۱۵].

۱-۳-۲-۲- محلول‌های سودسوزآور

مدت زیادی است که در صنعت پالایش فرآورده‌های هیدروکربنی مایع، از محلول‌های سودسوزآور برای استخراج ناخالصی‌های اسیدی مانند سولفید هیدروژن، مرکاپتان‌ها و سایر ترکیبات گوگرددار آلی استفاده می‌شود. هنوز هم فرآیندهای شیرین‌سازی با استفاده از حلال سودسوزآور پرتعدادترین بین فرآیندهای مرطوب می‌باشند. حلال فیزیکی سودسوزآور در صورتی که به‌درستی بازیافت و تصفیه شود، هیچ‌گونه پسماند مضر و خطرناکی را به وجود نیاورده و مورد تأیید قوانین زیست‌محیطی نیز می‌باشد. گازهای پالایشگاهی، گاز مایع و نفتای سبک اغلب در سراسر جهان توسط حلال فیزیکی سود تصفیه می‌شوند. اگرچه پیش از فرآیند شستشو با سود ناخالصی‌های سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن باید توسط حلال‌های آمینی یا جاذب‌های خشک جداسازی شده باشند.

سود استفاده‌شده در فرآیندهای شیرین‌سازی گاز مایع که غنی از مرکاپتان است، در یک سیستم تصفیه کاتالیستی بازیافت می‌شود [۱۴].

متأسفانه، ترکیبات گوگردی موجود در برش‌های هیدروکربنی سنگین مانند نفتای سنگین، سوخت جت و دیزل نمی‌توانند با سود استخراج شوند و محلول‌های سود در این زمینه تنها برای تبدیل مرکاپتان‌های بدبو و خورنده به روغن‌های دی‌سولفید مجاز بکار می‌روند.

با توجه به مطالب ذکر شده، حلال سود در صنایع پالایش برای حذف ترکیبات گوگردی از برش‌های هیدروکربنی سبک و یا اکسایش مرکاپتان‌های موجود در برش‌های سنگین‌تر به کار می‌رود.

در خلال فرآیندهای شیرین‌سازی برش‌های سنگین با سود محصولات جانبی آلی‌ای نظیر سود فنولی و محلول‌های سود نفتنی تولید می‌شوند که بایستی هنگام طراحی واحد تصفیه در نظر گرفته شوند. بخشی از فنول‌ها موجود در بنزین‌های حاصل از شکست به‌طور اتفاقی با حلال فیزیکی سود استخراج می‌شوند. محلول‌های سود فنولی و نفتنی ممکن است فروخته شوند یا به‌گونه‌ای مناسب در واحد به کار روند [۱۴].

مزایای حلال فیزیکی سودسوزآور به شرح زیر است:

- ۱- در میان حلال‌های فیزیکی، سود یکی از ارزان‌ترین بازهای غیرآلی موجود در صنایع پالایش هیدروکربن‌ها می‌باشد. در طولانی‌مدت قیمت سود با سرعت اندکی کمتر از تورم افزایش یافته است.
- ۲- در واحدهای فرآیندی، پمپ کردن و کنترل سود آسان است. در دماهای عملیاتی زیر ۹۳ درجه سانتی‌گراد، لازمه متالوژی معمولاً کربن استیلی است که هزینه پایینی می‌برد.
- ۳- در مقایسه با فرآیندهای خشک احیایپذیری که در آن‌ها از غربال‌های مولکولی استفاده می‌شود، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و عملیاتی فرآیندهای مرطوب استفاده‌کننده از سودسوزآور ۸۰ الی ۹۰ درصد پایین‌تر است. فرآیندهای شیرین‌سازی گاز مایع با سود در مقایسه با غربال‌های مولکولی نه‌تنها ارزان‌تر هستند بلکه اطمینان از حصول محصولی با مشخصات موردنظر در صورت استفاده از سود بیشتر است.
- ۴- سود مصرف‌شده برای شیرین‌سازی برش هیدروکربنی سبک گاز مایع به‌راحتی توسط یک فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی احیاشده و به برج استخراج مرکاپتان‌ها برگردانده می‌شود. از آنجاکه سود در هیدروکربن‌ها محلول نیست، جداسازی کامل فازها می‌تواند در واحدی که به‌خوبی طراحی شده است، به دست آید.
- ۵- در مقایسه با دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده در صنایع پالایش و پتروشیمی، سود حین ذخیره، انتقال و در ارتباط با پرسنلی که با آن سروکار دارند، ایمنی بیشتری دارد و مقررات ایمنی مرتبط

با سولفوسوزآور به‌سختی مقررات وضع‌شده برای مواد شیمیایی دیگر موجود در پالایشگاه‌ها مانند سولفیدهیدروژن، آمین‌ها، آمونیاک گازی، اسیدسولفوریک و اسیدهیدروفلوریک و غیره نمی‌باشد [۱۴].

۱-۳-۲-۳- سولفورزدایی با حلال‌های هیبریدی

حلال‌هایی که به‌عنوان حلال «هیبریدی» دسته‌بندی می‌شوند، ترکیبی از حلال‌های شیمیایی و فیزیکی می‌باشند. این حلال‌ها معمولاً شامل (۲۰-۳۰) درصد وزنی آب، (۶۰-۴۰) درصد وزنی آمین و (۴۰-۱۰) درصد وزنی حلال فیزیکی می‌باشند [۱۴]. ترکیب آمینی مورد استفاده در حلال‌های هیبریدی معمولاً متیل‌دی‌اتانول‌آمین (MDEA) یا دی‌ایزوپروپانول‌آمین (DIPA) می‌باشد.

حلال‌های هیبریدی عملکردی مابین عملکرد حلال‌های شیمیایی (آمین‌ها) و حلال‌های فیزیکی دارند. اگرچه حلال‌های فیزیکی مقادیر بسیار زیاد مرکاپتان را از جریان گاز مایع جداسازی می‌کنند و از این نظر از حلال‌های شیمیایی (آمین‌ها) قوی‌تر هستند اما در عوض حلالیت فاز هیدروکربنی در حلال‌های فیزیکی بیشتر از حلالیت آن در حلال‌های شیمیایی است. حلال‌های هیبریدی این توانایی را دارند که در عین جداسازی مرکاپتان‌ها و برخی دیگر از ترکیبات آلی، مقادیر کمتری از برش هیدروکربنی را در مقایسه با حلال‌های فیزیکی در خود جذب می‌کنند. البته نباید فراموش کرد که از لحاظ جداسازی مرکاپتان‌ها حلال‌های هیبریدی بازده حلال‌های فیزیکی را ندارند اما از حلال‌های آمینی قوی‌تر هستند.

از انواع مختلف حلال‌های هیبریدی می‌توان از سولفینول^{۱۶} حلال‌های اختصاصی ارائه‌شده توسط شرکت داو^{۱۷} و حلال‌های هیبریدی فلکسورب^{۱۸} نام برد.

به‌هر حال با وجود توانایی این حلال‌ها در جداسازی مرکاپتان‌ها، در صورتی که مقدار مجاز سولفور در محصول گاز مایع کمتر از ۳۰ میلی‌گرم بر مترمکعب در محل دریافت محصول باشد. مقدار سولفور قبل از عملیات انتقال باید کمتر از ۲۰ الی ۲۵ میلی‌گرم بر مترمکعب باشد. در این صورت پس از بازیابی ترکیبات اسیدی توسط حلال‌های هیبریدی باید عملیات شیرین‌سازی تکمیلی نیز صورت گیرد تا مرکاپتان‌ها و سایر ترکیبات در صورت حضور در گاز مایع جداسازی شوند [۱۱ و ۹].

۱-۳-۳- جمع‌بندی فرآیندهای شیرین‌سازی گاز مایع

۱. حلال‌های آمینی مدت‌هاست که به‌عنوان حلال‌های شیمیایی مؤثر در جداسازی سولفیدهیدروژن و دی‌اکسیدکربن به‌کار رفته‌اند اما این حلال‌ها برای جداسازی مرکاپتان‌ها چندان مؤثر نیستند.

^{۱۶}. Sulfinol

^{۱۷}. Dow

^{۱۸}. Hybrid Flexsorb Solvents

۲. آمین‌های ترکیبی علاوه بر جداسازی سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن قادر به جداسازی ترکیبات سولفور آلی نظیر سولفیدکربنیل و دی‌سولفیدکربن نیز می‌باشند. حلال‌های آمینی معمولی سولفیدکربنیل را به میزان کافی جذب نمی‌کنند یا جذب سولفیدکربنیل به قیمت جذب همزمان هیدروکربن‌ها توسط آمین انجام می‌شود. حلال‌های ترکیبی مانند MDEA a متعلق به شرکت BASF می‌توانند مقدار سولفیدکربنیل زیادی را، تقریباً ۹۹ درصد، جذب کنند درحالی‌که حلالیت کمی برای هیدروکربن‌ها دارند و این درحالیست که دبی حلال موردنیاز زیاد نیست. مطالعه بر روی این آمین‌ها برای افزایش قدرت آن‌ها در جداسازی مرکاپتان‌های موجود در گاز مایع (شامل متیل و اتیل مرکاپتان‌ها) و سایر ترکیبات آلی در حال انجام است.
۳. مرکاپتان‌ها در مقایسه با سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن اسیدهای بسیار ضعیف‌تری هستند و اکسید آن‌ها با آمین‌ها بسیار کم انجام می‌شود. در نتیجه بازهای قوی‌تری مانند محلول‌های سود برای جداسازی مؤثر مرکاپتان‌ها به کار می‌روند.
۴. حلال‌های هیبریدی در جذب مرکاپتان‌ها موفق‌تر از حلال‌های آمینی هستند اما در صورتی‌که محصولی با مشخصات سولفور زیر ۳۰ ppm جرمی مدنظر باشد این حلال‌ها هم برای جداسازی مرکاپتان‌ها پاسخگو نیستند، اگرچه در جداسازی سولفید هیدروژن، دی‌اکسیدکربن و ترکیبات گوگردی آلی نظیر دی‌سولفیدکربن و سولفیدکربنیل بازده بالایی دارند.
۵. طراحی فرآیندهایی که از حلال‌های هیبریدی استفاده می‌کنند مانند فرآیندهای آمینی است؛ اما هزینه‌های سرمایه‌گذاری و نیازمندی‌های انرژی برای حلال‌های هیبریدی کمتر است و علت اصلی آن بازده بالای حلال هیبریدی در دبی‌های کمتر می‌باشد. در مقایسه با حلال‌های آمینی دبی حلال هیبریدی در حال چرخش ۳۰ الی ۵۰ درصد کمتر است.
۶. غربال‌های مولکولی که احیای پذیر هم هستند، نیز قادر به جداسازی ترکیبات سولفور آلی و مرکاپتان‌ها هستند و البته این جاذب‌ها سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن را نیز با بازده بالا جداسازی می‌کنند. غربال‌های مولکولی این مزیت را نیز دارا هستند که همزمان با فرآیند شیرین‌سازی، عمل رطوبت‌زدایی را نیز از جریان هیدروکربنی انجام می‌دهند.
۷. از میان فرآیندهای خشک، از لحاظ توانایی جداسازی ناخالصی‌ها، تنها فرآیندهای شیرین‌سازی توسط غربال‌های مولکولی قادر به رقابت با حلال‌های فیزیکی مثل سود هستند.

۸. در مقایسه با فرآیندهای شیرین‌سازی مرطوب که در آن‌ها از حلال‌های فیزیکی نظیر سود استفاده می‌شود، استفاده از غربال‌های مولکولی نیازمند صرف هزینه‌های سرمایه‌گذاری بالایی بوده و هزینه‌های عملیاتی مربوط به احیاء بستر آن‌ها نیز زیاد می‌باشد.

در جدول (۵-۱) هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری به‌منظور شیرین‌سازی bpsd ۱۰۰۰۰ سوخت جت، برای فرآیند مرطوب سود و فرآیند خشک غربال‌های مولکولی باهم مقایسه شده است در مقایسه با فرآیند تصفیه توسط غربال‌های مولکولی، فرآیند شیرین‌سازی با سود نه‌تنها ارزان‌تر است بلکه امکان دستیابی به محصولاتی باکیفیت مطمئن‌تر از لحاظ ناخالصی‌های گوگردی، بیشتر است.

جدول ۵-۱- هزینه‌های عملیاتی و سرمایه‌گذاری موردنیاز برای شیرین‌سازی bpsd ۱۰۰۰۰ سوخت جت توسط دو فرآیند شیرین‌سازی با سود و شیرین‌سازی با کمک غربال‌های مولکولی [۱۴]

هزینه‌های عملیاتی (دلار آمریکا به ازای هر بشکه)				هزینه‌های سرمایه‌گذاری (دلار آمریکا به ازای هر بشکه)	
/۰ ۰.۲۳	۰.۶/۰	/۰ ۰.۰۵	/۰ ۰.۱۷۲	۲۰۰-۱۰۰	
/۰ ۴۱۷	/۰ ۰.۱۲	/۰ ۰.۲۵	۳۸۰/۰	۲۵۰۰-۱۵۰۰	
				شیرین‌سازی با سود (فرآیند احیاءپذیر)	
				شیرین‌سازی با غربال‌های مولکولی (فرآیند احیاءپذیر)	

به‌هرحال توصیه می‌شود که پیش از مشخص کردن یک تکنولوژی خاص برای شیرین‌سازی گاز مایع یا برش‌های تشکیل‌دهنده آن، آنالیز کاملی برای تعیین میزان و انواع ترکیبات گوگردی، آب، دی‌اکسیدکربن و ترکیبات اولفینی مانند اتیلن، پروپیلن و بوتیلن در صورت وجود در برش پروپان یا بوتان انجام شود. این اطلاعات کمک می‌کند تا روشی بهینه برای برخورد با محصولات مختلف یا فروش آن‌ها در نظر گرفته شود.

فصل دوم:

فرآیند شیرین‌سازی گاز مایع با محلول فیزیکی سود

۲-۱- مقدمه

فرآیند شیرین‌سازی گاز مایع توسط محلول سود دارای حدود ۵۰ سال سابقه در صنایع تصفیه گاز می‌باشد. به دلیل پیشرفت‌های صورت گرفته در فرآیند و کاتالیست شیرین‌سازی برش‌های گاز توسط سود، این فرآیند یکی از موفق‌ترین فرآیندهای تحت لیسانس شرکت‌های مذکور بوده است. علی‌رغم قوانین جدید که محدودکننده مقدار سولفور مجاز در محصول می‌باشند، فرآیند شیرین‌سازی با سود هنوز یکی از فرآیندهای کلیدی برای جداسازی مرکپتان‌ها و یا شیرین‌سازی آن‌ها می‌باشد. در تمام انواع فرآیندهای مذکور، اکسیداسیون کاتالیستی مرکپتان‌ها به دی‌سولفیدها در محیط بازی هیدروکسیدسديم صورت می‌گیرد.

۲-۲- شرح فرآیند مرکپتان‌زدایی از گاز مایع

۱-۲-۲- شرح فرآیند واحد استخراج پروپان

هدف این واحد حذف مرکاپتان‌ها و آب از پروپان است. خوراک ورودی، پروپان ترش از واحد ۱۰۷ و محصولات، پروپان خشک (که به سمت واحد ۱۴۷ هدایت می‌شود) و محلول کاستیک با مرکاپتان (که برای احیا به سمت واحد ۱۱۳ هدایت می‌شود) می‌باشد.

در این واحد ترکیبات سولفور بخصوص مرکاپتان‌ها و آب موجود در جریان گاز ترش پروپان صادره از واحد ۱۰۷ حذف می‌شود. بر اساس طراحی انجام‌شده از محلول کاستیک سودا با غلظت ۱۵ تا ۲۰٪ برای تصفیه پروپان ترش استفاده می‌شود و محلول سود پس از جذب مرکاپتان‌ها در واحد ۱۱۳ دوباره تصفیه و بازیابی می‌شود و وارد سیکل می‌گردد. پروپان شیرین شده پس از خشک شدن برای ذخیره‌سازی به واحد ۱۴۷ فرستاده می‌شود.

برای جداسازی مرکاپتان‌ها از پروپان در مرحله اول از فرآیند استخراج (extraction) استفاده می‌شود که در برجی به نام Extractor به صورت جریان متقابل با محلول کاستیک در تماس و انتقال جرم قرار می‌گیرد.

کاستیک از بالای سینی ۱۵ و پروپان از پایین برج وارد می‌شوند. بعد از جداسازی مرکاپتان‌ها، پروپان از بالای برج خارج شده و در صورت داشتن کاستیک در یک settler شسته می‌شود و بعد از فیلتر شدن وارد خشک‌کننده شده و بعد از خشک شدن و آبگیری در خشک‌کننده‌ها دوباره فیلتر شده و جهت ذخیره‌سازی به واحد ۱۴۷ ارسال می‌گردد. در صورتی که پروپان محصول واحد دارای کیفیت مناسب جهت ذخیره‌سازی نباشد از طریق یک پمپ به واحد ۱۰۶ ارسال شده و به خط سراسری گاز می‌پیوندد.

جهت بازیابی خشک‌کننده‌ها از پروپان استفاده می‌گردد؛ بدین صورت که مقداری از پروپان وارد کوره شده و بعد از حرارت دادن تا ۲۸۰C جهت خشک کردن ذرات مولکولی استفاده می‌شود.

همچنین به علت وجود COS همراه پروپان در این واحد بیش از ۹۰٪ از این ترکیبات در برج از گاز جدا می‌شود اما جهت جداسازی ۱۰٪ باقیمانده از COS از یک درام تمام‌کننده (finishing drum) با کاستیک ۷٪ استفاده می‌کنیم.

۲-۲-۲- شرح فرآیند واحد استخراج بوتان

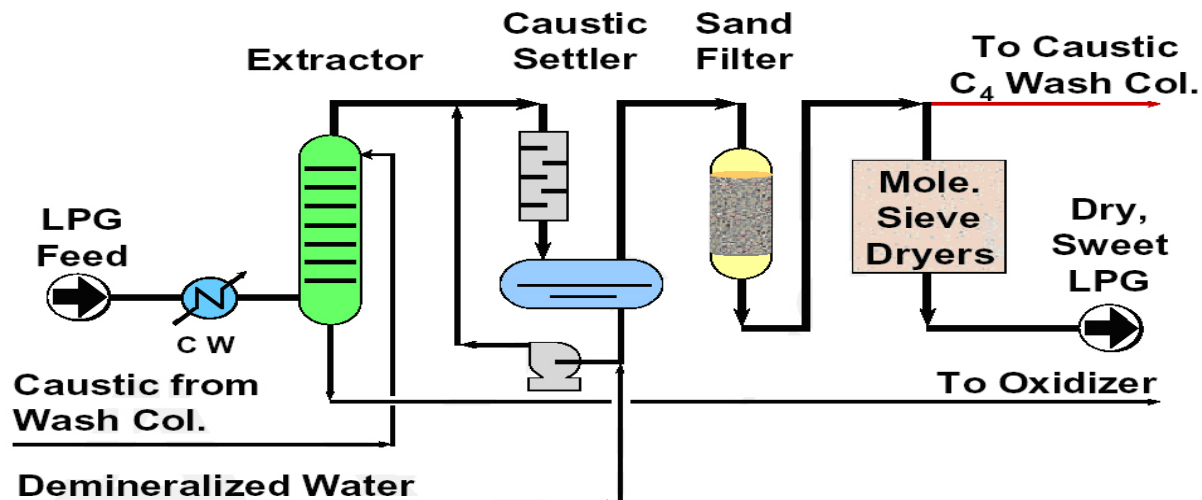
هدف این واحد حذف مرکاپتان‌ها، آب و CO₂ از بوتان است. خوراک ورودی، بوتان ترش از واحد ۱۰۷ و محصولات، بوتان خشک (که به سمت واحد ۱۴۸ هدایت می‌شود) و محلول کاستیک با مرکاپتان (که به سمت واحد ۱۱۳ هدایت می‌شود) می‌باشد.

بر اساس طراحی انجام‌شده، از محلول کاستیک (NaOH) با غلظت ۱۵ تا ۲۰٪ برای تصفیه بوتان ترش استفاده می‌گردد و محلول سود پس از جذب مرکاپتان‌ها در واحد ۱۱۳ دوباره تصفیه و بازیابی می‌شود و وارد سیکل می‌گردد و بوتان شیرین شده پس از خشک شدن جهت ذخیره‌سازی به سمت واحد ۱۴۸ هدایت می‌شود.

جهت جداسازی مرکاپتان‌ها از بوتان در مرحله اول از فرآیند استخراج استفاده می‌شود که در برجی به نام Extractor گاز بوتان و کاستیک به‌صورت جریان متقابل، انتقال جرم انجام دهند. این فرآیند که استخراج مایع از مایع می‌باشد در دمای ۴۰C و فشار ۹bar می‌باشد.

کاستیک از بالای سینی ۱۵ و بوتان از پایین وارد برج می‌شود. بعد از جداسازی مرکاپتان‌ها، بوتان از بالای برج خارج شده (پس از انتقال جرم و جذب مرکاپتان‌ها توسط محلول کاستیک) و پس از شستشو در آب در settler برای جداسازی محلول کاستیک carry over شده احتمالی در فرآیند استخراج به سمت sand filter جهت فیلتر شدن هدایت می‌گردد. بعد از آبیگری و خشک‌کردن که در یک بستر پر از ذرات مولکولی انجام می‌شود، گاز فیلتر شده و جهت ذخیره‌سازی به سمت واحد ۱۴۸ هدایت می‌گردد. در صورتی که بوتان محصول واحد دارای کیفیت مناسبی جهت ذخیره‌سازی نباشد از طریق یک پمپ به واحد ۱۰۶ ارسال شده و به خط سراسری گاز می‌پیوندد.

دیآگرام جریان بخش‌های استخراج در شکل (۲-۱) ارائه شده است:



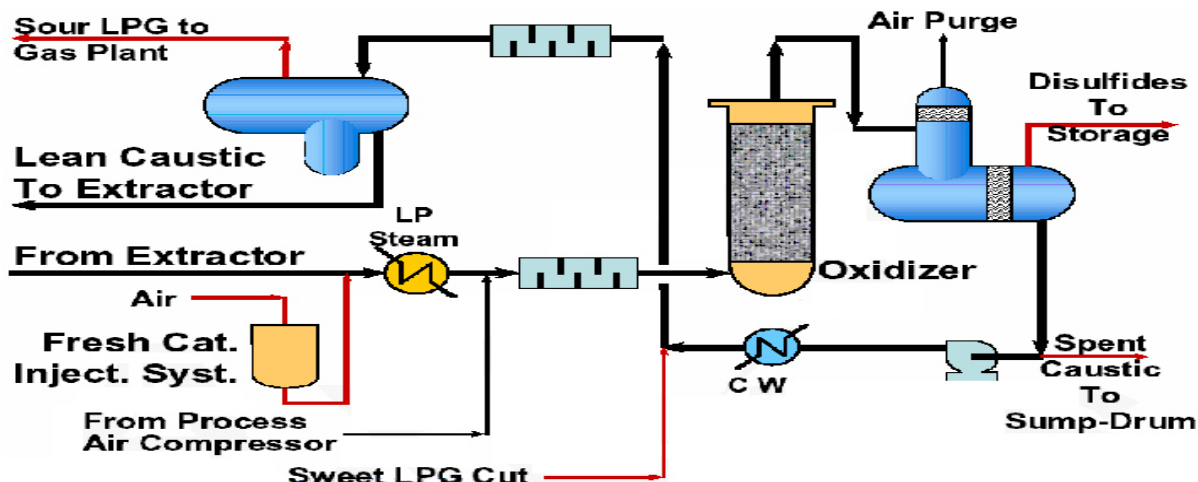
شکل ۲-۱- دیاگرام جریان بخش استخراج

۲-۲-۳- شرح فرآیند واحد احیا کاستیک

کاستیک خروجی از واحدهای ۱۱۴ و ۱۱۵ که کاستیک سنگین نامیده می‌شود بعد از مخلوط شدن با یکدیگر خوراک واحد ۱۱۳ را تشکیل می‌دهند. کاستیکی که در این واحد احیا می‌شود کاستیک ۱۵٪ وزنی بوده که برای تصفیه و بازیابی آن از اکسیداسیون در مجاورت کاتالیست مایع و هوا استفاده می‌شود که باعث تبدیل شدن مرکاپتان‌های محلول در کاستیک به DSO یا دی‌سولفاید و آب می‌شود.

البته این واکنش که با تزریق هوا در اکسیدایزر انجام می‌شود در مجاورت کاتالیستی با نام تجاری LCPS30 می‌باشد. بعد از واکنش به وسیله یک جداساز می‌توانیم دی‌سولفاید و کاستیک سبک را از یکدیگر جدا کنیم. دی‌سولفاید با دانسیته پایین‌تر از بالای جداکننده به واحد ۱۴۶ برای ذخیره‌سازی فرستاده می‌شود و جهت استفاده در بعضی از کارگاه‌های شیمیایی به کار می‌رود. کاستیک سبک توسط بوتان شسته شده تا اگر ترکیبات مرکاپتان اضافی همراه آن باشد وارد فاز بوتان شده و کاستیک با غلظت مناسب و بالاتر از ۱۵٪ به سمت واحد ۱۱۴ و ۱۱۵ هدایت می‌شود. همچنین هوای اضافی و جدا شده از کاستیک سبک که Spend Air نامیده می‌شود از بالای جداساز دی‌سولفاید جدا شده و به سمت واحد ۱۲۱ هدایت می‌گردد.

