



مؤسسه آموزش عالی غیر دولتی غیر انتفاعی انرژی

مدلسازی و شبیه سازی فرآیند جذب نوسانی فشار - دما به منظور حذف مرکاپتان از گاز طبیعی مرطوب

پایان نامه یا رساله برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی مکانیک گرایش تبدیل انرژی

نام دانشجو

رضا ساوجی فرد

استاد راهنمای اول:

دکتر یوسف یاسی

استاد راهنمای دوم:

دکتر حیدر مداح

خرداد ماه ۱۴۰۰



مؤسسه آموزش عالی غیر دولتی غیر انتفاعی انرژی

مدلسازی و شبیه سازی فرآیند جذب نوسانی فشار - دما به منظور حذف مرکاپتان از گاز طبیعی مرطوب

پایان نامه یا رساله برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی مکانیک - گرایش تبدیل انرژی

نام دانشجو

رضا ساوجی فرد

استاد راهنمای اول:

دکتر یوسف یاسی

استاد راهنمای دوم:

دکتر حیدر مداح

خرداد ماه ۱۴۰۰

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تأییدیه‌ی صحت و اصالت نتایج

باسمه تعالی

اینجانب رضا ساوجی فرد به شماره دانشجویی ۹۸۱۳۵۲۸۰۰۲ دانشجوی رشته مهندسی مکانیک- تبدیل انرژی مقطع تحصیلی کارشناسی ارشد تأیید می‌نمایم که کلیه‌ی نتایج این پایان‌نامه/رساله حاصل کار اینجانب و بدون هرگونه دخل و تصرف است و موارد نسخه‌برداری‌شده از آثار دیگران را با ذکر کامل مشخصات منبع ذکر کرده‌ام. در صورت اثبات خلاف مندرجات فوق، به تشخیص دانشگاه مطابق با ضوابط و مقررات حاکم (قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان و قانون ترجمه و تکثیر کتب و نشریات و آثار صوتی، ضوابط و مقررات آموزشی، پژوهشی و انضباطی ...) با اینجانب رفتار خواهد شد و حق هرگونه اعتراض در خصوص احقاق حقوق مکتسب و تشخیص و تعیین تخلف و مجازات را از خویش سلب می‌نمایم. در ضمن، مسئولیت هرگونه پاسخگویی به اشخاص اعم از حقیقی و حقوقی و مراجع ذی‌صلاح (اعم از اداری و قضایی) به عهده‌ی اینجانب خواهد بود و دانشگاه هیچ‌گونه مسئولیتی در این خصوص نخواهد داشت.

نام و نام خانوادگی: رضا ساوجی فرد

امضا و تاریخ:

مجوز بهره‌برداری از پایان‌نامه

بهره‌برداری از این پایان‌نامه در چهارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که توسط استاد راهنما به شرح زیر تعیین می‌شود، بلامانع است:

- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه/ رساله برای همگان بلامانع است.
- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه/ رساله با اخذ مجوز از استاد راهنما، بلامانع است.
- ☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه/ رساله تا تاریخ ممنوع است.

نام استاد یا اساتید راهنما: دکتر یوسف یاسی – دکتر حیدر مداح

تاریخ:

امضا:



به نام خدا

مزارش همانندجوئی

بر پایه قانون پیشگیری و مقابله با تقلب در تهیه آثار علمی (مصوب ۳۱ مرداد ۱۳۹۶ مجلس شورای اسلامی)
و آیین نامه اجرایی آن (شماره ۶۶۶۱۲/ت ۵۵۶۸۶ مصوب ۲۳ مرداد ۱۳۹۸ هیئت وزیران)
و آیین نامه شماره ۱۹۵۹۲۹/و تاریخ ۶ آذر ۱۳۹۵ وزارت علوم، تحقیقات، و فناوری

باسلام و احترام

نوشتار بارگذاری شده در سامانه همانندجو (دارای ۹۶۸۳ واژه) در تاریخ ۱۴۰۰/۱/۱۶ با نام:

مدلسازی و شبیه سازی فرآیند جذب نوسانی فشار - دما به منظور حذف مرکابتان از گاز طبیعی مرطوب

به درخواست حاتم / آقای رضا ساوجی فرد

با شماره ملی / گذرنامه ۰۶۰۲۳۳۳۰۵۹

دارای ۱۲ (دوازده) درصد همانندی با منابع دیگر در پایگاه های ایرانداک است.

برای دیدن همانندی های متن بارگذاری شده با منابع دیگر (اگر داشته باشد) می توانید به نشانی

<https://tik.irandoc.ac.ir/Assignment/Hamanandjoo> بروید و شانس 3b3decbc-3ece-4273-b81e-b0d0ef0f2ca5

را وارد کنید. فایل تمام متن نوشتار بارگذاری شده و همانندی های آن با منابع دیگر (اگر داشته باشد) نیز در کارپوشه شما در سامانه همانندجو در دسترس است. آن را تایید کنید.

برای دریافت اطلاعات بیشتر با رایانامه info@tik.irandoc.ac.ir تلفن شماره ۰۲۱)۶۶۹۵۴۸۱۱ در روزهای کاری از ساعت ۸ تا ۱۶، و تلفن شماره ۰۹۹۰۲۷۹۴۴۶۰ در روزهای کاری از ساعت ۱۶ تا ۱۸ و در روزهای پنج شنبه از ساعت ۸ تا ۱۸ تماس بگیرید. ایرانداک خدمت به کاربران را افتخار می داند و از اینکه سامانه همانندجو را به کار می برید، از شما سپاسگزار است.

فرهاد شیرازی
راهبر سامانه همانندجو

آثار مهم قرن دوم شمعات اررهمند ایرانداک به علم، فناوری، و نوآوری گرامی باد (۱۳۶۷-۱۳۹۸)

تقديم به:

خانواده عزیزم

مشتو قدردانی:

از اساتید کراتقدر

چکیده

شبیه سازی فرآیند جذب نوسانی فشار- دما (PTSA) در طی شش مرحله ی متوالی از عملیات چرخه ای برای حذف مرکاپتان ها از گاز طبیعی در یک سیستم جذب شش بستری دو لایه تجاری انجام شد. خوراک آن مخلوطی از متان با بخار آب، دی اکسید کربن، هیدروکربن های سنگین (C3+) و ناخالصی های مرکاپتان است. این فرآیند به منظور کاهش مداوم محتوای مرکاپتان از ۱۳۴ به کمتر از ۱۰ ppmv که به عنوان سطح استاندارد در مقررات زیست محیطی تعیین می شود، در حالت عملیاتی چرخه ای کار می کند. این بستر از دو لایه آلومینای فعال تشکیل شده است، که به طور خاص، به ترتیب بخار آب و زئولیت X۱۳ را به منظور حذف مرکاپتان از گاز طبیعی پاک می کند. مراحل چرخه همچون جذب در فشار بالا، کاهش میزان فشار، گرم شدن در دو مرحله با تخلیص گاز طبیعی خالص گرم، خنک سازی ستون و افزایش میزان فشار با تأمین خوراک به صورت متوالی شبیه سازی شد. معادلات مدل پویا از تعادل های چهار مول، ساخته شده است؛ مولکول مدل مرکاپتان ها، مولکول مدل هیدروکربن های سنگین، دی اکسید کربن و بخار آب موجود در گاز طبیعی، تعادل جرم کل، معادله افت فشار و دو تعادل انرژی متشکل از فازهای جامد و گاز در ستون آدیاباتیک. این نکته مشاهده شد که روند جذب چرخه ای پس از هفت چرخه اجرای برنامه، به شرایط ثابت نزدیک می شود. کسرهای مولی پیش بینی شده از این فرآیند با نتایج واقعی مقایسه شد و سازگاری خوبی بین داده های واقعی و نتایج شبیه سازی شده، مشاهده گردید. پارامترهای تأثیرگذار فرآیند از طریق تحلیل پارامتری کارایی فرآیند، بررسی شد. فشار موجود در مرحله جذب، نسبت روند تصفیه به خوراک در مرحله بازسازی و دمای مراحل گرمایشی ۱ و ۲ به عنوان مهم ترین پارامترهای مؤثر بر بازده تصفیه گاز طبیعی بودند. به منظور صرفه جویی در مصرف انرژی، پیشنهادهایی برای ارتقاء شرایط طراحی بدون تأثیر قابل توجه بر عملکرد تصفیه، ارائه شد. نتایج نشان داد که کاهش فشار جذبی از ۶.۸ به ۶.۱ مگاپاسکال، تغییر نسبت تصفیه / خوراک از ۰.۰۶ به ۰.۰۴۵ و ترکیب دو مرحله گرمایشی به یک مرحله با توجه به عملکرد آن در دمای ۵۱۰ کلوین در مدت ۱۲ ساعت می تواند در شرایط عملیاتی و بدون ایجاد تغییرات قابل توجه در پالایش محصول، جایگزین شود.

واژه های کلیدی: شبیه سازی، پالایش گاز طبیعی، حذف مرکاپتان، فرایند جذب چرخه ای

فهرست مطالب

فصل ۱: مقدمه.....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- شیوه های شیرین سازی گاز.....	۵
۳-۱- آمین ها.....	۶
فصل ۲: مروری بر منابع.....	۱۰
۱-۲- مروری بر منابع.....	۱۱
فصل ۳: روش تحقیق.....	۱۷
۱-۳- مدل سازی ریاضی.....	۱۸
۱-۱-۳- معادلات حالت.....	۱۸
۲-۱-۳- تعادل جرم.....	۱۹
۳-۱-۳- تعادل انرژی.....	۲۰
۲-۳- ایزوترم های جذب و گرمای جذب.....	۲۱
۳-۳- تشریح فرایند.....	۲۳
۴-۳- راهکار عددی.....	۲۸
۲-۴-۳- همگرایی حالت پایدار چرخه ای.....	۳۰
۳-۴-۳- حل عددی معادلات موازنه جرم و انرژی.....	۳۰
فصل ۴: نتایج و تفسیر آنها.....	۳۲
۱-۴- اعتبار سنجی.....	۳۳
۲-۴- نتایج حاصل از شبیه سازی.....	۳۴
۱-۲-۴- منحنی های پیشرفت.....	۳۴
۲-۲-۴- مناطق انتقال جرم (MTZ).....	۳۹
۳-۲-۴- تغییر درجه حرارت ماده جامد.....	۴۴
۳-۴- آنالیز پارامتری.....	۴۵
۱-۳-۴- اثر ترکیب خوراک.....	۴۵
۲-۳-۴- تأثیر فشار بر مرحله جذب.....	۴۹
۳-۳-۴- تأثیر دمای بازسازی.....	۵۰
۴-۳-۴- منحنی پیشرفت در شرایط جدید.....	۵۳

فهرست مطالب

۵۵ فصل ۵: جمع‌بندی و پیشنهادها
۵۶ ۵-۱- نتیجه‌گیری

فهرست اشکال

- شکل (۱-۳) نمودار شماتیک چرخه PTSA با شش بستر و مراحل متوالی (سه بستر اولیه در حالت دمای پایین و فشار بالا، دو بستر بعدی در شرایط فشار کم و دمای بالا و مورد آخر در فشار و دمای پایین قرار دارند)..... ۲۴
- شکل (۲-۳) توالی اتصال بستر برای سیستم چند لایه PTSA با شش بستر..... ۲۵
- شکل (۳-۳) فشار عملیاتی بستر (A)؛ با زمان سپری شده در یک چرخه PTSA..... ۲۷
- شکل (۴-۳) دما عملیاتی بستر (B)؛ با زمان سپری شده در یک چرخه PTSA..... ۲۷
- شکل (۵-۳) نوسانی بودن نتایج در صورت انتخاب طول گام نامناسب..... ۳۱
- شکل (۱-۴) مقایسه نتایج شبیه سازی شده و داده های عملیاتی برای ترکیب خروجی مرکپتان و بخار آب موجود در گاز طبیعی..... ۳۳
- شکل (۲-۴) مقایسه بین نتیجه حاصل از شبیه سازی و داده های واقعی کارخانه برای منحنی پیشرفت مرکپتان..... ۳۴
- شکل (۳-۴) منحنی های پیشرفت مرکپتان در مرحله جذب در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت..... ۳۵
- شکل (۴-۴) منحنی های پیشرفت بخار آب در مرحله جذب در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت..... ۳۵
- شکل (۵-۴) منحنی های پیشرفت دی اکسید کربن؛ در مرحله جذب در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت..... ۳۶
- شکل (۶-۴) غلظت فاز جذب شده در مقابل زمان برای مرکپتان؛ در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت..... ۳۷
- شکل (۷-۴) غلظت فاز جذب شده در مقابل زمان برای هیدروکربن های سنگین؛ در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت..... ۳۷
- شکل (۸-۴) غلظت فاز جذب شده در مقابل زمان برای بخار آب؛ در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت..... ۳۸
- شکل (۹-۴) غلظت فاز جذب شده در مقابل زمان برای دی اکسید کربن؛ در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت..... ۳۸
- شکل (۱۰-۴) MTZ مرکپتان؛ در زمان های مختلف مرحله جذب در حالت پایدار..... ۳۹
- شکل (۱۱-۴) MTZ هیدروکربن های سنگین؛ در زمان های مختلف مرحله جذب در حالت پایدار..... ۴۰
- شکل (۱۲-۴) MTZ بخار آب؛ در زمان های مختلف مرحله جذب در حالت پایدار..... ۴۰
- شکل (۱۳-۴) MTZ دی اکسید کربن؛ در زمان های مختلف مرحله جذب در حالت پایدار..... ۴۱
- شکل (۱۴-۴) کسر مولی محوری در فاز گاز، مرکپتان؛ در زمان های مختلف مرحله اول و دوم گرمایش در شرایط پایدار..... ۴۲
- شکل (۱۵-۴) کسر مولی محوری در فاز گاز، هیدروکربن های سنگین؛ در زمان های مختلف مرحله اول و دوم گرمایش در شرایط پایدار..... ۴۲
- شکل (۱۶-۴) کسر مولی محوری در فاز گاز، بخار آب؛ در زمان های مختلف مرحله اول و دوم گرمایش در شرایط پایدار..... ۴۳
- شکل (۱۷-۴) کسر مولی محوری در فاز گاز، دی اکسید کربن؛ در زمان های مختلف مرحله اول و دوم گرمایش در شرایط پایدار..... ۴۳
- شکل (۱۸-۴) تغییرات دمایی در هر چرخه در قسمت های مختلف بستر از پایین به بالا، در شرایط ثابت..... ۴۵
- شکل (۱۹-۴) مقایسه بین منحنی های پیشرفت مرکپتان خروجی در حالت جذب، برای بخش های مختلف مول ورودی (۷۰) دی اکسید کربن؛ در حالت پایدار..... ۴۶

فهرست اشکال

- شکل (۴-۲۰) مقایسه بین منحنی های پیشرفت مرکاپتان خروجی در حالت جذب، برای بخش های مختلف مول ورودی (Y0) هیدروکربن های سنگین؛ در حالت پایدار..... ۴۶
- شکل (۴-۲۱) اثر کسر مولی ورودی در مرکاپتان؛ بر روی کسر مولی خروجی مرکاپتان در شرایط پایدار..... ۴۷
- شکل (۴-۲۲) اثر کسر مولی ورودی در بخار آب بر روی کسر مولی خروجی مرکاپتان در شرایط پایدار..... ۴۸
- شکل (۴-۲۳) تأثیر ارتفاع AC بر کسر مولی مرکاپتان و خروجی بخار آب، در حالت پایدار..... ۴۹
- شکل (۴-۲۴) تأثیر فشار مرحله جذب بر کسر مولی خروجی مرکاپتان و بخار آب، در شرایط پایدار..... ۵۰
- شکل (۴-۲۵) تأثیر دمای بازسازی بر مرکاپتان خروجی و کسر مولی بخار آب در مرحله اول؛ در حالت پایدار..... ۵۱
- شکل (۴-۲۶) تأثیر دمای بازسازی بر مرکاپتان خروجی و کسر مولی بخار آب در مرحله دوم (B)؛ در حالت پایدار..... ۵۲
- شکل (۴-۲۷) کسر مولی خروجی مرکاپتان در دمای مختلف بازسازی به مدت ۱۲ ساعت در یک مرحله گرمایشی در شرایط پایدار..... ۵۳
- شکل (۴-۲۸) کسر مولی خروجی مرکاپتان از مرحله جذب در شرایط عملیاتی جدید و هفت چرخه متوالی حاصل از شبیه سازی..... ۵۴

فهرست جداول

جدول (۱-۳) پارامترهای ثابت ایزوترم برای جاذب های مرتبط.....	۲۳
جدول (۲-۳) مشخصات گاز طبیعی ورودی.....	۲۴
جدول (۳-۳) مشخصات جاذب ها و ستون های جاذب.....	۲۶
جدول (۴-۳) شرایط عملیاتی فرآیند PTSA.....	۲۶
جدول (۱-۴) خطای نسبی مطلق بین نتایج شبیه سازی شده و یافته های تجاری.....	۳۳

فصل ۱:

مقدمه

۱-۱- مقدمه

شبیه سازی فرآیند جذب نوسانی فشار-دما (PTSA) در طی شش مرحله‌ی متوالی از عملیات چرخه ای برای حذف مرکاپتان ها از گاز طبیعی در یک سیستم جذب شش بستری دو لایه تجاری انجام شد. خوراک آن مخلوطی از متان با بخار آب، دی اکسید کربن، هیدروکربن های سنگین (C_3+) و ناخالصی های مرکاپتان است. این فرآیند به منظور کاهش مداوم محتوای مرکاپتان از ۱۳۴ به کمتر از ۱۰ ppmv که به عنوان سطح استاندارد در مقررات زیست محیطی تعیین می شود، در حالت عملیاتی چرخه ای کار می کند. این بستر از دو لایه آلومینای فعال تشکیل شده است که به طور خاص، به ترتیب بخار آب و زئولیت X۱۳ را به منظور حذف مرکاپتان از گاز طبیعی پاک می کند.

مراحل چرخه همچون جذب در فشار بالا، کاهش میزان فشار، گرم شدن در دو مرحله با تخلیص گاز طبیعی خالص گرم، خنک سازی ستون و افزایش میزان فشار با تأمین خوراک به صورت متوالی شبیه سازی شد. معادلات مدل پویا از تعادل های چهار مول، ساخته شده است؛ مولکول مدل مرکاپتان ها، مولکول مدل هیدروکربن های سنگین، دی اکسید کربن و بخار آب موجود در گاز طبیعی، تعادل جرم کل، معادله افت فشار و دو تعادل انرژی متشکل از فازهای جامد و گاز در ستون آدیاباتیک.

این نکته مشاهده شد که روند جذب چرخه ای پس از هفت چرخه اجرای برنامه، به شرایط ثابت نزدیک می شود. کسرهای مولی پیش بینی شده از این فرآیند با نتایج واقعی مقایسه شد و سازگاری خوبی بین داده های واقعی و نتایج شبیه سازی شده، مشاهده گردید. پارامترهای تأثیرگذار فرآیند از طریق تحلیل پارامتری کارایی فرآیند، بررسی شد.

فشار موجود در مرحله جذب، نسبت روند تصفیه به خوراک در مرحله بازسازی و دمای مراحل گرمایشی ۱ و ۲ به عنوان مهم ترین پارامترهای مؤثر بر بازده تصفیه گاز طبیعی بودند. به منظور صرفه جویی در مصرف انرژی، پیشنهادهایی برای ارتقاء شرایط طراحی بدون تأثیر قابل توجه بر عملکرد تصفیه، ارائه شد. نتایج نشان داد که کاهش فشار جذبی از ۶.۸ به ۶.۱ مگاپاسکال، تغییر نسبت تصفیه به خوراک از ۰.۰۶ به ۰.۰۴۸ و ترکیب دو مرحله گرمایشی به یک مرحله با توجه به عملکرد آن در دمای ۵۱۰ کلوین در مدت ۱۲ ساعت می تواند در شرایط عملیاتی و بدون ایجاد تغییرات قابل توجه در پالایش محصول، جایگزین شود. سوخته های فسیلی امروزه بخش اعظمی از انرژی مصرفی در جهان را شامل می شوند. یکی از انواع این سوخته ها، میعانات گاز طبیعی می باشد که از ترکیبات مختلف هیدروکربنی تشکیل شده است و به عنوان

یکی از اصلی ترین منابع سوختی به کار می رود. اما این میعانات حاوی ترکیبات گوگردی مانند سولفید هیدروژن، تیولها (مرکپتان) و ترکیبات آروماتیکی نیز می باشد که جزء آلاینده های زیست محیطی به شمار می روند. از این رو، این منابع هیدروکربنی ترش برای کاهش محتویات گوگردی نیاز به تصفیه دارند.

وجود ترکیبات گوگردی در سوخت های مورد استفاده بشر، یک خطر جدی برای موجودات زنده مختلف و همچنین محیط زیست به شمار می رود. به همین منظور سازمان استاندارد جهانی، در حال افزایش محدودیت های مربوط به میزان ترکیبات گوگردی موجود در سوخت های مختلف می باشد و طبق قوانین زیست محیطی تمام کشورها ملزم به استفاده از سوخت هایی با مقادیر پایین گوگرد هستند.

در سالهای اخیر قوانین سختگیرانه ای برای کاهش مقدار گوگرد در سوختها به لحاظ جنبه های زیست محیطی به تصویب رسیده است. جذب انتخابی ترکیبات گوگردار یکی از روشهای پرکاربرد است. مهم ترین مزایای این روش انجام پذیر بودن واکنش گوگردزدایی در دما و فشار محیط است که باعث کاهش هزینه های عملیات پالایش می شود.

ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام شامل گوگرد عنصری، سولفید، دی سولفید، مرکپتان، تیوفن، بنزوتیوفن و دی بنزوتیوفن است. حذف گوگرد موجود در نفت خام یک مسئله مهم در صنایع نفت و صنایع وابسته به آن است که در طول سال های اخیر، توجه زیادی به مسئله زیست محیطی ناشی از ترکیبات گوگرد در سوخت حمل و نقل که منبع اصلی آن ترکیبات SO_x در هوا است شده است. کشورهای متعدد در سراسر جهان مقررات جدیدی اتخاذ کرده اند و غلظت گوگرد را به ۱۰ ppm و حتی کمتر از آن محدود کرده اند. از سوی دیگر، سوخت های هیدروکربنی منبع هیدروژن ایده آل سلول های سوختی هستند. با این حال، حتی اثری از ترکیبات سولفور در سوخت می تواند باعث مسمومیت کاتالیزورها و الکترودها در سلول های سوختی شود، که لازم است سطح گوگرد در سوخت های هیدروکربنی به کمتر از ۱ ppm کاهش یابد.

با حل شدن گازهای اسیدی در فاز مایع که در کف لوله های خطوط انتقال و تجهیزات ضمن افت فشار جریان تشکیل می گردد. محیط فاز مایع اسیدی شده کاهش (PH) و دیواره فلزی خطوط و تجهیزات که اغلب از آلیاژهای آهن می باشند، تحت تاثیر فرآیند خوردگی اسیدی قرار می گیرد و سبب خرابی و توقف در جریان می شود و تداوم خوردگی به معنی از دست دادن سرمایه در صنعت محسوب می شود.

نشت گاز ترش و استنشاق آن توسط جانداران خصوصا انسان سبب حمله گاز اسیدی H₂S به مخاط بینی شده و در زمان بسیار کوتاهی کارایی یاخته های مخاط بینی را کاهش می دهد و در نتیجه حس بویایی را از کار می اندازد و در غلظت زیاد سبب مرگ می شود. در اغلب جریانات گاز طبیعی ترکیبات گوگردی دیگری بنام مرکپتان (R-S-S-R) وجود دارند که با نشت گاز در محیط بوی نامطبویی پراکنده می شود.

بخش بزرگی از گاز طبیعی شیرین شده خوراک صنعت پتروشیمی می گردد. غلظت بیش از حد استاندارد گازهای اسیدی فرآیند های پتروشیمیایی را با اختلال مواجه می کند. فشار گاز در مخازن زیرزمینی برحسب نوع مخازن متفاوت است. گاهی این فشار تا چندین صد اتمسفر می رسد. گاز بصورت طبیعی به جهات مختلف (حرارت - فشار - مایعات مختلف) قابل استفاده صنعتی و مصارف خانگی نمی باشد. برای اینکه گاز طبیعی بصورت تجاری قابل استفاده گردد، انجام یک سری عملیات شیمیایی فیزیکی از قبیل جداسازی مایعات گازی و آب و ناخالصی ها و پایین آوردن فشار ضروری است.

در سر چاه یک ماده باز دارنده خوردگی تزریق می شود تا با تشکیل یک لایه فیلم مانند روی جداره لوله مانع از اثر ناخالصی های گاز روی لوله های داخل چاه و خطوط انتقال شود.

گوگردزدایی به روش هیدرودی سولفوریزه شدن (HDS) متداولترین فرآیند گوگردزدایی در پالایش نفت است که سابقه طولانی دارد و به عنوان بخش ثابتی از مجموعه فرآیندهای پالایشگاهی کاملاً جا افتاده است. فرآیند HDS متداول برای برش هیدروکربنی در محدوده دما 300°C تا 380°C و فشار زیاد 500 psi تا 700 psi در یک بستر کاتالیستی در حضور هیدروژن انجام می شود. متداول ترین کاتالیست مورد استفاده برای این فرآیند، کاتالیست کبالت - مولیبدن بر روی پایه آلومینا می باشد. سایت های فعال موجود در این کاتالیست ها با اتم گوگرد موجود در ترکیب گوگردی به نحوی تعامل می کنند که امکان واکنش گوگرد با هیدروژن و تشکیل سولفید هیدروژن فراهم می شود و در فرآیندی تبدیل به گوگرد عنصری می شود.

فشار گاز در مخازن زیرزمینی برحسب نوع مخازن متفاوت است. گاهی این فشار تا چندین صد اتمسفر می رسد. گاز بصورت طبیعی به جهات مختلف (حرارت - فشار - مایعات مختلف) قابل استفاده صنعتی و مصارف خانگی نمی باشد. برای اینکه گاز طبیعی بصورت تجاری قابل استفاده گردد انجام یک سری عملیات شیمیایی فیزیکی از قبیل جداسازی مایعات گازی و آب و ناخالصی ها و پایین آوردن فشار ضروری است.

در سر چاه یک ماده باز دارنده خوردگی تزریق می شود تا با تشکیل یک لایه فیلم مانند روی جداره لوله مانع از اثر ناخالصی های گاز روی لوله های داخل چاه و خطوط انتقال شود. همچنین برای جلوگیری از یخ زدن برای هر چاه یک مخزن افقی تحت فشار بنام جدا کننده سرچاه (wellhead gas separator) نصب شده و مرحله اول جداسازی گاز از مایعات در این مخازن انجام می گردد و سپس گاز این مخازن توسط خط لوله 48 in به پالایشگاه وارد می شود.

اغلب گازهای طبیعی که از میدان های مختلف استخراج می شوند، حاوی گازهای اسیدی هستند. CO_2 با بخار آب همراه گاز تحت شرایطی تولید اسید می کنند. در مرحله انتقال گاز از چاه ها مقداری مواد شیمیایی به گاز تزریق می شود. از دیگر ناخالصی های این حوزه ها ی گازی مرکاپتانها (RSH) می باشند،

که می‌بایست جدا سازی شوند. H_2S گازی بسیار سمی است و باعث ایجاد خوردگی در فولاد می شود. کربن دی اکسید نیز باعث ایجاد خوردگی در تجهیزات شده و همچنین باعث پایین آمدن Btu گاز خواهد شد. در فرآیند شیرین سازی گاز ترش این ناخالصی ها از گاز حذف شده و گاز برای حمل و نقل و استفاده مهیا می گردد.

۱-۲- شيوه های شیرین سازی گاز

شیوه هایی که برای شیرین سازی گاز استفاده می شوند را می توان به سه شیوه زیر دسته بندی کرد:

- شیمیایی
- حلال فیزیکی
- مخلوط شیمیایی / فیزیکی

در صنعت گاز طبیعی استفاده از حلال های شیمیایی مانند آمین ها به سایر موارد ترجیح داده شده است. اما در گازهای سنتزی از همه شیوه ها بهره می‌برند. حلال های فیزیکی معمولی که در این صنعت مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از متانول، دی متیل اتر و پروپیلن گلیکول. در حالت مخلوط نیز معمولاً مخلوطی از ترکیبات آمینی و حلال فیزیکی به کار برده می شود. به طور کل هر روشی که بتواند میزان گوگرد و مشتقات آن را بیشتر کاهش دهد، به سایر روش ها ترجیح داده می شود.

یکی از شیوه های قدیمی و محبوب که برای شیرین سازی مورد استفاده قرار می گیرد، استفاده از واحدهای آمینی است. در این واحدها از حلال های آمینی استفاده می شود.

واحدهای شیرین سازی آمین نزدیک به ۸۰ سال است که برای حذف H_2S و CO_2 از جریان های گاز ترش مورد استفاده قرار می گیرد. در اوایل از خرید تری اتانول آمین استفاده می شد ولی در ادامه مونو و دی اتانول آمین بیشتر مورد توجه قرار گرفتند. در طی ۲۰ سال اخیر متیل دی اتانول آمین (MDEA) به حلالی محبوب تبدیل شده است، خصوصاً به خاطر انتخاب پذیری بالایی که در واکنش با H_2S در مقایسه با کربن دی اکسید دارد.

معمولاً گاز طبیعی ویا گاز همراه نفت، حاوی برخی ناخالصی ها مانند بخار آب، دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن و هیدروکربنهای سنگین مانند مرکاپتان ها است. از ترکیب سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن با آب، ترکیباتی نظیر اسیدسولفوریک و اسیدکربونیک تولید می گردد. از این رو این ترکیبات به گازهای اسیدی معروفند و گاز حاوی این مواد را گاز ترش می نامند.

تصفیه گاز طبیعی و جداسازی ناخالصی‌ها درون گازها و مایعات از نقطه نظر ایمنی، کنترل خوردگی، تنظیم ترکیب استاندارد محصولات گاز و مایع، پرهیز از تشکیل هیدرات در دماهای پایین، کاهش هزینه‌های تقویت فشار گاز، جلوگیری از مسمومیت کاتالیزورهای کارخانجات دریافت کننده محصولات گاز یا مایع و درنهایت رعایت حد مجاز انتشار مواد آلاینده محیط زیست، الزامی است.

جداسازی سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن به منظور کاهش خطرات ناشی از مسمومیت، مسائل زیست محیطی و بال بردن ارزش حرارتی گاز صادراتی صورت می‌گیرد که شیرین‌سازی گاز نامیده می‌شود. امروزه جداسازی دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن و همچنین سایر ترکیبات گوگردی از جریان گاز طبیعی، یک امر بسیار مهم است که به منظور کاهش خوردگی و همچنین مسایل زیست محیطی از قبیل بهداشت و ایمنی مورد توجه قرار گرفته است. اولین فرآیندهایی که برای جداسازی این مواد از جریان گاز طبیعی در نظر گرفته شدند، فرآیندهایی تحت عنوان فرآیندهای شیرین سازی گاز بودند.

این فرآیندها با گذشت زمان به دلیل حجم بالا، فشار زیاد و غلظت های بالای سولفید هیدروژن در گاز طبیعی و همچنین فرآوری گازهای کوره، کک و سایر گازهای تولیدی توسعه یافتند تا اینکه امروزه، فرآیندهای شیرین سازی گاز توسط حلال آمین به منظور انجام جداسازی در فشار بالا و حجم زیاد گاز با غلظت های بالای ترکیبات گوگردی مورد استقبال قرار گرفتند، به گونه ای که به‌طورگسترده در صنایع گاز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۱-۳- آمین ها

آمین های مورد استفاده در این فرآیندها، بازهای آلی ضعیفی هستند که براساس تعداد گروههای آلی متصل به اتم نیتروژن در مولکول هایشان، به سه دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

۱ - آمین های نوع اول: در ساختار مولکولی این نوع آمین، یک گروه آلی به اتم نیتروژن متصل است، مانند MEA و DGA

۲- آمین های نوع دوم: در این نوع آمین دو گروه آلی به اتم نیتروژن متصل می شود، مانند DEA و DIPA

۳- آمین های نوع سوم: در این نوع آمین سه گروه آلی به اتم نیتروژن متصل است، مانند TEA و MDEA
آلکانول آمین‌ها، مواد آلی نیتروژن‌دار هستند که از ترکیب مواد آلی مخصوص با آمونیاک به دست می‌آیند. در واکنش اصلی، یکی از هیدروژنهای آمونیاک با رادیکال ماده شیمیایی آلی تعویض می‌گردد.

کلمه آمین در حقیقت به طور عام به چنین ترکیباتی اطلاق می‌شود. در صنعت شیمی، تعداد زیادی از انواع

آمین ها مورد استفاده واقع می شوند. آلکانول آمین ها به طور عام برای تصفیه گازها و مایعات نفتی ترش به کار گرفته می شوند. همانطوری که از نام این مواد معلوم می شود می توان آنها را ترکیبی از الکل و آمونیاک به حساب آورد.

واکنش پذیری و میزان قلیائیت انواع آمین ها با گازهای اسیدی مانند سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن متفاوت است و به صورت ذیل تغییر می کند:

آمین نوع سوم > آمین نوع دوم > آمین نوع اول

میزان حلالیت آب در آمین با افزایش تعداد گروههای هیدروکسیل (OH-) در آمین افزایش می یابد، ولی میزان حلالیت هیدروکربن ها کاهش می یابد. اما با افزایش تعداد گروههای آلیفاتیک (CH₃-) موجود در آمین، میزان حلالیت هیدروکربنها افزایش می یابد، ولی میزان حلالیت آب کاهش می یابد.

در مجموع حلال متیل دی اتانول آمین نسبت به آمین های بررسی شده در بالا، واکنش کندتری با دی اکسید کربن دارد که منجر به تشکیل نمکی متفاوت نسبت به دیگر آمین ها می شود. این تفاوت در سرعت واکنش MDEA با سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن سبب خاصیت گزینش پذیری سولفید هیدروژن به جای دی اکسید کربن می شود. این خاصیت زمانی که نیاز به حذف کامل دی اکسید کربن از جریان گازی نمی باشد، به کار می آید. اگر قرار باشد مقداری از دی اکسید کربن گاز طبیعی در گاز باقی بماند، می توان دبی گردشی محلول را کاهش داد. با استفاده از MDEA به جای حلالی مثل DEA ظرفیت فرآوری واحد شیرین سازی افزایش می یابد. در صورت بالا بودن نسبت سولفید هیدروژن به دی اکسید کربن از حلال MDEA جهت ارتقاء کیفیت و افزایش راندمان خوراک فرایند کلاوس استفاده می شود.

به همین دلیل، برخی از واحدهای گازی قدیمی از MDEA استفاده می کنند. غلظت های MDEA در حدود ۰ تا ۵۰ درصد جرمی با بارگذاری مولی ۰/۴ تا ۰/۵۵ مول های گاز اسیدی بر مول آمین است. MDEA به عنوان یک آمین نوع سوم است که به طور طبیعی باز ضعیف تری می باشد و نسبت به آمین های نوع اول و دوم خورندگی کم تری دارد. انرژی مورد نیاز جهت احیای آن نیز کم تر از دیگر آمین ها بوده و به طور کلی بخار مورد نیاز جهت احیای آن در حدود ۱۲۰ می باشد.

برای فرآیند شیرین سازی گاز توسط حلال ها، تاکنون شبیه سازی های مختلفی صورت گرفته است که در برخی از موارد از حلال آمینی و برخی دیگر از حلال های غیر آمینی استفاده گردیده است و در آنها، به مقایسه حلال ها با یکدیگر، مزیت آنها نسبت یکدیگر، مقایسه صرفه اقتصادی آنها از نظر مصرف حلال با توجه به قیمت خرید و قدرت حلال در جداسازی سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن، مورد بررسی قرار گرفته است.

در واحد شیرین سازی، گاز ترش ورودی با ۰/۵۵ و ۲/۰۶ درصد مولی سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن،

توسط محلول متیل دی اتانول آمین رقیق شده با آب تا ۴۵ درصد وزنی (۴۵٪ آمین و ۵۵٪ آب)، شیرین می گردد. این غلظت باید در طول فرایند شیرین سازی و گردش آمین در سیستم، حفظ شود. از طرفی گرمایابودن واکنش در برج جذب باعث بالا رفتن دمای گاز شیرین شده و همچنین وجود برج دفع با دمای بالا باعث افزایش دمای گاز اسیدی خارج شده از آن گردیده و این دو عامل از دلایل مهم هدر رفت آب همراه با جریان های خروجی و افزایش بیش از حد غلظت آمین می باشند. به همین دلیل جهت حفظ و تنظیم غلظت مورد نظر آمین، آب جبرانی به سیستم تزریق می گردد. در مواردی نیز که غلظت آمین گردش در سیستم دچار افت می گردد، می توان دبی جریان آب جبرانی تزریقی به سیستم را تا زمان رسیدن آمین به غلظت مطلوب کاهش داد و یا قطع کرد.

فرآیند شیرین سازی جریان گاز توسط محلول آمین، به دلیل لزوم استفاده مجدد از حلال غنی شده و تبدیل آن به حلال سبک نیازمند صرف انرژی برای گرمایش و جداسازی گازهای اسیدی و سرمایش به منظور استفاده دوباره در برج جذب است. سهم عمده هزینه های عملیاتی در این واحدها مربوط به صرف انرژی های یاد شده است، پس بهینه سازی فرآیند برای کاهش هزینه ها امری اجتناب ناپذیر است. در فرآیند بهینه سازی شرایط عملیاتی نیز باید مدنظر قرار گیرد. انتخاب دمای بهینه آمین غنی ورود به برج احیا توانایی کاهش هزینه عملیاتی تا بیش از ۹۷۷۰۴ دلار در سال را دارد و بیشترین میزان بازیابی سولفید هیدروژن در این دما انجام می گیرد.

فرآیند شیرین سازی گاز آمین به طور گسترده ای برای حذف گازهای اسیدی H_2S و CO_2 از گاز طبیعی استفاده می شود.

با این حال، این فرایند به دلیل نیازهای زیاد گرمایشی و سرمایشی، انرژی زیادی را صرف می کند. علاوه بر این، کاهش نیازهای انرژی آن با بهینه سازی پارامترهای عملیاتی آن محدود است. بنابراین، اصلاحات فرآیند می تواند باعث کاهش قابل توجهی در مصرف انرژی و در نتیجه کاهش هزینه های عملیاتی شود. این تحقیق با توجه به پارامترهای اصلی (نرخ جریان گردش آمین، دما و غلظت) عملکرد فعلی کارخانه موجود (کارخانه لخواه، عمان) را بررسی می کند و اصلاحاتی را برای افزایش سودآوری و پایداری آن در کارخانه موجود پیشنهاد می کند.

شبیه سازی و تجزیه و تحلیل حساسیت با استفاده از Aspen HYSYS v10 انجام می شود. ظرفیت های عملیاتی برخی تجهیزات برای ارزیابی امکان تغییر پارامترهای عملیاتی همراه با بررسی وقوع مشکلات عملیاتی معمول مانند کف کردن، بررسی می شود.

دو اصلاح (تقسیم حلقه معمولی و تقسیم حلقه اصلاح شده) شبیه سازی شده و مورد بحث قرار گرفته است. مقایسه ای بین آنها و روند فعلی از نظر سودآوری و پایداری انجام شده است. مشخص شده است که حلقه

تقسیم معمولی تا حدود ۵۰٪ از هزینه های عملیاتی فعلی صرفاً با افزایش حدود ۱۷۵,۰۰۰ پوندی سرمایه گذاری و جریمه ۱ ppm غلظت H_2S در گاز شیرین ، که هنوز کاملاً زیر خط لوله است، صرفه جویی می کند.

مشخصات گاز سرانجام، یک فرآیند بازیابی گوگرد برای ایجاد پایدارتر و سازگارتر با محیط زیست همراه با پیشنهاد دو اصلاح در فرآیند مرسوم بازیابی گوگرد، پیشنهاد شده است. حتی اگر فرایندهای بازیابی گوگرد اصلاح شده معمولی و پیشنهادی از نظر اقتصادی سودآور نباشند، روند بازیابی گوگرد اصلاح شده پایدارتر است، زیرا اثر کربن آن کمتر از فرآیند مرسوم است.

فصل ۲:

مروری بر منابع

۲-۱- مروری بر منابع

گاز طبیعی به عنوان مخلوطی از گاز هیدروکربن متشکل از متان محسوب شده که شامل ناخالصی هایی از بخار آب، دی اکسید کربن، ترکیبات سولفوریک مانند سولفید هیدروژن و مرکاپتان های سبک (عمدتا اتیل و متیل مرکاپتان) است. گاز طبیعی منبع اصلی انرژی است که به عنوان سوخت صنعتی و خانگی بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. برای اینکه گاز طبیعی برای استفاده مناسب باشد و از نظر محیط زیست نیز بی خطر باشد، تصفیه آن از تمام آلاینده هایی که می توانند بر استفاده و ظرفیت بهینه انرژی آن تأثیر بگذارند، بسیار مهم است. این آلاینده ها همچنین می توانند مشکلاتی مانند خوردگی، یخ زدگی، وصل شدن، فرسایش، سلامتی و خطرات زیست محیطی ایجاد کنند.

ناخالصی های آب و گوگرد باعث ایجاد مشکلات زیادی همچون خوردگی، تراکم، آلودگی هوا و کاهش محتوای انرژی گاز طبیعی می شوند. در آینده نزدیک، قانون زیست محیطی موجب کاهش روند انتشار گوگرد در جو (کمتر از ۲۰ ppmv مولار) خواهد شد [۱].

در کارخانه های صنعتی معمولی، گاز طبیعی با شستشوی قلیا و سپس، شستشوی آمین به منظور تفکیک سایر ترکیبات گوگردی از سولفید هیدروژن جدا می شود و سرانجام در واحد آبگیری گلیکول، خشک می شود. با این وجود، این واکنش های تیماری به منظور جداسازی کامل ترکیبات گوگردی کافی به نظر نمی رسند و وجود برخی از مرکاپتان های سبک موجب نقض مقررات زیست محیطی می شود [۳].

در نتیجه الحاق فرآیند تصفیه پایین دستی جدید به منظور کاهش گوگرد تا سطح نیازهای زیست محیطی امری ضروری است. در این شرایط، فرآیند جذب به عنوان یک شیوه ساده، گزینش پذیری بالا و مدرن که در حال توسعه به منظور تصفیه گاز طبیعی می باشد، یک فرایند جایگزین برای حذف گوگرد است. تعداد زیادی از فرایندهای مدل سازی و شبیه سازی جذب چرخه ای گاز در مقالات مختلف مشاهده می شود. کیم و همکاران [۱۴] یک مطالعه پارامتریک را در یک بخش تصفیه کننده جذب نوسانی شش مرحله ای فشار (PSA) با استفاده از غربال مولکولی کربن به منظور تولید اکسیژن با خلوص بالا بررسی کردند.

Knaebel و همکاران [۵] روند جذب نوسانی فشار را به منظور بازیابی هیدروژن از متان، شبیه سازی و بهینه سازی کردند.

سیلوا و همکاران [۶] و نیز مندس و همکاران [۷]، تأثیر پارامترهای عملیاتی را بر روند جداسازی مخلوط های مختلف پس از اجرای فرآیند جذب نوسانی فشار، مطالعه و ارزیابی کردند.

مطالعات تجربی متعددی در زمینه جذب گازهای مختلف انجام می شود اما مطالعات بنیادین در مورد جذب مرکاپتان ها در مواد نانو متخلخل به ندرت مشاهده می شود.

ویر و همکاران [۲] و نیز بلات و همکاران [۳]، تعادل جذبی مخلوط اتیل مرکاپتان/ هیدروکربن دوظرفیته را بر روی یک زئولیت X۱۳ اندازه گیری کردند.

باشکوا و همکاران [۸] همچنین تعادل جذب متیل مرکاپتان را بر روی جاذب کربن فعال نشان دادند. علاوه بر این، گزارش های محدودی در رابطه با فرآیندهای چرخشی جذب برای جذب مرکاپتان از گاز طبیعی، وجود دارد.

شیرانی و همکاران [۹] روند جذب بخار آب و مرکاپتان را بر روی زئولیت X۱۳ در فرآیند تصفیه گاز طبیعی مطالعه کردند.

لی ژو و همکاران [۱۰] با استفاده از یک جاذب نوسانی فشار، حذف HS را از گاز طبیعی به منظور ارزیابی احتمال تصفیه، مطالعه کردند. در رابطه با گوگردزدایی عمیق گاز طبیعی، دو فناوری اصلی (جذب نوسانی دما (TSA) و جذب نوسانی فشار) (PSA) باید با یکدیگر ترکیب شوند. برای مرحله جذب و افزایش دما به منظور بازسازی مؤثر جاذب ها در مرحله جذب، وجود فشار ضرورت دارد. اگرچه روند PTSA برای تصفیه گاز طبیعی از ترکیبات گوگرددار در حین بررسی مقالات مشاهده نشد، اما برخی از مطالعات در رابطه با جداسازی و تصفیه توسط این فرآیند یافت می شود.

Wan-Seon و همکاران [۱۱]، فرآیند چرخه ای PTSA را برای حذف گاز گلخانه ای SF₆ از مخلوط N₂ و ۱.۳٪ از SF₆ توسط کربن فعال، پیشنهاد کردند. حداکثر خلوص ۱۹.۵ درصد و میزان بازیابی ۵۰.۱ درصد با فشار جذبی ۲.۵ اتمسفر، دمای رهاسازی ۲۰۰ درجه سانتیگراد و مدت تخلیه در طی ۱ ساعت حاصل شد. مولگوندات و همکاران [۱۲]، فرآیند جذب چرخه ای PTSA را برای بدام انداختن دی اکسید کربن آزاد شده از گاز طبیعی پس از احتراق، بهینه سازی کردند. در این مطالعه، فرآیند جذب نوسانی فشار (PSA) با فرآیند جذب نوسانی حرارتی فشار (TPSA) به منظور بازیابی CO₂ از ترکیب گاز CO₂ 10% خارج شده از دودکش (برحسب حجم) در جاذب N₂ با استفاده از Ceca 13X مقایسه شد. در یک مطالعه دیگر، پاگسلی و همکاران [۱۳] فرآیند جدیدی از جداسازی CO₂ را همزمان با گردش جاذب نوسانی سیال فشار- دما در بستر به منظور بازیابی CO₂ از گاز دودکش، شبیه سازی کردند. شبیه سازی در شرایط مختلف فعالیت رایزر انجام می شود تا از این طریق، تأثیر آن بر خلوص و بازیابی، مشاهده شود. این مزایای اصلی به ترکیب PSA و TSA به منظور افزایش میزان بهره وری فرآیند توسعه و ضمانت در تشدید فرآیند جذب-دفع در چرخه های مختلف، وابسته است. در فرآیند PTSA می توان هزینه عملیاتی را کاهش داد که این امر به دلیل کاهش دمای بازسازی نسبت به TSA معمولی و نیز استفاده از فشار طبیعی بازسازی نسبت به شرایط خلأ

مورد نیاز در فرآیند VSA است [۱۴].

در این مطالعه، یک واحد تجاری PTSA مستقر در مجتمع پارس جنوبی در خاورمیانه برای گوگردزدایی گاز طبیعی، شبیه سازی می شود. هدف از این کار، شبیه سازی و مطالعه رفتار و عملکرد پویای یک فرآیند تجاری PTSA به منظور تصفیه گاز طبیعی مرطوب از مرکاپتان ها می باشد. به منظور پیش بینی پویایی فرآیند، یک مدل دینامیکی غیر هم دما شامل تغییرات جرم، انرژی و فشار استفاده شده است. گاز طبیعی با کسری هیدروکربن های سنگین تر، دی اکسیدکربن، بخار آب و ناخالصی های مرکاپتان به عنوان خوراک فرآیند چرخه ای PTSA با شش لایه و فرآیند جذب دو لایه محسوب می شود. آلومینای فعال به دلیل قطبیت بالا به عنوان اولین لایه برای جذب H_2O [۱۵] و زئولیت $X13$ به عنوان یکی از جاذب های انتخابی برای مرکاپتان ها تحت عنوان لایه دوم در این فرایند مورد توجه قرار گرفته است [۳].

در روش ابداعی مربوط به British Petroleum، اجزاء سنگین نفت خام ابتدایه وسیله ی اکسیداسیون با عوامل مختلف اکسیداسیون و سپس قرار دادن آن در معرض تجزیه ی حرارتی با حرارت دهی سریع برای حذف گوگرد به طور عمده به صورت دی اکسیدگوگرد، گوگردزدایی می شوند.

گوگرد زدایی زیستی (BDS) عبارت است از حذف ترکیبات گوگردی موجود در نفت با به کارگیری واکنش های کاتالیزتی آنزیمی در دما و فشار محدود. در این فرآیند از بیوراکتورهای هواگرد به دلیل ساده بودن، حسن هوادهی آسان و تنش برشی کمتر نسبت به راکتورهای همزن دار استفاده می شود. جهت کاهش محدودیت هایی از قبیل نسبت حجمی پایین آب به نفت، محدود بودن بازگشت بیوکاتالیست به راکتور و همچنین قیمت بالای بیوکاتالیست تحقیقاتی در زمینه ی سیستم تثبیت در فرآیند گوگردزدایی زیستی (BDS) گردیده است.

یکی از دلایلی که فرآیند گوگردزدایی مستقیم از نفت خام هنوز تجاری نشده است، مشکلات فنی، فقدان محرک اقتصادی و قوانین نه چندان حکم در جلوگیری از سوزاندن نفت باقیمانده با گوگرد زیاد می باشد. مشکلات فنی، وجود مقدار زیاد آسفالتی نوفلزاتی از قبیل نیکل و وانادیوم در نفت خام باعث کک سازی سریع و غیرفعال شدن کاتالیست می شود.

وقتی برای به کارگیری فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی تلاش می شود و نفت خام حاوی گوگرد زیادی به کارگیری شود، معمولاً لازم است درشرایطی که تنها نصف گوگرد موجود در نفت خام حذف می شود، عملیات اجرا شود و دلیل این امر آن است که اگر هرگونه شرایط گوگردزدایی هیدروژنی شدید به کار گرفته شود مقدار زیاد اجزاء موجود در نفت خام باعث تشکیل سریع کک به طور گسترده بر روی کاتالیست می شود و از این طریق باعث غیر فعال شدن کاتالیست در یک پریود زمانی کوتاه می شود.

استفاده از شرایط بسیار شدید در گوگردزدایی هیدروژنی قبلاً غیر ممکن فرض می شد، زیرا عمر کاتالیست

بسیار کوتاه بود و به کارگیری شرایط آرام در گوگردزدایی هیدروژنی نیز حذف مقدار کافی از گوگرد برای فراهم کردن محصولات دلخواه با گوگرد پایین را فراهم نمی کرد [۲۴].

گوگردزدایی فنی بسیار مشکل است و دلیل اصلی آن حضور ترکیبات آسفالتی و مواد آلوده کننده فلزی می باشد که باعث غیر فعال شدن کاتالیست می شود. کک غیر قابل حل در نفت، ماده ای است که ممکن است با گوگرد، نیتروژن، اکسیژن و فلزات مختلف ترکیب شود. معمولاً مواد آسفالت یک به صورت کلئیدی در داخل نفت خام پراکنده شده اند و وقتی گرم می شوند، تمایل به لخته شدن و پلیمریزاسیون دارند.