دیاگرام جریان بخش احیاء سود در شکل (۲-۲) ارائه شده است:



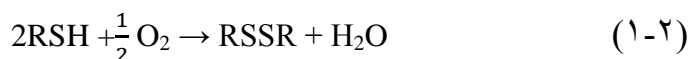
شکل ۲-۲- دیاگرام جریان بخش احیاء سود

۲-۳- واکنش‌های فرآیند مرکاپتان‌زدایی توسط سود

واکنش‌های فرآیند مرکاپتان‌زدایی توسط سود به دو دسته اصلی و فرعی تقسیم‌بندی می‌شوند که در ادامه آورده شده‌اند.

۲-۳-۱- واکنش‌های اصلی

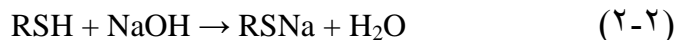
واکنش کلی به صورت زیر می‌باشد:



(دی‌سولفیداوایل) (مرکاپتان)

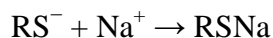
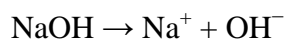
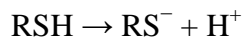
این واکنش فقط در محیط بازی انجام شده و به دلیل حضور کاتالیست سولفونیندکبالت‌فتالوسیانین، واکنش در دمای محیط به سرعت پیشروی می‌کند. مرکاپتان‌های دارای وزن مولکولی پایین که در گاز مایع حضور دارند شامل اتیل و متیل‌مرکاپتان‌ها هستند و در محلول سود حلالیت زیادی دارند. وقتی که فاز هیدروکربن و فاز آبی سود در تماس با یکدیگر قرار گیرند، این مرکاپتان‌ها جذب فاز آبی می‌شوند [۴].

پس از جذب مرکاپتان‌ها توسط فاز آب و سود واکنش زیر بین مرکاپتان‌ها و سود در فاز آبی انجام می‌شود:

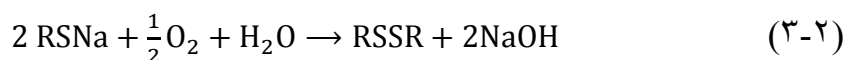


این واکنش در برج استخراج صورت می‌گیرد و در نتیجه برش سبک هیدروکربنی مانند گاز مایع یا بوتان یا پروپان تصفیه‌شده و از بالای برج استخراج خارج می‌شود.

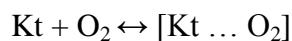
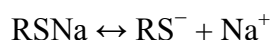
مکانیزم واکنش به‌صورت زیر می‌باشد:



فاز آبی شامل مرکاپتیدهای سدیم^{۱۹}، خروجی از پایین برج استخراج، به‌منظور احیاء سود با هوا ترکیب‌شده و به اکسیدایزر فرستاده می‌شود، قطرات کاتالیست سولفونیتدکبالت‌فتالوسیانین^{۲۰} در فاز آبی به‌صورت توزیع‌شده وجود دارد چراکه محلول آب و سود در سیستم در حال چرخش است. در اکسیدایزر، مرکاپتیدهای سدیم موجود در فاز آب، در حضور کاتالیست با اکسیژن موجود در هوا واکنش داده و در نتیجه سود احیا می‌شود. واکنش به‌صورت زیر می‌باشد:

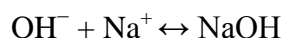
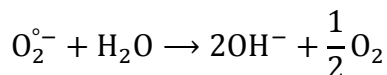
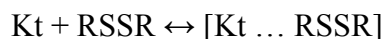
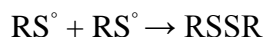
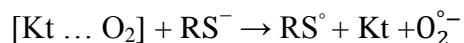


به دلیل حضور کاتالیست ذکر شده واکنش در دمای محیط به‌سرعت پیشروی می‌کند. مکانیزم واکنش در ادامه آمده است:



^{۱۹}. RSNa

^{۲۰}. Sulfunated Cobalt Phthalocyanine (LCPS-30)



معادله سرعت اکسیداسیون مرکاپتاید‌های سدیم (سدیم‌متیل‌مرکاپتاید و سدیم‌اتیل‌مرکاپتاید) در حضور اکسیژن در فاز آب و سود به صورت زیر می‌باشد:

$$r_{RSNa} = \frac{K_1 K_p [R\bar{S}][Kt][O_2]}{1 + K_p [O_2] + K_r [RSSR]} \quad (۴-۲)$$

ثابت‌های معادله (۴-۲) در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت سود ۱۰ الی ۲۰ درصد وزنی عبارتند از:

$$K_1 K_p = 2.07 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{Pa} \cdot \text{mol} \cdot \text{s}$$

$$K_p = 1.1 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$$

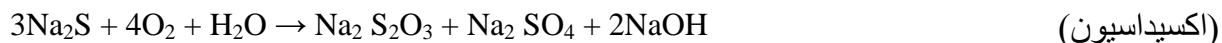
$$K_r = 950 \text{ m}^3/\text{mol}$$

غلظت یون مرکاپتاید $[R\bar{S}]$ ، کاتالیست $[kt]$ و دی‌سولفید $[RSSR]$ برحسب مول بر مترمکعب (mol/m^3) و غلظت اکسیژن $[O_2]$ برحسب پاسکال (Pa) می‌باشند [۴ و ۵ و ۱۷].

نهایتاً، دی‌سولفیدها که نامحلول در فاز آب و سود هستند توسط نیروی جاذبه جداسازی می‌شوند.

۲-۳-۲- واکنش‌های فرعی

در صورتی که سولفید هیدروژن^{۲۱}، سولفید کربنیل^{۲۲} و دی سولفید کربن^{۲۳} در گاز مایع وجود داشته باشند و قبل از برج استخراج توسط فرآیند پیش شستشو با سود رقیق جداسازی نشوند، مشکلات متعددی به وجود می آید که ناشی از واکنش های فرعی و رقابتی زیر می باشد:



در اکثر واکنش سولفید هیدروژن با سود، بسته به PH محلول ممکن است که بی سولفید سدیم^{۲۴} یا سولفید سدیم^{۲۵} تولید شوند. در PH های پایین تر (۱۰-۱۲) تشکیل نمک بی سولفید سدیم غالب است در حالی که در PH های بالاتر (بالتر از ۱۲) نمک سولفید سدیم بیشتر تشکیل می شود. به دلیل اینکه سولفید هیدروژن اسید ضعیفی است، در PH های کمتر از ۸، محلول به اندازه کافی قلیایی نیست و در نتیجه سولفید هیدروژن جداسازی نمی شود.



نباید فراموش کرد که در PH های بالای ۱۰، دی اکسید کربن توسط محلول سود جذب شده و در اثر واکنش آن با سود نمک کربنات سدیم^{۲۶} تشکیل می شود که مطلوب نیست. در اثر تشکیل این نمک علاوه بر بالا رفتن مصرف سود، به دلیل رسوب این نمک مشکلات گرفتگی در سیستم به وجود خواهد آمد.

بنابراین در صورتی که غلظت دی اکسید کربن زیاد باشد (۶۵ درصد)، مقداری دی اکسید کربن توسط جریان گاز جذب شده و در نتیجه مقدار سود بیشتری مصرف می گردد و کربنات سدیم تولید می شود [۱۹ و ۱۸].

^{۲۱}. H2S

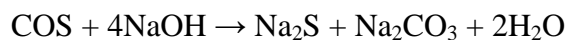
^{۲۲}. COS

^{۲۳}. CS2

^{۲۴}. Sodium besulfide (NaHS)

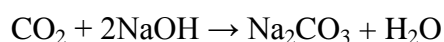
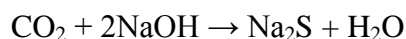
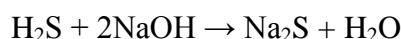
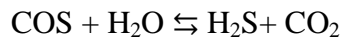
^{۲۵}. Sodium Sulfide (Na2s)

^{۲۶}. Sodium Carbonate (Na2CO3)



(استخراج)

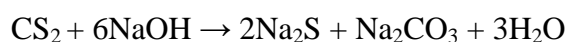
مکانیزم واکنش سولفیدکربنیل با سود به صورت زیر است:



ثابت تعادلی برای واکنش تعادلی سولفیدکربنیل با آب در جدول (۱-۲) ارائه شده است.

جدول ۱-۲- ثابت تعادلی برای واکنش سولفیدکربنیل و آب [۲۰]

$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \times [\text{COS}]}{[\text{CO}_2] \times [\text{H}_2\text{S}]}$	دما (درجه سانتی‌گراد)
$1/38 \times 10^{-6}$	۲۰
$3/16 \times 10^{-5}$	۱۰۰
$3/64 \times 4^{-10}$	۲۰۰
$1/8 \times 10^{-3}$	۳۰۰
$5/4 \times 10^{-2}$	۴۰۰



در صورتی که ناخالصی‌های سولفیدهیدروژن^{۲۷}، سولفیدکربنیل^{۲۸} و دی‌سولفیدکربن^{۲۹} در برج پیش‌شستشو جدا نشوند و همراه مرکاپتان‌ها وارد برج استخراج بشوند مشکلات زیر به وجود می‌آید:

^{۲۷}. H₂S

^{۲۸}. COS

^{۲۹}. CS₂

۱. سود به صورت بازگشت‌ناپذیر مصرف می‌شود چراکه بازیابی سود از اکسیداسیون سولفید سدیم^{۳۰} به راحتی امکان‌پذیر نیست و در نتیجه بخشی از محلول سود دائماً هدر رفته و باید به سیستم اضافه شود.

۲. در اثر حضور سولفید هیدروژن^{۳۱} همان‌گونه که واکنش‌ها نشان می‌دهند سولفات سدیم در اکسیدایزر تولید می‌شود. تولید سولفات سدیم و یا به عبارت دیگر اکسیداسیون سولفید سدیم^{۳۲} هشت برابر اکسیداسیون سدیم مرکاپتاید^{۳۳} اکسیژن مصرف می‌کند. در نتیجه عدم امکان تزریق اکسیژن کافی یک عامل محدودکننده برای احیاء سود می‌باشد و این امر منجر به تجمع سولفید هیدروژن در محلول سود احیاء شده می‌شود.

۳. حضور نمک‌های سدیم در سود، قدرت سود را در جذب مرکاپتان‌ها در برج استخراج کاهش می‌دهد.

۴. چون نمک‌های سدیم در فرآیند تجمع می‌کنند، ته‌نشینی آن‌ها منجر به مشکلات گرفتگی^{۳۴} در سیستم می‌گردد [۱۹ و ۱۸ و ۴].

۲-۴- کاتالیست فرآیند مرکاپتان‌زدایی توسط سود

قدرت کاتالیست در تسریع واکنش اکسیداسیون مرکاپتان‌ها به دی‌سولفیدها، مبنای تمام انواع فرآیندهای مرکاپتان‌زدایی از گاز مایع توسط محلول سود می‌باشد. کاتالیست رایج در صنعت برای احیای محلول سود در کلیه فرآیندهایی که از سودسوزآور برای مرکاپتان‌زدایی استفاده می‌کنند عبارت است از سولفونیت‌دکبالت‌فتالوسیانین^{۳۵}. این ماده شیمیایی در حالت طبیعی به صورت مایع بوده، خیلی سمی نیست و معمولاً محلول ۳۰ درصد وزنی آن در آب با محلول سود ترکیب شده و در فرآیند بکار برده می‌شود [۱۹ و ۱۸]. شرکت‌های تأمین‌کننده کاتالیست‌های شیرین‌سازی، از جمله کاتالیست سولفونیت‌دکبالت‌فتالوسیانین، عبارتند از شرکت اکسنس^{۳۶}، شرکت ال‌ال‌سی^{۳۷} و یو‌ا‌پی^{۳۸}. این کاتالیست دارای نام‌های تجاری مختلف

^{۳۰}. Na₂S

^{۳۱}. H₂S

^{۳۲}. Na₂S

^{۳۳}. RSNa

^{۳۴}. Plugging Problems

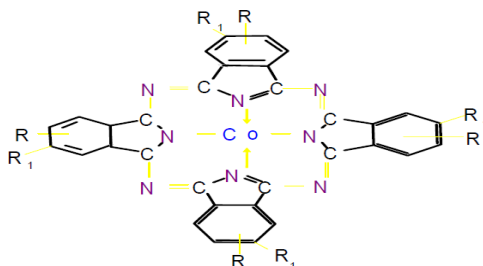
^{۳۵}. Sulfonated Cobalt Phthalocyanine

^{۳۶}. AXENS

^{۳۷}. LLC

^{۳۸}. UOP

می‌باشد و برحسب اینکه تولیدکننده آن شرکت یوآپی، شرکت اکسنس یا شرکت ال‌ال‌سی باشد، به ترتیب ممکن است کاتالیست مراکس^{۳۹} یا ال-سی-پی-اس^{۴۰} و یا غیره نامیده شود. ساختار مولکولی کاتالیست مذکور در زیر آورده شده است.



شکل ۲-۳. ساختار مولکولی کاتالیست سولفونیتروکبالت‌فتالوسیانین [۵]

-R: -SO₃H-, -Cl-, -OH-, -Br-

-R₁: -PhCH₂-, -NO₂-, -NH₂-

فعالیت و پایداری انواع کاتالیست‌های فتالوسیانین‌های فلزی مورد استفاده در شیرین‌سازی گاز مایع توسط محلول سود در جدول (۲-۲) آورده شده است [۴].

جدول ۲-۲. مقایسه فعالیت و پایداری انواع کاتالیست‌های مورد استفاده در شیرین‌سازی برش‌های هیدروکربنی سبک توسط محلول سودسوزآور [۱۷]

فتالوسیانین‌های فلز (MePc)	فعالیت کاتالیست (اکسیداسیون PrSNa) $K_{eff}^{-*} \cdot 10^4 (S^{-1})$	پایداری (اکسیداسیون MePc) $K_{eff}^{-} \times 10^5 (S^{-1})$
Without Catalyst		
PcMn(SO ₃ H) ₄	۰/۲۳	۸/۶۸
PcZn(SO ₃ H) ₄	۰/۲۴	۷/۴۶
PcAlCl(SO ₃ H) ₂	۰/۲۵	۱۰/۲۰
PcSbCl(SO ₃ H) ₂	۰/۲۶	۱۲/۶۰
PcCrCl(SO ₃ H) ₂	۰/۲۴	۲/۹۳
PcFe(SO ₃ H) ₄	۰/۳۴	۱۱/۴۰

^{۳۹}. Merox

^{۴۰}. LCPS-30

PcNi(SO ₃ Na) ₂	۰/۲۹	۱/۴۴
PcCu(SO ₃ H) ₂	۰/۵۲	۰/۲۲
PcCo(SO ₃ Na) ₂	۵/۳۵	۹/۸۴
PcCo(COOH) ₈	۲۵/۴۰	۳۹/۴۰
PcCo(NO ₂) ₄ (SO ₃ H) ₄	۲۰/۷۱	۷/۵۵
PcCoNH(oct)CH ₂ COOH	۴۲/۵۲	۸/۴۲
PcCo Sulfamoil	۱۴/۰۰	۹/۴۲
PcCo[SO ₂ N(PhCH ₂)CH ₂ COOH] ₂	۵۸/۰۳	۸/۶۵
PcCoBr ₇ (OH) ₈	۷۳/۸۱	۲/۰۴
Meroxâ 2	۱۴/۲۰	۷/۵۱
PcCo(OH) ₄ (SO ₃ H) ₂	۳۷/۵۲	۸/۷۱
MOSKAZ-1	۲۵/۴۰	۰/۱۸
MOSKAZ-2	۱۲۴/۰۰	۱/۳۹
IVKAZ-2	۱۸۷/۰۰	۴/۵۴
IVKAZ	۶۵/۴۲	۲/۰۵

همان‌گونه که در جدول (۲-۲) مشاهده می‌شود امروزه انواع جدیدی از کاتالیست‌ها در محلول سود بکار می‌روند که فعالیت آن‌ها از کاتالیست مراکس (سولفونیتدی‌کبالت‌فتالوسیانین) بیشتر است. از جمله این کاتالیست‌ها، کاتالیست IVKAZ-2 می‌باشد که فعالیت آن بیش از ۱۳ برابر کاتالیست مراکس می‌باشد [۱۷].

۲-۵- بررسی عوامل مؤثر بر فرآیند استخراج مرکاپتان‌ها و تصفیه گاز مایع

پیش از ورود گاز مایع به برج استخراج باید سولفید هیدروژن و سایر ناخالصی‌های موجود در گاز مانند سولفید کربنیل^{۴۱} و دی‌سولفید کربن^{۴۲} در یک برج پیش‌شستشو توسط محلول سودی که رقیق‌تر است (معمولاً محلول سود ۷ درصد) جداسازی شوند. در برج استخراج محلول سود و برش گاز مایع تحت تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند و در نتیجه مرکاپتان‌های موجود در فاز روغن وارد فاز آب شده و با سود واکنش داده و به مرکاپتاید‌های سدیم تبدیل می‌شوند، سپس فازهای روغن و آب از یکدیگر جدا شده و در نتیجه گاز مایع تصفیه می‌شود. استخراج مرکاپتان‌ها توسط محلول سود به نوع و مقدار آن‌ها، غلظت پایه محلول سود، تعداد مراحل استخراج و درجه حرارت عملیات و در فرآیند مداوم همچنین به مقدار مرکاپتان بازیافت شده

^{۴۱} - COS

^{۴۲} - CS₂

توسط سود (که تابعی از شرایط احیا می‌باشد) بستگی دارد. در ادامه اثر هرکدام از این عوامل بر روی عملیات استخراج بررسی می‌گردد.

۲-۵-۱- تعادل فازها و یونیزاسیون اسیدها و بازهای موجود

توزیع مرکاپتان‌ها بین یک‌فاز هیدروکربنی و فاز آبی سود به دلیل ماهیت فیزیکی شیمیایی عمل استخراج به شکل زیر بیان می‌گردد:



بنابراین در این مجموعه آبی و آلی دو تعادل ایجاد می‌گردد.

تعادل I: تعادل بین فاز هیدروکربنی و فاز آبی.

تعادل II: تعادل در فاز آبی بین مقادیر از اسید تفکیک نشده و یون‌های اسیدی.

تعادل (I) بستگی به حلالیت مرکاپتان‌های خنثی نشده در فازهای سود و هیدروکربن دارد درحالی‌که

تعادل (II) به ثابت یونیزاسیون مرکاپتان‌ها و غلظت هیدروکسید آزاد و آب وابسته است.

۲-۵-۱-۱- تعادل اسیدها و بازهای موجود در فاز آبی

مرکاپتان‌ها اسیدهای مونو هیدریک می‌باشند که در فاز آبی طبق واکنش زیر تفکیک می‌گردند:



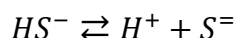
مقدار تفکیک توسط ثابت یونیزاسیون و به‌صورت زیر بیان می‌گردد:

$$K_A = \frac{[RS^-][H^+]}{[RSH]}$$

طبیعتاً اثر نوع مرکابتان‌ها در عملیات استخراج در مقدار ثابت تعادل آن‌ها منعکس می‌گردد.

هرچه ثابت یونیزاسیون بزرگتر باشد غلظت یون هیدروژن $[H^+]$ و یون اسیدی $[RS^-]$ در محلول بیشتر بوده و بنابراین اسید مقدار بیشتری از سود را خنثی می‌کند.

ناخالصی سولفید هیدروژن در صورت حضور، در عملیات پیش شستشوی پروپان توسط محلول سود ۷ درصد قبل از ورود به برج استخراج جداسازی می‌شود. این ماده، یک اسید دی‌هیدریک است که در دو مرحله تفکیک‌شده و دارای دو یون فعال هیدروژن می‌باشد. سولفید هیدروژن در محلول‌های آبی طبق واکنش‌های زیر تفکیک می‌گردد:



و ثابت‌های یونیزاسیون عبارتند از:

$$K_{A1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad \& \quad K_{A2} = \frac{[H^+][S^{=}]}{[HS^-]}$$

ثابت تفکیک مرحله اول سولفید هیدروژن خیلی بزرگتر از ثابت تفکیک مرحله دوم آن است. (جدول ۱-۳) و در نتیجه می‌توان فرض کرد که سولفید هیدروژن تنها در یک مرحله تفکیک‌شده و یک اسید مونو هیدریک است.

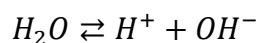
هیدروکسید سدیم نیز یک باز یک ظرفیتی، با یک یون فعال هیدروکسید می‌باشد که در محلول‌های آبی طبق واکنش زیر تفکیک می‌شود:



و ثابت یونیزاسیون هیدروکسید سدیم در دمای ۹۰ درجه فارنهایت برابر است با ۱۰۰ و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$K_B = \frac{[OH^-][Na^+]}{[NaOH]} = 1.0 \times 10^2 \text{ at } 90^\circ F$$

آب نیز به صورت زیر تفکیک می‌گردد:



و ثابت یونیزاسیون آن به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H^+][OH^-] \text{ by convention}$$

هنگامی که یک اسید یا باز در محلول آبی قرار می‌گیرند غلظت یون هیدروژن $[H^+]$ و یون هیدروکسید $[OH^-]$ که در تمامی ثابت‌های تعادل به کار می‌رود برابر غلظت کلی یون‌های H^+ و OH^- است که حاصل از تفکیک آب و اسید و باز می‌باشد.

جدول ۲-۳ ثابت یونیزاسیون را برای اغلب اسیدهایی که معمولاً در واحدهای فرآیندی هیدروکربن‌ها وجود دارند نشان می‌دهد [۲۱].

جدول ۲-۳- ثابت یونیزاسیون اسیدهای موجود در ترکیبات نفتی در دمای ۳۴ درجه سانتی‌گراد [۲۱]

اسید	K_A ثابت یونیزاسیون در $90^\circ F$
سولفید هیدروژن (H_2S)	$K_{A1} = 6/3 \times 10^{-8}$ $K_{A2} = 1/3 \times 10^{-12}$
متیل‌مرکاپتان (CH_3SH)	
اتیل‌مرکاپتان (C_2H_5SH)	$4/0.4 \times 10^{-11}$
پروپیل‌مرکاپتان (C_3H_9SH)	$3/62 \times 10^{-11}$
بوتیل‌مرکاپتان ($C_4H_{11}SH$)	$3/54 \times 10^{-11}$
فنل (phenol)	$1/0 \times 10^{-11}$
کرسول‌ها (Cresols)	$0/8 \times 10^{-11}$

0.5×10^{-7}	زایلنون (Xylenol)
$1/5 \times 10^{-7}$	تایوفنول (Thiophenol)
$1/2 \times 10^{-5}$	پنتان نفتنیک اسید (C ₅ -Naphtenic acid)

در اثر خنثی شدن مرکاپتان‌ها با سود نمک مرکاپتایدسیدیم تشکیل می‌شود.

۲-۱-۵-۲- تعادل بین فازهای هیدروکربنی و آبی

برای به دست آوردن مدل ریاضی نحوه توزیع مرکاپتان‌ها بین دو فاز هیدروکربن و محلول سود ابتدا ضریب تقسیم K_p ^{۴۳} مطابق زیر تعریف می‌شود:

$$K_p = \frac{(RSH)_{aq.}}{(RSH)_{oil}} \text{ Since } RS^- = 0$$

که K_p نسبت تعادلی کل اسید در فاز آبی به کل اسید در فاز هیدروکربنی می‌باشد وقتی که PH به اندازه کافی پایین نگه‌داشته شود که مانع از تفکیک اسید گردد. اکنون ضریب استخراج K_E ^{۴۴} با در نظر گرفتن تفکیک اسید مطابق زیر تعریف می‌گردد:

$$K_E = \frac{(RS^-)_{aq.} + (RSH)_{aq.}}{(RSH)_{oil}}$$

با ترکیب معادلات مربوط K_p و K_w با معادله K_E روابط زیر به دست می‌آیند:

$$K_E = \frac{(RSH)_{aq.} + (RSH)_{aq.} \frac{K_A}{[H^+]}}{(RSH)_{oil}}$$

$$K_E = \frac{(RSH)_{aq.} + (RSH)_{aq.} \frac{K_A [OH^-]}{K_w [H_2O]}}{(RSH)_{oil}} \quad (5-2)$$

^{۴۳} -Partition coefficient

^{۴۴} -Extraction Coefficient

$$K_E = K_P + K_P K_A / K_W \times [H_2O] \quad (۶-۲)$$

در معادله فوق مقدار K_P در مقایسه با K_A/K_W خیلی کوچک می‌باشد تا آنجائی که از جمله اول معادله (۶-۲) در مقابل جمله دوم آن می‌توان صرف‌نظر کرد.

$$K_E = K_P K_A / K_W [OH^-] / [H_2O] \quad (۷-۲)$$

غلظت نسبی آب در قلیا بر حسب فعالیت آب (a) بیان می‌گردد:

$$K_E = K_P K_A / K_W [OH^-] / a \quad (۸-۲)$$

که

$$a = \frac{\text{Vapor Pressure of water over Caustic}}{\text{Vapor Pressure of Pure Water}}$$

معادله (۸-۲) توسط yabroff برای استخراج مرکابتان از بنزین توسط قلیا به دست آمده است [۱۳].

به منظور مشخص شدن واحدهای فیزیکی کمیت‌های معادله (۸-۲) این معادله به شکل زیر بسط داده می‌شود:

$$K_E = K_P \left[\frac{[H^+][A^-]}{[HA][H^+][OH^-]} \right] \left[\frac{[OH^-]}{a} \right] \quad (۹-۲)$$

در معادله (۹-۲) اگر جمله‌های داخل کروشه‌ها بدون بعد باشند K_P و K_E هم بدون بعد خواهند بود. به دلیل این که a یک عدد بدون بعد می‌باشد بنابراین باقی‌مانده پارامترها نیز بایستی مجموعاً بدون بعد باشند. در مقالات مقدار K_A و K_W غیر متغیر بوده و بر حسب گرم یون بر لیتر گزارش می‌شود پس $[OH^-]$ بایستی بر حسب گرم یون بر لیتر باشد که در موارد عملی هم‌ارز با مولاریته محلول سود آزاد است [۲۱].

$$K_W = 1.72 \times 10^{-14} \text{ at } 90^0F$$

$$K_E = K_P (0.582 \times 10^{14}) (K_A/a) (\text{Caustic Molarity}) \quad (۱۰-۲)$$

مقدار اکتیویته آب در غلظت‌های مختلف در جدول (۲-۴) آورده شده است.

جدول ۲-۴- مقدار اکتیویته آب در غلظت‌های مختلف محلول سود در دمای ۳۲ درجه سانتی‌گراد [۲۱].

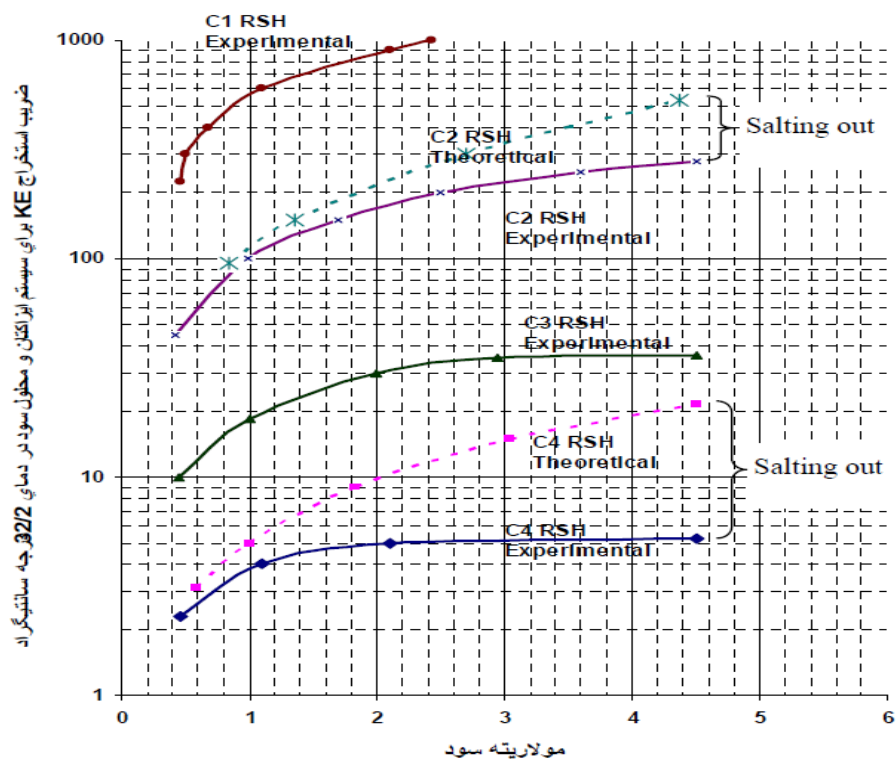
مولاریته سود آزاد	اکتیویته آب در ۳۲/۲ درجه سانتی‌گراد
۱/۸۵	۰/۹۶۵
۲/۹۷	۰/۹۰
۴/۲۵	۰/۸۵

معادله (۲-۱۰) تعادل کلی بین فاز آبی و فاز هیدروکربن را بیان می‌کند. در به دست آوردن این معادله تلویحاً فرض شده است که اسید و اکنش داده و نمک در فاز هیدروکربن نامحلول می‌باشند.

لازم به توضیح است که معادله (۲-۱۰) به مرکاپتان‌ها محدود نمی‌گردد و می‌تواند برای تمامی ترکیبات اسیدی که در فاز آبی و فاز هیدروکربن محلول می‌باشند به کار رود.

مقدار K_E به دست آمده از کار Yabroff در شکل (۲-۴) و همچنین در جدول (۲-۵) برای مرکاپتان‌ها در دمای $90^{\circ}F$ آورده شده است.

در شکل (۲-۴) مقدار K_E محاسبه شده از معادله (۲-۱۰) و مقدار تجربی آن برای مرکاپتان‌های مختلف در دمای ۳۲ درجه سانتی‌گراد مقایسه شده است. Yabroff علت این اختلافات را ناشی از پدیده Salting-out می‌داند که در نتیجه افزایش غلظت سود است.



شکل ۲-۴- مقایسه بین مقادیر ضریب استخراج (K_E) تجربی و تئوری به دست آمده از معادله (۲-۱۰) [۲۱]

شکل (۲-۴) نشان می‌دهد که با بزرگ شدن مقدار K_E ، اثر پدیده Salting-out کمتر می‌شود و مقدار تجربی و تئوری به هم نزدیک‌تر می‌شوند بنابراین در مورد سولفید هیدروژن می‌توان انتظار داشت که اثر پدیده Salting-out حداقل و قابل صرف نظر باشد [۲۱].

جدول ۲-۵- ضریب استخراج K_E برای مرکاپتان‌ها و سولفید هیدروژن بر اساس کار yabroff (معادله ۲-۱۰) [۲۱].

K_E در 90°F $\frac{Wt}{vol} \cdot Caustic}{Wt/Vol. HC}$			K_p در 90°F (برای سیستم ایزواکتان و آب) $\frac{Wt}{vol} \cdot Caustic}{Wt/Vol. HC}$	نقطه جوش در فشار اتمسفریک ($^{\circ}\text{F}$)	ترکیب اسیدی
۱۳۹۰	۱۲۰۰	۸۶۰	$\frac{1}{88}$ $\times 10^{-1}$	۴۶	متیل مرکاپتان (CH_3SH)

۲۷۰	۲۲۰	۱۶۰	$\frac{4}{26} \times 10^{-2}$	۹۵	اتیل مرکاپتان (C ₂ H ₅ SH)
۳۶/۵	۳۵	۲۸	$\frac{9}{40} \times 10^{-3}$	۱۵۵	پروپیل مرکاپتان (C ₃ H ₇ SH)
۵/۳	۵/۱	۴/۹	$\frac{2}{16} \times 10^{-3}$	۲۰۸	بوتیل مرکاپتان (C ₄ H ₉ SH)
۳,۹۳۰,۰۰۰	۲,۶۰۰,۰۰۰	۱,۵۱۰,۰۰۰	$\frac{2}{15} \times 10^{-1}$	-۷۶	سولفید هیدروژن (H ₂ S)

ارائه نمودند [۲۲].
 در سال ۱۹۸۱ Manieh و Ghorayeb به شکل زیر برای تعیین ضریب استخراج K_E

$$K_{Ei} = A_i B^{Bi} \quad (۱۱-۲)$$

که M مولاریته محلول سود و ثابت‌های A و B برای مرکاپتان‌های مختلف و سولفید هیدروژن در جدول ۶-۲ ارائه شده است.

جدول ۶-۲- ثابت‌های معادله ۷-۲ [۲۱]

ثابت B	ثابت A	ترکیب اسیدی
۱/۰۸۴	۸۰۱۶۷۸/۱	سولفید هیدروژن (H ₂ S)
۰/۶۷۴	۵۴۹/۵	متیل مرکاپتان (CH ₃ SH)
۰/۷۲۷	۱۰۰/۹	اتیل مرکاپتان (C ₂ H ₅ SH)
۰/۵۵۲	۲۰	پروپیل مرکاپتان (C ₃ H ₇ SH)
۰/۵۴۳	۳/۸	بوتیل مرکاپتان (C ₄ H ₉ SH)

کاربرد معادله (۱۱-۲) به غلظت‌های زیر ۳ مولار سود محدود می‌گردد زیرا از غلظت ۳ مولار به بعد تغییرات K_E با مولاریته خیلی کم بوده و این معادله نمی‌تواند آن را پیش‌بینی کند ولی در غلظت‌های زیر ۳ مولار این معادله مقدار K_E را بسیار دقیق برآورد می‌کند.

۲-۵-۲- تأثیر نوع مرکاپتان بر فرآیند استخراج

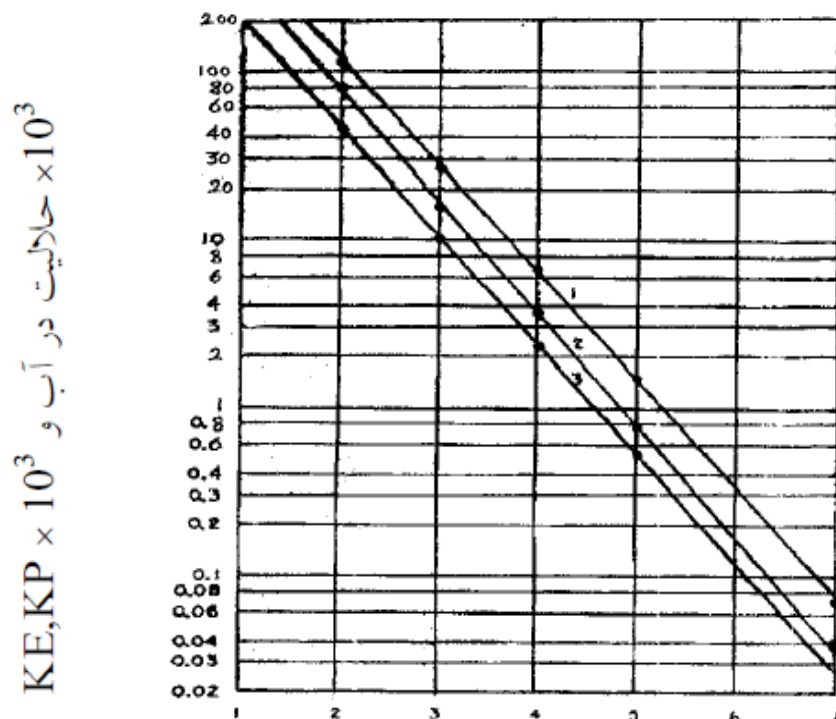
در ابتدا چنین تصور می‌شد که علت کم بودن ضریب استخراج مرکاپتان‌های سنگین نسبت به مرکاپتان‌های سبک در تماس با محلول‌های قلیایی نظیر سود ناشی از کاهش قدرت اسیدی با افزایش وزن مولکولی می‌باشد. اما yabroff در تجربیات خود در مورد اسیدهای کربوکسیلیک آلیفاتیک به این نتیجه رسید که افزایش وزن مولکولی اثر کمی بر روی ثابت یونیزاسیون دارد اما به مقدار قابل توجهی سبب کاهش حلالیت در آب می‌گردد. جدول ۲-۷ اثر وزن مولکولی را بر روی حلالیت مرکاپتان‌ها در آب نشان می‌دهد. [۲۱].

جدول ۲-۷- حلالیت مرکاپتان‌ها در آب خالص در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد [۲۱]

نوع مرکاپتان	حلالیت در آب (مول بر لیتر)
اتیل مرکاپتان	۰/۱۱۲۰۰
نرمال پروپیل مرکاپتان	۰/۰۲۵۰۰
نرمال بوتیل مرکاپتان	۰/۰۰۶۶۱
ترت بوتیل مرکاپتان	۰/۰۱۰۷۰
نرمال آمیل (n-Amyl)	۰/۰۰۱۵۰
نرمال هپتیل (n-heptyl)	۰/۰۰۰۰۷

در شکل (۲-۵)، K_p و K_E مرکاپتان‌های مختلف برای سیستم ایزواکتان و محلول سود ۰/۵ نرمال و همچنین حلالیت در آب، برای نرمال مرکاپتان‌های مختلف نشان داده شده است. در این شکل آشکار است که حلالیت مرکاپتان‌ها در آب با افزایش وزن مولکولی به سرعت کاهش می‌یابد (منحنی ۱ در شکل (۲-۵)). ضریب تقسیم (K_p) مطابق منحنی (۳) کاهش می‌یابد که متناظر با آن ضریب استخراج (K_E) کاهش پیدا می‌کند (منحنی ۲). موازی و نزدیک بودن منحنی‌های (۳ و ۲) در شکل (۲-۵) نشان می‌دهد که ثابت یونیزاسیون نرمال مرکاپتان‌ها به مقدار خیلی کم متأثر از جرم مولکولی آن‌ها است.

حلالیت مرکاپتان شاخه‌دار در آب بیشتر از مرکاپتان‌های مستقیم با همان تعداد کربن می‌باشد ولی K_E مرکاپتان‌های شاخه‌دار کمتر از K_E مرکاپتان‌های مستقیم است که این نشان می‌دهد ثابت یونیزاسیون مرکاپتان‌های شاخه‌دار کمتر از ثابت یونیزاسیون مرکاپتان‌های مستقیم می‌باشد و کارهای Ellis نیز این امر را تأیید می‌کند [۲۱].



تعداد اتم‌های کربن در نرمال مرکاپتان‌ها

- ۱- حالیّت نرمال مرکاپتان‌ها در آب (مول بر لیتر)
- ۲- ضریب توزیع مرکاپتان‌ها بین فاز هیدروکربنی ایزواکتان و فاز آبی محلول سود ۰/۵ نرمال (K_E)
- ۳- توزیع مرکاپتان‌ها بین فاز هیدروکربنی ایزواکتان و آب (K_P)

شکل ۲-۵. حالیّت نرمال مرکاپتان‌ها در آب و توزیع مرکاپتان‌ها بین فاز هیدروکربنی ایزواکتان و فاز آبی محلول سود ۰/۵ نرمال [۲۱].

۲-۵-۳- تأثیر غلظت محلول هیدروکسید بر فرآیند استخراج و واکنش تبدیل مرکاپتان‌ها به مرکاپتیدهای سدیم

با افزایش غلظت محلول هیدروکسید، ضریب استخراج (K_E) افزایش می‌یابد. در مورد پروپیل و بوتیل مرکاپتان‌ها این افزایش برای محلول سود تا غلظت حدود ۳ مولار قابل‌توجه می‌باشد و از این غلظت به بعد با افزایش غلظت، ضریب استخراج در حد انتظار افزایش پیدا نمی‌کند که علت این امر همان‌طور که

قبلاً توضیح داده شد مربوط به پدیده Salting-out می‌باشد که سبب کاهش K_p و در نتیجه افزایش کم در مقدار K_E با افزایش غلظت هیدروکسید می‌شود.

Setschenow اثر پدیده Salting-out را به صورت معادله زیر بیان کرده است [۲۱].

$$\text{Log} \frac{S_o}{S_c} = KC \quad (۱۲-۲)$$

S_o : حلالیت در آب

S_c : حلالیت در محلول نمک

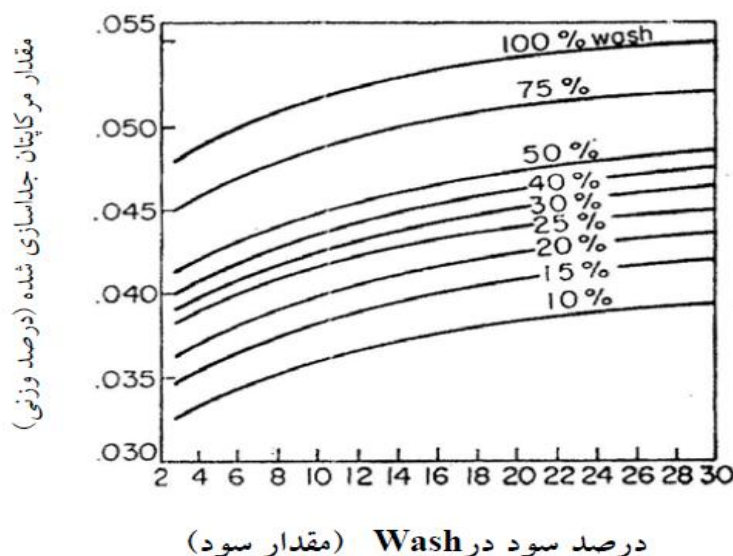
C : غلظت نمک در محلول آبی

K : ثابت پدیده Salting-out

$K = 0/075$ for Ethyl Mercaptan

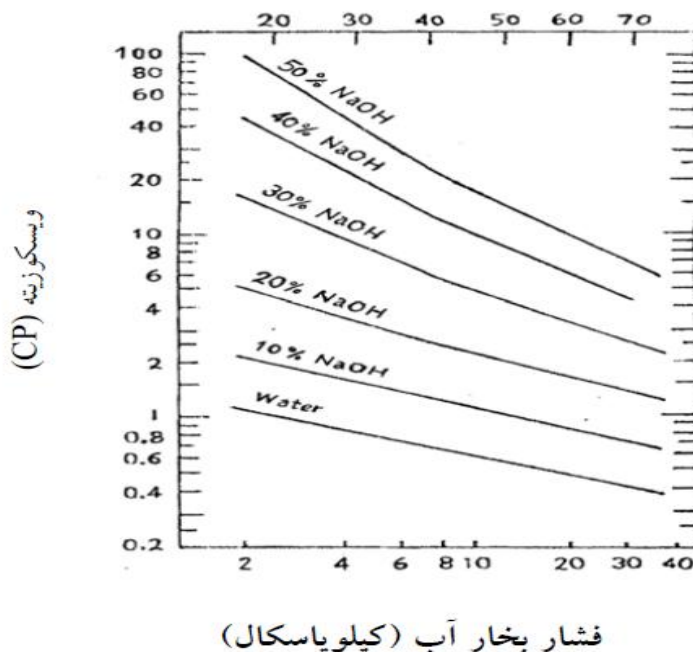
$K = 0/181$ for n-Buthyl Mercaptan

شکل (۶-۲) نیز اثر غلظت و مقدار عامل استخراج‌کننده را در حذف مرکاپتان‌ها نشان می‌دهد. با افزایش غلظت عامل استخراج‌کننده اگرچه عملیات استخراج بهبود می‌یابد ولی این افزایش غلظت تا حدی مجاز می‌باشد، زیرا اگر غلظت عامل استخراج‌کننده بیشتر از مقدار معینی ازدیاد پیدا کند ویسکوزیته آن افزایش پیدا کرده و در این وضعیت جداسازی فاز آبی و هیدروکربن خیلی مشکل می‌شود.



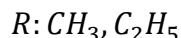
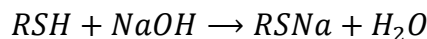
شکل ۲-۶- اثر مقدار و غلظت محلول سود در استخراج مرکاپتان‌ها

شکل (۷-۲) تغییرات ویسکوزیته محلول هیدروکسید سدیم را با غلظت آن نشان می‌دهد. در دمای 0°C ۲۵ اگر غلظت محلول از ۱۰٪ به ۵۰٪ برسد ویسکوزیته آن ۴۰ برابر می‌گردد.

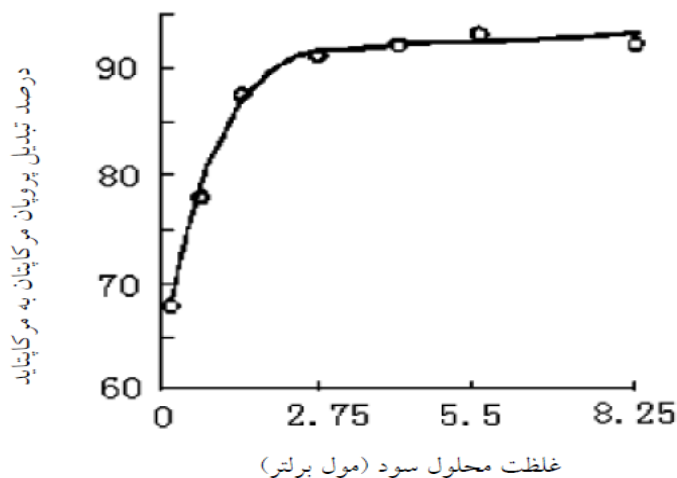


شکل ۲-۷- تغییرات ویسکوزیته محلول سود با غلظت آن [۲۱].

پس از استخراج مرکاپتان‌ها از فاز هیدروکربن توسط محلول سود، واکنش مرکاپتان‌ها با سود و تشکیل مرکاپتاید‌های سدیم مطابق واکنش زیر صورت می‌گیرد:



همان‌گونه که در شکل (۲-۸) نشان داده شده است، به دلیل اینکه واکنش فوق یک واکنش تعادلی است، مقدار تبدیل مرکاپتان‌ها به مرکاپتاید‌های سدیم با افزایش غلظت سود، افزایش می‌یابد. با تغییر غلظت سود از صفر تا ۲/۷۵ مول بر لیتر، افزایش درصد تبدیل مرکاپتان‌ها به مرکاپتاید‌های سدیم چشمگیر می‌باشد، اما پس از آن با افزایش غلظت سود، تغییر درصد تبدیل واکنش چندان قابل توجه نمی‌باشد.



غلظت مرکاپتان: ۰/۹۱۵ مول بر لیتر
نسبت حجمی سود به هیدروکربن: ۱/۱
سرعت همزمان: ۱۰۰۰ rpm
دما: ۲۳ درجه سانتی‌گراد

شکل ۲-۸- تأثیر غلظت سود بر واکنش پروپیل‌مرکاپتان و سود

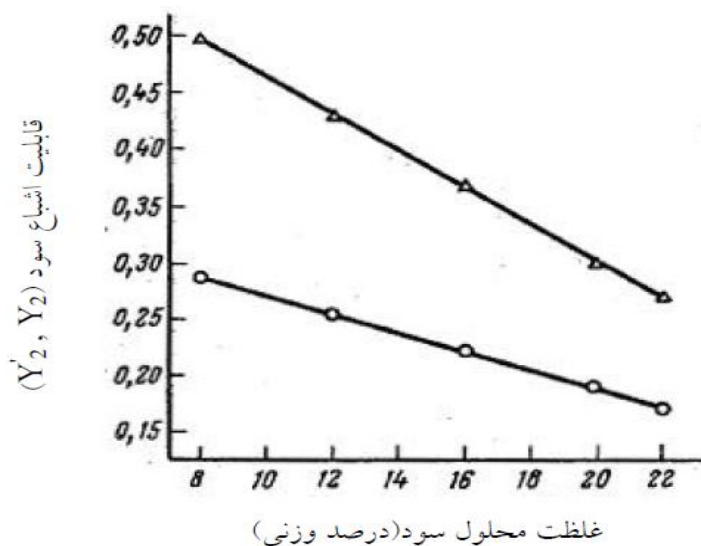
۲-۵-۴- مقدار مصرفی موردنیاز

سود به‌عنوان ماده اولیه مورد استفاده در شیرین‌سازی گاز مایع و جداسازی مرکاپتان‌ها، دارای منابع بسیار محدودی است. مقدار سود مهم‌ترین عامل کنترل‌کننده اقتصاد فرآیند مرکاپتان‌زدایی با سود می‌باشد [۲۳].

طبق مطالعات انجام‌شده مقدار سود مصرفی موردنیاز برای مرکاپتان‌زدایی از گاز مایع به مقدار اولیه مرکاپتان در گاز مایع، مقدار جداسازی مدنظر و غلظت اولیه سود بستگی دارد.

اطلاعات و آزمایشات انجام‌شده به همراه تست‌های انجام‌شده در واحدهای مرکاپتان‌زدایی از گاز مایع با سود، نشان داده‌اند که مقدار اشباع محلول سود توسط مرکاپتان‌ها مهم‌ترین معیار برای تشخیص بازده مرکاپتان‌زدایی آن محلول می‌باشد. مقدار اشباع (که به‌صورت مول S به ازاء هر مول سود بیان می‌شود) به مقدار اولیه مرکاپتان موجود در گاز مایع بستگی نداشته و به غلظت محلول سود بستگی دارد به‌طوری‌که قابلیت اشباع محلول سود از مرکاپتان‌ها با افزایش غلظت اولیه سود کاهش می‌یابد. بنابراین همان‌گونه که در

شکل (۹-۲) نشان داده شده است، برای یک محلول سود با غلظت مشخص و ثابت و مقدار معینی مرکاپتان زدایی، مقدار اشباع مشخص و ثابت است [۲۳].



Breakthrough of treated product with respect to mercaptan content : □
 averaging of treated product with respect to mercaptan content : Δ

شکل ۹-۲- قابلیت اشباع سود توسط مرکاپتان ها (Y_2, Y_2) ، به عنوان یک عامل محدودکننده، بر حسب غلظت محلول سود

بر اساس طراحی‌های آماری و تحلیل نتایج آزمایشگاهی مطالعات رگرسیونی زیر به دست آمده‌اند. در واقع این معادلات بر اساس داده‌های واحدهای عملیاتی شیرین‌سازی به دست آمده‌اند که نتایج آزمایشگاهی را نیز به دقت توصیف می‌کنند.

$$Y_2 = 0/35 - 0/008 X_1$$

مقدار اشباع محلول سود به طور متوسط (مول S= بر مول سود): Y_2

$$Y_2 = 0/624 - 0/016 X_1$$

مقدار اشباع محلول سود برای break thraush (مول S= بر مول سود): Y_2

در کلیه اندازه‌گیری‌ها مقدار نهایی مرکاپتان در محصول ۰/۰۱۴ - ۰/۰۱۳ درصد وزنی بوده است. به عبارت دیگر مقدار اتیل مرکاپتان در جزء شیرین شده نرمال هگزان در خلال فرآیند $0/002 \pm 0/02$ درصد

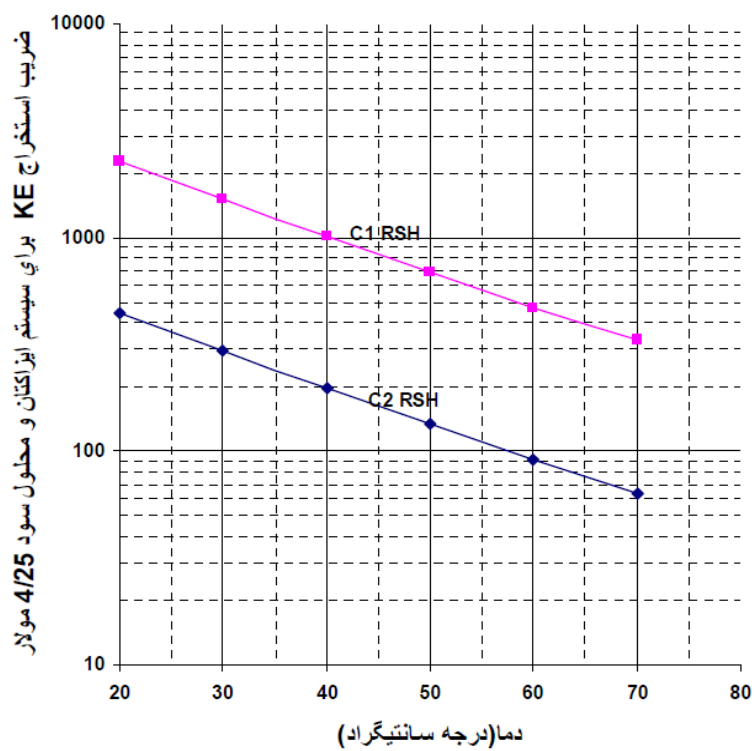
بوده است. ماتریس طراحی مربوط به واحدهای فرآیندی به همراه نتایج آزمایشگاهی، در جدول (۸-۲) نشان داده شده است. به منظور محاسبه ضرایب معادلات رگرسیونی و خطای مربوط از داده‌های جدول (۲-۱) استفاده شده است.