بنابراین در باقیمانده های اتمسفری و خلاء، آسفالت نهایی پلیمره شده به صورت مواد شبه جامد حتی در دمای محیط وجود دارند. آلوده کننده های فلزی شامل نیکل و وانادیوم بسیار معمول هستند. هرچند دیگر فلزات از قبیل آهن، مس، سرب و روی نیز اغلب موجود هستند. این آلوده کننده های فلزی ممکن است به شکل هایی از قبیل اکسید فلزی یا سولفید، به صورت ذرات و یا نمکهای محلول در نفت موجود نباشند.

معمولاً این فلزات به صورت ترکیبات آلی فلزی با جرم مولکولی نسبتاً زیاد از قبیل Metallic probhyrin و مشتقات مختلف آن وجود دارند. وقتی هیدروکربن حاوی ترکیبات آلی فلزی هیدروژن دهی می شود، فلزات بر روی کاتالیست رسوب می کنند و با پیشرفت فرآیند غلظت آنها افزایش می یابد.

اخیراً، بیشتر نشریات مربوط به قبل یا بعد از تصفیه گاز طبیعی متمرکز بر جذب CO_2 یا با استفاده از حلال های فیزیکی یا شیمیایی است [۲۹] با این حال، نگرانی عمده صنعت همیشه ایمنی است و از این رو حذف H_2S ، که بسیار سمی است، هنوز هم طراحی تولید و پردازش گاز طبیعی را محدود می کند [۳۰]. بنابراین، بهینه سازی عملکرد فرآیندهای موجود یا بررسی تغییرات احتمالی فرآیند، همیشه باید در نظر گرفتن حفظ غلظت H_2S در گاز طبیعی تصفیه شده تحت غلظت تخلیه مجاز باشد.

کارخانه شیرین سازی گاز آمین لحوار توسط شرکت توسعه پترولیوم عمان (PDO) در میدان لحوایر (شمال غربی عمان) ساخته شده و برای تصفیه گاز طبیعی تولید شده در این میدان که غنی از H_2S و CO_2 است، بهره برداری می شود.

روغن و آب از هم جدا می شوند و گاز قبل از اینکه به کارخانه شیرین سازی گاز آمین برود، به یک فرآیند پیش تصفیه می رود. این نیروگاه در سال ۲۰۱۲ به منظور حذف H_2S از گاز طبیعی تولید شده به بهره برداری رسید و برای کاهش غلظت H_2S گاز ترش از ۵۰۰ ppm به حداکثر غلظت تخلیه مجاز ۵ ppm با نرخ جریان گاز ورودی ۵ میلیون استاندارد مترمکعب در روز (MMSCMD) طراحی شده است [31].

میزان جریان خوراک فعلی گاز اسیدی کمتر از ۰.۵ MMSCMD است و غلظت H_2S در گاز خوراک ۲۰۰ ppm است. به دلیل کار با دبی پایین تر، غلظت H_2S در گاز شیرین تصفیه شده در حدود ۰.۴ ppm است که قابل قبول است اما کم در نظر گرفته می شود. با این حال، این غلظت بسیار کم H_2S در گاز شیرین

باعث می شود که غلظت SO_2 در شراره گازهای زائد همیشه بالاتر از هدف باشد. همچنین، احتمال افزایش گازهای اسیدی به دلیل حفر چاه های جدید و تغییر مخزن وجود دارد [۳۲].

علاوه بر این، از آنجا که نیروگاه جدید در نظر گرفته می شود، نیاز به بررسی عملیات فعلی نیروگاه و بررسی هرگونه بهینه سازی و اصلاح احتمالی است که می تواند باعث صرفه جویی در انرژی و منجر به کاهش گازهای زائد شعله و بدون نقض مشخصات گاز شیرین شود.

کاهش هزینه های عملیاتی و افزایش پایداری زیست محیطی فرآیند، دو نگرانی اساسی در هر تأسیسات فرآوری نفت و گاز است. ثابت شده است که کاهش مصرف انرژی با بهینه سازی پارامترهای عملیاتی محدود است. با این حال، تغییرات فرآیند می تواند منجر به کاهش قابل توجهی در انرژی مورد نیاز فرآیند شیرین سازی شود.

روش های مختلفی برای کاهش مصرف انرژی وجود دارد، مانند جایگزینی نوع آمین، تغییر ستون داخلی یا اصلاح صفحه جریان فرآیند.

در یک فرآیند شیرین سازی گاز آمین متداول، آمین بصورت یک جریان واحد از پایین جاذب به قسمت بالای استریپر و از پایین استریپر به بالای جاذب کننده جریان می یابد. با این وجود امکاناتی وجود دارد که چندین خوراک یا کشش در جاذب و سلب کننده داشته باشد. به این تنظیمات، تنظیمات split-flow یا split-loop گفته می شود.

مزیت اصلی با پیکربندی شکاف حلقه کاهش مصرف گرما در استریپر است. این کاهش به این دلیل است که فقط بخشی از آمین نیاز به بازسازی کامل دارد. توضیح دیگر این است که نیروی محرکه خصوصاً در جاذب کاهش می یابد [33].

بیشتر نشریات اخیر در مورد پیکربندی حلقه تقسیم شده به بهبود حذف CO_2 از گاز طبیعی علاقه مند هستند. بررسی تغییرات فرآیند شیرین سازی گاز آمین برای حذف CO_2 توسط گزارش شده است [۱۳] علاوه بر این، تعداد کمی از شبیه سازی های حذف CO_2 از گاز طبیعی بر اساس پیکربندی حلقه شکاف منتشر شده است [۳۴].

Vozniuk با استفاده از بسته آمین و مدل کنت - آیزنبرگ، فرآیند شیرین سازی گاز آمین سنتی را با و بدون پیکربندی حلقه تقسیم با استفاده از Aspen HYSYS v7.0 شبیه سازی کرده است. این یکی از اولین گزارش هایی بود که به طور کمی اثر پیکربندی splitloop را بررسی کرد. با این حال، تا اطلاع دانشمندان، تقریباً هیچ نشریه ای در مورد تأثیر این تغییرات در حذف H_2S بررسی نشده است.

تاکنون، بیشتر مطالعات منتشر شده فقط ارزیابی کیفی تغییرات فرآیند پیشنهادی را در نظر گرفته است. بنابراین، این مطالعه به دنبال بررسی کمی کاهش انرژی در کارخانه شیرین سازی گاز آمین موجود با

استفاده از Aspen HYSYS به عنوان یک ابزار بهینه سازی است. بخشی از تازگی این تحقیق، به استفاده از یک شبیه ساز فرآیند تجاری (Aspen HYSYS v 10) متکی است، جایی که بسته های مختلف مایعات آمین و آمین (DBR) استفاده می شود و در مقایسه با روند واقعی مورد ارزیابی قرار می گیرد، تا مناسب ترین بسته انتخاب شود. این روش از شبیه سازهای فرآیند تجاری (بسته های سیال متناسب با خاصیت، قابلیت اطمینان و مقاومت) و انعطاف پذیری ایجاد و اصلاح نمودارهای جریان فرآیند برای اهداف مدل سازی و شبیه سازی بهره می برد. روش بهینه سازی پیشنهادی با موفقیت در فرآیند شیرین سازی گاز آمین گیاه Lekhair اعمال می شود، جایی که گزینه های مختلفی برای جریان ها، تجهیزات و شرایط فرآیند موجود است. بخش دیگری از این تازگی تحقیق پیشنهاد پیکربندی حلقه تقسیم شده با یکپارچه سازی گرما است که قبلاً شبیه سازی نشده است. همچنین، برای اطمینان از روند تولید گوگرد پایدار و قابل اطمینان، اصلاحات مختلفی در فرآیند بازیابی معمول گوگرد در نظر گرفته شده است.

فصل ۳:

روش تحقیق

۳-۱- مدل سازی ریاضی

به منظور درک رفتار پویای ستون های جذب، مدل های ریاضی بر اساس فرضیات توسعه یافتند:

- از شیب غلظت و دما در جهت شعاعی و زاویه ای چشم پوشی می شود.
- رفتار دینامیکی سیال از مدل جریان دو شاخه مرتبط با پراکندگی محوری موجود در بستر، تبعیت می کند.
- سرعت جریان در امتداد بستر، متفاوت است و از معادله تعادل جرم کل محاسبه می شود.
- ویژگی گاز با معادله حالت پنگ - رابینسون توصیف می شود.
- نفوذ و جذب ذرات به عنوان یک مدل انتقال جنبشی توده ای تصور می شود
- سرعت انتقال جرم با مدل نیروی محرک خطی موجود بین غلظت های جامد اشباع و بارگذاری شده نشان داده می شود.
- افت فشار در امتداد بستر به عنوان معادله ارگون در نظر گرفته می شود.
- ستون های جذب تحت شرایط آدیاباتیک فعالیت می کنند که این امر در مقیاس واقعی صنعتی، ارائه می شود.
- توزیع دما بواسطه جاذب نادیده گرفته شده و به عنوان یک مدل توده ای مدنظر قرار گرفت.
- ظرفیت های گرمایی جاذب و فاز جاذب، ثابت فرض می شوند.
- گرمای جذب بر اساس پوشش سطح، متفاوت است. با این وجود، از آنجایی که تنوع گرمای جذب در محدوده تجربی اندک است، فرض بر این بوده که آن در طول مطالعه ثابت باشد.

۳-۱-۱- معادلات حالت

به دلیل فشار و دمای بالا و تغییرات آنها در طی این فرآیند، گاز از یک رفتار غیر ایده آل پیروی می کند، بنابراین خصوصیات گاز همچون چگالی و گرانشی از طریق معادله حالت پنگ - رابینسون محاسبه می شود.

۳-۱-۲- تعادل جرم

براساس فرضیات قبلی، مؤلفه و تعادل کلی جرم در فاز اصلی ستون جذب به شرح زیر می باشد:

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial(uC_i)}{\partial z} + \varepsilon D_{ax,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (۱-۳)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial(uC)}{\partial z} - (1 - \varepsilon) \rho_s \sum_1^{n_c} \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (۲-۳)$$

که در این معادله، C_i و q_i به ترتیب، غلظت اجزا در فاز گاز و فاز جذب، z مختصات محور در بستر، D_{ax} ضریب پراکندگی محوری مؤثر، u سرعت گاز سطحی، ρ_s چگالی جاذب، n_c تعداد مؤلفه های جذب شده در مخلوط و ε تخلخل بستر می باشد.

مقدار D_{ax} از طریق معادله زیر محاسبه می شود:

$$\frac{\varepsilon D_{ax,i}}{D_{m,i}} = 20 + 0.5 Sc_i Re \quad (۳-۳)$$

که در این معادله، $D_{m,i}$ نفوذ مولکولی مؤلفه i در مخلوط بوده که در بخش ضمیمه محاسبه می شود، Re عدد رینولدز و Sc عدد اشمیت است. با توجه به فرضیات موجود، از مدل محرک خطی جامد (LDF) برای توصیف سرعت انتقال جرم در فاز گاز و جامد استفاده می شود:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - q_i) \quad (۴-۳)$$

که در این معادله، k_i ضریب انتقال جرم کلی، q_i^* غلظت تعادلی مؤلفه i ام در مرحله جذب است. ضریب کلی انتقال جرم، k_i ، با توجه به خصوصیات مختلف انتقال جرم، یک پارامتر توده ای محسوب می شود. پارامتر کلی مقاومت، با فرض مقاومت انتقال توده ای سیال در منافذ و فیلم به شرح زیر، محاسبه می شود:

$$\frac{1}{k_i} = \frac{r_p}{3k_{f,i}} + \frac{r_p^2}{15\varepsilon_p K_{p,i}} \quad (۵-۳)$$

که در این معادله، r_p شعاع جاذب، ε_p تخلخل جاذب و نفوذ منافذ، $K_{p,i}$ به عنوان ضرایب Knudsen و انتشار مولکولی به شرح زیر تعریف می شود:

$$\tau = \varepsilon_p + 1.5(1 - \varepsilon_p) \quad (۶-۳)$$

که در این معادله، τ عامل انحنا و تابعی از تخلخل جامد به شرح زیر می باشد:

$D_{K,i}$ ضریب انتشار Knudsen به شرح زیر است:

$$D_{K,i} = 97r_{pore} \left(\frac{T}{M_i} \right)^{0.5} \quad (۷-۳)$$

که در این معادله، r_{pore} شعاع منافذ، T دمای گاز و M وزن مولکولی است. ضریب مقاومت فیلم یعنی، k_f ، بر اساس عدد شروود، بدست می آید:

$$K_{f,i} \frac{sh_i D_{m,i}}{2r_p} \quad (۸-۳)$$

که در این معادله، عدد شروود، sh_i بر اساس همبستگی Wakao و Funazkri تخمین زده شد:

$$1 \leq sh_i = 2 + 1.1 Sc_i^{1/3} Re^{0.6} \quad (۹-۳)$$

معادله افت فشار توسط معادله ارگون بر اساس تعریف می شود:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left(\frac{37.5(1-\varepsilon)^2 \mu u}{(r_p \phi)^2 \varepsilon^3} + 0.875 \rho \frac{(1-\varepsilon)u^2}{r_p \phi \varepsilon^3} \right) \quad (۱۰-۳)$$

که در این معادله، P فشار موضعی در مختصات محوری z ؛ M ویسکوزیته گاز، ϕ عامل شکل و p چگالی گاز است.

۳-۱-۳- تعادل انرژی

تغییرات دمایی به دلیل جذب گرمازا و همچنین ایجاد اثر خنک کننده و گرمایشی توسط جریان گاز خوراک/ تصفیه به داخل بستر، در نظر گرفته می شود. به دلیل شرایط عایق بندی شده در اطراف ستون در مقیاس صنعتی، بستر به عنوان سیستم آدیاباتیک در نظر گرفته شد. تعادل انرژی در رابطه با فازهای جامد و گاز به شرح زیر در نظر گرفته شد:

فاز گاز:

$$\varepsilon K_{ax} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - u \rho C_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} - \varepsilon \rho C_{pg} \frac{\partial T}{\partial t} - a_p (1 - \varepsilon) h_i (T - T_s) = 0 \quad (11-3)$$

که در این معادله، K_{ax} رسانایی حرارتی مؤثر محور بستر، T_s دمای جاذب، a_p منطقه خاصی از جاذب، h_i ضریب انتقال حرارت بین گاز و جاذب و C_{pg} ظرفیت حرارتی مخلوط گاز است که با استفاده از یک معادله در بخش ضمیمه محاسبه می شود.

K_{ax} بر اساس معادله زیر تخمین زده شد:

$$\frac{K_{ax}}{K_g} = 7 + 0.5 Pr Re \quad (12-3)$$

که در این معادله، Pr عدد Prandtl و K ، رسانایی گرمایی مخلوط گاز است که با یک معادله در بخش پیوست محاسبه شد.

فاز جامد:

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \rho_s \sum_{i=1}^{n_c} \left((-\Delta H_i) \frac{\partial q_i}{\partial t} + a_p h_i (T - T_s) \right) \quad (13-3)$$

که در این معادله، C_{ps} ظرفیت گرمایی جاذب و ΔH_i گرمای جذب مؤلفه i ام است.

ضریب انتقال حرارت داخلی h_i از معادله زیر حاصل می شود:

$$h_i = \frac{Nu_i k_i}{2r_p} \quad (14-3)$$

که در این معادله، Nu عدد Nusselt است و با معادله زیر تعریف می شود:

$$Nu_i = 2 + 1.1 Pr_i^{1/3} Re^{0.6} \quad (15-3)$$

۳-۲- ایزوترم های جذب و گرمای جذب

خوراک گازی از ناخالصی های فراوانی تشکیل شده اما در این مطالعه، کربن دی اکسید، بخار آب، هیدروکربن های سنگین (C_{+3}) و مرکاپتان ها به عنوان ناخالصی ها و گونه های قابل جذب در نظر گرفته می شوند، در حالی که متان و اتان به عنوان بخش غیر قابل جذب گاز طبیعی بر روی سطح آلومینای فعال و 13X در نظر گرفته می شوند. در میان ناخالصی ها، بخار آب و مرکاپتان به دلیل ویژگی های سطح قطبی

خود، تمایل جذب بیشتری به سمت زئولیت 13X دارند.

وجود بخار آب و تا حدی دی اکسید کربن، میزان تمایل زئولیت را نسبت به مرکپتان های سبک کاهش می دهد. علاوه بر این، هیدروکربن های سنگین در فشارهای بالاتر تمایل نسبتاً زیادی نسبت به 13X دارند و ظرفیت جذب مرکپتان را کاهش می دهند. از طرف دیگر، آلومینای فعال می تواند به شدت موج جذب آب با ظرفیت بالا و سپس دی اکسید کربن با ظرفیت کمتر شود، اما سایر اجزا دارای ظرفیت جذب قابل چشم پوشی هستند (در منطقه فشار عملیاتی، میزان جذب آب بر روی آلومینا تقریباً سه برابر بیشتر از کربن دی اکسید بوده و جذب دی اکسید کربن حدود سه برابر بیشتر از مرکپتان و پروپان است).

در این مطالعه، ایزوترم های بخار آب و دی اکسید کربن بر روی 13X و آلومینای فعال بر اساس مطالعه Ferraira و همکاران حاصل می شوند. مرکپتان های موجود در خوراک بعنوان یک جزء توده ای با خواص اتیل - مرکپتان تصور می شوند، زیرا اکثر مرکپتان های گاز طبیعی در مجاورت این ماده قرار دارند. داده های ایزوترمی اتیل - مرکپتان بر اساس مطالعه وبر و همکاران بدست آمد.

هیدروکربن های سنگین به عنوان یک جزء توده ای مشابه پروپان در نظر گرفته شده و داده ها از مطالعه Da Silva و همکاران حاصل شد. در این مطالعه، ایزوترم بخار آب بر روی آلومینای فعال به جای معادله لانگمویر به شکل بهتری با استفاده از معادله دوبینین - آستاکوف متناسب شد. معادله Dubinin-Astakhov تنها برای یک مؤلفه مجزا به صورت زیر نوشته می شود:

$$\frac{q_i^*}{q_{m,i}} = \exp\left(-\left(\frac{RT}{E_i} \ln\left(\frac{p_{oi}}{p_i}\right)\right)^m\right) \quad (16-3)$$

که در این معادله، P_i فشار جزئی مؤلفه i ام، p_o فشار اشباع مؤلفه i ام، q_{mi} حداکثر ظرفیت مؤلفه بوده و ثابت است، E انرژی مشخص و m نشانگر ناهمگنی سطح می باشد. معادله گسترده لانگمویر به عنوان یک مدل ایزوترم برای جذب تعادلی هر یک از اجزای مخلوط گاز انتخاب شده به شرح زیر است:

$$\frac{q_i^*}{q_{m,i}} = \frac{B_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n B_j p_j} \quad (17-3)$$

در این معادله، B_i و q_{mi} به ترتیب پارامتر جذب و حداکثر ظرفیت هر جزء هستند. این پارامترها به منظور دستیابی به حداقل مجموع مربع خطای موجود بین مقدار جذب شده از طریق مدل و آزمایش، با حداقل میزان رگرسیون مربع معادله لانگمویر در داده های آزمایشی ایزوترم منفرد، پیش بینی شدند. این الگوریتم برای هر مؤلفه در دماهای مختلف انجام شد.

پارامترهای متناسب شده توسط آنالیز رگرسیون پارامترها بر اساس دما توسط معادله آرنیوس به شرح زیر تعیین شد:

$$B_i = B_{0i} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (18-3)$$

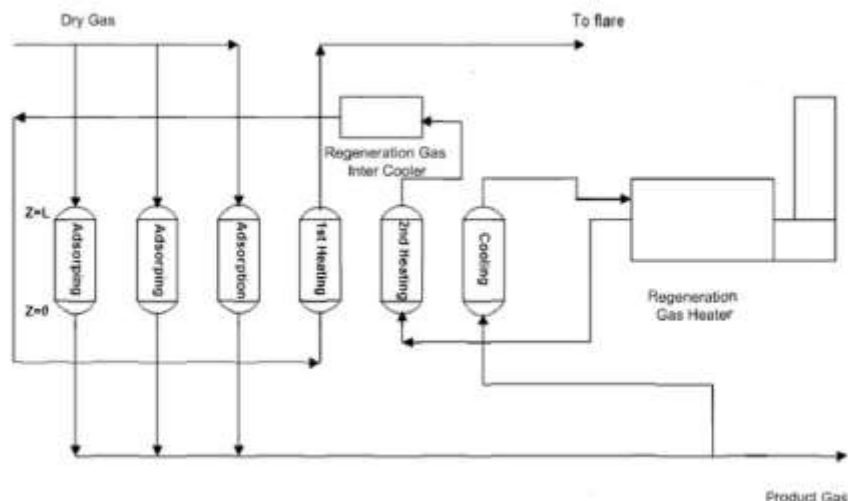
B_{0i} و ΔH_i به ترتیب ثابت انرژی پیش نمادی و جذب نامیده شده و آنها بر اساس داده های ایزوترمی مشتق شده در دماهای مختلف پیش بینی می شوند. ثابت های ایزوترمی و گرمای جذب هر یک از اجزا با رگرسیون مدل های مناسب بر روی داده های تجربی بدست می آیند و در جدول (۱-۳) نشان داده می شوند.

جدول (۱-۳) پارامترهای ثابت ایزوترم برای جاذب های مرتبط

$q_{m,i}$ ($\frac{kmol}{kg}$)	$B_{0,i}$ ($\frac{1}{Mpa}$)	$-\Delta H_i$ (kJ/mol)	E_i ($\frac{kJ}{mol}$)	m	
آلومینای فعال					
0.0151	3.22×10^{-7}	60.014	3.72	0.9	بخار آب
0.0011	1.94×10^{-4}	29.805	-	-	کربن دی اکسید
زنولیت ۱۳ ایکس					
0.003580	4.32×10^{-8}	65.1624	-	-	مرکاپتان
0.016842	4.82×10^{-7}	62.5258	-	-	بخار آب
0.005115	3.61×10^{-4}	34.0031	-	-	کربن دی اکسید
0.002821	3.36×10^{-4}	32.5412	-	-	پروپان

۳-۳- تشریح فرایند

در این کارخانه، هر سری شامل شش ستون عایق جذب دو لایه است که با فشار همزمان جریان توسط خوراک گاز طبیعی ورودی، کار می کنند. شکل (۱-۳) نمودار ساده ای از شرح فرآیند متوالی است. گاز ورودی از طریق سه بستر موازی در فشارهای بالا برای جذب به سمت پایین، جریان می یابد و این در حالی است که سایر بسترها در فشارهای پایین تر و در دمای بالا برای حالت بازسازی، دارای عملکرد هستند. سرعت جریان خوراک به سمت هر یک از بسترها حدود ۲.۲ کیلومول بر ثانیه، در دمای ۳۰۲ کلوین و فشار ۶.۸ مگاپاسکال است. مشخصات خوراک ورودی در جدول (۲-۳) نشان داده می شود.



شکل (۱-۳) نمودار شماتیک چرخه PTSA با شش بستر و مراحل متوالی (سه بستر اولیه در حالت دمایی پایین و فشار بالا، دو بستر بعدی در شرایط فشار کم و دمای بالا و مورد آخر در فشار و دمای پایین قرار دارند)

جدول (۲-۳) مشخصات گاز طبیعی ورودی

پارامتر	مقدار
چگالی (kg/m^3)	0.71
وزن مولکولی (g/mole)	18.91
ویسکوزیته (Pa.s)	1.37×10^{-6}
رسانایی حرارتی (W / m.K)	0.035
کسر مولی بخار آب (ppmv)	18.2
کسر مولی مرکپتان (ppmv)	133.8
کسر مولی CO_2 (ppmv)	1.0×10^4
کسر مولی متان (ppmv)	95.9848×10^4
کسر مولی هیدروکربن های سنگین (ppmv)	3.0×10^4

تقریباً ۶٪ از محصول خالص به عنوان خوراک تصفیه برای بازسازی بستر استفاده شده است. در مرحله

بازسازی، ابتدا فشار بستر از ۶.۸ به ۱.۲ مگاپاسکال کاهش می یابد. گاز خالص شده به منظور خنک سازی بستر، از میان بستر احیا شده گرم عبور می کند.

پس از خنک سازی بستر مشخص، جریان خروجی توسط مبدل حرارتی تا ۵۹۰ کیلوگرم حرارت داده شده و از ستونی عبور می کند که متحمل فاز گرمایش از ۴۸۰ تا ۵۹۰ کلوین می گردد.

با توجه به شکل (۳-۱)، گاز خروجی از یک ستون دوم به منظور گرم کردن ستون از دمای محیط تا ۴۸۰ کلوین عبور می کند. مدت انجام هر چرخه ۳۶ ساعت طول می کشد و ۱۸ ساعت زمان برای جذب، ۱۷ ساعت برای حالت رهاسازی و یک ساعت برای مابقی موارد، نیاز است.

در هر چرخه، هر بستر مراحل چرخه زیر را طی کرده و توالی موجود در داخل بستر برای فرآیند شش بستری PTSA در شکل (۳-۲) نشان داده می شود.

(I) جذب در جریان رو به پایین در فشار بالا و دمای پایین

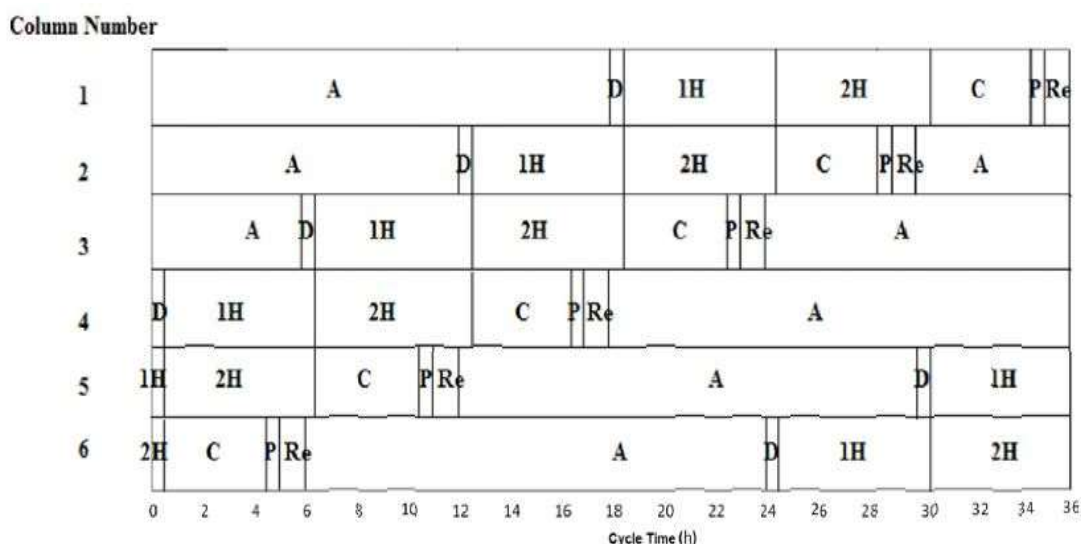
(II) کاهش فشار جریان متقابل

(III) روند رهاسازی با جریان متقابل اولیه در دمای بالا و فشار پایین

(IV) روند رهاسازی با جریان متقابل ثانویه در فشار پایین و دمای بالا

(V) روند خنک سازی با جریان متقابل در فشار و دمای پایین

(VI) افزایش میزان فشار با جریان همزمان و دمای پایین همراه با خوراک



شکل (۳-۲) توالی اتصال بستر برای سیستم چند لایه PTSA با شش بستر.

هر بستر متشکل از دو لایه آلومینای فعال و زئولیت 13X بوده که در آن آلومینای فعال در لایه فوقانی هر یک از ستون ها قرار می گیرد. مشخصات جاذب ها و ستون ها در جدول (۳-۳) ذکر می شود.

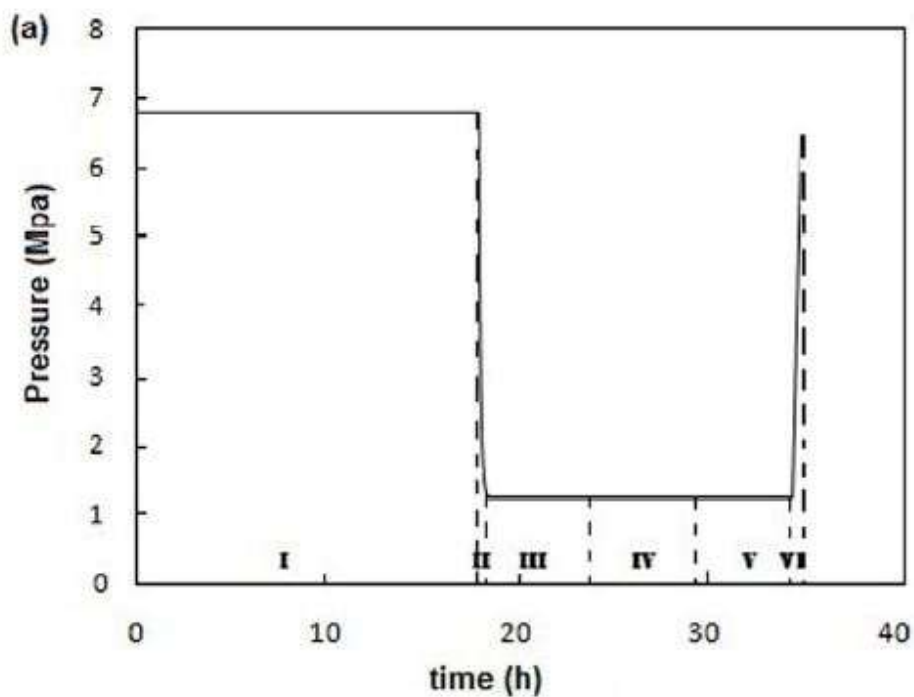
جدول (۳-۳) مشخصات جاذب ها و ستون های جذب

آلومینای فعال (AC)	زئولیت ۱۳ ایکس	
خواص جاذب ها		
2.3	2.1	شعاع ذرات (mm)
4.6	2.44	شعاع متوسط (nm)
0.28	0.24	کسر خالی ذرات
1.24	1.10	چگالی ذرات (g / cm ³)
3.85	1.07	ظرفیت گرمایی (kJ/kg.K)
1.36	1.38	خمیدگی
1	1	فاکتور شکل (ذرات کروی)
خصوصیات بستر جذب		
0.75	4.65	طول بستر (m)
3.7	3.7	قطر بستر (m)
0.26	0.37	کسر خالی بستر
0.82	0.69	تراکم توده ای (g / cm ³)

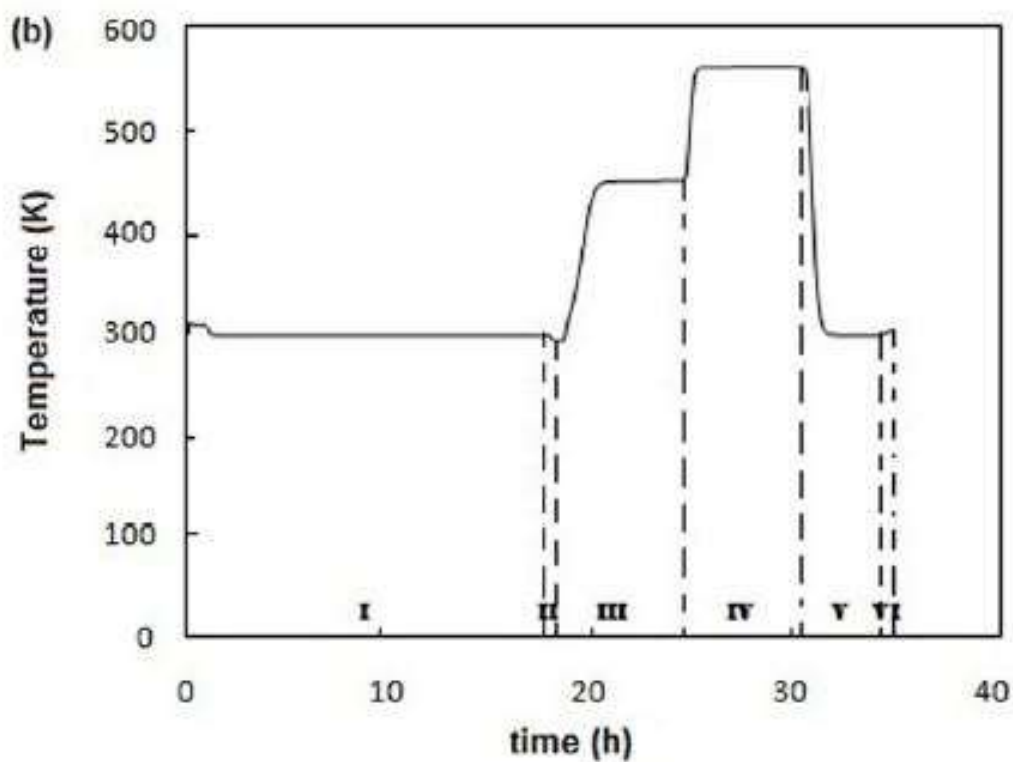
شرایط عملیاتی فرآیند و مدت زمان هر مرحله در جدول (۳-۴) نشان داده می شود. تغییرات گرافیکی فشار و دمای عملیاتی کنترل شده در طول یک چرخه و در هر مرحله در مقابل زمان، در شکل (۳-۳) نشان داده می شود.

جدول (۳-۴) شرایط عملیاتی فرآیند PTSA

زمان (h)	دما (K)	فشار (Mpa)	سرعت جریان (kmol/s)	مراحل
18	302	6.8	2.2	مرحله جذب
0.5	-	1.2 به 6.8	-	مرحله فشارزدایی
6	480	1.24	0.134	اولین مرحله گرمایش
6	590	1.22	0.134	دومین مرحله گرمایش
4	302	1.21	0.134	مرحله خنک سازی
0.5	-	1.2-6.8	-	مرحله افزایش فشار
1	-	-	-	مابقی مراحل



شکل (۳-۳) فشار عملیاتی بستر (a)؛ با زمان سپری شده در یک چرخه PTSA.



شکل (۳-۴) دما عملیاتی بستر (b)؛ با زمان سپری شده در یک چرخه PTSA.

۳-۴- راهکار عددی

تمام موارد توازن جرم و انرژی با شرایط اولیه و مرزی مناسب در برابر زمان و طول بستر به منظور دستیابی به غلظت و درجه حرارت گونه در فاز سیال و جامد، چگالی، سرعت و تغییرات فشار در برابر زمان و طول بستر در هر مرحله حل می شود. شرایط اولیه و همچنین شرایط مرزی با توجه به شرایط ورودی و خروجی به شرح زیر، نشان داده می شود.

افزایش میزان فشار با جریان همزمان:

$$t=0: C_i = C_{iR,n \text{ cycle}-1}, q_i = q_{iR,ncycle-1}, T = T_{R,ncycle-1} \quad (19-3)$$

که در این معادله، $n \text{ cycle}$ تعداد چرخه است. مرحله افزایش فشار توسط جریان خوراک به عنوان یک جهت همزمان با مرحله جذب اجرا می شود. در این فرآیند، میزان فشار بواسطه یک تابع خطی زمان کنترل می شود و فشار در مرحله افزایش فشار به حد نهایی خود رسیده و با معادله زیر تعریف می شود:

$$P = \frac{P_H - P_L}{time_p} t + P_L \quad (20-3)$$

مراحل افزایش و کاهش فشار تنها ۰.۵ ساعت بطول می انجامد که در مقایسه با زمان جذب و بازسازی، بسیار کوتاه است. رفتار خطی یا غیرخطی فشار هیچگونه تأثیر قابل توجهی بر کارایی فرآیند در این مدت کوتاه نداشت، بنابراین میزان وابستگی به فشار بطور خطی فرض شد. $time_p$ به عنوان زمان مرتبط با مرحله افزایش فشار محسوب می شود.

$$\begin{cases} z = 0: \frac{\partial(C_i)}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0, u = 0 \\ z = L: \frac{\partial(C_i)}{\partial z} = \frac{u}{D_{ax,i}} (C_{F,i} - C_i), \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{uc_{pg}P}{K_{ax}RT} (T - T_F) \quad P = P_F \end{cases} \quad (21-3)$$

مرحله جذب:

$$t = 0: C_i = C_{iP,ncycle} \quad q_i = q_{iP,ncycle}, P = P_F, T = T_F \quad (22-3)$$

$$\begin{cases} z = 0: \frac{\partial(C_i)}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \\ z = L: \frac{\partial(C_i)}{\partial z} = \frac{u}{D_{ax,i}} (C_{F,i} - C_i), \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{uc_{pg}P}{K_{ax}RT} (T - T_F) \quad P = P_F \quad u = u_F \end{cases} \quad (23-3)$$

مرحله کاهش فشار:

$$t=0: C_i = C_{iAncycle}, q_i = q_{iAncycle}, T = T_{Ancycle} \quad (24-3)$$

در این مرحله، فشار بستر براساس یک تابع خطی زمان کاهش می یابد و با استفاده از زمان مرحله کاهش فشار توسط معادله زیر، کنترل می شود:

$$P = -\frac{P_H - P_L}{time_d} t + P_L \quad (25-3)$$

که در این معادله، زمان D زمان، مرحله کاهش فشار است.

$$\begin{cases} z=0: \frac{\partial(C_i)}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0, u = 0 \\ z=L: \frac{\partial(C_i)}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0, P = P|_{z=L} \end{cases} \quad (26-3)$$

مرحله بازسازی جریان متقابل:

$$t=0: C_i = C_{iD,ncycle}, q_i = q_{iD,ncycle}, T = T_{D,ncycle} \quad (27-3)$$

$$\begin{cases} z=0: \frac{\partial(C_i)}{\partial z} = -\frac{u}{D_{ax,i}}(C_i - 0), \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{uc_{pg}P}{K_{ax}RT}(T - T_F), u = u_R, P = P_R \\ z=L: \frac{\partial(C_i)}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \end{cases} \quad (28-3)$$

در این معادلات، زیرنویس های F، H، L، A، R، D و P به ترتیب نشان دهنده خوراک، فشار بالا، فشار پایین، جذب، بازسازی، کاهش فشار و افزایش فشار و L طول بستر است.

راهکار عددی PDE های سهمی غیرخطی حاصل از تعادل جرم و انرژی با روش ضمنی خطوط و با استفاده از روش اختلاف محدود برای مشتقات فضایی، انجام شده است. در ابتدا مشتقات فضایی دوم و اول به ترتیب با طرح دیفرانسیل مرکزی و بالادستی (رو به عقب) تشخیص داده شدند. به این ترتیب، مجموعه معادلات جزئی با توجه به اصطلاحات مرتبط با مشتق زمان به مجموعه های ODE تبدیل شدند. طول بستر به ۲۰ بخش تقسیم شد و مجموعه معادلات با استفاده از روش ضمنی Euler با گام زمانی یک ثانیه حل شد. استفاده از طرح دیفرانسیلی خلاف جهت برای مشتق درجه اول فضا و روش ضمنی اویلر برای راهکار ODE می تواند ثبات حل عددی را تضمین کند.

۳-۴-۲- همگرایی حالت پایدار چرخه ای

جذب تک بستری یک فرآیند پویا است، در حالی که در فرآیند جذب چرخه ای می توان پس از عبور از برخی چرخه ها به شرایط پایدار دست یافت، بنابراین ترکیبات عصاره و رافینات، ثابت می شوند و هیچ تغییری در برابر زمان رخ نمی دهد. بنابراین، یک حالت پایدار چرخه ای (CSS) تعریف می شود که برای موقعیت یکسان در هر چرخه و متغیرهای وابسته نسبت به چرخه متوالی، ثابت می مانند. در مطالعه حاضر، شرایط نزدیک شدن به CSS به عنوان مقدار کل جذب شده در مرحله جذب موجود بین دو چرخه بعدی به صورت فرمول زیر تعریف می شود.

$$\left| \int_0^L q_i dz \right|_{n_{cycle}-1} - \int_0^L q_i dz \left| n_{cycle} \right| < \delta \quad (29-3)$$

که در این معادله، پارامتر همگرایی یعنی δ در معادله فوق به عنوان ۵-۱۰ در نظر گرفته شده است. این شرایط به عنوان معیارهای توقف شبیه سازی انتخاب شده و سپس نتایج گزارش شده است.

۳-۴-۳- حل عددی معادلات موازنه جرم و انرژی

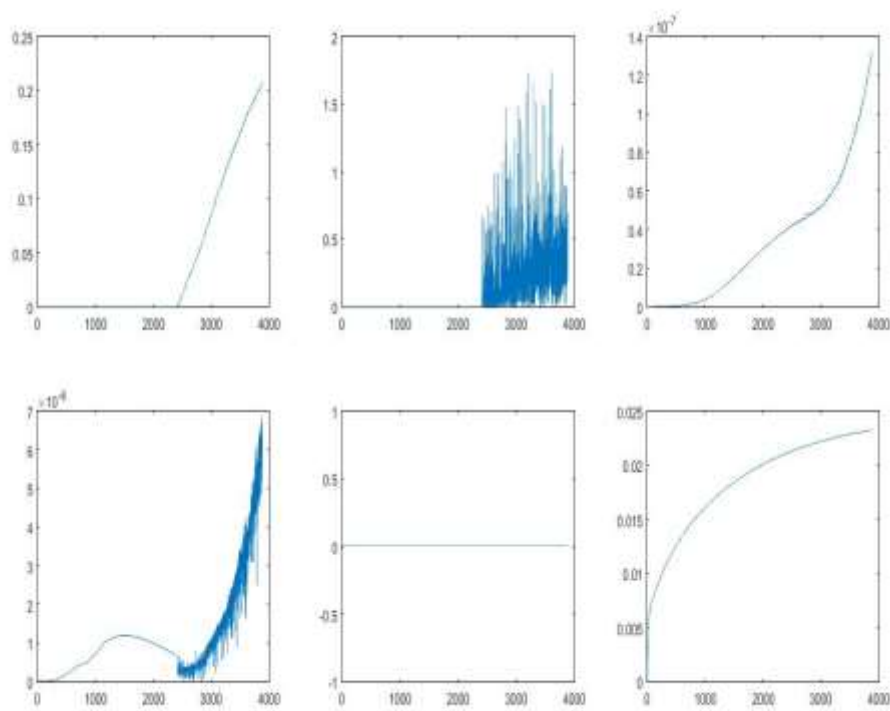
حل تحلیلی معادلات موازنه جرم و انرژی به دلیل ساختار غیر خطی این معادلات امکان پذیر نمی باشد. به همین دلیل تنها راه حل این معادلات استفاده از روش های عددی است. حل روش های عددی که شامل ترم تجمع می باشند به دو روش ضمنی و صریح انجام می گیرد. در روش صریح اولویت حل با معادلات خطی می باشد. حل به روش ضمنی طول گام زمانی و مکانی تأثیری زیادی بر نتایج ندارد ولی به دلیل غیر خطی بودن معادلات مجبور به استفاده از روش صریح هستیم. در روش صریح مشتق زمانی به صورت پیشرو زمانی و مشتقات درجه دوم مکانی به صورت مرکزی و درجه یک تفاضل پیشرو مکانی گسسته سازی شده اند.

$$\frac{d^2 c_i}{dz^2} = \frac{c_i(j, k+1) + c_i(j, k-1) - 2 * c_i(j, k)}{\Delta z^2}$$

$$\frac{dc_i}{dz} = \frac{c_i(j, k+1) - c_i(j, k)}{\Delta z}$$

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{c_i(j+1, k) - c_i(j, k)}{\Delta t}$$

این روابط برای دما نیز برقرار است در این روابط j شمارنده زمان و k شمارنده در بعد مکان است. نتایج حاصل از روش صریح به شدت وابسته به طول گام می باشد. همانطور که در شکل پایین می بینید در صورت انتخاب طول گام نامناسب نتایج نوسانی می شود. با کاهش طول گام مشکل نوسانی شدن نتایج را برطرف نمودیم.



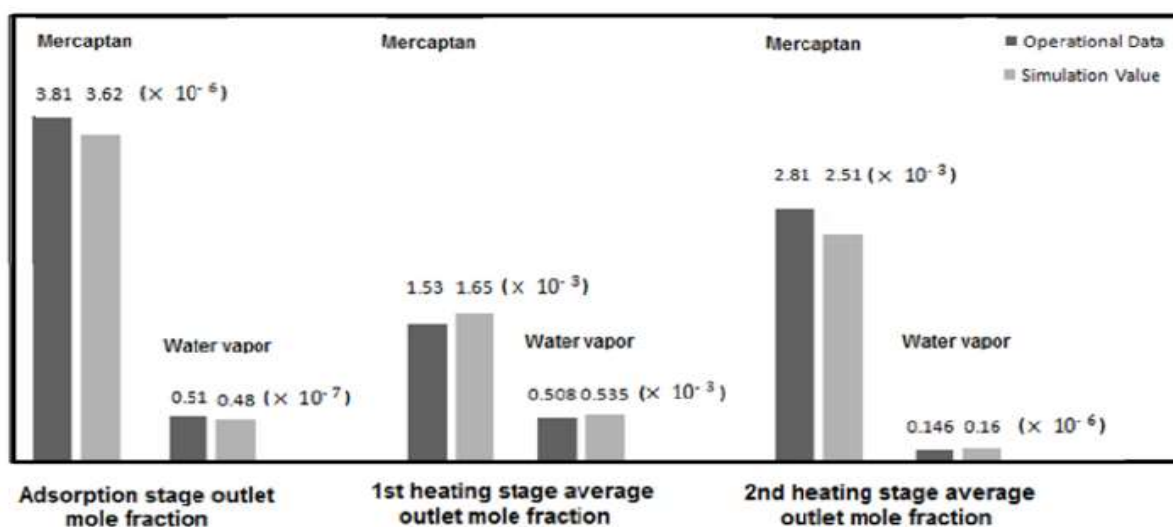
شکل (۳-۵) نوسانی بودن نتایج در صورت انتخاب طول گام نامناسب

فصل ۴:

نتایج و تفسیر آنها

۴-۱- اعتبار سنجی

مرکاپتان خروجی محاسبه شده و ترکیب بخار آب ناشی از مرحله جذب و دو مرحله گرمایشی با نتایج واقعی حاصل از روند موجود در شکل (۴-۱) مقایسه شده و سپس، خطای نسبی هر کدام از نتایج در جدول ۵ نشان داده می شود. میزان خطاهای نسبی در حدود ۵ تا ۱۰٪ برای مراحل مختلف بوده و نتایج شبیه سازی شده مطابقت مناسبی با پاسخ های واقعی دارند.

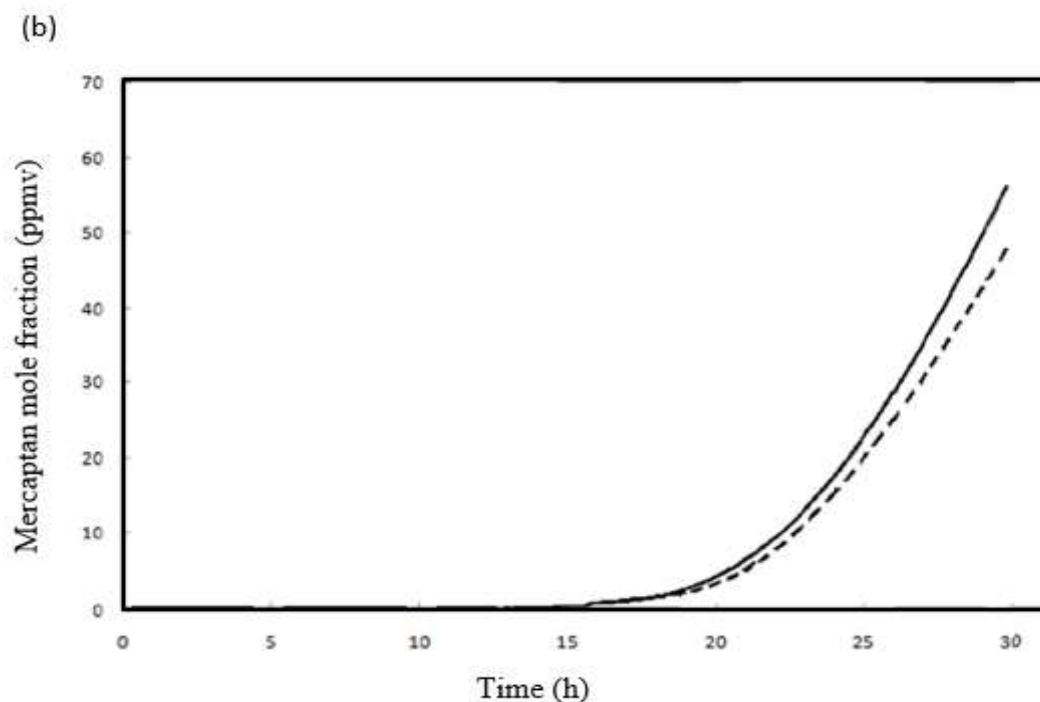


شکل (۴-۱) مقایسه نتایج شبیه سازی شده و داده های عملیاتی برای ترکیب خروجی مرکاپتان و بخار آب موجود در گاز طبیعی.

جدول (۴-۱) خطای نسبی مطلق بین نتایج شبیه سازی شده و یافته های تجاری

مرحله	خروجی مرکاپتان از مرحله جذب	خروجی آب از مرحله جذب	خروجی مرکاپتان از مرحله ۱ گرمایش	خروجی آب از مرحله ۱ گرمایش	خروجی مرکاپتان از مرحله ۲ گرمایش	خروجی آب از مرحله ۲ گرمایش
Abs خطای نسبی %	4.9	5.8	7.8	5.3	10.6	9.5

علاوه بر این، منحنی پیشرفت مرکاپتان ناشی از روند شبیه سازی در مقایسه با کارخانه واقعی در شکل (۴-۲) ارائه می شود. همانطور که مشاهده می شود، منحنی پیشرفت شبیه سازی شده مرکاپتان با داده های مرتبط با کارخانه واقعی مطابقت خوبی دارد. در شکل (۴-۲) نمودار خط چین های نیروگاه واقعی و خط ممتد نتایج شبیه سازی است.



شکل (۴-۲) مقایسه بین نتیجه حاصل از شبیه سازی و داده های واقعی کارخانه برای منحنی پیشرفت مرکاپتان.

۴-۲- نتایج حاصل از شبیه سازی

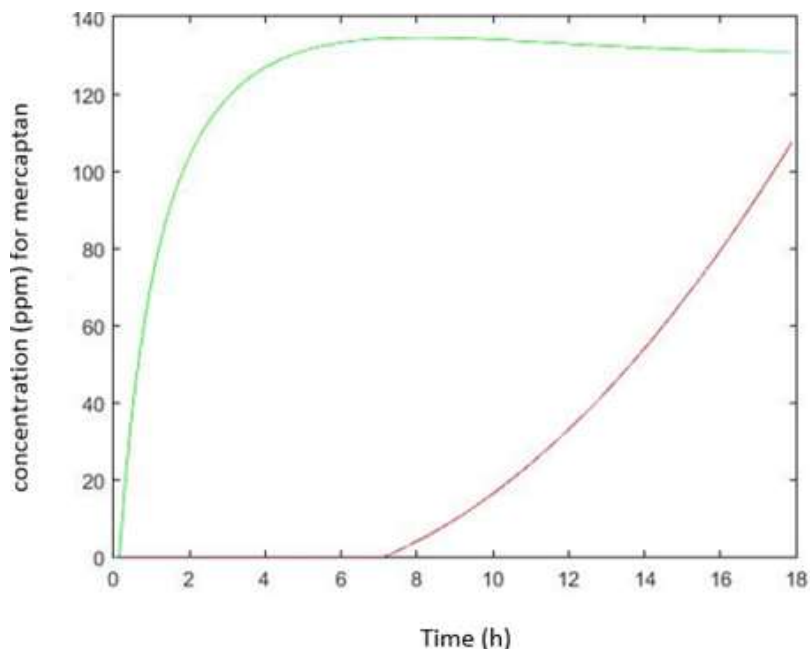
۴-۲-۱- منحنی های پیشرفت

منحنی های پیشرفت در شکل (۴-۳) برای مرکاپتان، بخار آب، C_{+3} به عنوان هیدروکربن های سنگین و دی اکسید کربن در بخش های مختلف بستر نشان داده می شود. نقاط $Z = 4.7$ متر و $Z = 5$ متر در لایه آلومینا و سایر نقاط در لایه 13x قرار دارند. همانطور که انتظار می رود، هر کسر در مقابل زمان تا هنگام دستیابی به اشباع، در حال افزایش است.