جدول ۸-۲- ماتریس طراحی و نتایج آزمایشگاهی

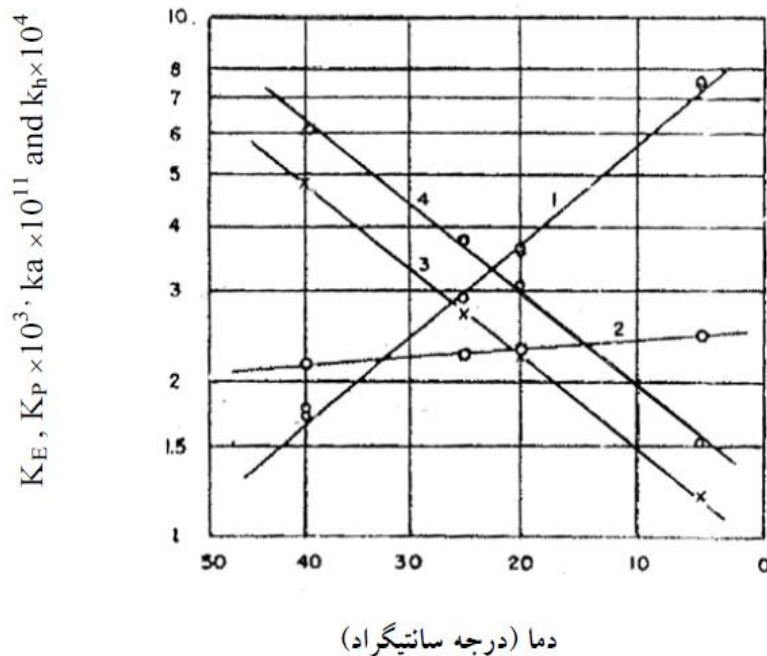
شماره	X_1 (غلظت سود \times ۱۰۰)	X_2 (درصد وزنی مرکاپتان \times ۱۰۰)	y_2 (مقدار اشباع سود توسط مرکاپتان (breakthrough))	y_2 (مقدار متوسط اشباع سود توسط مرکاپتان)
۱	۲۰	۳۳%	۰/۱۵۸	۰/۲۵۱
۲	۱۰	۳۳%	۰/۲۵۴	۰/۴۴۹
۳	۲۰	۱۱%	۰/۱۸۶	۰/۳۳۵
۴	۱۰	۱۱%	۰/۲۵۵	۰/۶۵۸
۵	۸	۰/۲۲	۰/۲۹۸	۰/۳۸۰
۶	۲۲	۲۲%	۰/۱۸۲	۰/۲۹۰
۷	۱۵	۰/۰۷	۰/۱۶۷	۰/۳۶۰
۸	۱۵	۳۷	۰/۱۹۷	۰/۳۹۶
۹	۱۵	۰/۲۲	۰/۱۹۸	۰/۳۴۱
۱۰	۱۵	۰/۲۲	۰/۱۹۹	۰/۳۴۱
۱۱	۱۵	۰/۲۲	۰/۲۵۶	۰/۴۱۸
۱۲	۱۵	۰/۲۲	۰/۲۵۷	۰/۴۵۴
۱۳	۱۵	۰/۲۲	۰/۲۲۲	۰/۳۴۱

۲-۵-۵- تأثیر دما بر فرآیند استخراج

نتایج آزمایشات انجام شده برای نرمال بوتیل مرکاپتان در سیستم محلول سود ۰/۵ نرمال و ایزواکتان در درجه حرارت‌های مختلف در اشکال (۲-۱۰) و (۲-۱۱) نشان داده شده است. K_P اثرپذیری کمی از دما دارد. K_A با کاهش درجه حرارت کاهش می‌یابد ولی K_E از دید پیدا می‌کند که از دید K_E با کاهش دما بیشتر به علت کاهش $K_h(K_W/K_A)$ با کاهش دما می‌باشد.



شکل ۲-۱۰- اثر درجه حرارت بر روی ضریب استخراج متیل و اتیل مرکاپتان‌ها برای سیستم ایزواکتان و محلول سود ۴/۲۵ مولار



- ۱- ضریب توزیع بوتیل مرکاپتان‌ها بین فاز هیدروکربنی ایزواکتان و فاز آبی محلول سود ۰/۵ نرمال (K_E)
- ۲- توزیع بوتیل مرکاپتان‌ها بین فاز هیدروکربنی ایزواکتان و آب (K_P)
- ۳- ثابت یونیزاسیون بوتیل مرکاپتان‌ها (K_A)
- ۴- ثابت هیدرولیز ($K_H=K_w/K_A$)

شکل ۲-۱۱- اثر درجه حرارت بر روی ضریب استخراج بوتیل‌مرکاپتان در سیستم ایزواکتان و محلول سود ۰/۵ نرمال

۲-۵-۶- روابط تجربی ارائه‌شده برای ضرایب توزیع و استخراج

از آزمایشات انجام‌شده برای نرمال‌بوتیل‌مرکاپتان، روابط تجربی زیر برای بیان تغییرات K_i با دما ارائه‌شده است.

$$\text{Log}K_E = -4.9636 + 1618/T, \text{AqueousPhase} = 0.5N \text{ NaOH} \quad (۱۳-۲)$$

$$\text{Log}K_P = -3.0863 + 131/T, \text{AqueousPhase} = \text{water} \quad (۱۴-۲)$$

$$\text{Log}K_A = -5.5412 - 1497/T \quad (۱۵-۲)$$

$$\text{Log}K_H = \text{Log}(K_w / K_A) = 105664 - 1493/T \quad (۱۶-۲)$$

با توجه به داده‌های تجربی ارائه‌شده برای چهار نوع مرکاپتان مختلف در جدول (۹-۲) و نحوه تغییرات K_P و K_E برای نرمال بوتیل مرکاپتان با دما، معادلات (۱۷-۲) و (۱۸-۲) برای بیان نحوه تغییرات K_P و K_E مرکاپتان‌های مختلف با دما و مولاریته سود پیشنهاد می‌گردد. لازم به توضیح می‌باشد که K_P برای یک‌فاز هیدروکربنی و فاز آب خالص داده‌شده است. همچنین در به دست آوردن معادلات زیر فرض بر این می‌باشد که نحوه تغییرات K_E, K_P مرکاپتان‌های مختلف با دما همانند نحوه تغییرات K_P و K_E نرمال بوتیل مرکاپتان با دما باشد.

سیستم ایزواکتان و آب:

$$\text{Log}K_P = -5.856 \times 10^{-3} \text{Log}T + A \quad (۱۷-۲)$$

سیستم ایزواکتان و محلول سود:

$$\text{Log}K_E = -12.305 \text{Log}T + B \quad (۱۸-۲)$$

ثابت A با توجه به نوع مرکاپتان از جدول (۹-۲) و ثابت B با توجه به نوع مرکاپتان و غلظت محلول سود از جدول (۱۰-۲) به دست می‌آید.

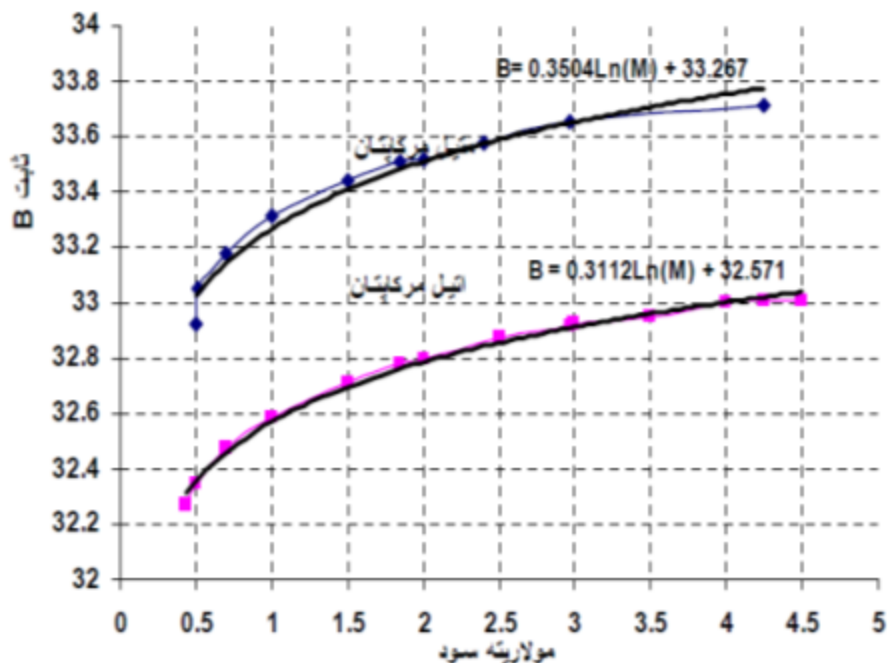
جدول ۹-۲ - مقدار ثابت A برحسب نوع مرکاپتان برای معادله (۱۷-۲)

نوع مرکاپتان	A
متیل مرکاپتان (CH_3SH)	۰/۲۰۲۳۵
اتیل مرکاپتان ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$)	۰/۰۵۷۱۵
پروپیل مرکاپتان ($\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$)	۰/۰۲۳۹۸
بوتیل مرکاپتان ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$)	۰/۰۱۶۱۷

جدول ۱۰-۲- مقدار ثابت B برای معادله (۱۸-۲)

ثابت B				مولاریته محلول سود (مول لیتر)
بوتیل مرکاپتان	پروپیل مرکاپتان	اتیل مرکاپتان	متیل مرکاپتان	
—	—	۳۲/۲۷۲۷	—	۰/۴۴
—	—	۳۲/۳۵۱۳	۳۲/۹۲۵۳	۰/۵۰
—	—	—	۳۳/۰۵۰۲	۰/۵۲
—	—	۳۲/۴۷۶۲	۳۳/۱۷۵۲	۰/۷
—	—	۳۲/۵۸۶۰	۳۳/۳۱۳۵	۱/۰
—	—	۳۲/۷۱۳۰	۳۳/۴۴۲۳	۱/۵
۳۱/۲۶۳	۳۲/۰۲۰	۳۲/۷۷۷۱	۳۳/۵۰۷۴	(۱۰BE) ۱/۸۵
—	—	۳۲/۷۹۸۴	۳۳/۵۱۵۱	۲/۰
—	—	۳۲/۸۷۴۱	۳۳/۵۷۳۱	۲/۵
۳۱/۲۸	۳۲/۱۱۷	۳۲/۹۱۵۴	۳۳/۶۵۲۱	(۱۵BE) ۲/۹۷
—	—	۳۲/۹۲۵۳	—	۳/۰
—	—	۳۲/۹۵۳۳	—	۳/۵
—	—	۳۲/۹۹۶۴	—	۴/۰
۳۱/۲۹۷	۳۲/۱۳۵	۳۳/۰۰۴۳	۳۳/۷۱۶۰	۴/۲۵(۱۵BE)
—	—	۳۳/۰۰۴۵	—	۴/۵

با استفاده از داده‌های ارائه‌شده در جدول (۱۰-۲)، مقدار ثابت B برحسب مولاریته سود در شکل (۱۲-۲) رسم شده است.



شکل ۲-۱۲- مقدار متغیر B مربوط به معادله (۲-۱۸) برحسب مولاریته سود

با توجه به شکل (۲-۱۲) تابعیت متغیر B نسبت به مولاریته سود به صورت معادله زیر می باشد:

معادله (۲-۱۹) برای متیل مرکاپتان

$$B = 0.3504 \ln(M) + 33.267 \quad (2-19)$$

معادله (۲-۲۰) برای اتیل مرکاپتان

$$B = 0.3112 \ln(M) + 32.571 \quad (2-20)$$

با جایگذاری برحسب دما و مولاریته سود برای متیل مرکاپتان و اتیل مرکاپتان ثابت استخراج به صورت زیر محاسبه می شود:

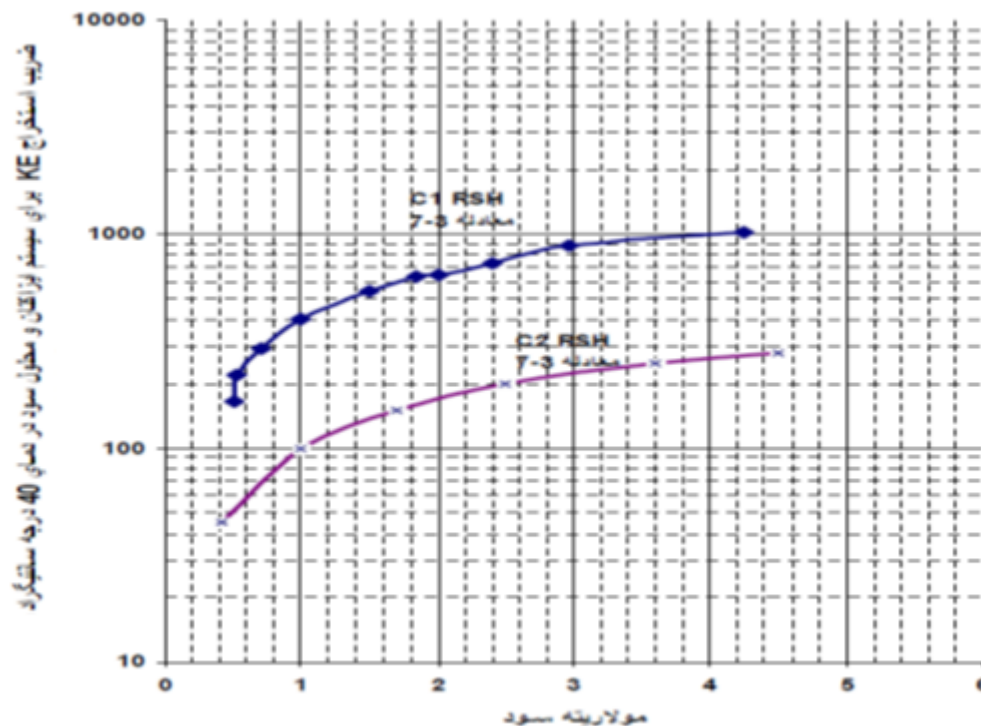
معادله (۲-۲۱) برای متیل مرکاپتان در سیستم ایزواکتان و محلول سود

$$\log KE = -12/305 \log T + 0.3504 \ln M + 33.267 \quad (2-21)$$

معادله (۲۲-۲) برای اتیل مرکاپتان در سیستم ایزواکتان و محلول سود

$$\text{Log } K_E = -12/305 \text{ Log } T + 0/3112 \text{ Ln } M + 32/571 \quad (۲۲-۲)$$

با استفاده از معادلات (۲۱-۲) و (۲۲-۲) ضریب استخراج K_E برای متیل مرکاپتان و اتیل مرکاپتان برای سیستم ایزواکتان و محلول سود در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد در شکل (۲-۱۳) داده شده است.



شکل ۲-۱۳- ضریب استخراج K_E برای مرکاپتان‌های C_2, C_1 در سیستم ایزواکتان و محلول سود

۲-۵-۷- جمع‌بندی عوامل مؤثر بر فرآیند استخراج مرکاپتان از گاز مایع

در پی بررسی‌های فوق نتایج کلی زیر در مورد سیستم‌های استخراج مرکاپتان‌ها از فاز هیدروکربنی توسط محلول‌های قلیایی به دست می‌آید:

- ۱- استخراج مرکاپتان‌ها از فاز هیدروکربن توسط قلیا به مقدار زیادی به جرم مولکولی مرکاپتان و به میزان کمتری به شکل مولکول مرکاپتان بستگی دارد.

۲- نسبت ضرایب استخراج برای دو نوع مرکاپتان‌ها ن مختلف تحت شرایط یکسان مستقل از این شرایط است و به‌طور تقریبی یک نرمال مرکاپتان دارای ضریب استخراجی چهار برابر بزرگتر از نرمال مرکاپتانی است که یک اتم کربن بیشتر دارد. این روند تا C_5 ادامه دارد و بعد از آن تقریباً ثابت می‌گردد.

۳- افزایش غلظت هیدروکسید، استخراج مرکاپتان‌ها را بهبود می‌بخشد ولی میزان استخراج با افزایش غلظت استخراج‌کننده تناسبی تغییر نمی‌کند.

۴- افزایش غلظت هیدروکسید، درصد تبدیل یون‌های مرکاپتاید را به مرکاپتایدسیدیم افزایش می‌دهد اما این افزایش تا غلظت سود ۲/۷۵ مولار چشمگیر است.

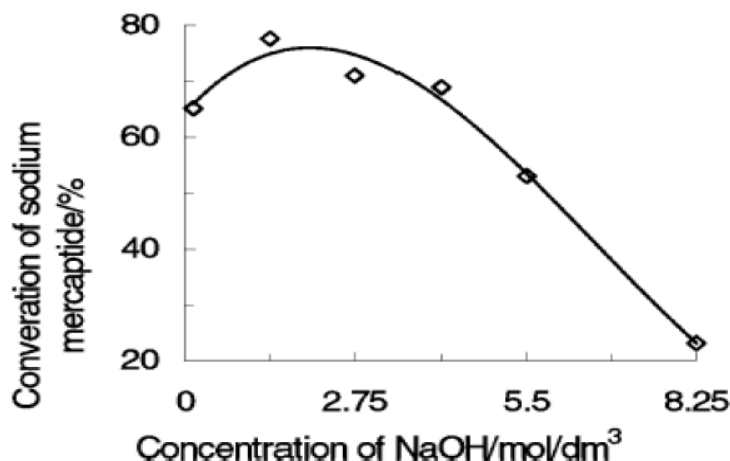
۵- کاهش دما ضرایب استخراج را تا حد زیادی افزایش می‌دهد.

۲-۶- عوامل مؤثر بر فرآیند احیا سود

فرآیند احیا سود به نوع و مقدار مرکاپتاید‌های سدیم، غلظت پایه محلول سود، مقدار سود مصرفی، درجه حرارت عملیات، مقدار جز فعال کاتالیست، مقدار اکسیژن مصرفی و همچنین سرعت اختلاط محلول کاتالیستی با هوا بستگی دارد. در ادامه اثر هر کدام از این عوامل بر روی عملیات استخراج بررسی می‌گردد.

۲-۶-۱- تأثیر غلظت سود بر واکنش تبدیل مرکاپتاید‌های سدیم به دی‌سولفیدها

واکنش تبدیل مرکاپتاید‌های سدیم به دی‌سولفیدها توسط هوا، در حضور کاتالیست سولفونیتدی‌کبالت‌فتالوسیانین (CoSPc) و در محیط بازی صورت می‌گیرد؛ بنابراین غلظت سود روی سرعت واکنش تأثیرگذار می‌باشد.



غلظت اولیه سدیم مرکاپتاید پروپان در محلول سود: ۰/۰۳۲۶ مول بر لیتر
 مقدار کاتالیست در محلول: ۰/۰۰۵ گرم
 سرعت همزن: ۱۰۰۰ rpm
 دمای واکنش: ۲۳ درجه سانتی‌گراد

شکل ۲-۱۴- تأثیر غلظت سود بر واکنش اکسیداسیون پروپیل مرکاپتاید‌های سدیم به دی‌سولفید اویل [۲۴]

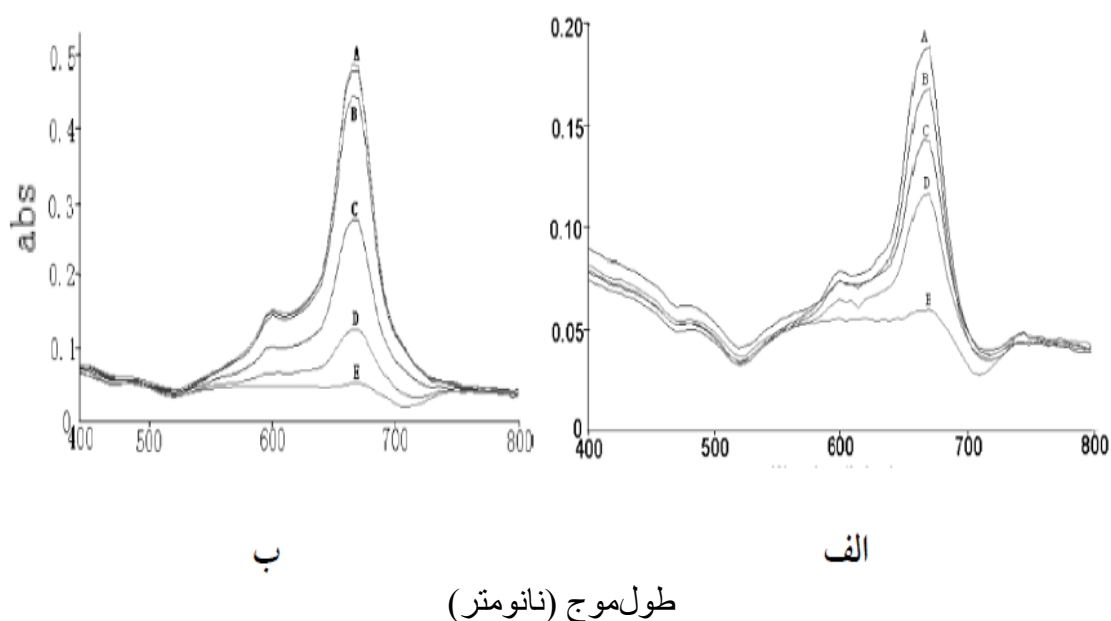
با توجه به نتایج ارائه‌شده در شکل (۲-۱۴) درصد تبدیل واکنش ابتدا با افزایش غلظت سود (تا مقدار ۱/۹ مول بر لیتر) افزایش می‌یابد و از آن‌پس درصد تبدیل با افزایش غلظت سود کاهش می‌یابد و در نتیجه غلظت‌های بسیار بالای سود به نفع واکنش تبدیل مرکاپتاید‌های سدیم به دی‌سولفیدها و احیای سود نمی‌باشد.

علت این امر کاهش حلالیت کاتالیست در محلول سود با افزایش غلظت سود می‌باشد. همچنین با افزایش غلظت محلول سود، ویسکوزیته محلول افزایش می‌یابد و در نتیجه انتقال رادیکال‌های آزاد شرکت‌کننده در واکنش اکسیداسیون سخت‌تر می‌شود. با توجه به شکل (۲-۱۴) غلظت اپتیمم سود برای تبدیل مرکاپتاید‌های سدیم به دی‌سولفیدها در حدود ۲/۵ مول بر لیتر می‌باشد اما به دلیل چرخش محلول سود در سیستم، مقدار بهینه غلظت سود باید برای کل سیستم مرکاپتان‌زدایی از گاز مایع (استخراج و احیا) مشخص شود [۲۴].

بر مبنای اشکال (۲-۱۴) و (۲-۸) مقدار بهینه غلظت سود برای کل سیستم مرکاپتان‌زدایی از گاز مایع بین ۲/۷۵ الی ۴/۲۵ مول بر لیتر می‌باشد [۲۴].

۲-۶-۲- تأثیر غلظت سود بر حلالیت کاتالیست در محلول سود

مقدار جزء فعال کاتالیست در محلول سود متناسب با مقدار جذب امواج ماوراءبنفش توسط محلول سود می‌باشد؛ بنابراین به‌منظور مطالعه توزیع کاتالیست در محلول سود، طیف‌های ماوراءبنفش محلول سود با غلظت‌های مختلف اندازه‌گیری شده و نتایج در اشکال (۲-۱۵) و همچنین جدول (۲-۱۱) نشان داده شده است. میزان جذب CO_2 به‌عنوان جزء فعال کاتالیست سولفونیتدی‌کبالت‌فتالوسیانین (CoSPc) برابر مقدار پیک منحنی جذب برحسب طول‌موج ماوراءبنفش می‌باشد که در طول‌موج ۶۶۵ نانومتر اتفاق می‌افتد [۲۴].



الف: ۰/۰۱ گرم کاتالیست CoSPc در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سود
ب: 5×10^{-4} گرم کاتالیست CoSPc در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سود

شکل ۲-۱۵- طیف ماوراءبنفش کاتالیست CoSPc برای ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سود با غلظت‌های مختلف (A: ۱/۳۸ مول بر لیتر، B: ۲/۷۵ مول بر لیتر، C: ۴/۱۳ مول بر لیتر، D: ۵/۵ مول بر لیتر، E: ۸/۲۵ مول بر لیتر) [۲۴]

با توجه به اشکال (۲-۱۵- الف) و (۲-۱۵- ب) و جدول (۲-۱۱) جزء فعال و در نتیجه حلالیت کاتالیست در محلول سود با افزایش غلظت سود کاهش می‌یابد.

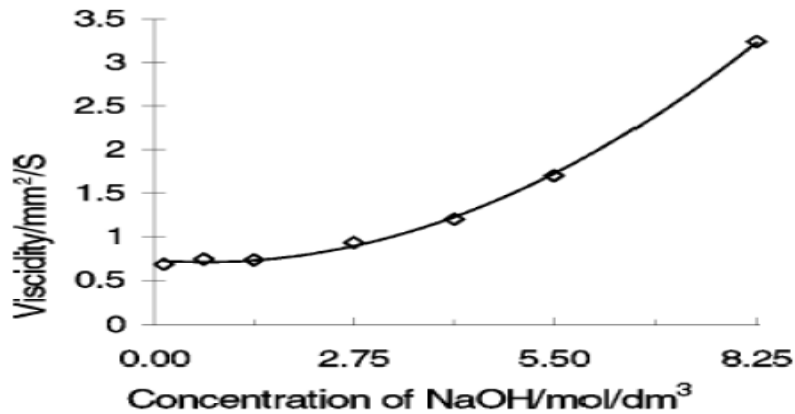
جدول ۲-۱۱- میزان جذب CO^{+2} به عنوان جزء فعال کاتالیست و مقدار تبدیل پروپیل مرکاپتاید سدیم به دی سولفید در محلول

سود [۲۴]

میزان تبدیل مرکاپتاید سدیم به دی سولفید (درصد)	جذب (در طول موج ۶۶۵ نانومتر)	غلظت محلول سود (مول بر لیتر)
۷۷/۶	۰/۴۸	۱/۳۷۵
۷۱	۰/۴۲	۲/۷۵
۶۸/۹	۰/۲۷	۴/۱۲۵
۵۳	۰/۱۲	۵/۵
۲۳/۱	۰/۰۵	۸/۲۵

۲-۶-۳- تأثیر غلظت سود بر نفوذ مرکاپتایدها و رادیکال‌های آزاد

به منظور بررسی اثر غلظت سود بر نفوذ رادیکال‌های آزاد ابتدا ارتباط بین چسبندگی و غلظت سود در شکل (۲-۱۶) آورده شده است. همان‌گونه که در شکل (۲-۱۶) مشاهده می‌شود، در غلظت‌های پایین سود، چسبندگی محلول سود با افزایش غلظت سود به‌کندی افزایش می‌یابد. برعکس در غلظت‌های بالای سود مخصوصاً غلظت‌های بالاتر از ۲/۷۵ مول بر لیتر چسبندگی محلول سود با افزایش غلظت به‌تندی افزایش می‌یابد. واضح است که افزایش چسبندگی به نفع واکنش اکسیداسیون سدیم مرکاپتاید نمی‌باشد. همان‌گونه که قبلاً ذکر شد، تبدیل سدیم مرکاپتایدها به دی سولفیدها در محلول سود یک واکنش غیر ابتدایی است که توسط رادیکال‌های آزاد انجام می‌شود. در مراحل واکنش RS^- باید در توده محلول به سمت کاتالیست حرکت کند و سپس واکنش تبدیل یون RS^- به رادیکال آزاد RS صورت پذیرد. پس از آن رادیکال‌های آزاد تولیدشده به محلول برمی‌گردند و واکنش می‌دهند تا دی سولفیدهای $RS-SR$ تشکیل شوند. حال هرچه چسبندگی محلول سود بیشتر باشد مقاومت انتقالی محلول در مقابل حرکت و نفوذ مرکاپتایدها و رادیکال‌های آزاد بیشتر است و در نتیجه سرعت واکنش کندتر است [۲۴].

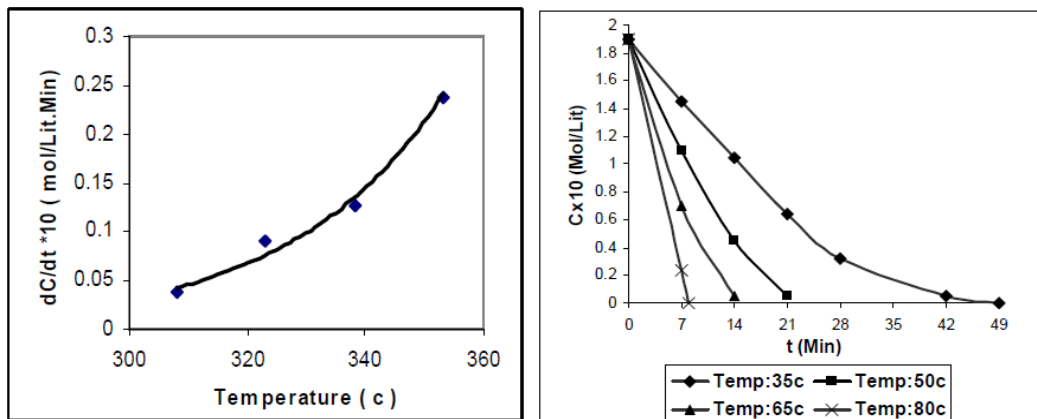


دما: ۵۰ °C، سرعت همزن: ۱۲۵۰ rpm، مقدار کاتالیست: ۰/۵ gr
 غلظت اولیه پروپان مرکاپتایدسیدیم ۰/۰۳۵ مول بر لیتر در غلظت‌های مختلف سود، m/m
 ۰/۲۵ کاتالیست CoSPC بر روی کربن فعال.

شکل ۲-۱۶- تغییرات چسبندگی محلول سود با غلظت آن [۲۴]

۲-۶-۴- تأثیر دما بر واکنش اکسیداسیون مرکاپتاید‌های سدیم

دما یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر سرعت واکنش‌ها می‌باشد، تأثیر دما بر واکنش اکسیداسیون پروپان مرکاپتایدسیدیم در شکل (۲-۱۷) آورده شده است.



شکل ۲-۱۷- تأثیر دما بر واکنش اکسیداسیون پروپان مرکاپتایدسیدیم (سایر پارامترهای عملیاتی ثابت) [۲۵]

این واکنش یک واکنش گرماگیر (endothermic) است و سرعت واکنش با افزایش دما، افزایش می‌یابد. بعلاوه افزایش دما به نفع حلالیت و توزیع کاتالیست در محلول سود می‌باشد [۲۵].

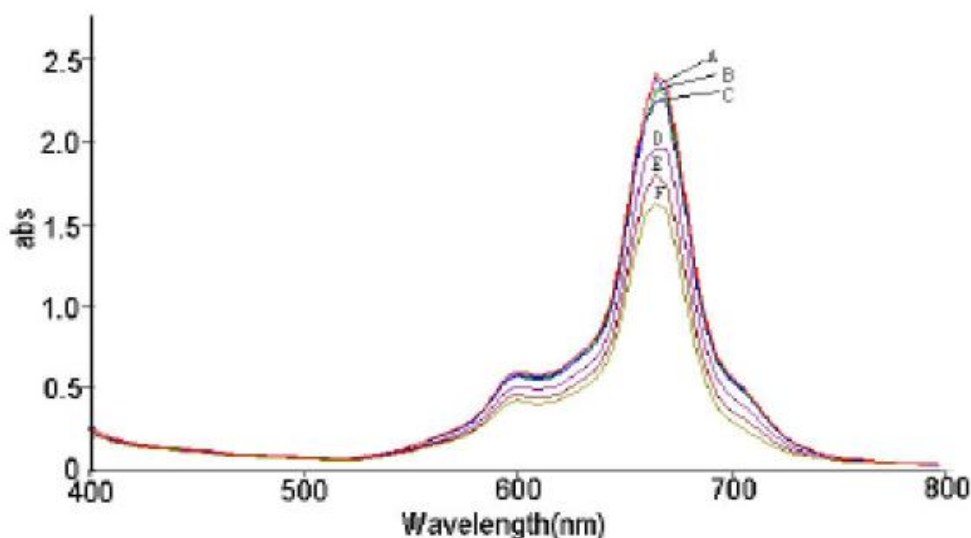
با استفاده از داده‌های ارائه‌شده در شکل (۲-۱۷) معادله اکسیداسیون مرکاپتیدها (معادله ۲-۴) به‌صورت زیر برای کلیه دماها قابل‌تعمیم است.

$$R_{RSNa} = \frac{K_1 K_p [RS][Kt][O_2]}{1 + K_p [O_2] + K_r [RSSR]} * 2.7667 * 10^{-6} \text{Exp}(0.0385T) \quad (2-23)$$

۲-۶-۵- تأثیر دما بر فعالیت کاتالیست در محلول سود

مطابق شکل (۲-۱۸) فعالیت کاتالیست با افزایش دما و همچنین با افزایش زمان نگهداری کاتالیست کاهش می‌یابد.

برای مقایسه فعالیت کاتالیست در دماها و زمان‌های مختلف مقدار جذب اشعه ماوراءبنفش در طول موج ۶۶۵ نانومتر مبنای مقایسه می‌باشد.



- A: دمای نگهداری برابر دمای اتاق و زمان نگهداری ۳۰ دقیقه
- B: دمای نگهداری برابر دمای اتاق و زمان نگهداری ۶۰ دقیقه
- C: دمای نگهداری برابر دمای اتاق و زمان نگهداری ۹۰ دقیقه
- D: دمای نگهداری برابر ۷۰ °C و زمان نگهداری ۳۰ دقیقه
- E: دمای نگهداری برابر ۷۰ °C و زمان نگهداری ۶۰ دقیقه
- F: دمای نگهداری برابر ۷۰ °C و زمان نگهداری ۹۰ دقیقه

شکل ۲-۱۸- مقدار جذب جزء فعال کاتالیست (CO^{+2}) و در نتیجه فعالیت کاتالیست بر اساس دما و زمان نگهداری کاتالیست

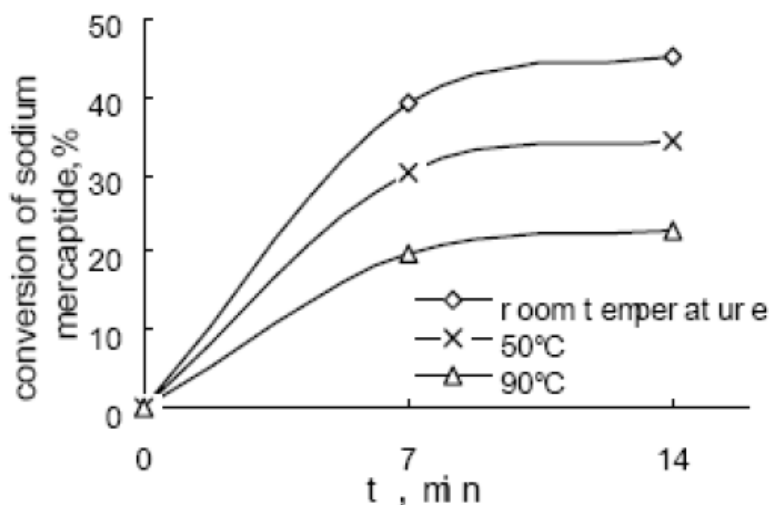
[۲۵]

۶۳

دمای کاتالیست نگهداری شده در دماها و زمان‌های مشخص مذکور تا دمای محیط کاهش یافته و سپس فعالیت کاتالیست اندازه‌گیری شده است.

غلظت کاتالیست سولفونیتدی‌کبالت‌فتالوسیانین تازه (CoSPc) برابر با ۱۰۰ کیلوگرم به ازاء هر گرم محلول سود ۲/۵ مولار (۱۰۰ ppm وزنی محلول) در نظر گرفته شده است.

در شکل (۲-۱۹) همچنین تأثیر دمای نگهداری کاتالیست بر سرعت واکنش اکسیداسیون پروپان مرکاپتایدسیدیم نشان داده شده است.



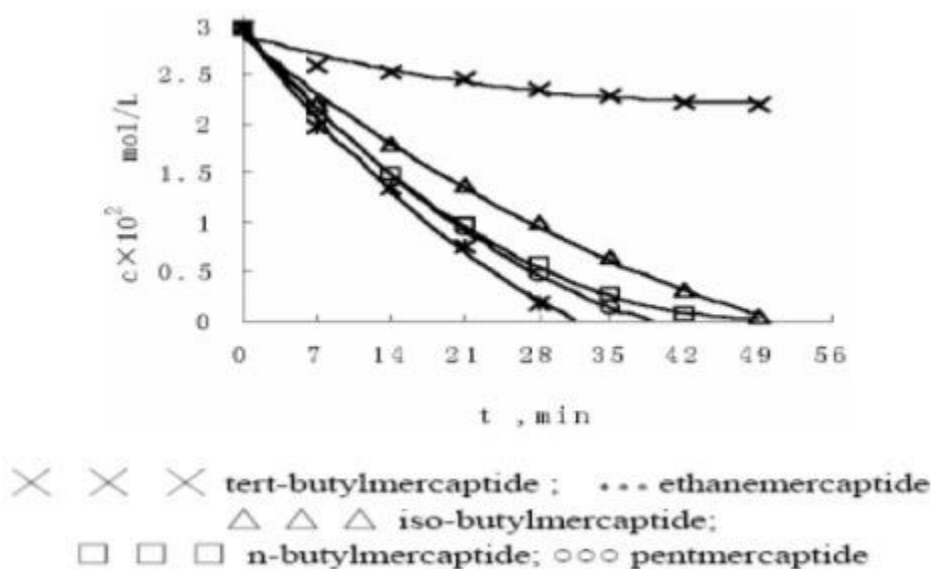
غلظت محلول سود: ۲/۷۵ مول بر لیتر
 غلظت کاتالیست: ۵۰ کیلوگرم به ازاء هر گرم محلول سود (۵۰ ppm وزنی)
 زمان نگهداری کاتالیست: ۳ ساعت

شکل ۲-۱۹- تأثیر دمای نگهداری کاتالیست بر سرعت واکنش اکسیداسیون پروپان مرکاپتایدسیدیم [۲۵]

بنابراین به دلیل کاهش فعالیت کاتالیست در دماهای بالا، سرعت واکنش اکسیداسیون مرکاپتایدسیدیم نیز کاهش می‌یابد [۲۵].

۲-۶-۶- تأثیر ساختار مولکولی مرکاپتان بر سرعت واکنش

همان‌گونه که در شکل (۲-۲۰) مشاهده می‌شود با افزایش جرم مولکولی مرکاپتان و همچنین پیچیده‌تر شدن ساختار مولکولی آن سرعت واکنش اکسیداسیون مرکاپتایدسیدیم کاهش می‌یابد. با توجه به شکل، ترتیب‌تیل‌مرکاپتاید یکی از مرکاپتاید‌هایی است که اکسیداسیون آن بسیار سخت انجام می‌شود و علت این امر نیز شدید بودن تأثیرات القایی و استریک این ماده می‌باشد [۲۵].

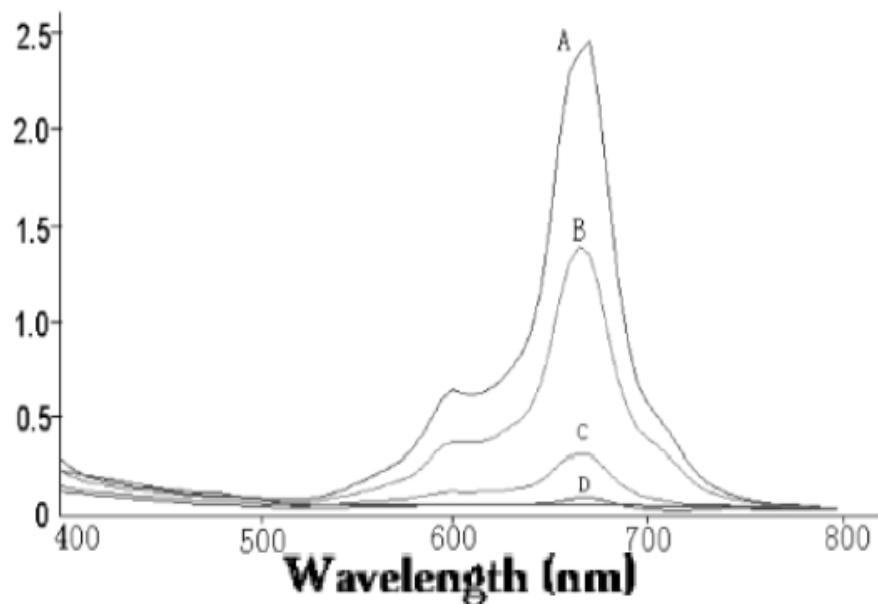


شکل ۲-۲۰- تأثیر ساختار مولکولی مرکاپتاید‌های سدیم بر واکنش اکسیداسیون آن‌ها [۲۵]

۲-۶-۷- تأثیر روش تهیه محلول کاتالیست توزیع‌شده در سود بر سرعت واکنش

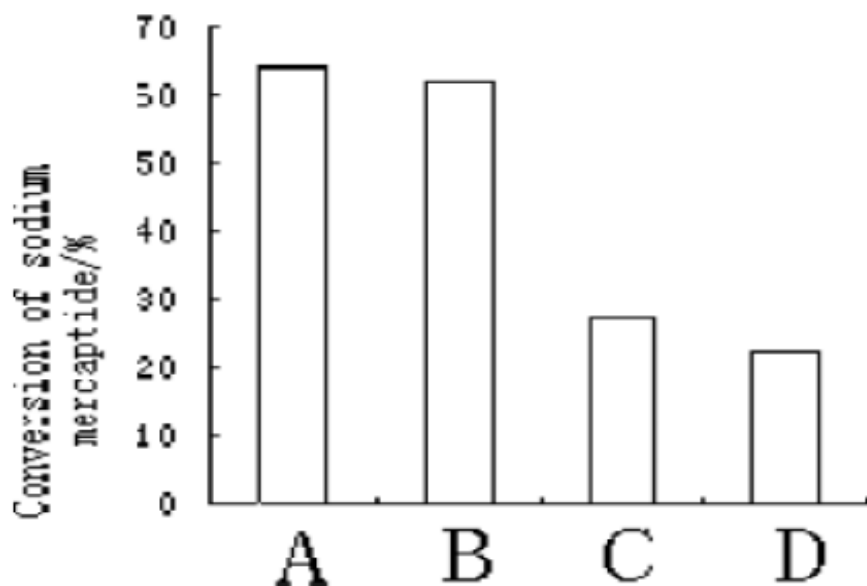
حلالیت کاتالیست سولفونیت‌دی‌کبالت‌فتالوسیانین (CoSPC) حتی در محلول‌های سودی که دارای غلظت یکسان هستند ممکن است متفاوت باشد که علت این امر تفاوت در روش تهیه محلول می‌باشد.

مطابق شکل (۲-۲۱) در صورتی‌که ابتدا کاتالیست در مقدار مشخصی آب حل‌شده و سپس به محلول سود اضافه شود حلالیت آن بیشتر از زمانی است که مایع کاتالیست مستقیماً به محلول سود اضافه شود [۲۵].



A: کاتالیست حل شده در آب به محلول سود اضافه شده است (غلظت سود: ۲/۷۵ مول بر لیتر)
 B: کاتالیست مستقیماً به محلول سود اضافه شده است (غلظت سود: ۲/۷۵ مول بر لیتر)

شکل ۲-۲۱- مقایسه مقدار جذب امواج ماوراءبنفش و در نتیجه فعالیت کاتالیست برای محلول کاتالیستی سود تهیه شده به روش های مختلف [۲۵]



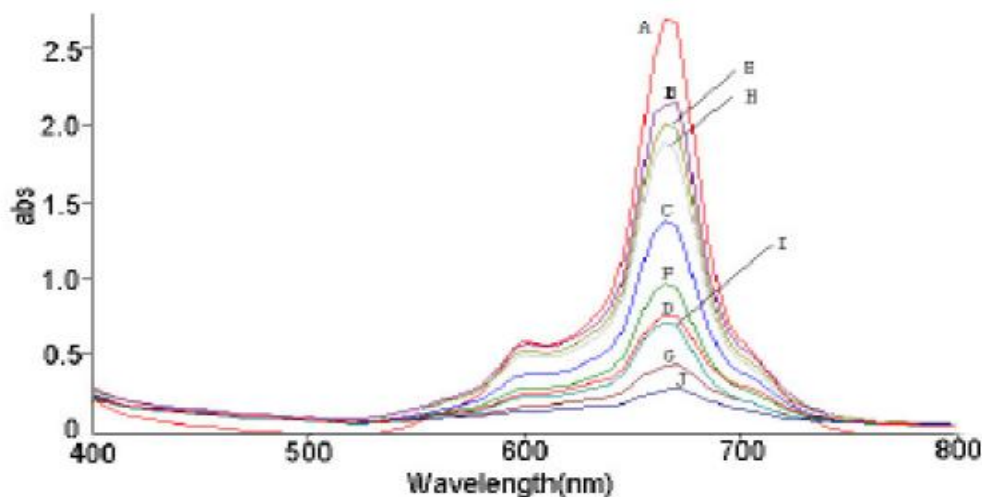
A: کاتالیست حل شده در آب به محلول سود اضافه شده است (غلظت سود: ۲/۷۵ مول بر لیتر)
 B: کاتالیست مستقیماً به محلول سود اضافه شده است (غلظت سود: ۲/۷۵ مول بر لیتر)

شکل ۲-۲۲- تأثیر روش تهیه محلول سود و کاتالیست بر سرعت واکنش اکسیداسیون پروپان مرکاپتایدسیدیم [۲۵]

۲-۶-۸- تأثیر محیط گازی بر فعالیت کاتالیست CoSPc و سرعت واکنش

تغییر رنگ کاتالیست سولفونیتدکبالتفتالوسیانین از آبی به سبز نشان‌دهنده کاهش فعالیت کاتالیست است. نه تنها در دمای بالا بلکه در دمای محیط نیز این تغییر رنگ مشاهده می‌شود و علت این امر کاهش فعالیت کاتالیست در مجاورت هوا و به‌طور شدیدتر در مجاورت اکسیژن می‌باشد.

با توجه به شکل (۲-۲۳) فعالیت کاتالیست نه تنها با افزایش دما و افزایش زمان نگهداری یا استفاده بلکه با زیاد شدن مقدار اکسیژن تحت تماس با کاتالیست نیز کاهش می‌یابد؛ بنابراین فعالیت کاتالیست تازه بیش از فعالیت کاتالیستی است که در زمان مشخصی در مجاورت نیتروژن بوده است و فعالیت کاتالیست در مجاورت هوا و به‌ویژه اکسیژن بسیار کمتر از فعالیت کاتالیستی است که در مجاورت گاز خنثی نیتروژن بوده است [۲۵].

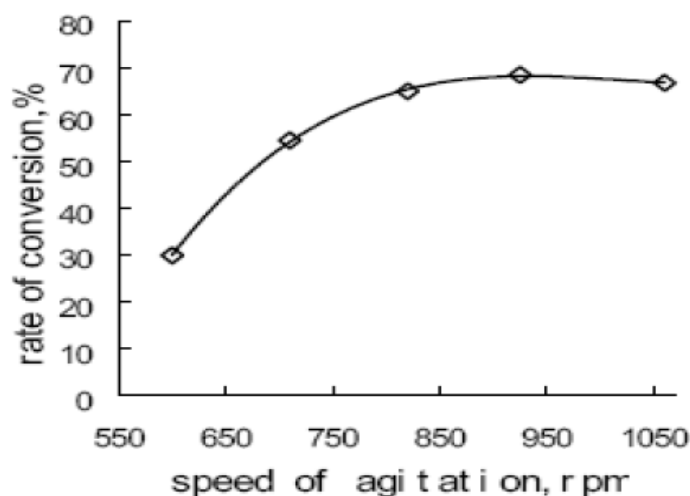


- A: کاتالیست تازه
- B: کاتالیست در مجاورت نیتروژن ۲۴ ساعت
- C: کاتالیست در مجاورت هوا ۲۴ ساعت
- D: کاتالیست در مجاورت اکسیژن به مدت ۲۴ ساعت
- E: کاتالیست در مجاورت نیتروژن به مدت ۴۸ ساعت
- F: کاتالیست در مجاورت هوا به مدت ۴۸ ساعت
- G: کاتالیست در مجاورت اکسیژن به مدت ۴۸ ساعت
- H: کاتالیست در مجاورت نیتروژن به مدت ۷۲ ساعت
- I: کاتالیست در مجاورت هوا به مدت ۷۲ ساعت
- J: کاتالیست در مجاورت اکسیژن به مدت ۷۲ ساعت

شکل ۲-۲۳- فعالیت کاتالیست سولفونیتدکبالتفتالوسیانین در مجاورت محیط‌های گازی مختلف [۲۵]

۹-۶-۲- تأثیر سرعت اختلاط محلول کاتالیستی سود و هوا بر سرعت واکنش اکسیداسیون مرکاپتایدسیدیم

در سرعت‌های بالای ۸۰۰ rpm مطابق شکل (۲۴-۲) مقاومت انتقال جرم حذف‌شده و در نتیجه واکنش اکسیداسیون تحت کنترل سینتیک واکنش است [۲۵].



غلظت محلول سود: ۲/۷۵ مول بر لیتر
غلظت کاتالیست: ۵ میکروگرم بر گرم محلول سود (PPm ۵۰ وزنی)
دما: ۵۰±۰/۱ درجه سانتی‌گراد

شکل ۲۴-۲- تأثیر سرعت اختلاط بر واکنش اکسیداسیون پروپان مرکاپتایدسیدیم [۲۵]

۱۰-۶-۲- جمع‌بندی عوامل مؤثر بر فرآیند احیا سود

۱. با توجه به شکل (۲-۱۴) غلظت بهینه سود برای تبدیل مرکاپتاید‌های سدیم به دی‌سولفیدها در حدود ۱/۹ مول بر لیتر می‌باشد اما به دلیل چرخش محلول سود در سیستم، مقدار بهینه غلظت سود باید برای کل سیستم مشخص شود. با توجه به نتایج آزمایشگاهی و بر مبنای اشکال (۲-۱۴) و (۲-۸) مقدار بهینه غلظت سود برای مرکاپتان‌زدایی از گاز مایع بین ۲/۷۵ و ۴/۲۵ مول بر لیتر می‌باشد.
۲. افزایش غلظت نمک‌ها در محلول سود باعث کاهش قدرت اشباع سود و افزایش سود مصرفی می‌شود.
۳. افزایش دما به نفع سرعت واکنش اکسیداسیون و حلالیت کاتالیست در محلول و اما به ضرر فعالیت کاتالیست است.