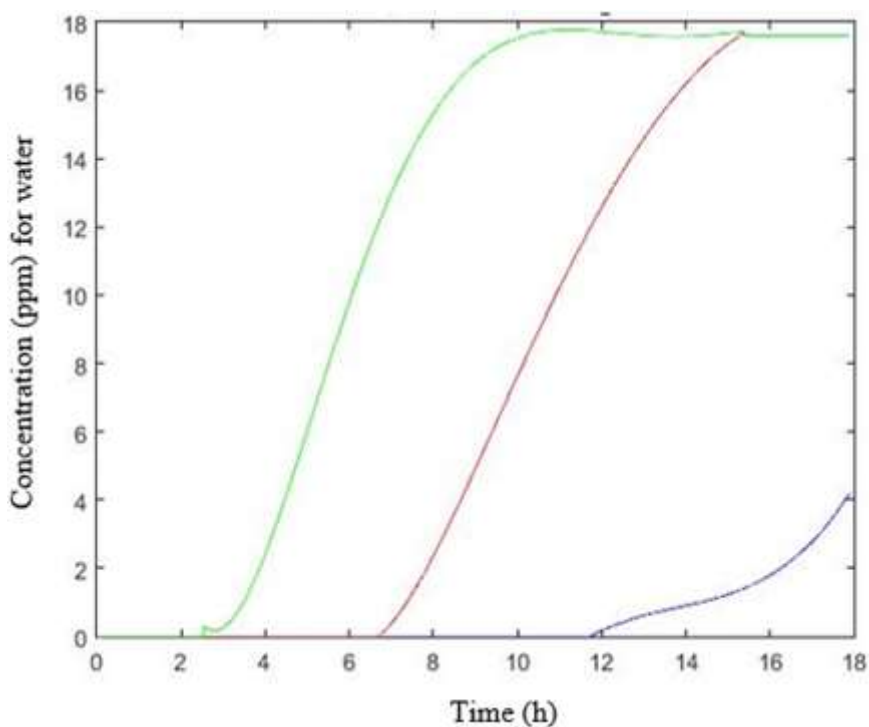
مطابق شکل (۴-۳)، در پایان مرحله جذب، غلظت مرکاپتان نزدیک به ۵ ppmv در خروجی بستر است ($Z = 0.1$ متر) و این فرآیند با سطح استاندارد مرکاپتان یعنی کمتر از ۱۰ ppmv مطابقت دارد. منحنی پیشرفت بخار آب در شکل (۴-۵) مشاهده شده که در آن بیشترین میزان حذف آب در آلومینا صورت می گیرد، با این حال اثرات آب به لایه 13x می رسد.

منحنی های پیشرفت دی اکسید کربن در شکل (۴-۶) ارائه شده است. این منحنی ها روند اشباع بستر را

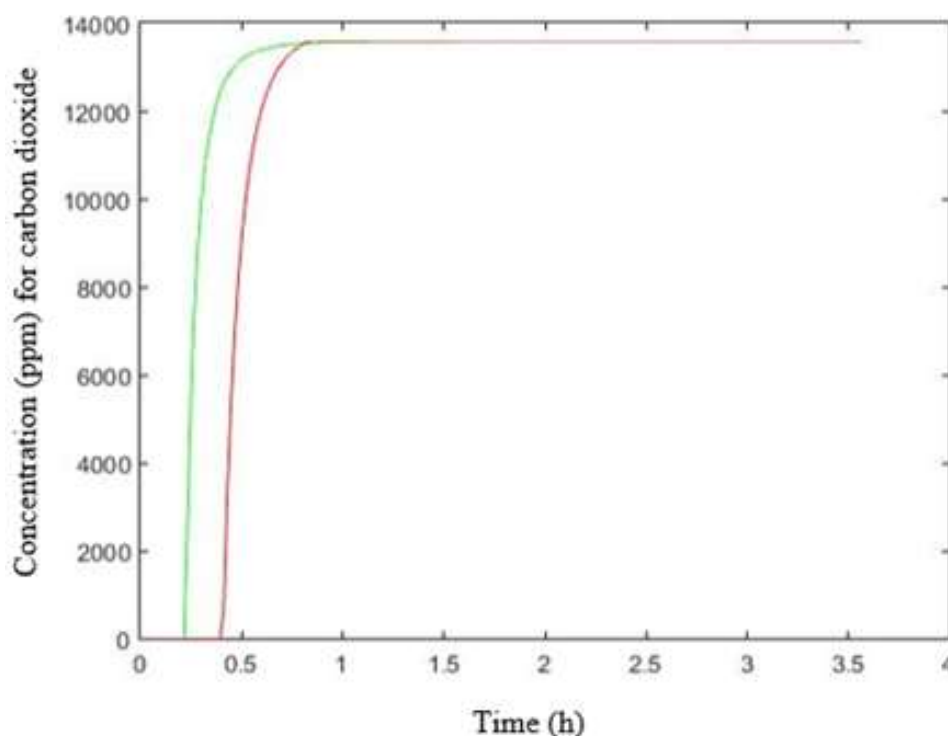
پس از ۲ ساعت فعالیت در حالت جذب نشان می دهند، زیرا غلظت بسیار بیشتری از این اجزا در جریان خوراک وجود دارد. در شکل (۴-۵) خط آبی دارای $Z=0$ m، خط قرمز دارای $Z=2.3$ m و خط سبز دارای $Z=4.7$ m است. علاوه بر این در شکل (۴-۶) خط قرمز دارای $Z=2.3$ m و خط سبز دارای $Z=5$ m است.



شکل (۴-۳) منحنی های پیشرفت مرکاپتان در مرحله جذب در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت.



شکل (۴-۴) منحنی های پیشرفت بخار آب در مرحله جذب در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت.

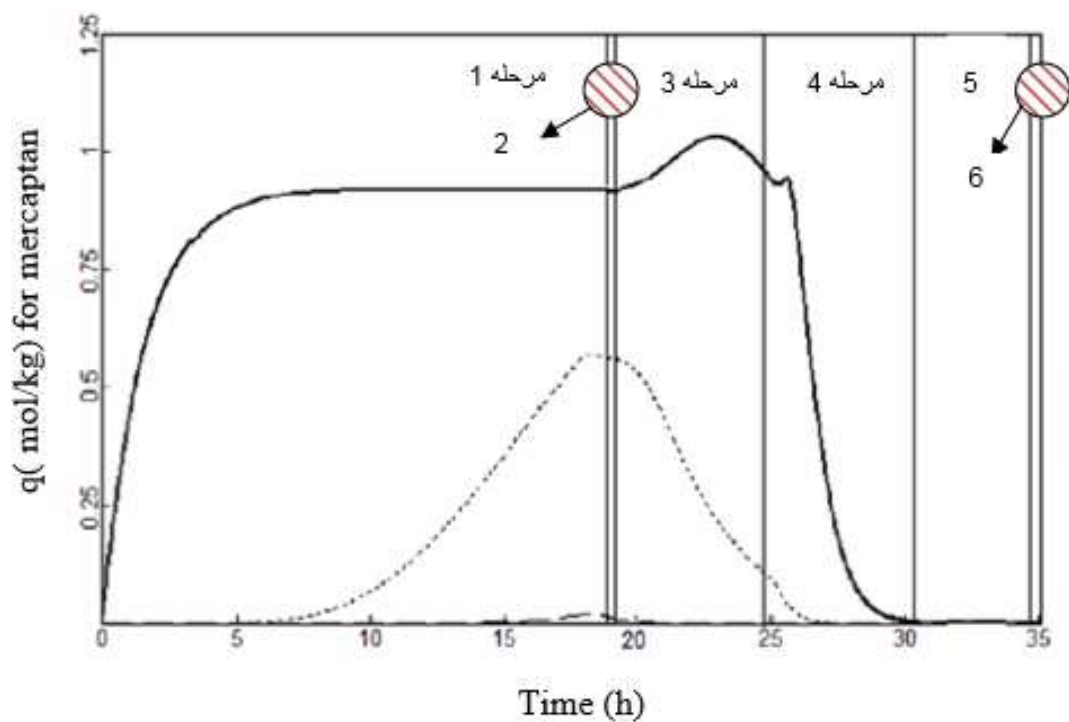


شکل (۴-۵) منحنی های پیشرفت دی اکسید کربن؛ در مرحله جذب در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت.

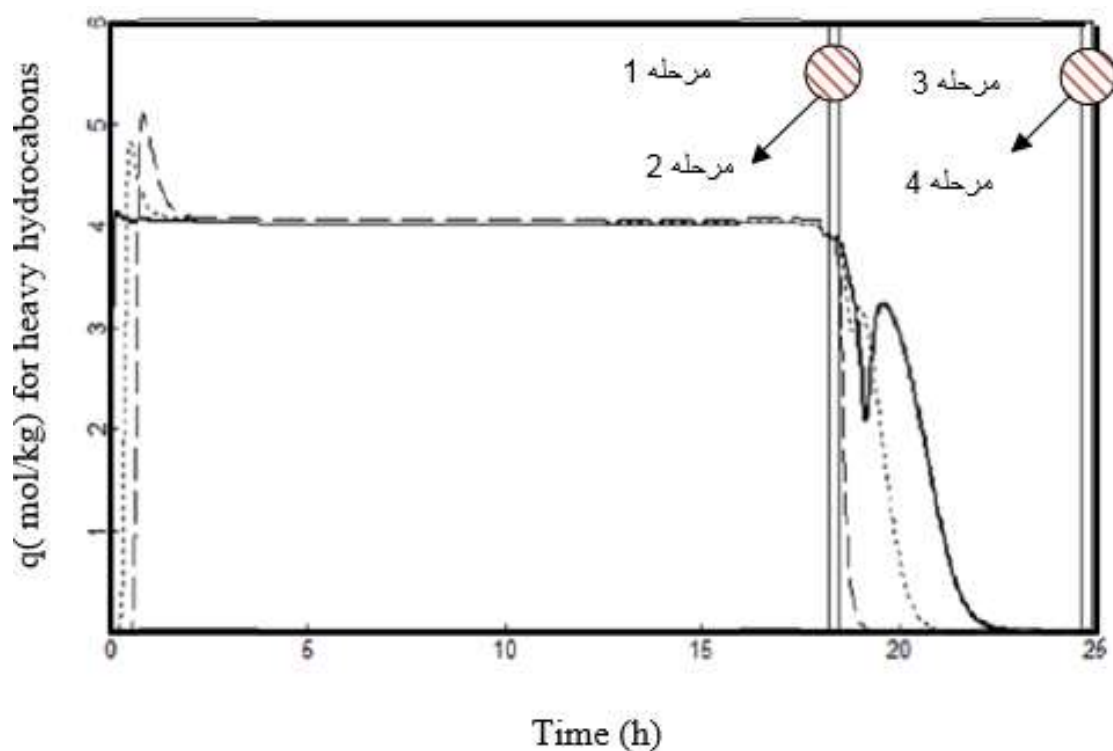
علاوه بر این، روند افزایشی رفتار C_{+3} همزمان با جذب CO_2 در لایه 13x رخ داده و میل جذبی ضعیف تری از C_3 به جای CO_2 نشان می دهد. لازم به ذکر است که جذب پویای هیدروکربن های سنگین و CO_2 در شبیه سازی کنونی مورد مطالعه قرار می گیرد، زیرا آنها مانع جذب مناسب مرکاپتان می شوند و بر زمان اشباع بستر تأثیر می گذارند.

همانطور که قبلاً ذکر شد، آلومینای فعال بر روی لایه 13x به منظور حذف تمام بخار آب ورودی از طریق 13x قرار دارد.

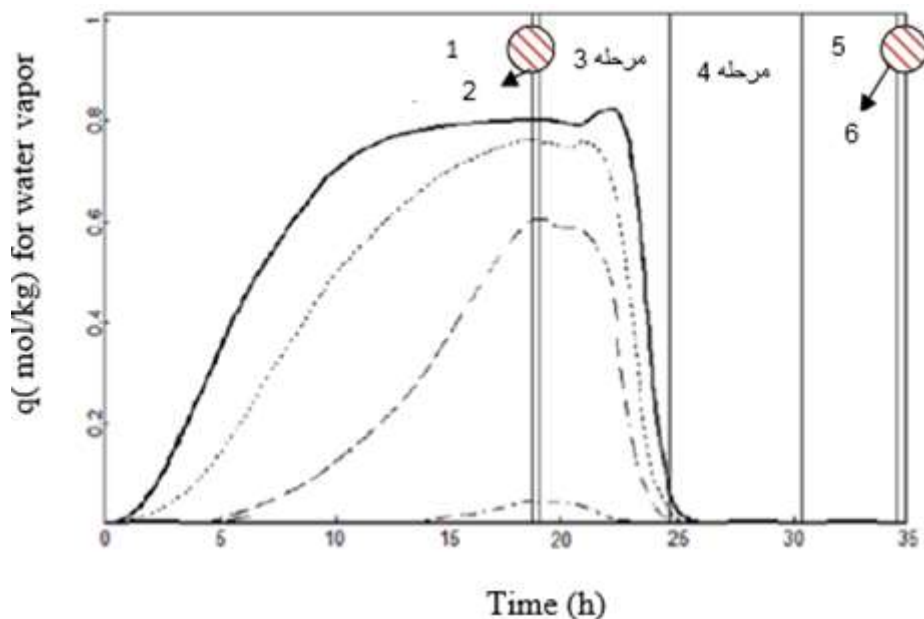
غلظت فاز جذب شده در آغاز، میانه و انتهای بستر در برابر زمان چرخه در توالی مراحل چرخه ای (جذب، کاهش فشار، رهاسازی و افزایش فشار)، در شکل (۴-۷)، شکل (۴-۸)، شکل (۴-۹) و شکل (۴-۱۰) نشان داده می شود. برای شکل (۴-۷) خط ممتد دارای $Z=4.6m$ ، خط چین دارای $Z=0.1m$ و نقطه چین دارای $Z=2.3m$ است.



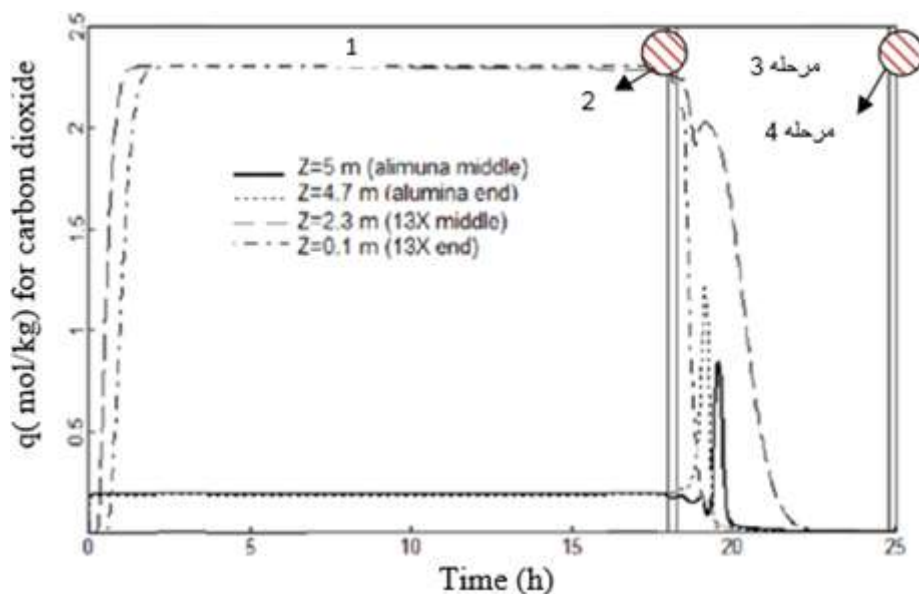
شکل (۴-۶) غلظت فاز جذب شده در مقابل زمان برای مرکاپتان ؛ در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت.



شکل (۴-۷) غلظت فاز جذب شده در مقابل زمان برای هیدروکربن های سنگین ؛ در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت.



شکل (۴-۸) غلظت فاز جذب شده در مقابل زمان برای بخار آب؛ در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت.



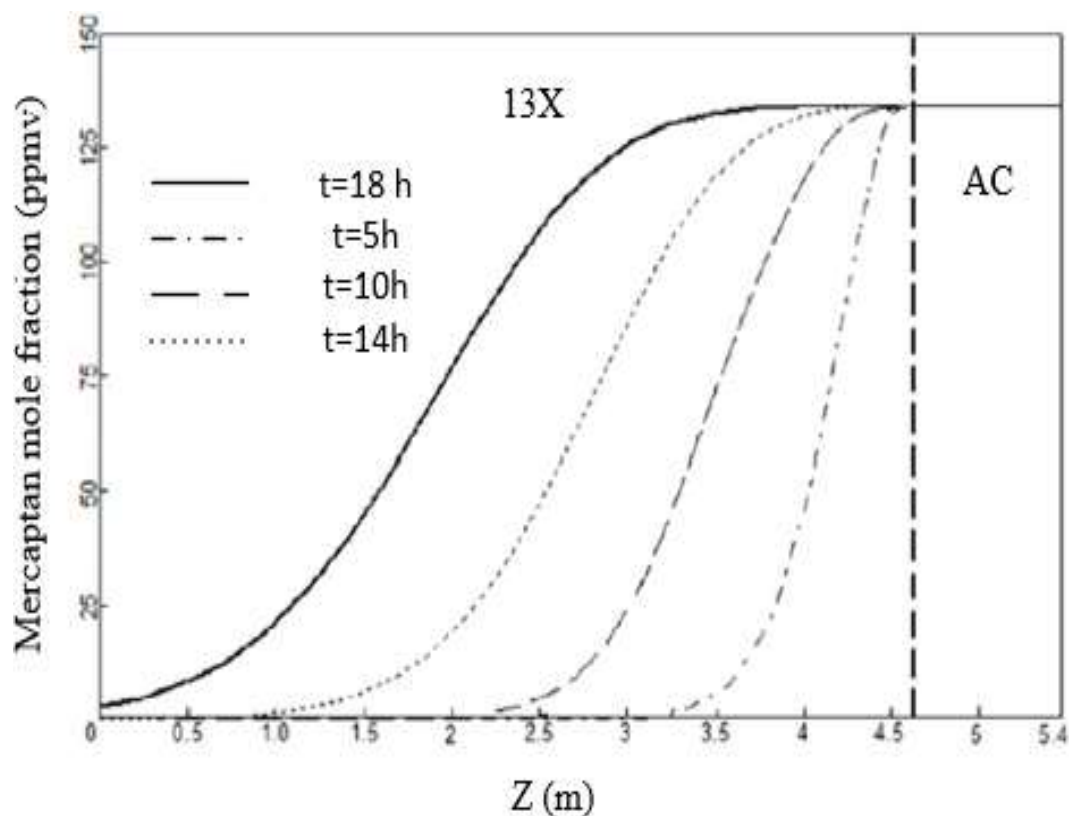
شکل (۴-۹) غلظت فاز جذب شده در مقابل زمان برای دی اکسید کربن؛ در قسمت های مختلف بستر در شرایط ثابت.

با مقایسه مرکاپتان جذب شده (شکل (۴-۷)) با هیدروکربن های سنگین (شکل (۴-۸)) و کربن دی اکسید (شکل (۴-۱۰)) مشخص شد که کربن دی اکسید و هیدروکربن های سنگین، در مدت ۲۲.۵ ساعت یعنی فقط نیمی از زمان مرحله اول حرارت دهی، کاملاً جذب می شوند و این در حالی است که بستر به دلیل حضور مرکاپتان احیا نمی شود و در مرحله گرمایش دوم، کاملاً رها می شود. این بدان معناست که به دلیل

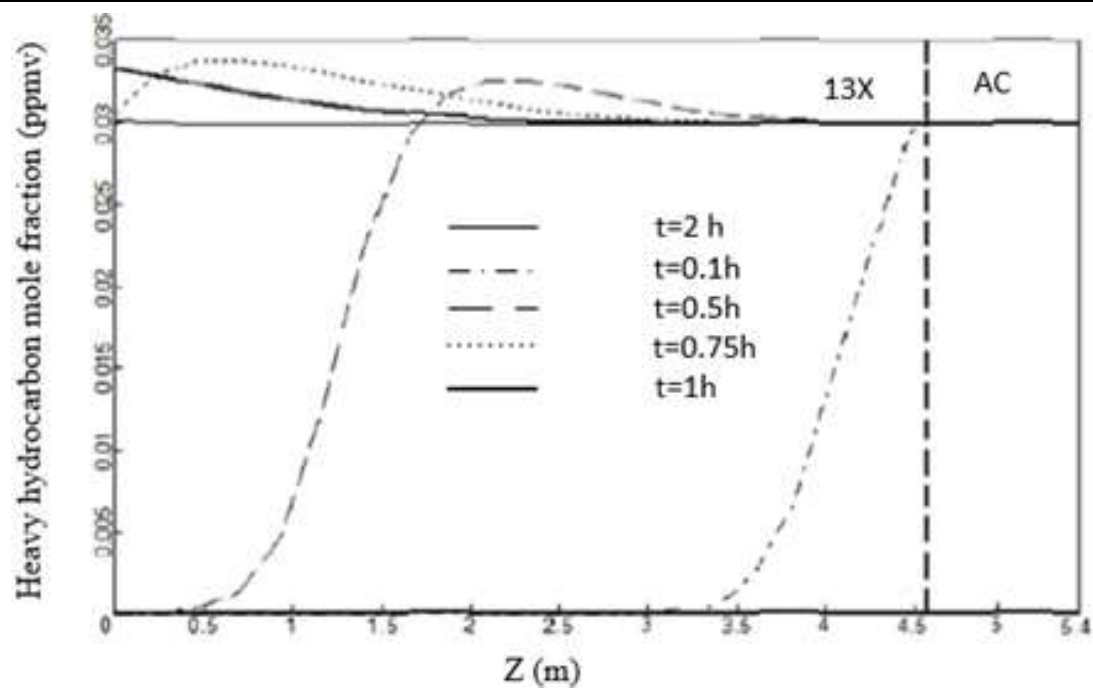
جذب زیاد و گرمای زیاد جذب، مرحله دوم گرمایش برای رهاسازی مرکاپتان مورد نیاز است. همانطور که در شکل (۹-۴) نشان داده می شود، روند رهاسازی کامل بخار آب نیز به مدت ۲ ساعت از مرحله گرمایش دوم، نیاز دارد. اولویت لایه آلومینا به وضوح در شکل (۹-۴) در رابطه با جذب بخار آب به جای جذب CO_2 بر اساس شکل (۱۰-۴)، نشان داده می شود.

۴-۲-۲- مناطق انتقال جرم (MTZ)

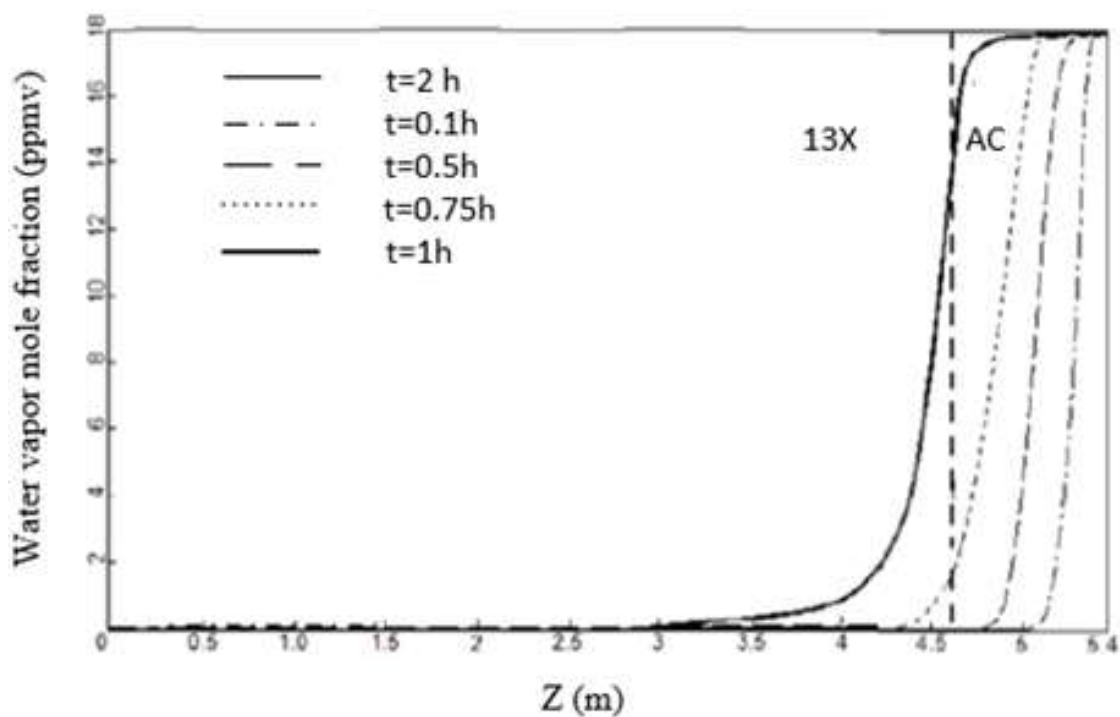
مشخصات کسر مولی هر جز در شرایط ثابت در حین جذب، مراحل گرمایشی اولیه و ثانویه برای هر جزء در زمان های مختلف برای هر دو لایه 13X و آلومینای فعال (AC)، در شکل (۴-۱۱)، شکل (۴-۱۲)، شکل (۴-۱۳) و شکل (۴-۱۴) نشان داده می شود. با پیشرفت زمان، MTZ از بالا به پایین بستر جریان می یابد.