۴. با افزایش جرم مولکولی مرکاپتان و همچنین پیچیده‌تر شدن ساختار مولکولی آن، سرعت واکنش اکسیداسیون مرکاپتایدس‌دیم کاهش می‌یابد.
۵. در صورتی که ابتدا کاتالیست در مقدار مشخصی آب حل شده و سپس به محلول سود اضافه شود حلالیت آن بیشتر از زمانی است که مایع کاتالیست مستقیماً به محلول سود اضافه شود.

فصل سوم:

نتایج تحقیقات پیشین روی فرآیند شیرین‌سازی گاز مایع با محلول فیزیکی سود

فرآیند شیرین‌سازی توسط حلال فیزیکی سود، برای استخراج مرکاپتان‌ها از گاز طبیعی، گاز مایع و برش‌های هیدروکربنی دارای نقطه‌جوش پایین بکار می‌رود. این فرآیند همچنین با تبدیل درجای⁴⁵ مرکاپتان‌ها به دی‌سولفیدها، قادر به شیرین‌سازی بنزین⁴⁶ و برش‌های سنگین‌تر هست. فرآیند مذکور تحت لیسانس شرکت‌های یوآپی⁴⁷، اکسنس⁴⁸ و نیز شرکت ال آی سی⁴⁹ هست. فرآیندهای تحت لیسانس شرکت‌های یوآپی و اکسنس به ترتیب مراکس⁵⁰ و سولفورکس⁵¹ نامیده می‌شوند.

در سال ۱۳۸۶ خانم زینب ملاکی باهدف کاهش مقدار ناخالصی مرکاپتان موجود در محصول ۳۰ وزنی با ppm ۸۰ وزنی به ppm پروپان و بوتان فازهای ۴ و ۵ مجتمع پارس‌جنوبی از مقدار روی واحدهای مرکاپتان‌زدایی از پروپان و بوتان (واحد ۱۱۴ و ۱۱۵) شبیه‌سازی‌هایی Aspen نرم‌افزار انجام دادند. برخی از نتایج حاصل‌شده از پروژه ایشان در زیر آمده است:

۱. طراحی واحد شیرین‌سازی پروپان و بوتان فازهای ۴ و ۵ به‌گونه‌ای است که نه‌تنها امکان دستیابی به محصولی با خلوص زیر ppm ۳۰ وزنی ناخالصی گوگرد در آن امکان‌پذیر است بلکه در صورت تنظیم صحیح پارامترهای عملیاتی محصولی با خلوص نزدیک به ppm ۵ وزنی مرکاپتان نیز قابل‌دستیابی است [۲۶].
۲. دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای برج استخراج پروپان و بوتان دمای مطلوب است [۲۶].
۳. غلظت بهینه سود ورودی به برج‌های استخراج پروپان و بوتان ۱۴/۹۳ درصد وزنی می‌باشد در این صورت مولاریته سود خروجی ۴/۲۹ مولار خواهد بود [۲۶].

⁴⁵. In situ conversion

⁴⁶. Gasoline

⁴⁷. UOP

⁴⁸. AXENS

⁴⁹. LIC

⁵⁰. Merox

⁵¹. Sulfurex

۴. با افزایش دبی سود مقدار جداسازی متیل مرکاپتان و اتیل مرکاپتان از برش پروپان و بوتان بهبود می‌یابد. برای رسیدن به ۵ ppm وزنی مرکاپتان در محصول پروپان و بوتان، مقدار سود مورد نیاز ورودی به برج استخراج پروپان و بوتان به ترتیب ۰/۰۹۳۰ کیلوگرم محلول سود به ازای هر کیلوگرم پروپان و ۰/۲۰۶۰ کیلوگرم محلول سود به ازای هر کیلوگرم بوتان می‌باشد [۲۶].

در سال ۱۳۹۰ آقای فرهاد بهمنی باهدف بررسی مشکلات موجود در واحدهای مرکاپتان زدایی از پروپان و بوتان توسط محلول سود تحقیقاتی روی واحدهای مذکور انجام دادند برخی از نتایج حاصل شده از پروژه ایشان در زیر آمده است:

۱. افزایش غلظت کاستیک علاوه بر اینکه امکان تشکیل امولسیون را افزایش می‌دهد، دمای تشکیل بلور NaOH در محیط را نیز بالا می‌برد [۲۷].
۲. در کاستیک احیاء شده عملاً نباید تیوسولفات موجود باشد. غلظت بیش از ۱ ppm وزنی این مواد نشان‌دهنده حضور H_2S در واحد است. در این حالت رنگ کاستیک نیز رو به سیاهی می‌رود [۲۷].
۳. غلظت بیش از ۱ ppm وزنی از سولفید به معنی بیش از اندازه اکسید شدن کاستیک است که احتمال تولید پلی‌سولفید و گرفتگی مسیرها را افزایش می‌دهد. یکی از دلایل افزایش غلظت این ماده بالا بودن دمای برج احیا است [۲۷].
۴. مرکاپتاید ها محصول واکنش کاستیک با مرکاپتان ها هستند. غلظت این مواد در کاستیک احیاء شده نباید کمتر از ۳۰ ppm وزنی باشد. کاهش غلظت (پایین تر از ۳۰ ppm وزنی) به معنی بیش از اندازه احیا شدن کاستیک است. این امر موجب انتقال کاتالیزور مورد استفاده به DSO می‌شود. معیار دقیقی برای تعیین حداکثر مقدار مجاز این عدد مشخص نیست اما لازم به ذکر است که افزایش این غلظت باعث کاهش مرکاپتان ها در برج جذب می‌شود [۲۷].
۵. بالا رفتن غلظت DSO تا بیش از ۲۰۰ ppm وزنی در کاستیک احیاء شده سبب می‌شود که در برج جذب، DSO وارد فاز هیدروکربنی شده و میزان غلظت کل ترکیبات گوگردی افزایش یابد. برای کاستن از مقدار آن باید زمان اقامت بیشتری به کاستیک در جداکننده داده شود. اضافه کردن موادی (موسوم به Wash Oil) که DSO را در خود حل می‌کنند و اختلاف چگالی زیادی با محلول کاستیک دارند، سبب می‌شود از غلظت DSO در کاستیک کاسته شود [۲۷].

۶. بهتر است میزان اکسیژن بین ۹٪ تا ۱۶٪ باشد. کمتر از این مقدار به معنی کمبود هوا بوده که دلیلی بر وجود H_2S در خوراک و ترکیبات سولفاته در کاستیک است. بیش از این مقدار نیز به معنی زیاد بودن هوا یا بالا بودن دمای برج احیاست. از طرف دیگر احتمال کمبود کاتالیزور و عدم انجام واکنش احیا را نیز تقویت می‌کند [۲۷].
۷. شرایط مطلوب جذب با توجه به نوع واکنش، دمای پایین است؛ اما کاهش بیش از اندازه دما باعث همراه برده شدن کاستیک توسط فاز هیدروکربنی می‌شود [۲۷].
۸. عموماً میزان جریان در گردش کاستیک نسبتی از مقدار هیدروکربن هست. دور شدن از مقدار محاسبه شده باعث افزایش غلظت کل ترکیبات گوگردی در محصول می‌شود. کم شدن بی دلیل مقدار کاستیک در گردش، باعث جذب ناقص می‌گردد و افزایش آن باعث ماندن DSO در کاستیک احیاشده می‌شود [۲۷].
۹. بهتر است دست کم ۱۵۰٪ هوای استوکیومتری به سیستم تزریق شود. کاستن از این مقدار باعث عدم احیای کامل کاستیک می‌شود. از طرفی افزایش آن بیش از ۵۰۰٪ باعث افزایش اکسیژن حل شده در کاستیک می‌گردد که علاوه بر افزایش نرخ خوردگی در صورت نفوذ به فاز هیدروکربن می‌تواند خطر آفرین باشد [۲۷].

فصل چهارم:

تشریح شبیه‌سازی و بررسی نتایج حاصل از آن

۴-۱- مقدمه

شبیه‌سازی یا مدل‌سازی ریاضی در واقع تبدیل کیفیت‌های فیزیکی و رابطه متقابل این کیفیت‌ها به کمیت‌های عدد و روابط ریاضی است. بدین ترتیب یک مدل ریاضی شامل متغیرها و مجموعه معادلات وابسته به آن‌هاست که می‌تواند تأثیر متقابل این متغیرها را، همان‌طور که در دنیای واقعی اتفاق می‌افتد

از این رو یک مدل ریاضی وسیله بسیار مناسبی در دست تحلیل‌گری است که با توسل به آن نشان دهد می‌تواند رفتار یک سیستم را پیش از اعمال واقعی تغییرات پیش‌بینی کند. این خاصیت بخصوص در مورد سیستم‌هایی که امکان اعمال واقعی تغییرات در آن‌ها محدود است، بسیار مفید و کارآمد است.

یکی از مثال‌های مشخص این نوع دستگاه‌ها فرآیندهای شیمیایی است. در این مورد به دلیل تعداد زیادی متغیرهای عملیاتی و مخارج و مخاطرات زیاد تجربه کردن تغییر در هر یک از این متغیرها، وجود یک مدل ریاضی که بتواند امکان انجام تجربیات مختلف را به‌سادگی در اختیار تحلیلگر قرار دهد، بسیار بدین جهت شبیه‌سازی فرآیندها همیشه مورد توجه بوده و فعالیت‌های گسترده‌ای ارزشمند و قابل توجه است. در این مورد صورت گرفته است. از یک نظر شبیه‌سازی فرآیندها در واقع اعمال معادلات موازنه جرم و انرژی به همراه شرایط تعادل فازها در یک سیستم است که معمول جهت سهولت کار به حالت پایای سیستم بسنده می‌شود. در این حالت با اعمال شرایط ترمودینامیکی مجموعه معادلات به وجود خواهد آمد که در کنار معادلات متداول موازنه جرم و انرژی مجموعه معادلات همزمانی را تشکیل می‌دهند که در واقع به مدل ریاضی فرآیند تعبیر می‌شود.

مدل‌ها غالباً به سه دسته تئوری، نیمه تئوری و تجربی تقسیم می‌شوند. مدل تئوری به‌طور کامل بر اساس قوانین تئوری استوارند مانند راکتور همزن‌دار که در صنعت کاربرد کمتری را دارد. مدل‌های نیمه تجربی بر پایه روابط تئوری و با استفاده از نتایج اصلاحات تجربی به وجود می‌آیند. معادلات حالت از این دسته‌اند.

مدل‌های تجربی صرفاً بر اساس روابط تجربی شکل گرفته‌اند. با اینکه محدود کردن شرایط تعادل به تعادل فازها و حذف واکنش‌های شیمیایی به میزان زیادی از پیچیدگی این مجموعه معادلات کلی می‌کاهد، با این همه حل این معادلات تنها با توسل به روش‌های پیچیده محاسبات عددی و بهره‌جویی از امکانات محاسبات کامپیوتری امکان‌پذیر است. برنامه‌های شبیه‌سازی فرآیند در واقع بسته نرم‌افزاری هستند که تشکیل و حل این معادلات را مقدور می‌سازند به عبارت دیگر شبیه‌سازی عبارت است از به‌کارگیری مدل‌ها و ایجاد ارتباط بین آن‌ها برای توصیف عملی و علمی شرایط و حالات یک سیستم و تعیین خروجی‌های آن با توجه به داده‌های ورودی، لذا تکرار شبیه‌سازی در حالت و شرایط مختلف ورودی می‌تواند ما را در طراحی فرآیند یاری کند. آنچه مسلم است این دقت و میزان انحراف نتایج تجربی است که ضامن اعتبار و اهمیت یک مدل یا یک شبیه‌ساز است.

مهم‌ترین موارد کاربرد شبیه‌سازها در بررسی عملکرد، رفع تنگناها و مشکلات فرآیندی، ایجاد تغییرات در شرایط عملیاتی و پیش‌بینی نتایج حاصل از آن است در بعضی موارد می‌توان از شبیه‌سازها برای انجام و بررسی آزمایش‌های پیچیده که تکرار آن‌ها در عمل مستلزم وقت و هزینه بسیار زیاد است سود برد. از دیگر موارد کاربرد شبیه‌سازی، افزایش مقیاس واحدهای آزمایشگاهی است که موجب حذف مرحله ساختن واحد نیمه‌صنعتی می‌گردد. از این روست که در سال‌های اخیر شبیه‌سازهای بسیاری در غالب بسته‌های نرم‌افزاری تهیه و به بازار عرضه شده‌اند. به کمک این نرم‌افزارها می‌توان حتی واحدهای

پیچیده‌ای چون پالایشگاه‌ها را به‌منظور طراحی، توسعه، بهبود عملیات و رفع تنگناها به‌راحتی در مدت‌زمان، بسیار کوتاهی شبیه‌سازی و بهینه‌سازی نمود.

چون ASPEN, PRO/II, CHEMSHARE, HEXTRAN در این میان می‌توان از نرم‌افزارهایی چون و دیگر موارد نام برد که در دنیا کاربرد وسیعی دارند. مقایسه قابلیت‌های هر یک از HYSIM نرم‌افزارهای موجود و انتخاب نرم‌افزار مناسب، به میزان وسعت و اطلاعات کتابخانه‌ای و میزان دقت و فراوانی داده‌های ترمودینامیکی موجود در آن وابسته است.

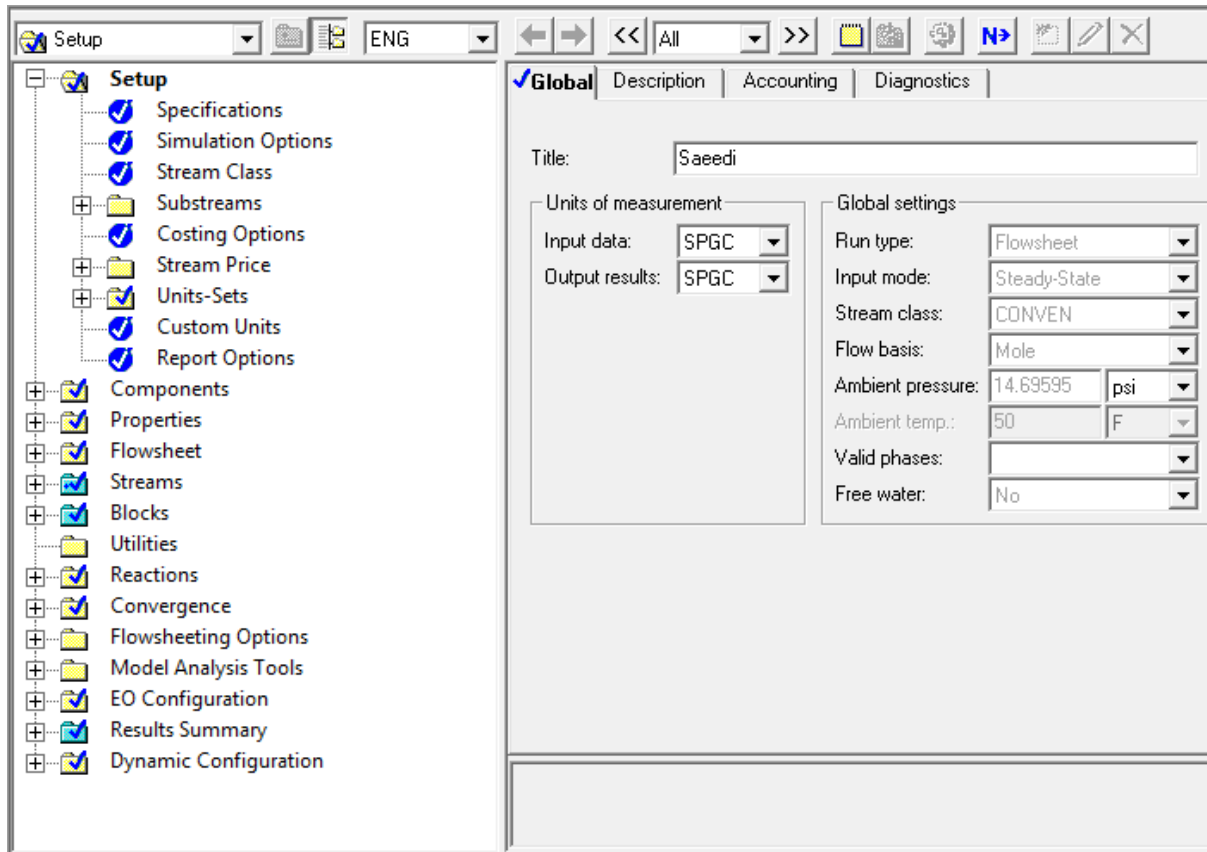
به دلیل جامعیت، بانک اطلاعاتی بسیار قوی، پوشش فرآیندهای الکترولیتی و Aspen Plus نرم‌افزار قابلیت شبیه‌سازی دینامیکی برای انجام این پروژه برگزیده شده است.

۴-۲- تشریح شبیه‌سازی

در این قسمت مراحل شبیه‌سازی به‌طور مختصر تشریح گردیده است.

ا. تکمیل اطلاعات ضروری در پوشه Setup

سیستم واحد اندازه‌گیری مناسب برای داده‌های ورودی یا خروجی (یا انتخاب) شده و Setup در پوشه اطلاعات ارائه‌شده در نتایج شبیه‌سازی تنظیم می‌شود. از مهم‌ترین تنظیمات این پوشه انتخاب حالت (نرم‌افزار است. Run Type اجرایی)

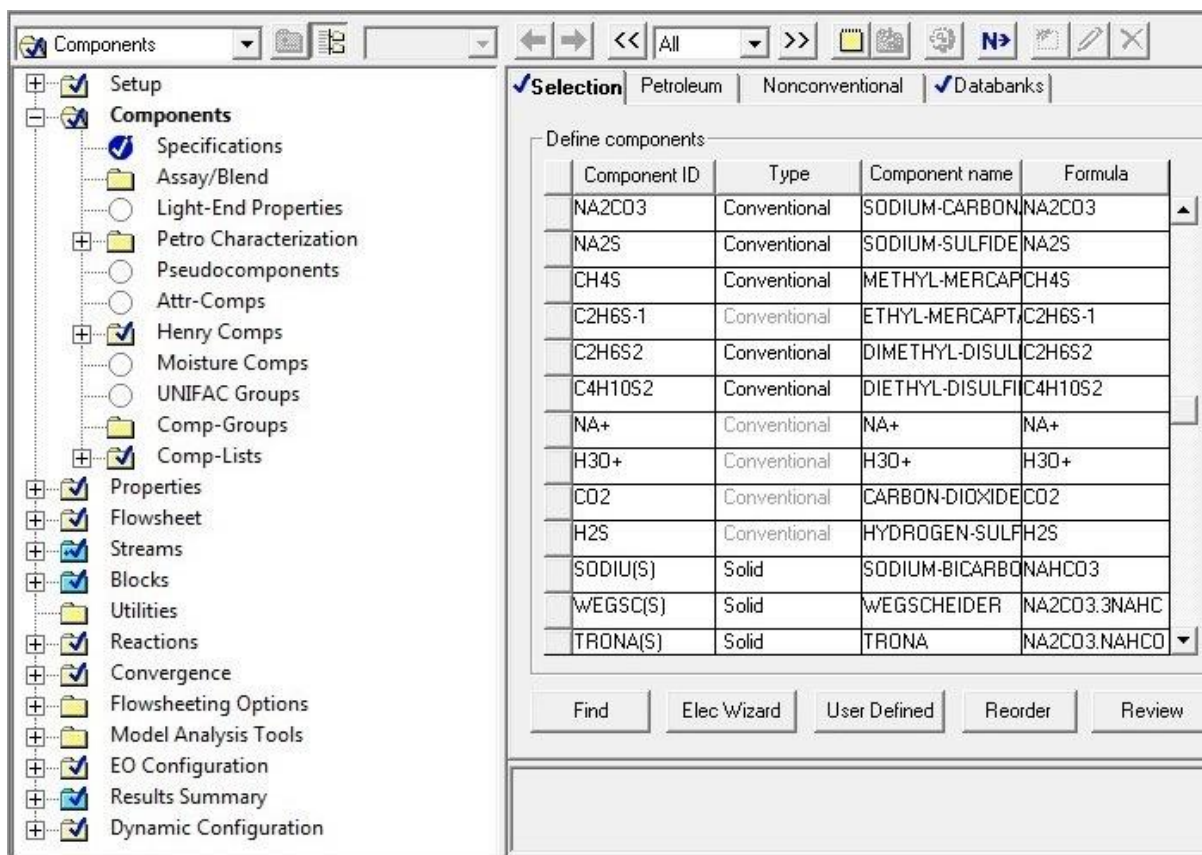


شکل ۴-۱- تکمیل اطلاعات ضروری در پوشه Setup

ب. انتخاب مواد تشکیل‌دهنده جریان‌ها

جریان‌های مواد از اجزا اصلی تشکیل‌دهنده یک فرآیند هستند و تمام ترکیبات موجود در آن‌ها پیش از ورود به محیط شبیه‌سازی باید در نرم‌افزار تعریف شوند. هنگامی که ماده‌ای انتخاب می‌شود، خصوصیات اصلی آن از جمله دما و فشار بحرانی، جرم مولکولی و روابط لازم برای محاسبه خصوصیات فیزیکی، از بانک اطلاعات نرم‌افزار به حافظه جاری منتقل می‌شود تا در محاسبات انجام می‌گردد. Component شبیه‌سازی مورد استفاده قرار گیرند. این مرحله از شبیه‌سازی توسط پوشه

لازم به توضیح است در این شبیه‌سازی به دلیل وجود مواد قطبی که هیدرولیز می‌شوند مبحث الکترولیت مطرح می‌شود. لذا علاوه بر تعریف کردن مواد مذکور می‌بایست یون‌های حاصل از هیدرولیز آن‌ها نیز تعریف گردد.



شکل ۴-۲- انتخاب مواد تشکیل‌دهنده جریان‌ها

ج. انتخاب مدل ترمودینامیکی

مدل‌های ترمودینامیکی پایه اصلی محاسبات نرم‌افزار برای به دست آوردن خواص جریان‌ها در هر فرآیند می‌باشند. صحت نتایج محاسبات به نوع مدل ترمودینامیکی انتخاب‌شده بستگی زیادی دارد و لذا با توجه به مواد موجود در فرآیند، عملیات‌های انجام‌شده بر روی مواد و شرایط عملیاتی حاکم، مدل ترمودینامیکی مناسب باید انتخاب شود. در اکثر موارد، برای شبیه‌سازی یک فرآیند پیچیده باید مدل‌های ترمودینامیکی متفاوتی را برای قسمت‌های مختلف آن بکار برد. این مرحله از شبیه‌سازی توسط پوشه انجام می‌شود. Property

در ادامه توضیحاتی در مورد انتخاب مدل ترمودینامیکی مناسب آورده شده است.

❖ مدل ایده آل

در صورت انتخاب این روش، برنامه از قانون گاز ایدئال برای فاز بخار و از قانون محلول ایدئال برای فاز مایع استفاده خواهد نمود. زمانی که اطلاعات کافی از درجه غیر ایدئال بودن سیستم در دسترس نباشد، می‌توان از این روش استفاده نمود. این روش برای تعداد اجزای تا ۵۰ جزء مجاز است.