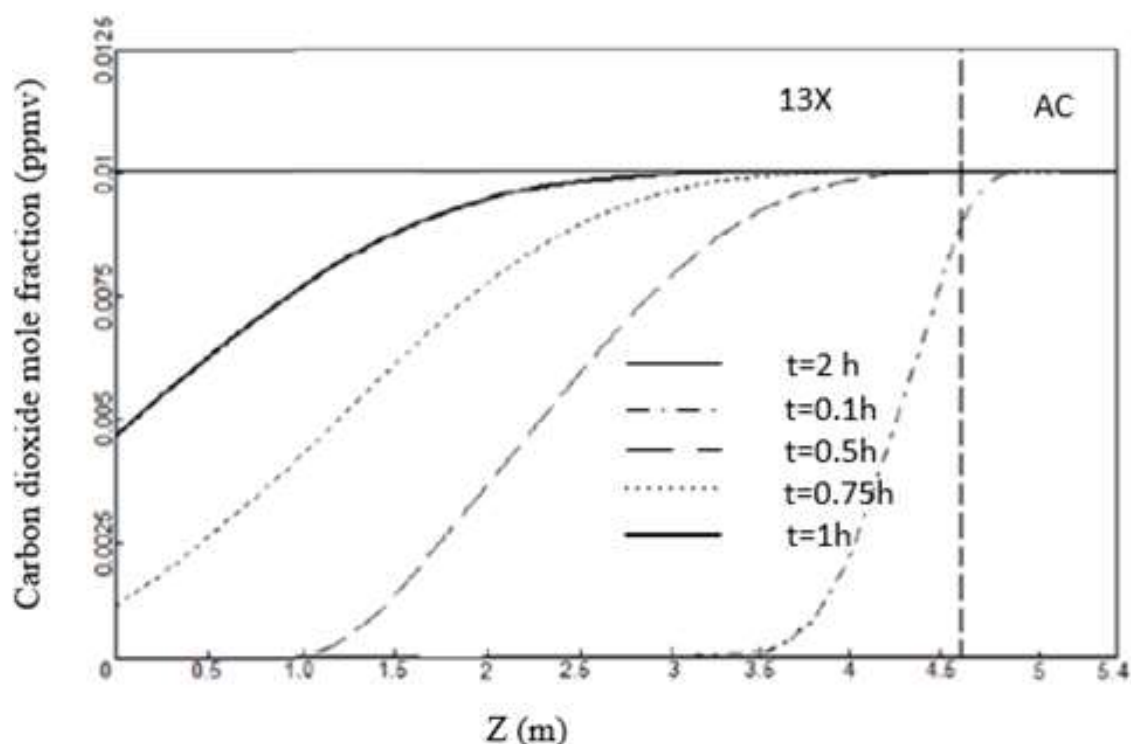
شکل (۴-۱۰) MTZ مرکاپتان؛ در زمان های مختلف مرحله جذب در حالت پایدار.



شکل (۴-۱۱) MTZ هیدروکربن های سنگین ؛ در زمان های مختلف مرحله جذب در حالت پایدار.



شکل (۴-۱۲) MTZ بخار آب ؛ در زمان های مختلف مرحله جذب در حالت پایدار.

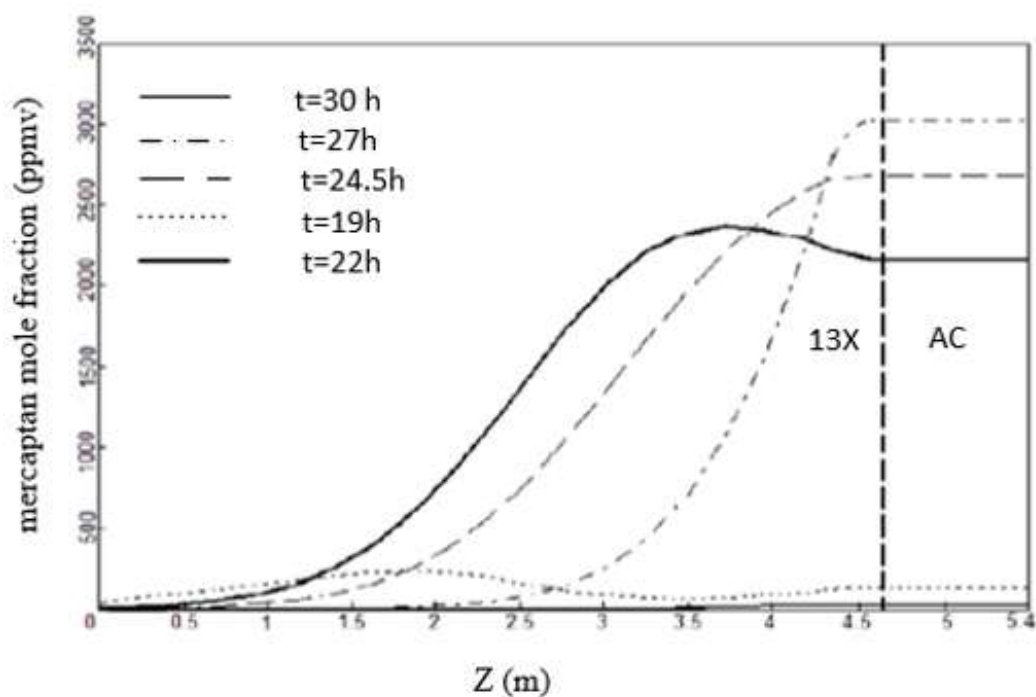


شکل (۴-۱۳) MTZ دی اکسید کربن؛ در زمان های مختلف مرحله جذب در حالت پایدار.

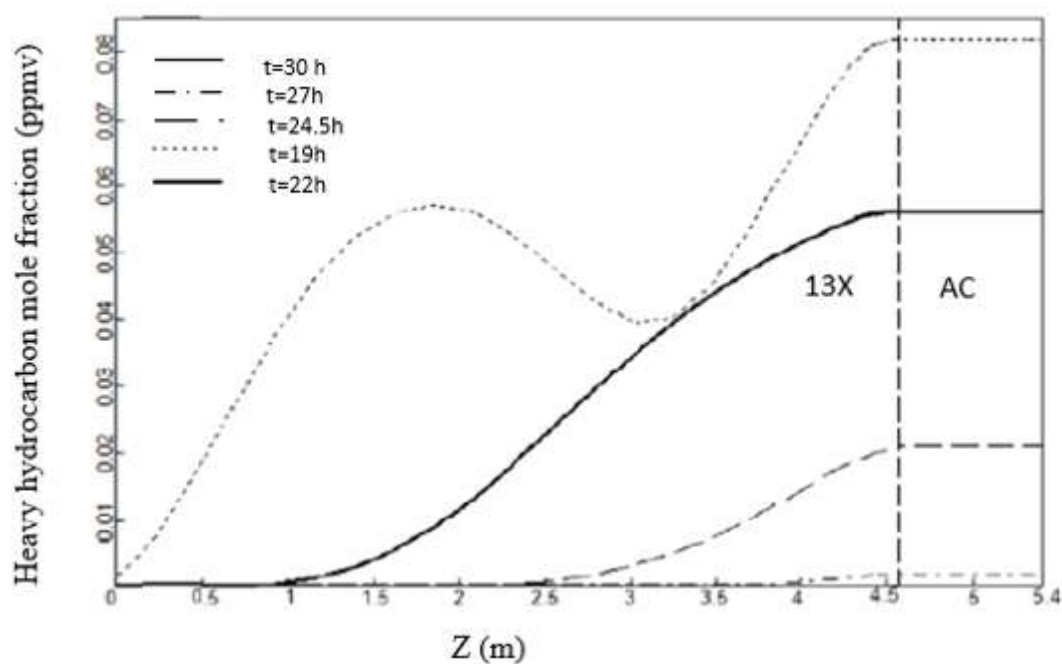
برای مرکاپتان، تمام قسمت های X_{13} در روند جذب شرکت می کنند و بعد از گذشت ۱۸ ساعت، MTZ به انتهای بستر نزدیک می شود. MTZ های CO_2 و هیدروکربن های سنگین پس از گذشت ۲ ساعت از پردازش به بخش تحتانی رسیده و نمایه های غلظت به یک خط مستقیم تبدیل می شوند که به معنای عدم جذب بیشتر می باشد.

MTZ بخار آب موجود در زمان های مختلف چرخه در شکل (۴-۱۳) نشان داده شده و با توجه به اینکه دی اکسید کربن و هیدروکربن های سنگین بستر را سریعاً اشغال می کنند، بخار آب به عنوان اصلی ترین رقیب جذب مرکاپتان در لایه X_{13} محسوب خواهد شد. پس از گذشت ۱۴ ساعت از روند فعالیت، MTZ آب از بالای AC به پایین لایه X_{13} گسترش یافته و کارایی ستون را مختل می کند.

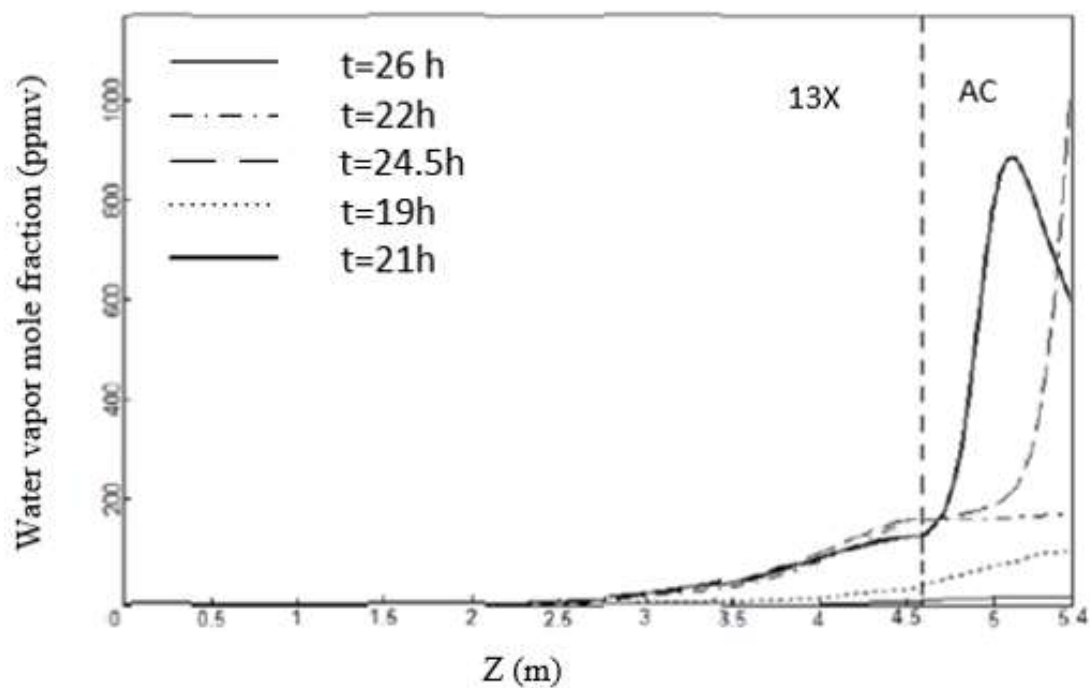
شکل (۴-۱۵)، شکل (۴-۱۶)، شکل (۴-۱۷) و شکل (۴-۱۸) MTZ ها را در طی بازسازی بستر (مراحل III و IV) و در زمان های مختلف، بین ۱۹ تا ۳۰ ساعت، در رابطه با مراحل گرمایش اول و دوم نشان می دهند. مراحل گرمایش توسط کسری از محصول گرم از بخش تحتانی به فوقانی بستر انجام می شود.



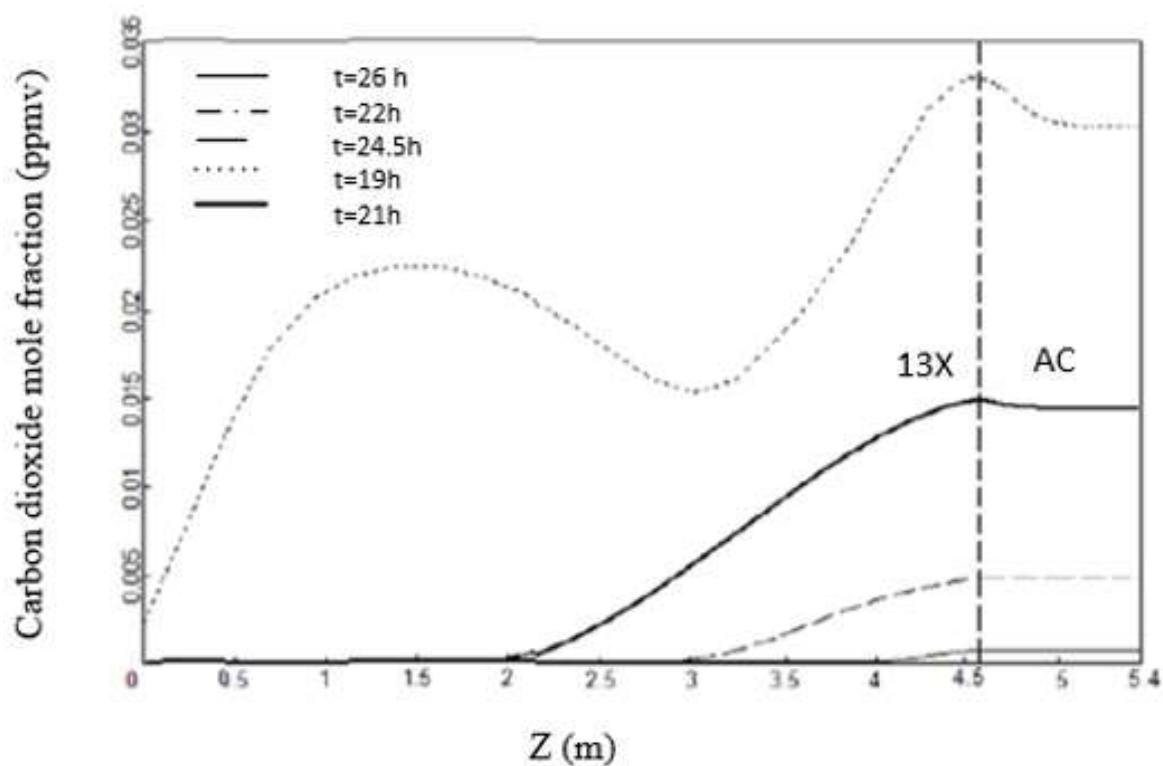
شکل (۴-۱۴) کسر مولی محوری در فاز گاز، مرکاپتان؛ در زمان های مختلف مرحله اول و دوم گرمایش در شرایط پایدار.



شکل (۴-۱۵) کسر مولی محوری در فاز گاز، هیدروکربن های سنگین؛ در زمان های مختلف مرحله اول و دوم گرمایش در شرایط پایدار.



شکل (۴-۱۶) کسر مولی محوری در فاز گاز، بخار آب؛ در زمان های مختلف مرحله اول و دوم گرمایش در شرایط پایدار.



شکل (۴-۱۷) کسر مولی محوری در فاز گاز، دی اکسید کربن؛ در زمان های مختلف مرحله اول و دوم گرمایش در شرایط پایدار.

همانطور که مشاهده می شود، ناخالصی ها با گذشت زمان از لایه پایین X_{13} به لایه بالایی AC تخلیه می شوند. مشاهده می شود که مرکاپتان پس از گذشت ۳۰ ساعت از بستر خارج شده و پس از گذشت ۲۶ ساعت، بخار آب تخلیه شده اما این مدت برای تخلیه CO_2 و HC به میزان ۲۴ ساعت است. گرمای بالاتر جذب و تمایل جذب بیشتر مرکاپتان به X_{13} نسبت به CO_2 و HC، موجب ایجاد تأخیر زمانی برای تخلیه مرکاپتان از بستر می شود.

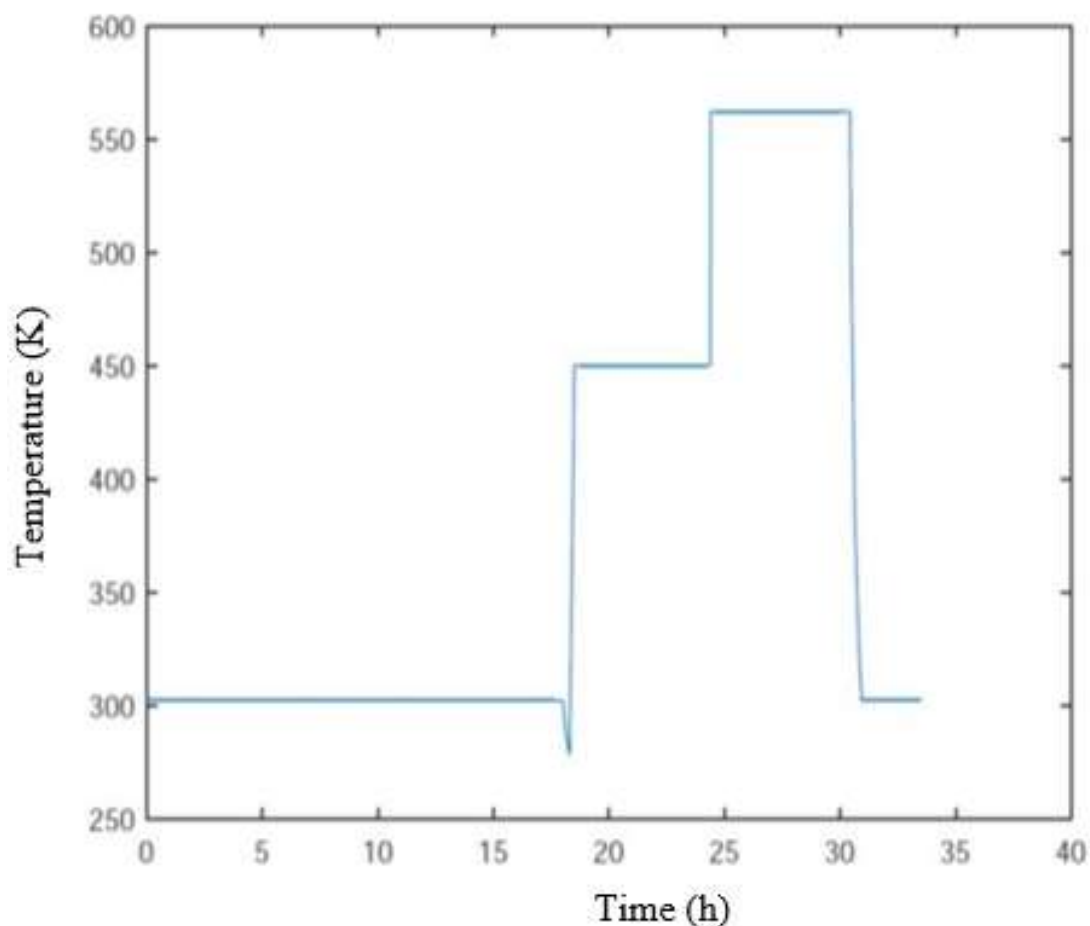
همانطور که در شکل (۴-۱۵) و شکل (۴-۱۷) در زمان های اولیه مرحله گرمایش نشان داده می شود، مرکاپتان و بخار آب MTZ غلظت گازی کمتری نسبت به دوره های آتی نشان می دهند. با پیشرفت زمان و انتقال گرما به بخش جامد، فرایند رهاسازی رخ داده و غلظت گونه ها در فاز گازی تا زمان تخلیه تمامی گونه ها از ماده جامد افزایش می یابد، در حالی که مطابق شکل (۴-۱۶) و شکل (۴-۱۸)، در زمان های اولیه مرحله گرمایش، مقدار قابل توجهی از CO_2 و HC در طول اولیه ستون به فاز گاز رهاسازی می شود، زیرا آنها از جذب کمتری نسبت به مرکاپتان و بخار آب برخوردارند.

۴-۲-۳- تغییر درجه حرارت ماده جامد

تغییر دمای بستر در برابر زمان در مراحل مختلف در شکل (۴-۱۹) نشان داده می شود. در حالت جذب در ابتدای فرآیند، دما به دلیل مقدار زیاد جذب دی اکسید کربن و هیدروکربن های سنگین افزایش می یابد، در حالی که در دفعات بعدی دما به میزان خوراک ورودی نزدیک می شود.

در مرحله کاهش فشار درجه حرارت ابتدا به دلیل کاهش فشار و در نتیجه رهاسازی گرماگیر، کاهش می یابد. در مرحله اول گرمایش، موج کاهش دما بواسطه بستر گسترش می یابد که این امر به دلیل دفع گرمازای دی اکسید کربن و هیدروکربن های سنگین در زمان های اولیه است. در مرحله دوم حرارت دهی، اولین قسمت از بستر که در معرض محصول گرم قرار می گیرد ($Z = 0.1$)، بیش از سایر قسمت هایی که در آنها جذب کمتری در مرحله جذب رخ داده است، گرم می شود.

در رابطه با مرحله خنک سازی همانند مرحله گرمایش، قسمت ابتدایی بستر در معرض خوراک سرد قرار می گیرد، بنابراین کاهش دما سریعتر از سایر قسمت ها رخ می دهد. در مرحله ایجاد فشار، به دلیل افزایش فشار بستر با القای خوراک و فرایند جذب، دما افزایش می یابد.

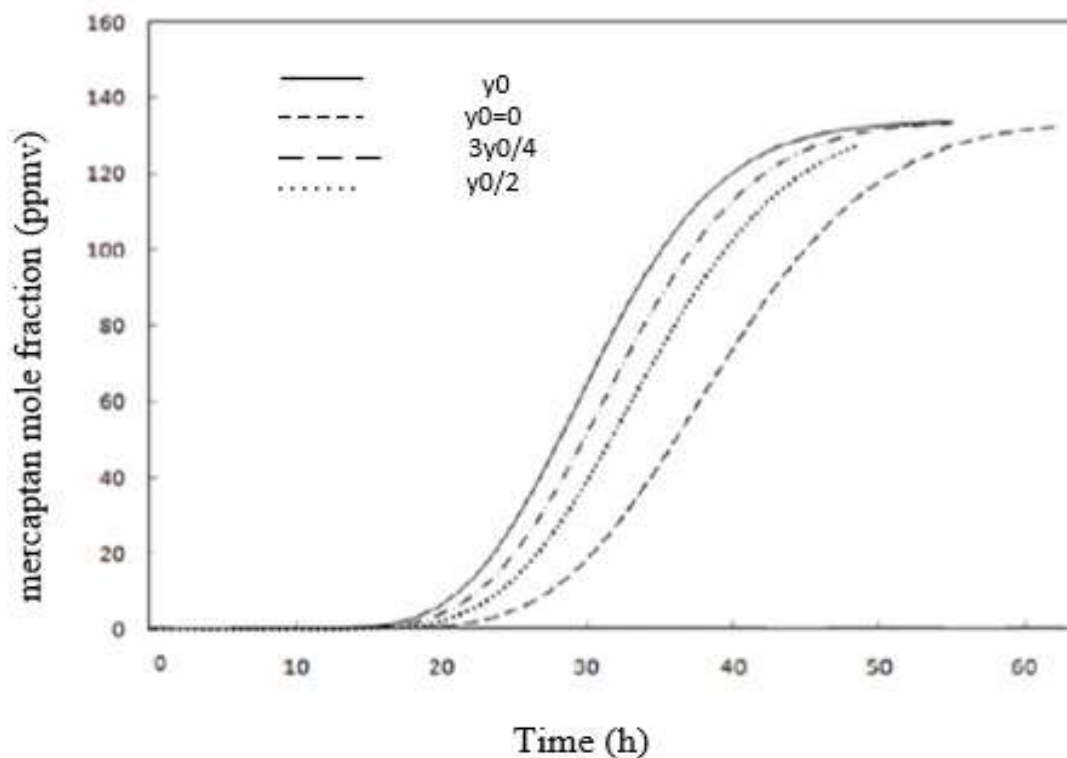


شکل (۴-۱۸) تغییرات دمایی در هر چرخه در قسمت های مختلف بستر از پایین به بالا، در شرایط ثابت.