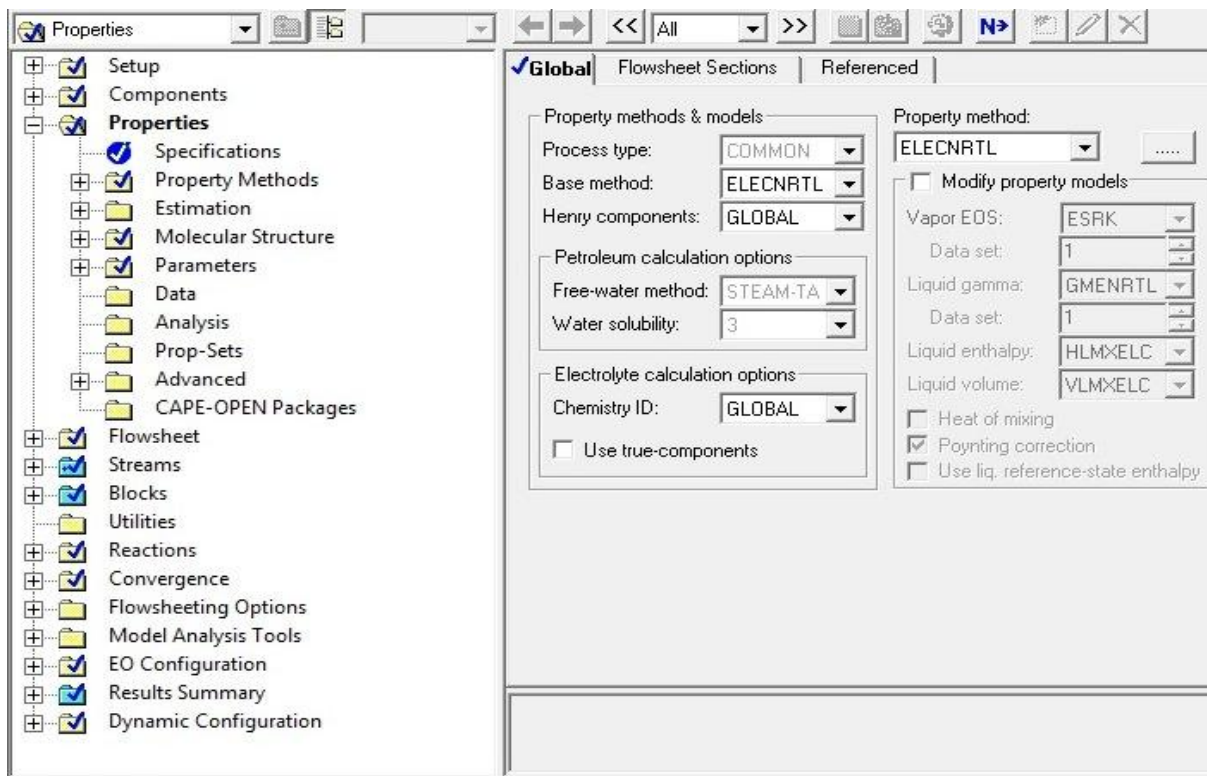
❖ مدل‌های NRTL, Wilson, Van Laar, Uniquac

این مدل‌ها برای مخلوط‌های غیر ایدئال مناسب بوده و به تعیین پارامترهای تداخل متقابل مولکولی نیاز دارند. این مدل‌ها برای حداکثر ۱۰ ماده قابل استفاده هستند. هریک از این معادلات دارای پارامترهای نیاز به Uniquac تداخل متقابل مولکولی برای هر جفت از اجزاء می‌باشند. همچنین مدل ترمودینامیکی برای مخلوط‌های Wilson نیاز به پارامتر آلفا دارند. روش NRTL پارامتر سطح و پارامتر حجم و مدل برای تعادل‌های بخار- Uniquac دوتایی به شدت غیر ایدئال مانند الکل- هیدروکربن مناسب می‌باشد. مدل مایع و مایع - نیز برای محلول‌های شامل مولکول‌های کوچک و بزرگ و پلیمرها قابل استفاده، کمتر تابع دما Van Laar, Wilson است. در این مدل پارامترهای تداخل متقابل مولکولی نسبت به معادلات می‌باشد.

❖ مدل‌های Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Chao-Seader

این مدل‌ها برای مخلوط‌های غیر ایدئال کاربرد داشته و نیازی به پارامترهای تداخل متقابل مولکولی برای سیستم‌های شامل هیدروکربن‌ها، نیتروژن، دی‌اکسیدکربن، PR, SRK ندارند. مدل‌های ترمودینامیکی مونوکسیدکربن و سایر اجزای با قطبیت ضعیف مناسب هستند. همچنین می‌توان از آن‌ها برای سیستم‌های شامل آزئوتروپ، سیستم‌هایی که اجزای وابسته مانند آب و الکل دارند و برای پیش‌بینی خواص فاز بخار برای فاز بخار غیر ایدئال و از یک معادله تجربی SRK از معادلات CS در هر فشاری استفاده کرد. روش برای فاز مایع غیر ایدئال استفاده می‌کند. این روش برای برش‌های نفتی با فشار کمتر از ۶۸ بار و دمای بیشتر از ۱۸- درجه سانتی‌گراد پیشنهاد می‌گردد. استفاده از این روش‌ها برای تعداد اجزای تا ۵۰ جزء مجاز است.

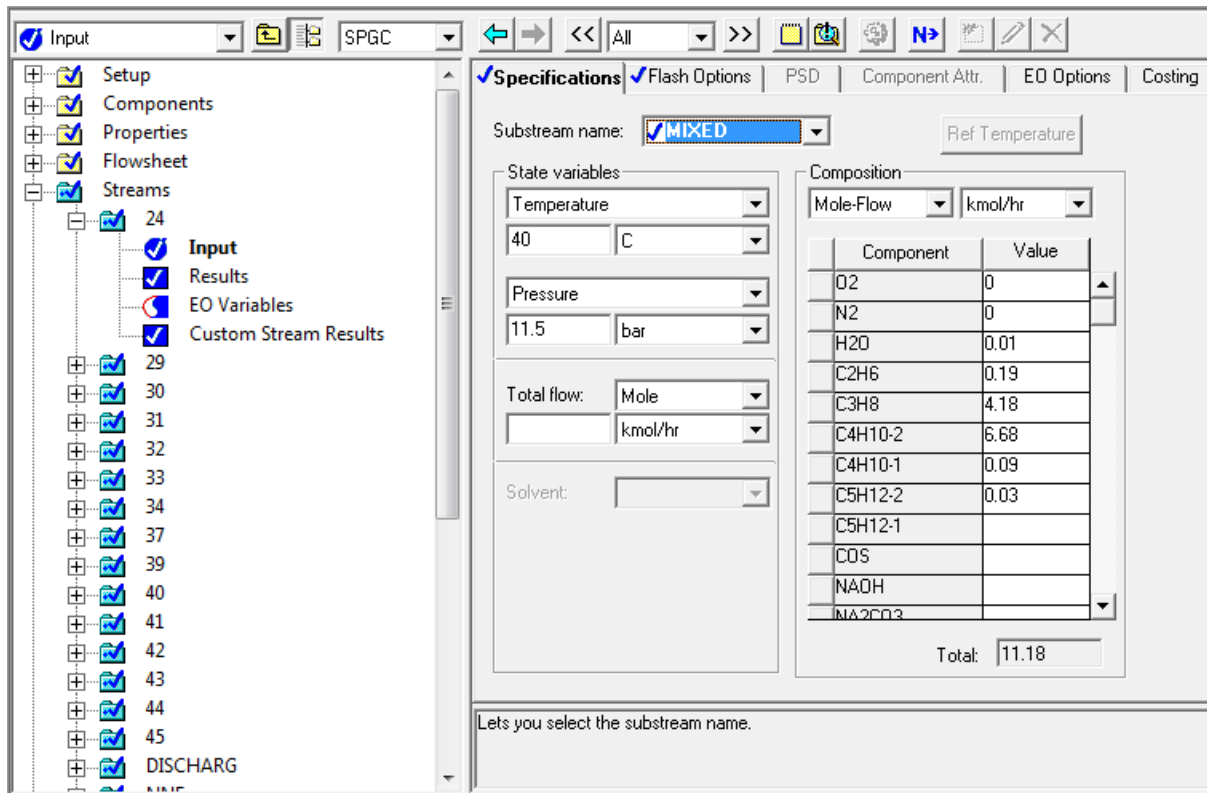
ELECNRTL در این شبیه‌سازی به دلیل قطبی و الکترولیت بودن برخی از اجزاء، مدل ترمودینامیکی انتخاب شده است.



شکل ۴-۳- انتخاب مدل ترمودینامیکی

د. تکمیل پوشه مشخصات جریان‌ها

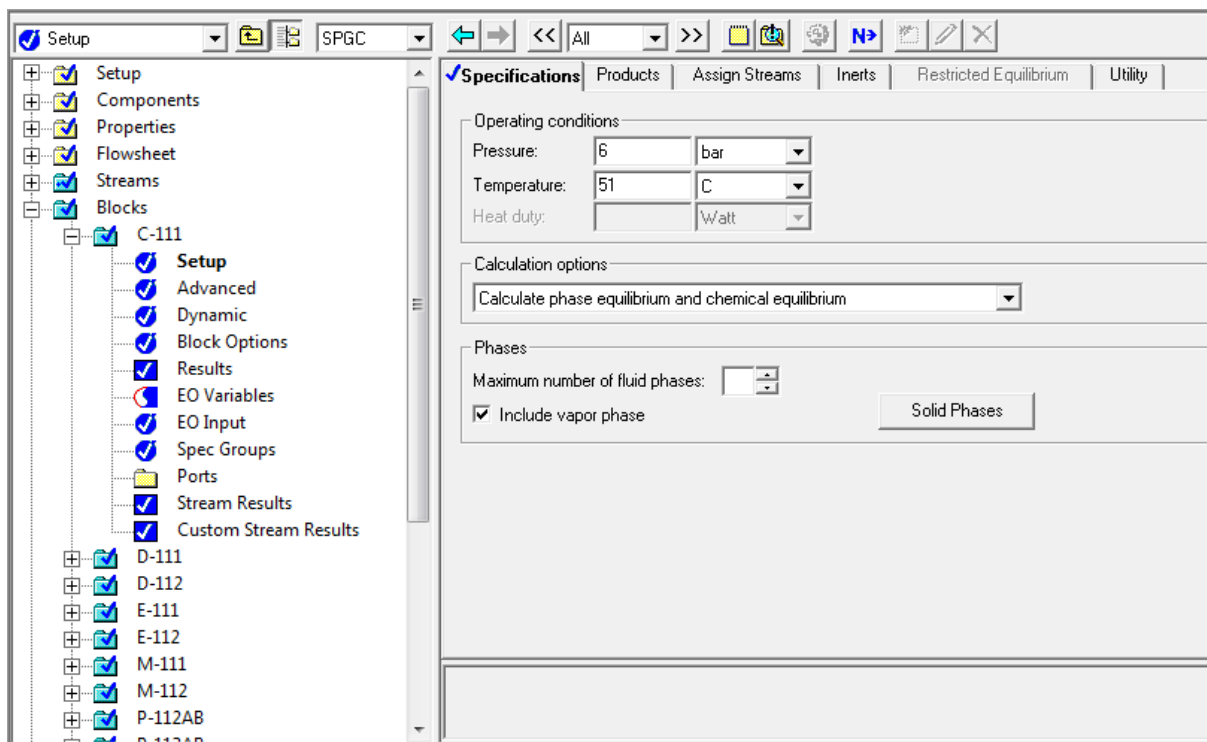
در این سربرگ اطلاعات جریان مربوطه از جمله دما، فشار و ترکیب اجزا مشخص می‌گردد.



شکل ۴-۴ - تکمیل پوشه مشخصات جریان‌ها

۵. تکمیل پوشه مشخصات تجهیزات

در این سربرگ شرایط عملیاتی تجهیز موردنظر مشخص می‌گردد.

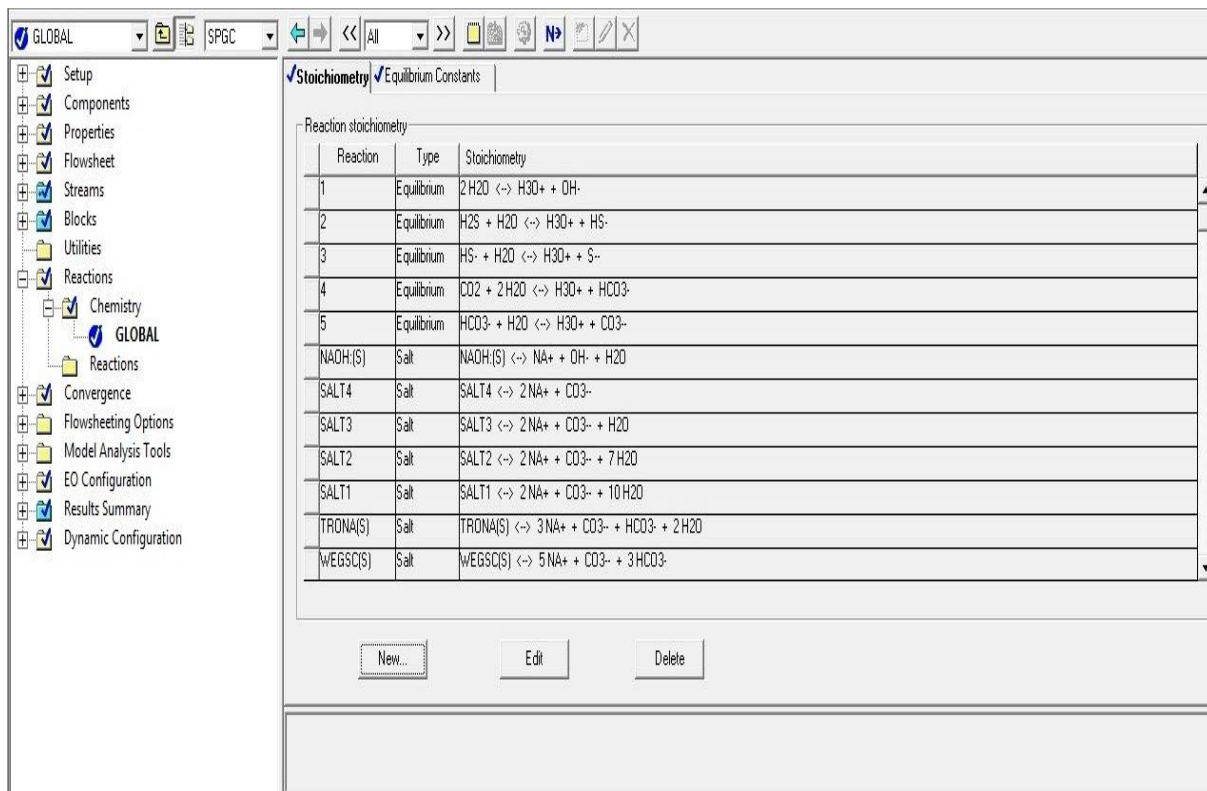


شکل ۴-۵- تکمیل پوشه مشخصات تجهیزات

و. تکمیل پوشه واکنش‌ها

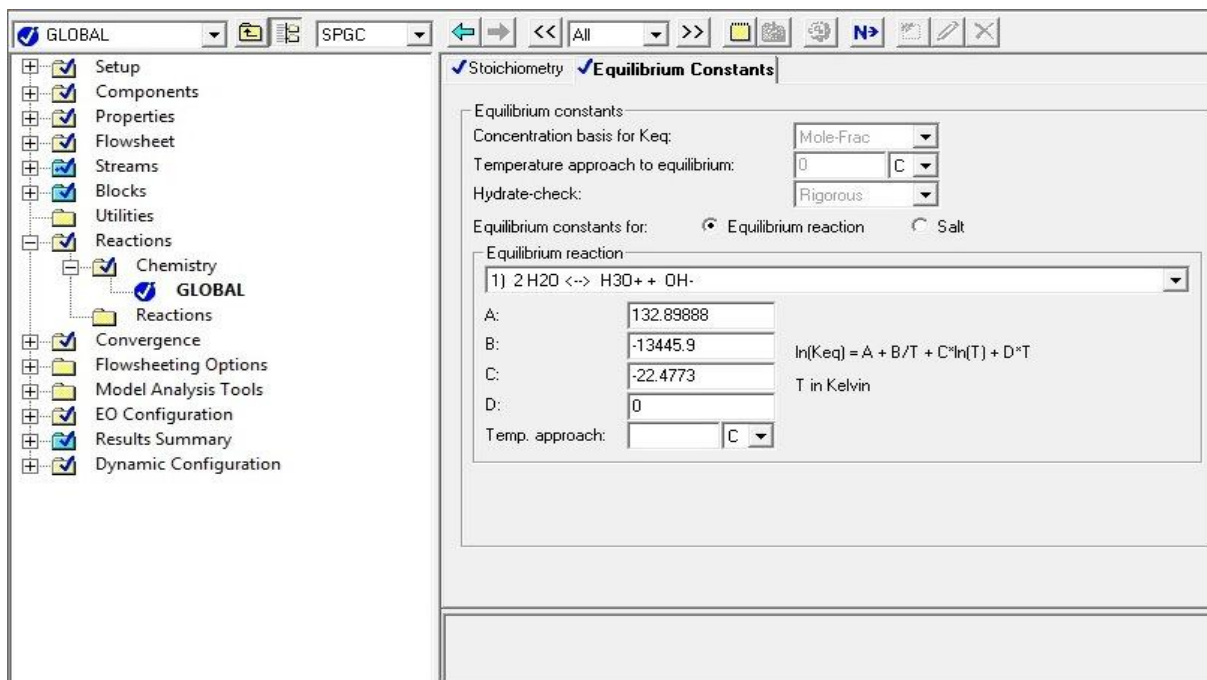
استوکیومتری واکنش و ضرایب ثابت آن مشخص شده است. Reaction در سربرگ

همان‌گونه که در شکل ذیل مشاهده می‌شود استوکیومتری واکنش‌های صورت گرفته در این فرآیند (در فصل ۲ به‌تفصیل در مورد آن‌ها بحث شد) و واکنش هیدرولیز مواد الکترولیت در سربرگ اول تعریف شده است.

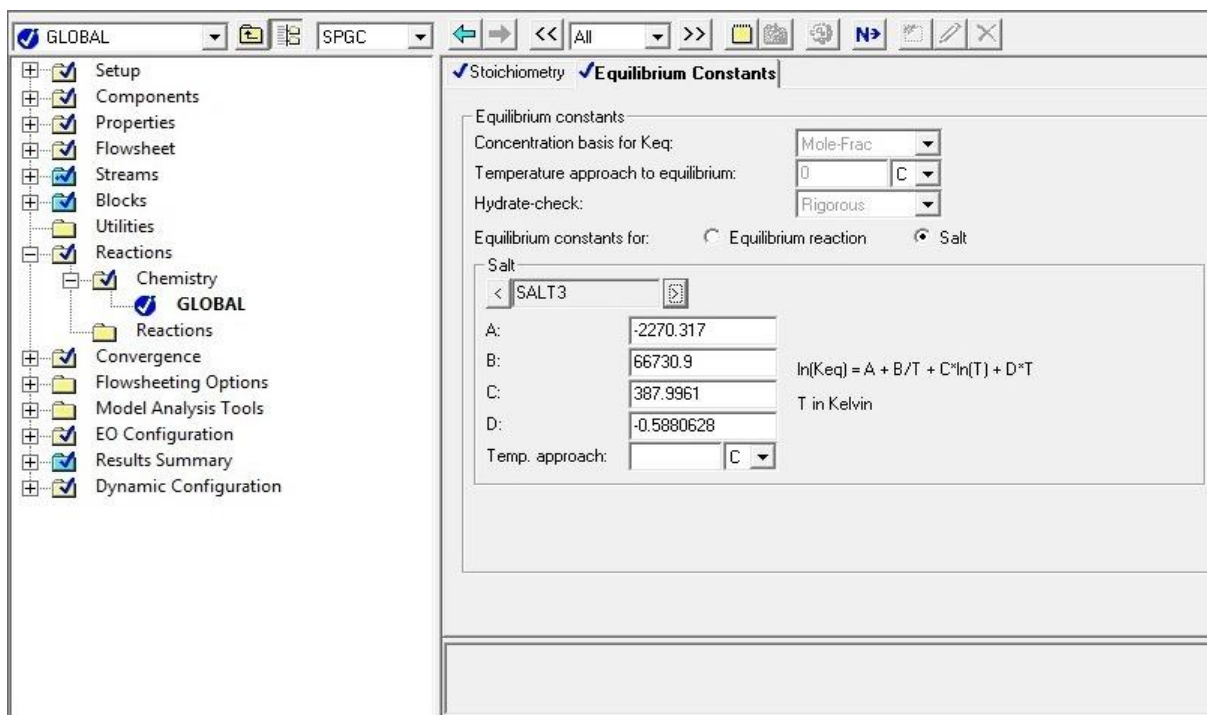


شکل ۴-۶- تعریف استوکیومتری واکنش‌ها

همان‌گونه که در شکل‌های زیر مشاهده می‌شود در سربرگ دوم ضرایب تعادل تعیین شده است.



شکل ۴-۷- تکمیل سربرگ مربوط به ضرایب تعادل واکنش‌ها



شکل ۴-۸- تکمیل سربرگ مربوط به ضرایب تعادل نمک‌ها

۴-۳- مقایسه نتایج شبیه‌سازی با مقادیر طراحی

جهت بررسی صحت شبیه‌سازی صورت گرفته، نتایج شبیه‌سازی با داده‌های طراحی در جدول (۴-۴) - (۱)، (۲-۴) و (۳-۴) مقایسه شده است.

جدول ۴-۱- مقایسه نتایج طراحی شرکت اگنيس با نتایج شبیه‌سازی فعلي براي جريان سود ورودی به اکسیدایزر و سود احیاء شده خروجی از آن [۲۶]

سود خروجی از اکسیدایزر		سود ورودی به اکسیدایزر		جریان
داده‌های شبیه‌سازی اکسینس	داده‌های شبیه‌سازی فعلي	داده‌های شبیه‌سازی اکسینس	داده‌های شبیه‌سازی فعلي	
۵۰		۴۰/۳		دما (درجه سانتی‌گراد)
۶/۰۱۳		۸/۰۱۳		فشار (بار نسبی)
				ترکیب درصد جرمی اجزاء کلیدی
۸۰/۴۹	۸۰/۲۹	۸۰/۸۸	۸۰/۶۹	آب
۱۴/۲	۱۴/۲۷	۱۲/۴۶	۱۲/۵۳	هیدروکسیدسدیم
۲/۴۴	۲/۴۴	۲/۴۴	۲/۴۳	نیتروژن
۳۴۰۰	۳۳۶۱	۶۹۰۰	۶۸۴۱	وزنی) ppm اکسیژن (
۲۵۳۷۳/۱۲	۲۶۶۰۰	۱۶/۵۸	۱۴/۱۵	وزنی) ppm دی‌سولفید اویل (
۰	۷/۲	۳۵۵۶۵/۷۹	۳۶۵۹۸/۲۴	وزنی) ppm مرمکاپتایدسدیم (

جدول ۴-۲- مقایسه نتایج طراحی شرکت اگنيس با نتایج شبیه‌سازی فعلي براي سود احیاء شده برگشتی به واحدهای استخراج [۲۶]

سود بازگشتی از واحد احیاء سود		جریان
داده‌های شبیه‌سازی اکسینس	داده‌های شبیه‌سازی فعلي	
۴۰		دما (درجه سانتی‌گراد)
۱۶/۳۱۳		فشار (بار نسبی)
		ترکیب درصد جرمی اجزاء

کلیدی	
آب	۸۴/۵۲
وزنی) ppm اکسیژن (۶۰۳/۴۹
نیترژن	۰/۳۸۹
هیدروکسید سدیم	۱۴/۹۵
وزنی) ppm مرکاپتاید سدیم (۷/۶
۸۴/۶۱	۶۰۰
۰/۳۹	۱۴/۹۳
۰	

جدول ۴-۳- مقایسه نتایج طراحی شرکت اگنیس با نتایج شبیه‌سازی فعلی برای جریان هوای خروجی از مخزن جداکننده دی‌سولفید اویل از سود [۲۶]

34AIR		جریان
داده‌های شبیه‌سازی فعلی	داده‌های شبیه‌سازی اکسینس	
۹/۴۹		دما (درجه سانتی‌گراد)
۶/۰۱۳		فشار (بار نسبی)
		ترکیب درصد جرمی اجزاء کلیدی
۱/۴۳	۱/۹۴	آب
۱۱/۷۷	۱۰/۸	اکسیژن
۸۶/۸	۷۹/۸	نیترژن

با مطالعه جداول فوق متوجه می‌شویم که داده‌های حاصل از شبیه‌سازی همگرایی زیادی با داده‌های طراحی دارند که این مطلب صحت شبیه‌سازی صورت گرفته را به اثبات می‌رساند لذا با اطمینان خاطر، از شبیه‌سازی مذکور برای بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی واحد احیا کاستیک استفاده می‌کنیم.

سود احیاء بخش علمي‌اتي متغيرهاي ۴-۴- بهینه‌سازی

و برش‌های پروپان در موجود مرکاپتان‌های استخراج برای که سودی محلول سود احیاء واحد در فرستاده به اکسیدایزر هوا همراه به محلول می‌باشد. این مرکاپتاید‌های سدیم از غنی است، رفته بکار بوتان استخراج واحد به و احیاء می‌شود سود هوا، با مرکاپتاید‌های سدیم واکنش اثر در اکسیدایزر در می‌شود. می‌شود برگردانده.

بازده واکنش سود با هوا تحت تأثیر عوامل مختلفی از جمله دما، غلظت سود، مقدار هوای ورودی به راکتور و فعالیت کاتالیست می‌باشد. در ادامه نحوه تأثیر هر یک از این عوامل بر بازده راکتور و مقدار احیاء سود بررسی شده است.

سود احیاء برای اکسیدایزر بستر به ورودی هوای بهینه ۴-۴-۱- مقدار

مقدار استوکیومتری اکسیژن مورد نیاز برای واکنش اکسیژن با مرکاپتاید های سدیم ۰/۲۵ مول اکسیژن به ازای هر مول مرکاپتاید سدیم می باشد [۴].



در شکل (۴-۹) مقدار هوای مورد نیاز بر حسب مقدار مرکاپتاید های باقیمانده در محلول سدیم و احیا نشده ارائه شده است. همان گونه که در شکل نشان داده شده است، در حالی که مقدار اتیل مرکاپتاید ورودی به (باشد در حدود ۲ برابر مقدار استوکیومتری $x_{win} = 35770$ وزنی (۰/۳۵۸) ppm راکتور بالا و برابر ۵ وزنی برسد. ppm اکسیژن لازم است تا مقدار اتیل مرکاپتاید خروجی از بستر به

۸۶۸۰ وزنی است، ppm در حال حاضر که مقدار اتیل مرکاپتاید ورودی به بستر اکسیدایزر برابر ppm مقدار اکسیژن برابر ۱/۱۴ برابر مقدار استوکیومتری مقدار اتیل مرکاپتاید خروجی را به کمتر از ۰/۱ وزنی می رساند اما زمانی که محلول پروپان و بوتان با خلوص بسیار بالا مدنظر باشد به دلایل زیر نباید تمام سود احیاء شود:

أ. در غیاب مرکاپتایدها، مقادیر کمی از اکسیژن اضافی ممکن است در محلول سود در گردش حل شود و در نتیجه در برج های استخراج در اثر واکنش اکسیژن با سدیم مرکاپتاید های، دی سولفیدها تولید می شوند. به دلیل اینکه دی سولفیدها به فاز هیدروکربن برمی گردند، مقدار سولفور موجود در محصول را افزایش خواهند داد.