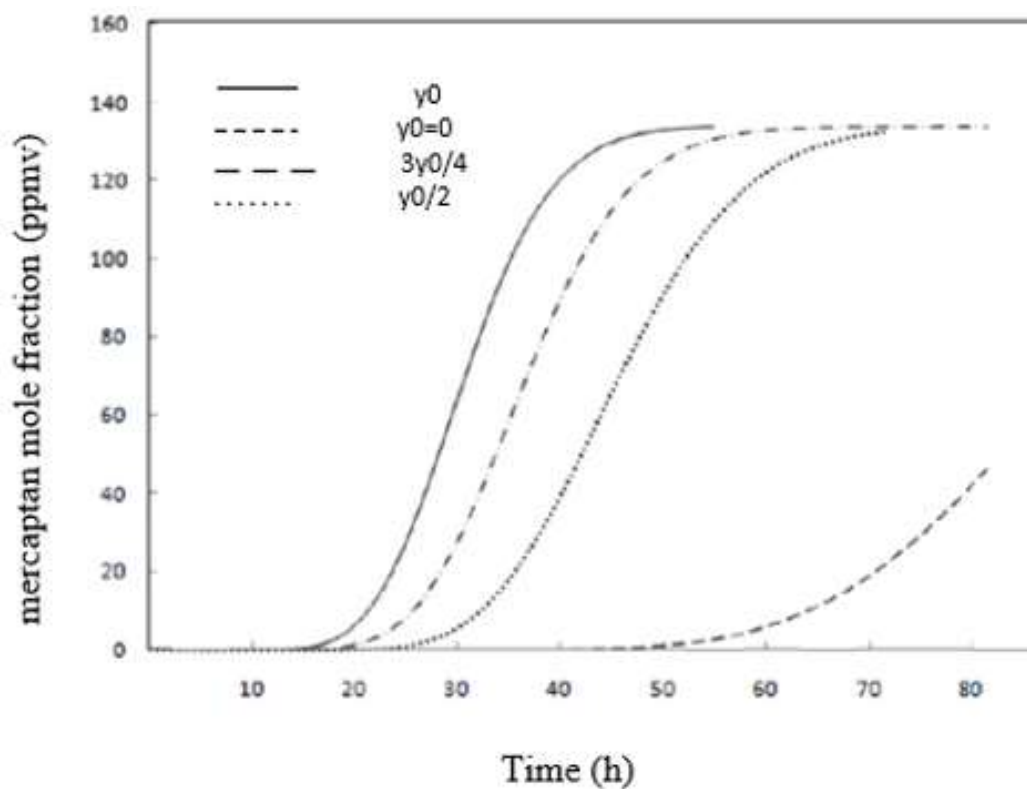
۴-۳- آنالیز پارامتری

۴-۳-۱- اثر ترکیب خوراک

ترکیب خوراک ورودی به طور معناداری بر کیفیت محصول تأثیر می گذارد و گاهی از اوقات، فرایند بالادستی ممکن است موجب تغییر در ترکیب خوراک شود. شکل (۴-۲۰) و شکل (۴-۲۱) به ترتیب اثر دی اکسیدکربن و ترکیب ورودی هیدروکربن های سنگین را بر منحنی های پیشرفت مرکاپتان نشان می دهند.



شکل (۴-۱۹) مقایسه بین منحنی های پیشرفت مرکاپتان خروجی در حالت جذب، برای بخش های مختلف مول ورودی (y_0) دی اکسید کربن؛ در حالت پایدار.

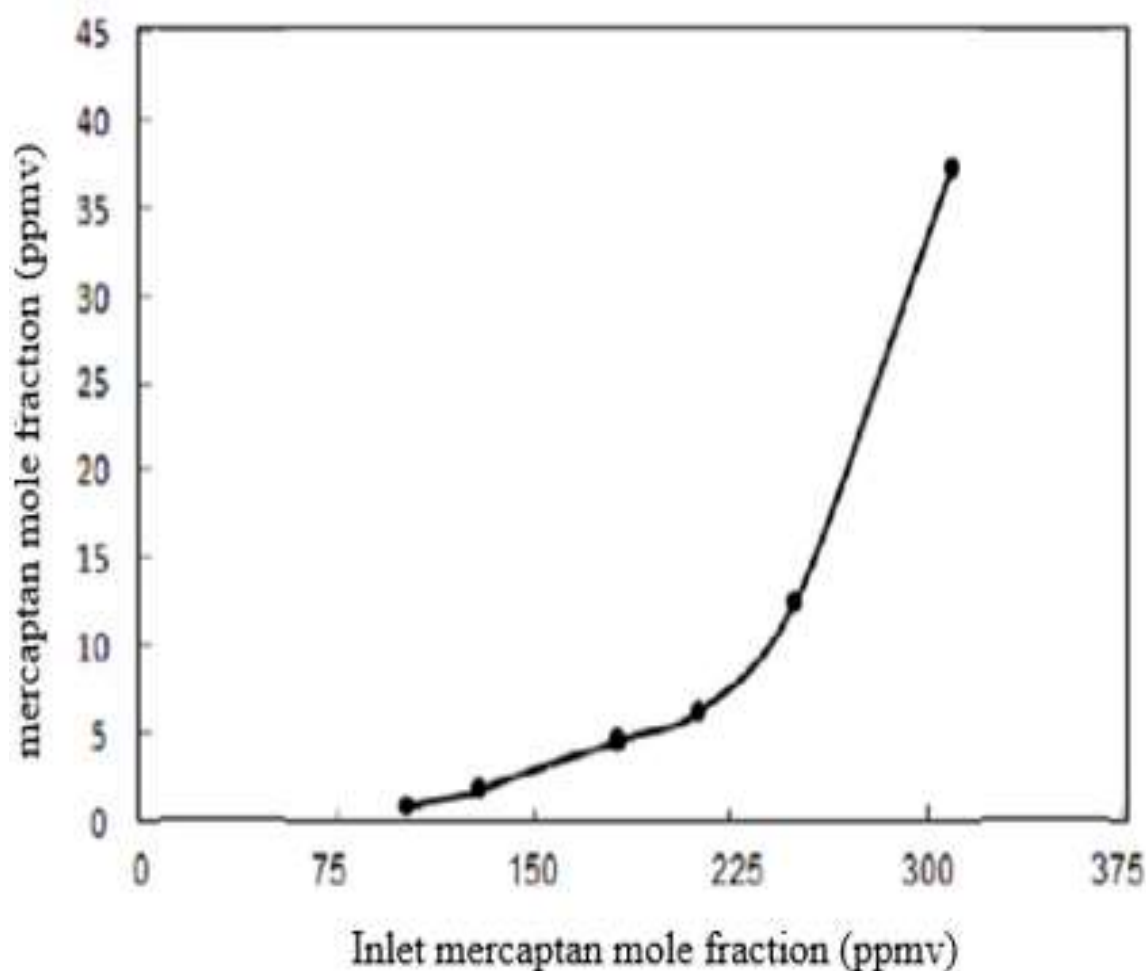


شکل (۴-۲۰) مقایسه بین منحنی های پیشرفت مرکاپتان خروجی در حالت جذب، برای بخش های مختلف مول ورودی (y_0) هیدروکربن های سنگین ؛ در حالت پایدار.

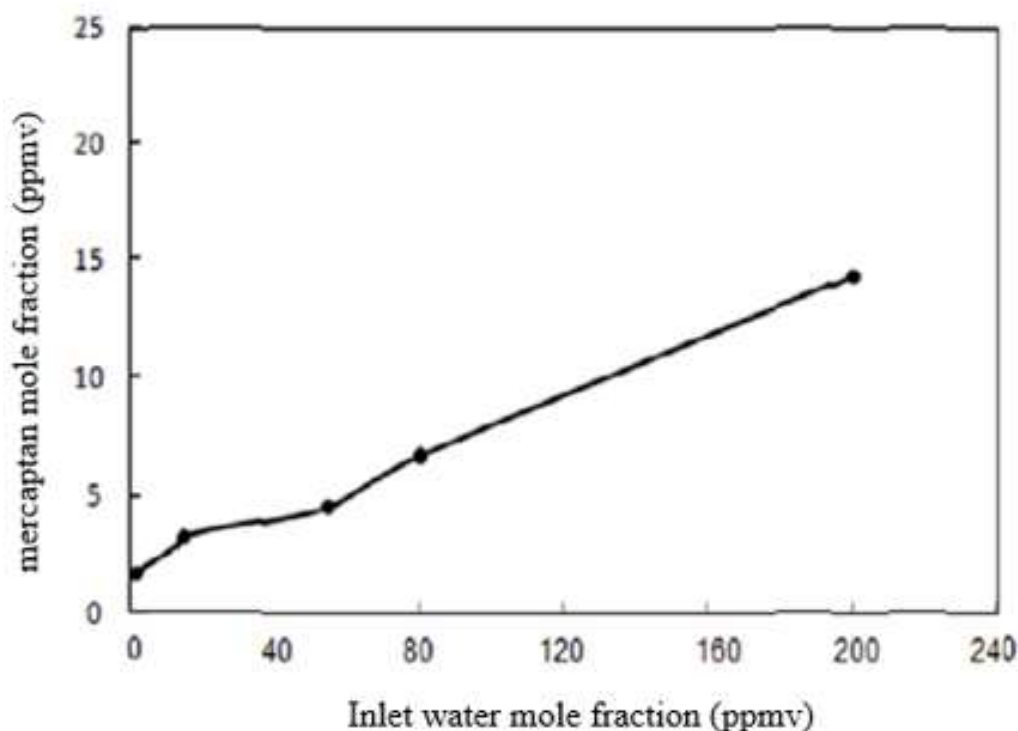
همانطور که مشاهده می شود، اثر HC بر جذب مرکاپتان بسیار معنادارتر از CO_2 است، به طوری که کاهش ۲۵ درصدی در غلظت ورودی هیدروکربن های سنگین، حدود ۴ ساعت به زمان پیشرفت در مرحله جذب می افزاید. تمایل زیاد X_{13} به HC و دی اکسید کربن موجب اشغال سطح و کاهش توانایی جذب مرکاپتان می شود.

بنابراین به عنوان یک پیشنهاد می توان گفت که جایگزینی AC با جاذب می تواند روند جذب دی اکسید کربن و همچنین بخار آب را بر روی X_{13} تسهیل کند.

همانطور که قبلاً بیان شد، بخار آب یک مؤلفه ای است که تأثیر قابل توجهی بر جذب مرکاپتان دارد و در جذب X_{13} با مرکاپتان رقابت می کند. در شکل (۴-۲۲) و شکل (۴-۲۳) تأثیر مرکاپتان ورودی و ترکیب بخار آب بر خلوص محصول نشان داده می شود.



شکل (۴-۲۱) اثر کسر مولی ورودی در مرکاپتان؛ بر روی کسر مولی خروجی مرکاپتان در شرایط پایدار.



شکل (۴-۲۲) اثر کسر مولی ورودی در بخار آب بر روی کسر مولی خروجی مرکاپتان در شرایط پایدار.

همانطور که انتظار می رفت، با افزایش غلظت ورودی بخار آب، میزان خروجی مرکاپتان با همان ارتفاع AC پیش لایه در حال افزایش است. با مقایسه شکل (۴-۲۲) و شکل (۴-۲۳)، حساسیت بیشتر جذب مرکاپتان در ارتباط با مرکاپتان ورودی نسبت به بخار آب نشان داده می شود. این امر به دلیل وجود یک پیش لایه AC است که از ورود بخار آب به لایه X۱۳ ممانعت می کند.

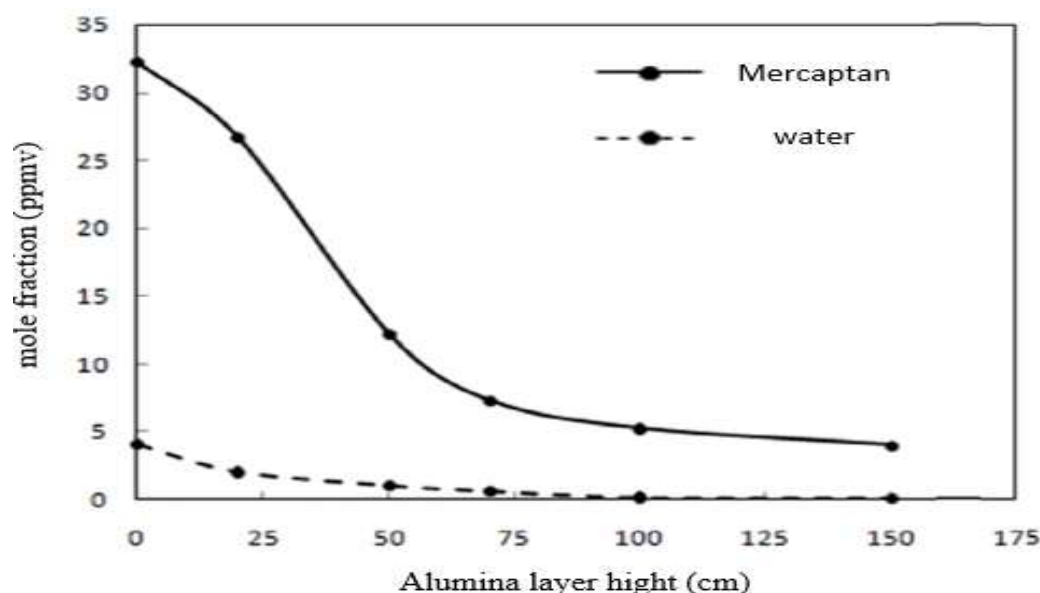
بخار آب از قبل توسط این لایه جذب می شود، در حالی که تمام مرکاپتان ها و همچنین بخار آب های باقی مانده باید توسط X۱۳ جذب شوند. وجود بخار آب تا بیش از ۶۰ ppmv در خوراک، هیچ گونه تأثیر معناداری بر خلوص محصولی که در آن مرکاپتان خروجی تنها به مقدار ۵ ppmv نزدیک می شود، نشان نداده است. نتایج حاصل از شبیه سازی نشان می دهد که تمام بخار آب ورودی توسط AC جذب گردیده و برای رقابت با جذب مرکاپتان به لایه X۱۳ نمی رسد. روند شبیه سازی نشان می دهد که بستر می تواند خوراک ساخته شده از ۲۳۰ ppmv از مرکاپتان و حداکثر ۱۲۰ ppmv از بخار آب را با استفاده از شرایط عملیاتی تجاری یکسان، تا سطح استاندارد مورد نظر خالص کند.

اثر طول AC

لایه AC بر روی بستر به منظور جذب بخار آب از گاز طبیعی در شرایط قبل از ورود به لایه دوم ایجاد می شود. محتوای بخار آب ابتدا توسط لایه AC جذب شده و از ورود آن به لایه دوم X۱۳ جلوگیری می شود.

بنابراین، طول AC عامل مهمی در طراحی ستون است.

شکل (۴-۲۴) اثر طول AC را بر مرکاپتان و کسر مول خروجی بخار آب نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، با افزایش ارتفاع AC، بخش خروجی مرکاپتان و بخار آب کاهش می یابد. در صورت عدم وجود AC، مرکاپتان خروجی به بیش از ۳۰ ppm افزایش می یابد و خروجی بخار آب به ۴ ppm نزدیک می شود، این در حالی است که در حضور ۷۵ سانتی متر از AC بر روی X۱۳، مرکاپتان می تواند به کمتر از ۱۰ ppmv کاهش یابد.



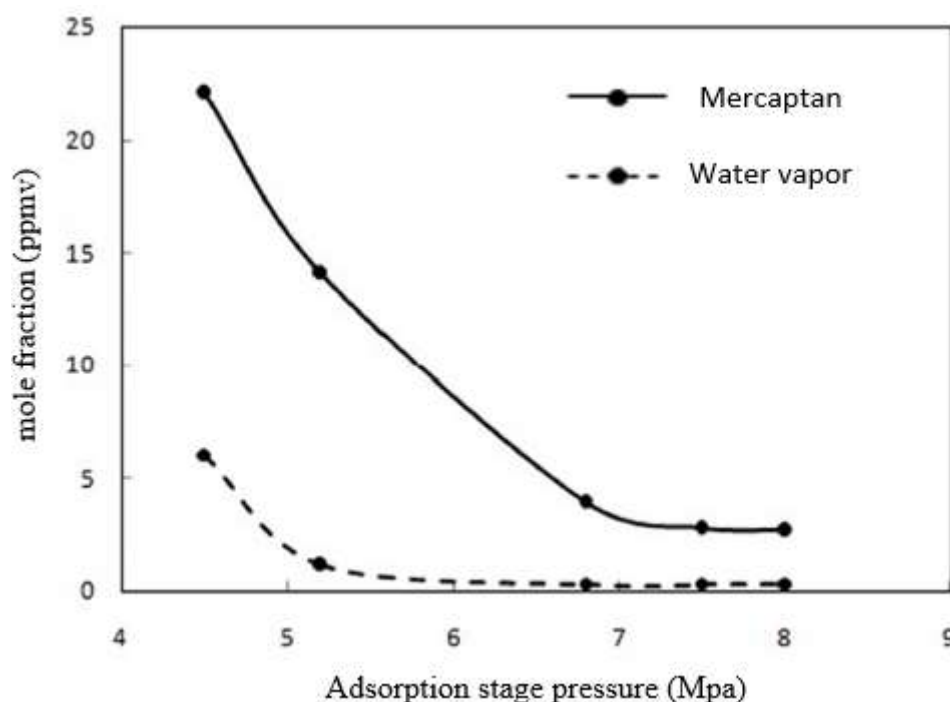
شکل (۴-۲۳) تأثیر ارتفاع AC بر کسر مولی مرکاپتان و خروجی بخار آب، در حالت پایدار.

مطابق شکل، افزایش آلومینا به بیش از ۱۰۰ سانتی متر، تأثیر معناداری بر نتایج خروجی مرکاپتان ندارد. این بدان معناست که برای ارتفاع ۱۰۰ سانتی متر و بیشتر، با جذب آلومینا به تمام محتوای بخار آب ظرفیت جذب مرکاپتان X۱۳ ثابت و بدون تغییر خواهد ماند.

۴-۳-۲- تأثیر فشار بر مرحله جذب

تأثیر ناشی از فشار مرحله جذب در محدوده ۴.۵ تا ۸ مگاپاسکال بر مرکاپتان و ترکیب خروجی بخار آب در شکل (۴-۲۵) نشان داده می شود. افزایش میزان فشار باعث بهبود جذب تعادلی مرکاپتان و بخار آب می شود، بنابراین کسر ناخالصی ها با افزایش فشار بستر کاهش می یابد، با این حال تأثیر فشار بر جذب مرکاپتان بیش از جذب آب است. نتایج نشان می دهد که میزان بالای کارایی حذف مرکاپتان با افزایش فشار تا ۶.۸، سرعت تغییر کاهش می یابد و این در حالی است که میزان جذب آب به ویژه پس از رسیدن به

۵.۲ مگاپاسکال به میزان قابل توجهی وابسته به فشار نیست.



شکل (۴-۲۴) تأثیر فشار مرحله جذب بر کسر مولی خروجی مرکاپتان و بخار آب، در شرایط پایدار.

افزایش میزان فشار به منظور دستیابی به سطوح پایین تر مرکپتان خروجی، به هزینه های بیشتری مانند برق کمپرسورها و استفاده از شیرهای گران قیمت دارد، بنابراین کشف فشار مطلوب امر بسیار مهمی به شمار می رود.

با توجه به شکل، برای یک مقدار هدف از ترکیب خروجی مرکاپتان به میزان کمتر از ۱۰ ppmv، ما می توانیم یک فشار عملیاتی در حدود ۶ مگاپاسکال را به عنوان یک گزینه مناسب برای کاهش معنادار هزینه های عملیاتی انتخاب کنیم، در حالی که روند تجاری در حال حاضر در پیرامون فشار اسمی ۶.۸ Mpa فعالیت می کند. به این ترتیب می توانیم از اتلاف تقریباً ۱۹۰ کیلووات انرژی که معادل ۳۸۰۰۰ دلار سود اقتصادی در هزینه عملیاتی در سال است، ممانعت کنیم.

۴-۳-۳- تأثیر دمای بازسازی

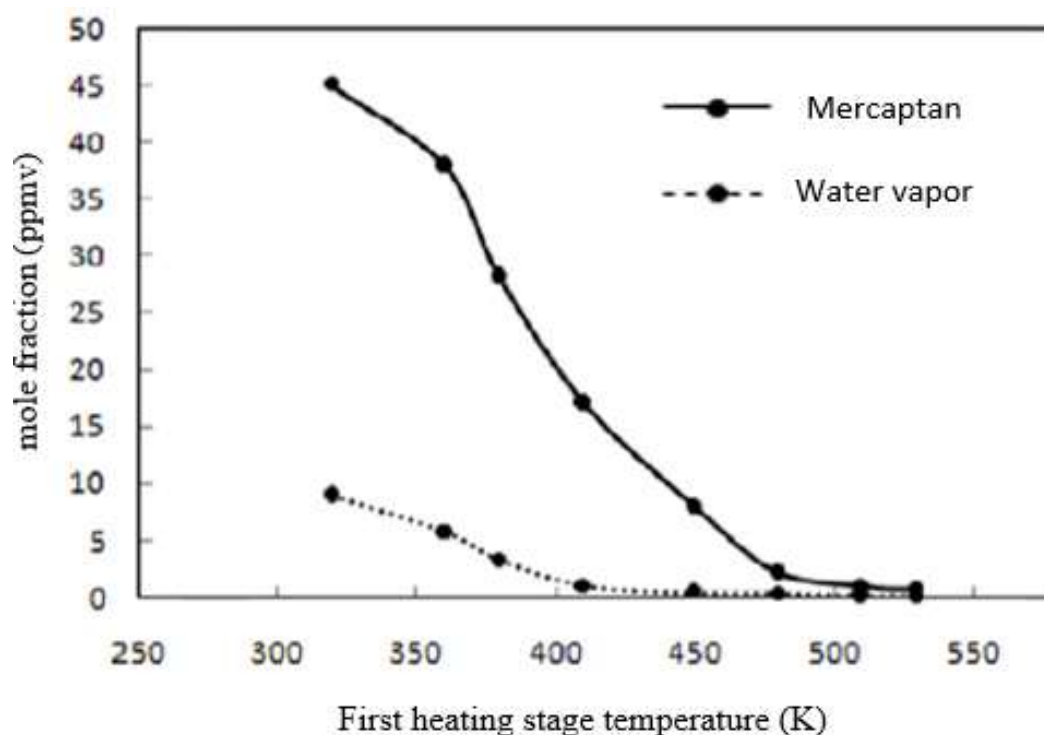
دمای مرحله اول و دوم، یکی دیگر از پارامترهای مهم در تصفیه محصول است. دمای فرآیند در مرحله اول گرمایش، ۴۸۰ K و در مرحله دوم گرمایش، ۵۹۰ K است. تأثیر دمای گرمایش بر کسر خروجی مرکاپتان

در شکل (۴-۲۶) و شکل (۴-۲۷) نشان داده می شود.

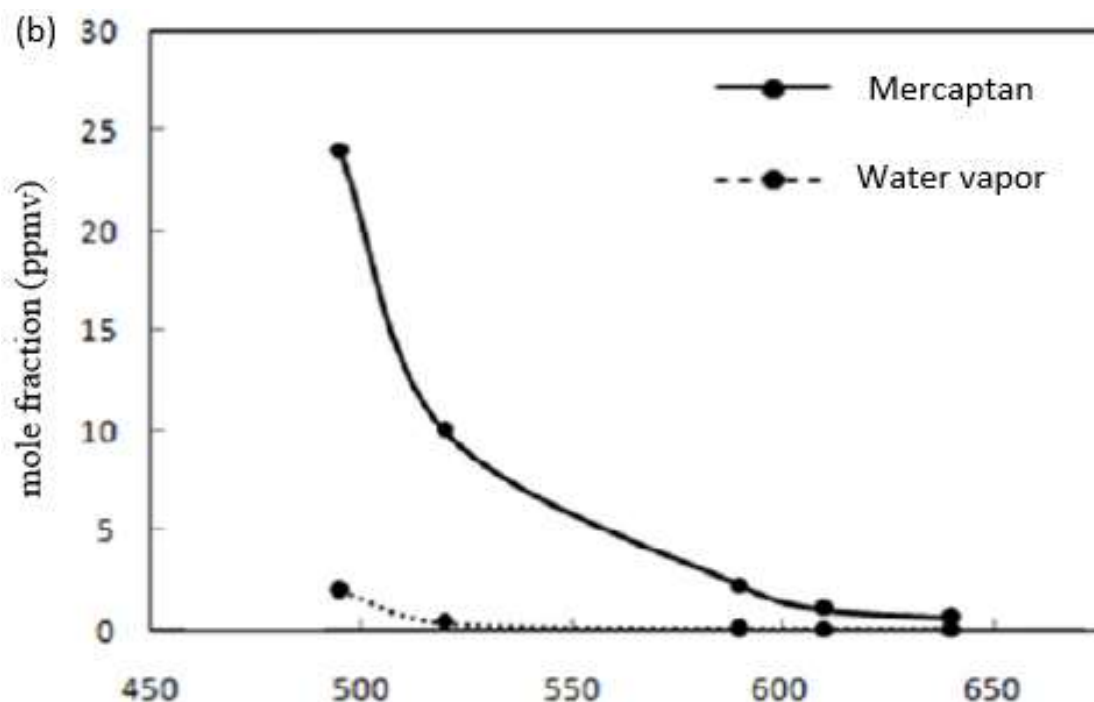
شکل (۴-۲۶) بر اساس سطوح مختلف درجه حرارت مرحله اول گرمایش و شکل (۴-۲۷) مطابق با دماهای مختلف مرحله دوم گرمایش بدست می آید. هر یک از تصاویر با این فرض که دمای گرمایش مرحله دیگر در طرح اسمی خود بصورت ثابت حفظ شود، بدست می آیند. مطابق با شکل، افزایش دما در مرحله اول و نیز در مرحله دوم گرمایش منجر به کاهش میزان بخار آب و کسری خروجی مرکاپتان می شود. این روند کاهشی در هر دو مرحله گرمایشی، برای مرکاپتان شدیدتر از آب است که این امر نشان دهنده حساسیت بیشتر رهاسازی مرکاپتان نسبت به دماست.

افزایش میزان درجه حرارت در مرحله گرمایش به بیش از ۴۵۰ K در مرحله اول و بیش از ۵۴۰ K در مرحله دوم، تأثیر ضعیفی در حذف مرکاپتان نشان می دهد.

در حقیقت، دمای مذکور می تواند به عنوان یک مورد اقتصادی برای صرفه جویی در مصرف انرژی و نه شرایط عملیاتی اسمی، مطرح شود. با جایگزینی دمای فوق، انرژی مورد نیاز برای گرمایش از ۱۶۵۰ (کیلووات) به ۱۴۰۰ (کیلووات) کاهش می یابد که این تقریباً برابر با ۱۱۰۰۰ (دلار / سال) کاهش در هزینه های عملیاتی است.