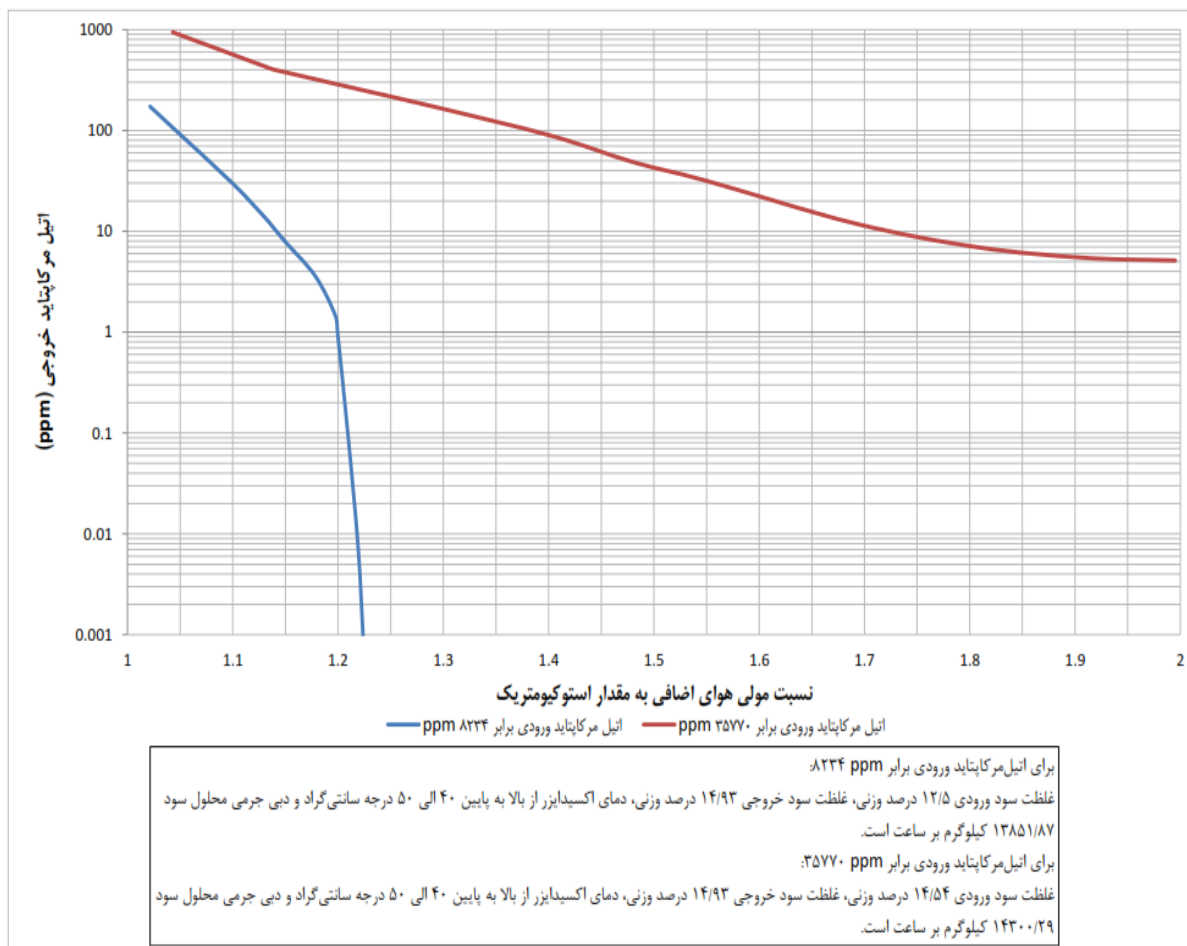
ب. حضور مقدار کمی از مرکاپتاید های سدیم در محلول سود، به توزیع کاتالیست در محلول سود کمک می کند. در صورتی که سود کاملاً احیاء شود، در مخزن جداکننده دی سولفید اوایل از محلول سود، کاتالیست در سطح مشترک فاز غنی از دی سولفید و فاز محلول سود تجمع می کند و این امر موجب کم شدن غلظت کاتالیست در محلول سود در گردش و کاهش راندمان فرآیند و در نهایت عدم گردش کاتالیست در سیستم خواهد شد.

ج. در صورت بالا بودن مقدار هوای مازاد بر مقدار استوکیومتری، غلظت اکسیژن باقیمانده در هوای مصرف شده بالا رفته و در نتیجه مشکلات مربوط به خوردگی و مخاطرات بالقوه افزایش می یابند.

۵۰ وزنی سدیم مرکاپتاید باشد [۱۹ و ۱۸]. ppm ۳۰ الی ppm بنابراین سود احیاء شده باید دارای

با توجه به نکات ذکر شده و با رجوع به شکل (۴-۹) ۱/۰۶ الی ۱/۱ مقدار استوکیومتری اکسیژن ۸۶۸۰ وزنی مرکاپتاید باشد، کافی و مقدار مطلوبی است ppm برای سودی که در ورودی راکتور دارای

(سایر شرایط عملیاتی مطابق شکل ۴-۹). با توجه به اینکه کنترل هوای ورودی به اکسیدایزر از طریق اندازه‌گیری هوای خروجی از مخزن جداکننده دی‌سولفیداوایل از سود صورت می‌گیرد باید مقدار اکسیژن موجود در هوای خروجی از این مخزن بین ۱/۴۲ و ۲/۴ درصد مولی باشد. تا هوای ورودی به اکسیدایزر ۱/۰۶ الی ۱/۱ مازاد بر تعداد استوکیومتری وارد شود [۲۶].



شکل ۴-۹- تأثیر مقدار هوای مورد استفاده بر راندمان احیاء سود

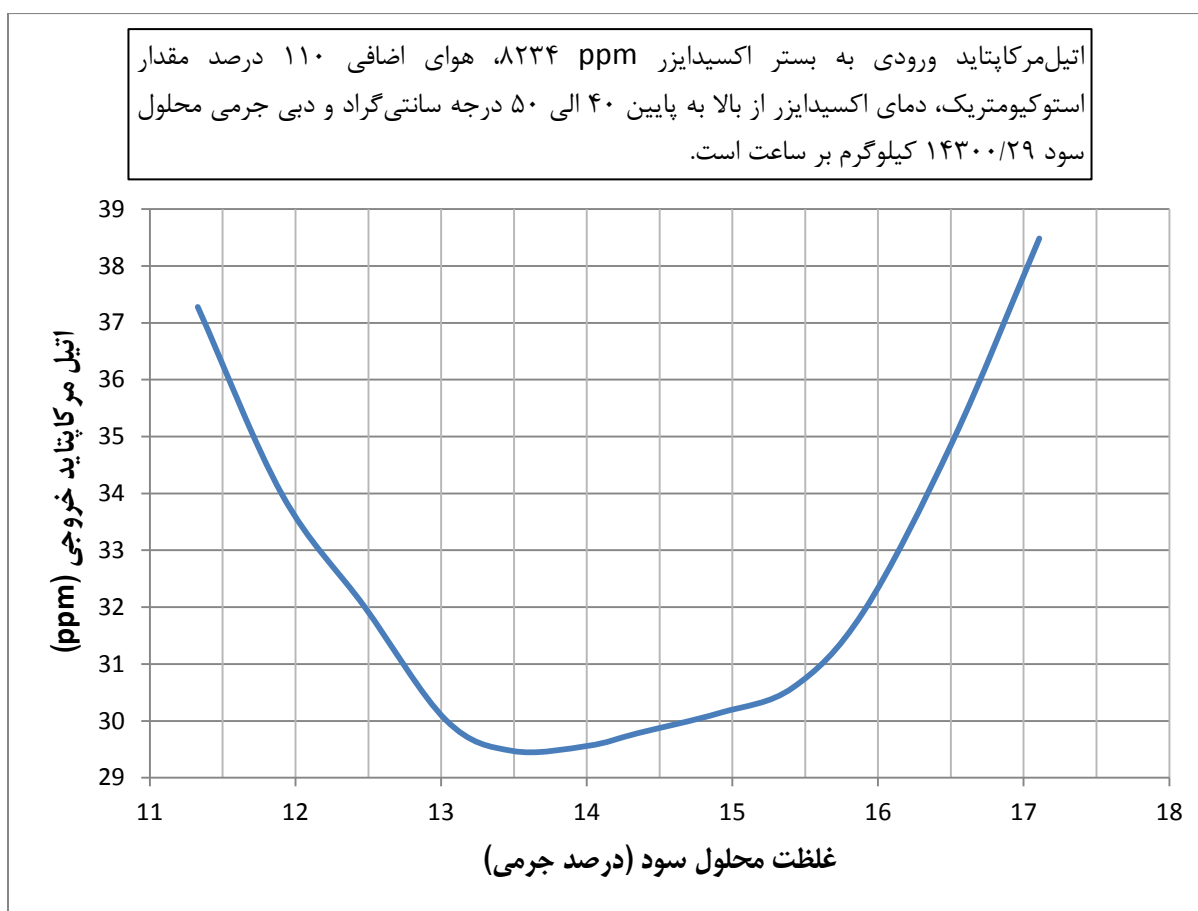
۴-۴-۲- مقدار بهینه غلظت محلول سود ورودی به بستر اکسیدایزر برای احیاء سود

در شکل (۴-۱۰) تأثیر غلظت سود ورودی به اکسیدایزر بر مقدار اتیل مرکاپتاید سدیم باقیمانده در سود نشان داده شده است.

با توجه به ترکیبات موجود در جریان سود ورودی به اکسیدایزر (از جمله اتیل مرکاپتاید های سدیم) با تغییر غلظت سود ورودی به اکسیدایزر از ۱۱/۳ الی ۱۷/۲ درصد وزنی مولاریته محلول سود بین ۱/۷۸ الی ۲/۱۸ تغییر خواهد نمود.

با توجه به شکل (۲-۸) مربوط به فصل دوم در این محدوده مولاریته، با تغییر غلظت تغییر چندانی در سرعت واکنش حاصل نمی‌شود و سرعت واکنش دارای بیشترین حد می‌باشد. شکل (۴-۱۰) هم مؤید این مطلب است.

باید توجه داشت که غلظت سود ورودی به راکتور تابعی از غلظت سود ورودی به برج استخراج و مقدار مرکاپتان‌های استخراج‌شده می‌باشد. اگر غلظت سود ورودی به برج‌های استخراج ۱۴/۹۳ درصد و ۸۲۳۴ وزنی اتیل‌مرکاپتایدسديم به اکسیدایزر باید غلظت سود ppm وزنی در نظر گرفته شود، با ورودی به راکتور توسط سود تازه به ۱۴/۵ درصد وزنی رسانده شود تا غلظت سود خروجی از راکتور و برگشتی به برج‌های استخراج برابر ۱۴/۹۳ درصد وزنی گردد [۲۶]. در این صورت سرعت واکنش نیز بیشترین مقدار خود را دارد چراکه برای سود ۱۴/۵ درصد وزنی مولاریته خوراک ورودی به راکتور ۱/۹۸ خواهد بود که مطابق شکل (۲-۱۴)، با این مولاریته درصد تبدیل اتیل‌مرکاپتایدسديم به دی‌سولفیداوایل بیشترین مقدار و برابر ۷۶ درصد می‌باشد. شکل (۴-۱۰) نیز که نشان‌دهنده نتایج شبیه‌سازی است مؤید همین مطلب می‌باشد.



شکل ۴-۱۰- تأثیر غلظت محلول سود بر مقدار احیاء سود

۴-۳- مقدار بهینه برای دمای اکسیدایزر

همان‌گونه که در شکل (۴-۱۱) نشان داده شده است با افزایش دمای اکسیدایزر راندمان واکنش افزایش می‌یابد، با توجه به حضور نمک‌های سولفیدسیدیم و کربنات‌سیدیم در محلول سود و راندمان واکنش، ماکزیمم دمای قابل‌دستیابی در راکتور که ۵۰ درجه سانتی‌گراد در خروجی آن است، پیشنهاد می‌شود. دمای بالای راکتور با توجه به مقدار مرکاپتاید ورودی مشخص می‌گردد. در صورتی که مقدار وزنی باشد پروفایل دما در راکتور حدود ۱۰ درجه ppm اتیل‌مرکاپتاید ورودی به بستر ۸۲۳۴ وزنی پروفایل دما ppm سانتی‌گراد خواهد بود اما با کاهش مقدار اتیل‌مرکاپتاید ورودی به کاهش یافته و به کمتر از ۵ درجه سانتی‌گراد می‌رسد؛ بنابراین دمایی حدود ۴۵ درجه سانتی‌گراد برای بالای راکتور قابل‌دستیابی است [۲۶]. به عنوان حاشیه اطمینان همان تفاوت دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد از بالا تا پایین راکتور (اکسیدایزر) توصیه می‌شود.



شکل ۴-۱۱- تأثیر دمایی اکسیدایزر بر میزان احیاء سود

فصل پنجم:

جمع‌بندی مطالب و نتیجه‌گیری

در این فصل به خلاصه مطالب و نتایج حاصل از فصل‌های گذشته پرداخته شده است.

در پالایشگاه‌های مجتمع گاز پارس جنوبی از حلال فیزیکی سود برای جداسازی مرکاپتان‌ها از گاز مایع استفاده می‌شود. در ادامه نحوه‌ی تأثیر عوامل مختلف روی فرآیند احیا سود آورده شده است:

۱. جزء فعال و در نتیجه حلالیت کاتالیست در محلول سود با افزایش غلظت سود کاهش می‌یابد.
۲. با افزایش غلظت محلول سود، ویسکوزیته محلول افزایش می‌یابد و در نتیجه انتقال رادیکال‌های آزاد شرکت‌کننده در واکنش اکسیداسیون سخت‌تر می‌شود.
۳. در غلظت‌های پایین سود، چسبندگی محلول سود با افزایش غلظت سود به‌کندی افزایش می‌یابد. برعکس در غلظت‌های بالای سود مخصوصاً غلظت‌های بالاتر از ۲/۷۵ مول بر لیتر چسبندگی محلول سود با افزایش غلظت به‌تندی افزایش می‌یابد. هر چه چسبندگی محلول سود بیشتر باشد مقاومت انتقالی محلول در مقابل حرکت و نفوذ مرکاپتاید‌ها و رادیکال‌های آزاد بیشتر است و در نتیجه سرعت واکنش کندتر است. لذا افزایش چسبندگی به نفع واکنش اکسیداسیون سدیم مرکاپتاید نمی‌باشد.

۴. درصد تبدیل مرکاپتایدسديم به دی‌سولفايد ابتدا با افزایش غلظت سود تا مقدار ۱/۹ مول بر لیتر افزایش می‌یابد و از آن‌پس درصد تبدیل با افزایش غلظت سود کاهش می‌یابد.
۵. غلظت بهینه سود برای تبدیل مرکاپتایدهای سدیم به دی‌سولفیدها در حدود ۱/۹ مول بر لیتر می‌باشد اما به دلیل چرخش محلول سود در سیستم، مقدار بهینه غلظت سود باید برای کل سیستم مشخص شود. با توجه به نتایج آزمایشگاهی مقدار بهینه غلظت سود برای مرکاپتان‌زدایی از گاز مایع بین ۲/۷۵ و ۴/۲۵ مول بر لیتر می‌باشد.
۶. افزایش دما به نفع سرعت واکنش اکسیداسیون و حلالیت کاتالیست در محلول و اما به ضرر فعالیت کاتالیست است.
۷. فعالیت کاتالیست با افزایش دما، زمان نگهداری کاتالیست و زمان مجاورت آن با هوا کاهش می‌یابد.
۸. فعالیت کاتالیست در مجاورت اکسیژن بسیار کمتر از فعالیت کاتالیستی است که در مجاورت گاز خنثی نیتروژن بوده است.
۹. در صورتی‌که ابتدا کاتالیست در مقدار مشخصی آب حل‌شده و سپس به محلول سود اضافه شود حلالیت آن بیشتر از زمانی است که مایع کاتالیست مستقیماً به محلول سود اضافه شود ضمناً همان‌طور که گفته شد کاهش غلظت سود و افزایش دما به نفع حلالیت کاتالیست است.
۱۰. سرعت اختلاط محلول کاتالیستی سود و هوا روی فرآیند احیا سود تأثیر می‌گذارد. در سرعت‌های بالای ۸۰۰ rpm مقاومت انتقال جرم حذف‌شده و در نتیجه واکنش اکسیداسیون تحت کنترل سینتیک واکنش خواهد بود.
۱۱. با افزایش جرم مولکولی مرکاپتان و همچنین پیچیده‌تر شدن ساختار مولکولی آن سرعت واکنش اکسیداسیون مرکاپتایدسديم کاهش می‌یابد.

جهت بازدهی بیشتر فرآیند احیا سود باید مقدار بهینه اکسیژن ورودی به اکسیدایزر، غلظت سود مصرفی و دمای عملیات تعیین شود. در زیر مقدار بهینه هر یک از موارد ذکر شده بررسی شده است:

۱. ۱/۰۶ الی ۱/۱ مقدار استوکیومتری اکسیژن برای سودی که در ورودی راکتور دارای ۸۶۸۰ ppm وزنی مرکاپتاید باشد، کافی و مقدار مطلوبی است. با توجه به اینکه کنترل هوای ورودی به اکسیدایزر از طریق اندازه‌گیری هوای خروجی از مخزن جداکننده دی‌سولفیداوایل از سود صورت

- می‌گیرد باید مقدار اکسیژن موجود در هوای خروجی از این مخزن بین $1/42$ و $2/4$ درصد مولی باشد تا هوای ورودی به اکسیدایزر $1/06$ الی $1/1$ مازاد بر تعداد استوکیومتری وارد شود.
۲. غلظت سود ورودی به راکتور تابعی از غلظت سود ورودی به برج استخراج و مقدار مرکاپتان‌های استخراج‌شده می‌باشد. اگر غلظت سود ورودی به برج‌های استخراج $14/93$ درصد وزنی و اتیل‌مرکاپتایدسیدیم ورودی به اکسیدایزر 8234 ppm وزنی باشد. باید غلظت سود ورودی به راکتور، توسط سود تازه به $14/5$ درصد وزنی رسانده شود، در این صورت مولاریته خوراک ورودی به راکتور $1/98$ خواهد بود و درصد تبدیل اتیل‌مرکاپتایدسیدیم به دی‌سولفید اویل بیشترین مقدار و برابر 76 درصد می‌باشد.
۳. در صورتی که مقدار اتیل‌مرکاپتاید ورودی به بستر 35770 ppm وزنی باشد پروفایل دما در راکتور حدود 10 درجه سانتی‌گراد خواهد بود اما با کاهش مقدار اتیل‌مرکاپتاید ورودی به 8234 ppm وزنی پروفایل دما کاهش یافته و به کمتر از 5 درجه سانتی‌گراد می‌رسد؛ بنابراین دمایی حدود 45 درجه سانتی‌گراد برای بالای راکتور قابل‌دستیابی است. به‌عنوان حاشیه اطمینان همان تفاوت دمای 10 درجه سانتی‌گراد از بالا تا پایین راکتور (اکسیدایزر) توصیه می‌شود.

فهرست منابع فارسی:

- [۲۱] امینیان، ح.، ۱۳۷۵، تصفیه شیمیایی میعانات گازی مجتمع رازی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد «مهندسی شیمی» دانشگاه صنعتی شریف.
- [۲۶] ملاکی، ز.، ۱۳۸۶، کاهش سولفور محصول LPG فازهای ۴ و ۵ مجتمع پارس جنوبی از ppm ۸۰ به ppm ۲۰، پایان‌نامه کارشناسی ارشد «مهندسی شیمی» دانشگاه صنعتی شریف، ص ۱۱۳ تا ۱۳۶.
- [۲۷] بهمنی، ف.؛ عظیمی، ع.؛ طباطبایی قمشه‌ای، م.؛ کمالی، آ.، ۱۳۹۰، بررسی و بهینه‌سازی واحدهای حذف مرکاپتان توسط محلول سودسوزآور، سومین همایش ملی تحقیقات نوین در شیمی و مهندسی شیمی.

فهرست منابع غیرفارسی:

- [1] Eckersley, N.; Kane, J.A., (2004), **Designing Customized Desulfurization Systems for the Treatment of NGL Streams**, Processings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Page: 313-330.
- [2] Stuart, W.; Russ, K.; Bret, R., (2003), **Study compares COS-removal processes**, Oil and Gas Journal, Volume 101, Number 36, Page: 66-73.
- [3] Nielsen, R.B.; Rogers, J.; Bullin, J.A.; Duewall, K.J., (1997), **Treat LPGs with amines**, Hydrocarbon Processing, Volume 76, Number 9, Page: 49-54, 56, 58-59.
- [4] AGIP Iran B.V., (2001), **Sulfrex Process, Process Data Book**, South Pars Phases 4&5, On Shore Facilities, Assaluyeh – Iran.
- [5] Mazgarvo, A., (2005), **Desulfurization of Oil , Gas , Petroleum Products and waste water**, Volga Research Institute of Hydrocarbon Feed, Kazan, Russia.
- [6] Goar, B.G.; Sames, J.A., (2002), **Gas processes 2002**, Hydrocarbon Processing, Page: 107-121.
- [7] Zicari, S., (2003), **Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas Using Cow-Manure, Compost**. Masters Thesis, Cornell University, Ithaca, NY.
- [8] Mark E.; Richard J., (2006), **Marathon uses mol sieve to remove mercaptan from gas stream**, The Oil and Gas Journal, Volume 104, Issue 16.
- [9] Aoki, Y., (1995), **Technical efforts focus on cutting LNG plant costs**, Oil and Gas Journal; Volume 93, Issue 27, Page: 43-47.
- [10] Hawes, P., (2004), **Sulfur management in natural gas treating plants**, 12th International Oil & Gas and Petrochemical Congress, Iran.

[11] Bedell, S.A.; Miller, M.; Griffin, J.; Schubert, C., (2006), **Dow's new mercaptan removal solvent**, Sulphur, ISSN 0039-4890, Issue 306.

[12] Mahin Rameshni, P.E., (2000), **State of the art in gas processing**, Worley Parsons Co., Chief Process Engineer, San Francisco.

[13] Xiaolin, Q., (2000), **Present Status and Development Trends of LPG Desulfurization Technology in Refineries**, Chemical Industry and Engineering Progress, Volume 76, Number 9, Page: 49-54, 56, 58-59.

[14] Suarez, F.J., (1996), **Pluses and minuses of caustic treating**, Hydrocarbon Processing, Volume 75, Number 10, Page: 117-123.

[15] Judd, B., (1993), **Mercaptan removal rate exceeds 99% at Canadian gas plant**, Oil and Gas Journal, Volume 91, Issue 33, Page: 81-83.

[16] Ruiting, L.; Daohong, X.; Yuzhi, X., (2003), **Study on the Stability of CoSPc in LPG Sweetening**, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints, Volume 48, Number 4, Page: 338-340.

[17] Mazgarov, A.M., (2006), **A selective treatment of various oils and gas condensates to remove light mercaptans and hydrogen sulfide**, chevron Research and Technology Co. (USA)., World Petroleum Congress.

[18] **Propane Treatment, Operating Manual**, Chapter 2, Process Section 2, Iran South Gas Field, Phases 4&5, Unit114.

[19] **Butane Treatment, Operating Manual**, Chapter 2, Process Section 2, Iran South Gas Field, Phases 4&5, Unit115.

[20] Mick, M.B., (1976), **Treat propan for COS removal**, Hydrocarbon Processing, Page: 137-142.

[22] Turbeville, W.; Yap, N., (2006), **The chemistry of copper-containing sulfur adsorbents in the presence of mercaptans**, *Catalysis Today*, Volume 116, Issue 4, Page: 519-525.

[23] Tukov, G. V.; Ivanova, N. N.; Sadykov, A. N.; Polotskii, A. M.; Glebova, N. A., (1975), **Establishing Standards for Consumption of Caustic Soda in Treating Liquified Gases (LPG) to Remove Mercaptans**, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* (English translation of *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*), Volume 11, Number 11-12, Page 869-872.

[24] Ruiting, L.; Daohong, X.; Yuzhi, X.; Yongliang, T., (2005), **Effects of caustic concentration on the LPG sweetening**, *Petroleum Science and Technology*, Volume 23, Number 5-6, Page 711-722.

[25] Ruiting, L.; Daohong, X.; Yuzhi, X., (2003), **Oxidation of sodium mercaptide with sulfonated cobalt phthalocyanine as catalyst**, *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints*, Volume 48, Number 2, Page 74-76.

Abstract

Mercaptan removal from hydrocarbon streams is done by various methods. Caustic solution and molecular sieve beds are among the most widely used methods. In oil and gas industry of our country, most of the methods for removal light Mercaptan is done by washing with relatively diluted Caustic solutions. In this project, Caustic regeneration process is studied and introducing the factors which influence on this process. Also, the optimum operating parameters in this process are discussed. The consuming Caustic concentrations, the temperature and oxygen flow rate into the reactor (oxidizer) are the most important operating parameter. The project's results show that the optimum Caustic concentration for converting Sodium Mercaptide to Disulfides is about 1.9 mol per litre. However, due to the rotation of Soda solution in the system, the optimum amount of Caustic concentration should be determined for the total system. According to experimental results, the optimum Caustic concentration for demercaptanization of LPG is between 2.75 and 4.25 mol per litre. In addition, the proposal suggestion for the temperature of oxidizer exhaust, is 50 °C. Therefore, the temperature profile will be obtain as 10 °C in the oxidizer. Also, the proposal suggestion for oxygen flow rate into the reactor, is by 1.06 to 1.1 times stoichiometric amount of oxygen if the oxidizer inlet Mercaptide is 8680 weight ppm.