شکل (۴-۲۵) تأثیر دمای بازسازی بر مرکاپتان خروجی و کسر مولی بخار آب در مرحله اول؛ در حالت پایدار



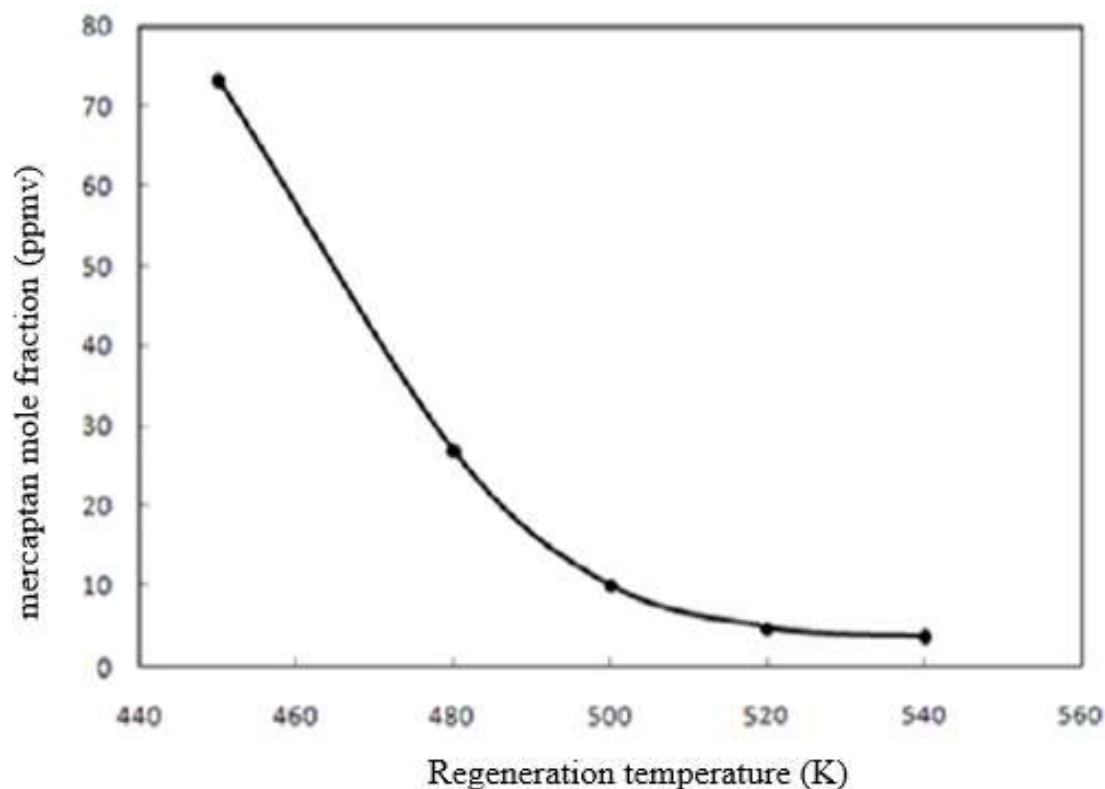
شکل (۴-۲۶) تأثیر دمای بازسازی بر مرکاپتان خروجی و کسر مولی بخار آب در مرحله دوم (b)؛ در حالت پایدار

بر اساس توضیحات ارائه شده در بخش های قبل، بخار آب در مرحله اول گرمایش تقریباً بازسازی می شود و مرحله دوم گرمایش، عمدتاً برای بازسازی مرکاپتان در نظر گرفته می شود.

این اثر به دلیل شیب بسیار کم و مقدار کسر مولی خروجی آب در مرحله دوم، مشهود است و در شکل (۴-۲۷) نشان داده می شود. بعلاوه اینکه به عنوان یک پیشنهاد، با دستیابی به درجه حرارت مطلوب و استفاده از یک مرحله گرمایش که مدت زمان آن برابر با مدت زمان ترکیبی دو مرحله است، پس از فرآیند چرخشی می توان به شرایط تصفیه مجاز و استاندارد مرکاپتان دست یافت.

شکل (۴-۲۸) کسر مولی خروجی مرکاپتان را برای یک مرحله گرمایشی در پنج دمای مختلف نشان می دهد.

شکل (۴-۲۸) کسر مولی خروجی مرکاپتان را برای یک مرحله گرمایشی در پنج درجه حرارت مختلف نشان می دهد.



شکل (۴-۲۷) کسر مولی خروجی مرکاپتان در دمای مختلف بازسازی به مدت ۱۲ ساعت در یک مرحله گرمایشی در شرایط پایدار.

بر اساس شکل (۴-۲۸)، تنها با استفاده از یک مرحله گرمایشی به مدت ۱۲ ساعت در دمای 500 K نیز بسترها به اندازه کافی بازسازی می‌شوند، به طوری که بستر در مرحله جذب بعدی مرکاپتان را با مقدار مجاز جذب می‌کند. این دما می‌تواند به عنوان دمای مطلوب برای زمانی انتخاب شود که بستر به جای دو مرحله در دمای 480 K و 590 K از یک مرحله گرمایش استفاده می‌کند.

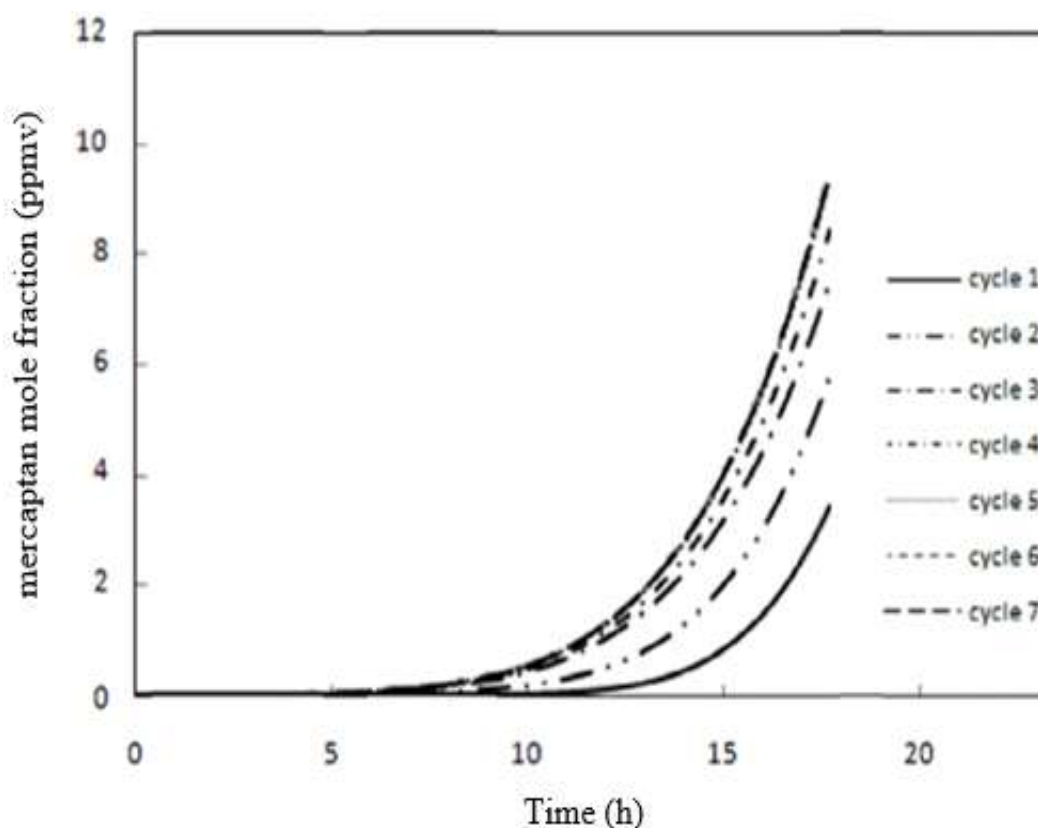
فعالیت با این دما نه تنها باعث صرفه جویی در انرژی 225 (کیلووات)، بلکه باعث می‌شود که این فرآیند از کار با امکانات اضافی ممانعت کند.

۴-۳-۴- منحنی پیشرفت در شرایط جدید

سرانجام، پارامترهای عملیاتی مورد مطالعه از قبیل نسبت تصفیه به خوراک، دمای بازسازی و فشار جذب در شرایط ملایم انتخاب شده و همزمان برای تولید ناخالصی گاز طبیعی خروجی در نظر گرفته شدند. با استفاده از نتایج حاصل از آنالیز پارامتری، به جای استفاده از دو مرحله گرمایش در دماهای مختلف، مرحله

گرمایش به مدت ۱۲ ساعت در یک مرحله انجام شد و دما در 510 K فشار بستر در میزان 6.1 مگاپاسکال تثبیت شد و نسبت تصفیه به خوراک به 0.045 کاهش یافت.

منحنی پیشرفت مرحله جذب در شرایط عملیاتی ذکر شده در شکل (۴-۲۹) برای هفت چرخه راه انداز شبیه ساز نشان داده می شود و نتایج نشان می دهد که مقدار مرکاپتان خروجی به میزان کمتر از 10 ppmv است که آن حداکثر مقدار مجاز برای فرآیند حذف گوگرد از گاز طبیعی می باشد.



شکل (۴-۲۸) کسر مولی خروجی مرکاپتان از مرحله جذب در شرایط عملیاتی جدید و هفت چرخه متوالی حاصل از شبیه سازی.

فصل ۵:

جمع‌بندی و پیشنهادها

۵-۱- نتیجه‌گیری

به منظور حذف مرکاپتان از گاز طبیعی در حضور بخار آب، دی اکسیدکربن و هیدروکربن‌های سنگین‌تر، مدل سازی ریاضی جذب دینامیکی چند جزئی انجام شد. این مدل در یک فرآیند جذب چرخه ای به منظور شبیه سازی فرآیند تجاری تصفیه گاز طبیعی با روش PTSA در ستون‌های دو لایه که در شش مرحله به ازای هر چرخه کار می کنند، استفاده شد.

جاذب‌ها به عنوان آلومینای فعال تجاری و X_{13} با خصوصیات مشخص و ویژگی وابسته به دمای ایزو ترم بودند. سازگاری مناسب موجود بین داده های خروجی شبیه سازی شده و قابلیت واقعی، این مدل را برای شبیه سازی تصفیه گاز طبیعی از مرکاپتان و بخار آب در حضور ناخالصی‌های دیگر تأیید کرد. تأثیر شرایط عملیاتی بر روی بهره وری فرآیند توسط این شبیه ساز بررسی شد.

این نتیجه بدست آمد که ارتفاع AC یک پارامتر قابل توجه برای طراحی بوده که باید بر اساس محتوای آب خوراک و سرعت جریان ورودی بهینه شود تا از انتشار آب به لایه X_{13} ممانعت نموده و به راندمان بالایی از فرآیند دست یابد.

گاهی از اوقات که ناخالصی های خوراک به میزان زیادی افزایش می یابند، توجیه شرایط عملیاتی به منظور دستیابی به همان سطح استاندارد از ناخالصی های گوگرد، ضروری است و بنابراین، شبیه ساز فعلی برای پیش بینی شرایط جدید راه اندازی می شود. فشار مرحله جذب، نسبت تصفیه به خوراک و دمای بازسازی به عنوان مؤثرترین پارامترها در کارایی حذف گوگرد بودند.

نتایج حاصل نشان داد که وجود سایر ناخالصی ها همچون دی اکسیدکربن و هیدروکربن‌های سنگین به شکل متنوعی بر روی راندمان حذف مرکاپتان تأثیر می گذارند. در این مطالعه، شرایط اصطلاحاً عملیاتی به منظور بررسی امکان سنجی این فرآیند تجاری برای صرفه جویی بیشتر در انرژی، توجیه شد. نتیجه حاصل از شبیه سازی نشان داد که با تنظیم پارامترهای عملیاتی می توان در مصرف انرژی بیشتر، صرفه جویی نمود.

این فرآیند تجاری به جاذب دو لایه مجهز بوده و تنها برای حذف مرکاپتان طراحی شده است، در حالی که اگر بستر به لایه سوم مانند کربن فعال برای جذب CO_2 مجهز شود، فرایند حذف CO_2 می تواند همراه با حذف مرکاپتان انجام شود.

به این ترتیب، حذف گوگرد و CO_2 به طور همزمان قابل انجام بوده و از شبیه ساز ارائه شده می توان برای طراحی مناسب و بهینه سازی بیشتر نیروگاه جدید استفاده کرد.

مراجع

- [1] G. Weber, J. P. Bellat, F. Benoit, and C. Paulin, "Adsorption equilibrium of light mercaptans on faujasites," *Adsorption*, vol. 11, pp. 183–188, 2005.
- [2] G. Weber, F. Benoit, J. P. Bellat, C. Paulin, P. Mougin, and M. Thomas, "Selective adsorption of ethyl mercaptan on NaX zeolite," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 109, pp. 184–192, 2008.
- [3] J. P. Bellat, F. Benoit, G. Weber, C. Paulin, P. Mougin, and M. Thomas, "Adsorption equilibria of binary ethylmercaptan/hydrocarbon mixtures on a NaX zeolite," *Adsorption*, vol. 14, pp. 501–507, 2008.
- [4] M. Kim, J. Jee, Y. Bae, and C. Lee, "Parametric study of pressure swing adsorption process to purify oxygen using carbon molecular sieve," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 7208–7217, 2005.
- [5] S. P. Knaebel, D. Ko, and L. T. Biegler, "Simulation and optimization of a pressure swing adsorption system: recovering hydrogen from methane," *Adsorption*, vol. 11, pp. 615–620, 2005.
- [6] A. C. Silva and A. E. Rodrigues, "Separation of n/iso-paraffins mixtures by pressure swing adsorption," *Separation and Purification Technology*, vol. 13, pp. 195–208, 1998.
- [7] A. Mendes, C. Costa, and A. Rodrigues, "Oxygen separation from air by PSA: Modelling and experimental results: Part I: Isothermal operation," *Separation and Purification Technology*, vol. 24, pp. 173–188, 2001.
- [8] S. Bashkova, A. Bagreev, and T. J. Bandosz, "Adsorption of methyl mercaptan on activated carbons," *Environmental Science & Technology*, vol. 36, pp. 2777–2782, 2002.
- [9] B. Shirani, T. Kaghazchi, and M. Beheshti, "Water and mercaptan adsorption on 13X zeolite in natural gas purification process," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, pp. 253–260, 2010.
- [10] L. Zhou, M. Yu, L. Zhong, and Y. Zhou, "Feasibility study on pressure swing sorption for removing H₂S from natural gas," *Chemical Engineering Science*, vol. 59, pp. 2401–2406, 2004.
- [11] W. Cho, K. Lee, and H. Chang, "Evaluation of pressure-temperature swing adsorption for sulfur hexafluoride (SF₆) recovery from SF₆ and N₂ gas mixture," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, pp. 2196–2201, 2011.
- [12] V. Mulgundmath and F. H. Tazel, "Optimization of carbon dioxide recovery from flue gas in a TPSA system," *Adsorption*, vol. 16, pp. 587–598, 2010.
- [13] T. S. Pugsley, F. Berruti, A. Chakma, "Computer simulation of a novel circulating fluidized bed pressure-temperature swing adsorber for recovering carbon dioxide from flue gases," *Chemical Engineering Science*, vol. 49, pp. 4465–4481, 1994.
- [14] J. D. Seader, E. J. Henley, and D. K. Roper, *Separation process principles*, 3rd Ed. New York: Wiley, 2010.
- [15] D. Ferreira and R. Magalhães, "Effective adsorption equilibrium isotherms and breakthroughs of water vapor and carbon dioxide on different adsorbents," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 10201–10210, 2011.
- [16] A. Ryzhikov, V. Hulea, D. Tichit, C. Leroi, D. Anglerot, B. Coq, and P. Trens, "Methyl mercaptan and carbonyl sulfide traces removal through adsorption and catalysis on zeolites and layered double hydroxides," *Applied Catalysis A: General*, vol. 397, pp. 218–224, 2011.
- [17] M. H. Chahbani and D. Tondeur, "Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption," *Separation and Purification Technology*, vol. 20, pp. 185–196, 2000.

- [18] M. Mehdipour and S. Fatemi, "Modeling of a PSA-TSA process for separation of CH₄ from C₂ products of OCM reaction," *Separation Science and Technology*, vol. 47, pp. 1199–1212, 2012.
- [19] F. A. Da Silva, J. A. Silva, and A. E. Rodrigues, "A general package for the simulation of cyclic adsorption processes," *Adsorption*, vol. 5, pp. 229–244, 1999.
- [20] D. Green and R. Perry, *Perry's chemical engineers' handbook*, 8th Ed. New York: McGraw-Hill, 2007.
- [21] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport phenomena*, 2nd Ed. New York: Wiley, 2002.
- [22] S. Farooq and D. M. Ruthven, "A comparison of linear driving force and pore diffusion models for a pressure swing adsorption bulk separation process," *Chemical Engineering Science*, vol. 45, pp. 107–115, 1990.
- [23] P. Cruz, F. D. Magalhães, and A. Mendes, "Generalized linear driving force approximation for adsorption of multicomponent mixtures," *Chemical Engineering Science*, vol. 61, pp. 3519–3531, 2006.
- [24] D. M. Ruthven, S. Farooq, and K. S. Knaebel, *Pressure swing adsorption*, 1st Ed. New York: Wiley- VCH, 1994.
- [25] M. Suzuki and J. Smith, "Axial dispersion in beds of small particles," *The Chemical Engineering Journal*, vol. 3, pp. 256–264, 1972.
- [26] R. T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*. Boston: World Scientific Publishing Company, 1987.
- [27] N. Wakao, T. Funazkri, and S. Kaguei, "Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds; Correlation of sherwood numbers," *Chemical Engineering Science*, vol. 34, pp. 325–336, 1978.
- [28] Y. Wang and M. D. Levan, "Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water Vapor on zeolites 5A and 13X and silica gel: pure components," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 54, pp. 2839–2844, 2009.
- [29] Boroojerdi, S., Erfani, A., Dehghani, A., Hamzavi, A., Abyaneh, M.Z., 2013. Simulationassisted study of temperature, pH, energy consumption and separation performance for different amines and amine mixtures in CO₂ removal of ammonia plant. *Pet. Coal* 55 (4), 273e282
- [30] Budzianowski, W., 2011a. CO₂ reactive absorption from flue gases into aqueous ammonia solutions: the NH₃ slippage effect. *Environ. Prot. Eng* 37 (4), 5e19.
- [31] Budzianowski, W., 2011b. Mitigating NH₃ vaporization from an aqueous ammonia process for CO₂ capture. *Int. J. Chem. React. Eng.* A58. Art. No.
- [32] Budzianowski, W., 2015. Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO₂ capture by absorption: a review. *Int. J. Glob. Warm.* 7 (2), 184e225
- [33] Budzianowski, W., Koziol, A., 2005. Stripping of ammonia from aqueous solutions in the presence of carbon dioxide. Effect of negative enhancement of mass transfer. *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (A2), 196e204.

ضمیمه

A.1. انتشار مولکولی

انتشار مولکولی مؤلفه i در مخلوط، $D_{m,i}$ ، با معادله زیر محاسبه می شود:

$$D_{m,i} = \frac{1 - y_i}{\sum_{x=j}^n \frac{y_i}{D_{i,x}}} \quad (A.1)$$

که در این معادله، y_i کسر مولی مؤلفه i ام و n تعداد کل اجزا در مخلوط گاز است. انتشار مولکولی هر مؤلفه از میان مخلوط به عنوان معادله زیر در نظر گرفته شد، زیرا متان مؤلفه غالب می باشد:

$$D_{m,i} = D_{CH_4,i} = D_{i,j} \quad (A.2)$$

که در این معادله، نفوذ پذیری مولکولی D_{ij} مخلوط های گازی دوظرفیته توسط معادله ویلک-لی محاسبه شد.

پیش بینی و همبستگی خواص فیزیکی:

متان مؤلفه غالب فاز گازی است، بنابراین تمامی خصوصیات فیزیکی به عنوان خواص متان در نظر گرفته می شود. ظرفیت حرارتی ویژه گاز خالص، C_{pg} به شرح زیر محاسبه شده است:

$$C_{pg} = a + b \left(\frac{c}{T} \times \frac{2}{(\exp(\frac{c}{T}) - \exp(-\frac{c}{T}))} \right) + d \left(\frac{e}{T} \times \frac{2}{(\exp(\frac{e}{T}) - \exp(-\frac{e}{T}))} \right) \quad (A.3)$$

که در این معادله، ضرایب همبستگی فوق در جدول A2 ذکر می شود.

جدول (A2) ضرایب همبستگی ظرفیت گرمایی متان

	a $\times 10^{-4} (J.mol^{-1}.K^{-1})$	b $\times 10^{-3} (J.mol^{-1}.K^{-1})$	c $\times 10^{-3} (K)$	d $\times 10^{-4} (J.mol^{-1}.K^{-1})$	e $\times 10^{-4} (K)$
CH ₄	3.33	0.7993	2.0869	4.16	9.92

به منظور پیش بینی گرانیوی گاز خالص در فشارهای بالا از معادله زیر استفاده شد:

$$\mu - \mu_0 = 5 \times 10^{-11} \frac{M^{\frac{1}{2}} P^{\frac{2}{3}}}{T_c^{\frac{1}{6}}} (\exp(1.493 \rho_r) - \exp(-1.11 \rho_r^{1.858})) \quad (A.4)$$

که در این معادله، P_c ، T_c و ρ_r به ترتیب فشار بحرانی، دمای بحرانی و کاهش تراکم، Mo ویسکوزیته فشار پایین با توجه به معادله زیر است:

$$\mu_0 = 4.6 \times 10^{-7} \frac{NM^{\frac{1}{2}} P_c^{\frac{2}{3}}}{T_c^{\frac{1}{6}}} \quad (A.5)$$

که در آن:

$$N = 0.00034 T_r^{0.94} \text{ for } T_r \leq 1.5 \quad (A.6)$$

$$N = 0.0001778 (4.85 T_r - 1.67)^{0.625} \text{ for } T_r > 1.5 \quad (A.7)$$

رسانایی حرارتی برای گاز خالص، kg، بالاتر از فشار اتمسفری، با استفاده از روش Stiel و Thodos به شرح

زیر محاسبه شد:

$$k_g = k'_g + \frac{A \times 10^{-4}(e^{F\rho_r} + D)}{\left(\frac{T_c^{\frac{1}{6}} M^{\frac{1}{2}}}{P_c^{\frac{2}{3}}}\right) Z_c^5} \quad (A.8)$$

$\rho_r < 0.5$	$A = 2.702$	$F = 0.535$	$D = -1.000$
$0.5 < \rho_r < 2.0$	$A = 2.528$	$F = 0.670$	$D = -1.069$
$2.0 < \rho_r < 2.8$	$A = 0.574$	$F = 1.155$	$D = 2.016$

که در این معادله، Z_c عامل تراکم پذیری بحرانی و k'_g رسانایی گرمایی گاز در T و فشار اتمسفری به شرح زیر می باشد:

$$k_g = 4.45 \times 10^{-7} T_r \frac{C_{pg}}{\lambda} \quad (A.9)$$

که در آن:

$$\lambda = T_c^{1/6} M^{1/2} \left(\frac{101.325}{P_c}\right)^{2/3} \quad (A.10)$$

A.3 پارامترهای انتقال جرم و حرارت برای جذب کینتیکی

پارامترهای مدل متوسط با معادلات ذکر شده محاسبه می گردد و از آنها در شبیه سازی استفاده شد، مراحل جذب، گرمایش ۱ و ۲ در جدول A3 ذکر می شود.

مرحله		Zeolite 13X	آلومینای فعال
جذب	$k_{avg}(\frac{1}{s})$		
	بخار آب	0.00098	0.00014
	مرکاپتان	0.00093	
	کربن دی اکسید	0.00141	0.008205
	هیدروکربن های سنگین	0.00731	
	$D_{ax,avg}(\frac{cm^2}{s})$		
	بخار آب	1.7028	2.4177
	مرکاپتان	1.7031	2.4182
	کربن دی اکسید	1.7021	2.4171
	هیدروکربن های سنگین	1.7025	2.4172
	$k_{ax,avg}(\frac{w}{m.k})$	5.848	5.941
	$k_{i,avg}(\frac{kw}{m^2.k})$	3.1621	4.1246
مرحله ۱ گرمایش	$k_{avg}(\frac{1}{s})$		
	بخار آب	0.00991	0.0114
	مرکاپتان	0.01565	
	کربن دی اکسید	0.00281	2.2214
	هیدروکربن های سنگین	0.0066	
	$D_{ax,avg}(\frac{cm^2}{s})$		
	بخار آب	1.6742	2.3636
	مرکاپتان	1.6764	2.3689

	کربن دی اکسید	1.6754	2.3655
	هیدروکربن های سنگین	1.6753	2.3651
	$k_{ax,avg}(\frac{w}{m.k})$	0.574	0.598
	$k_{i,avg}(\frac{kw}{m^2.k})$	0.7142	0.903
مرحله ۲ گرمایش	$k_{avg}(\frac{1}{s})$		
	بخار آب	0.0311	0.051
	مرکاپتان	0.0592	
	کربن دی اکسید	0.0057	1.1369
	هیدروکربن های سنگین	0.0126	
	$D_{ax,avg}(\frac{cm^2}{s})$		
	بخار آب	2.0912	2.9657
	مرکاپتان	2.0927	2.9737
	کربن دی اکسید	2.0919	2.9682
	هیدروکربن های سنگین	2.0899	2.9591
	$k_{ax,avg}(\frac{w}{m.k})$	0.4548	0.4564
	$k_{i,avg}(\frac{kw}{m^2.k})$	0.7541	0.9654

Abstract:

Simulation of the pressure-temperature oscillation (PTSA) process was performed during six consecutive phases of cyclic operation to remove mercaptans from natural gas in a commercial two-bed commercial six-bed adsorption system. Its feed is a mixture of methane with water vapor, carbon dioxide, heavy hydrocarbons (C3 +) and mercaptan impurities. This process works in cyclic mode to continuously reduce the mercaptan content from 134 to less than 10 ppmv, which is the standard level in environmental regulations. The substrate consists of two layers of activated alumina, which specifically removes water vapor and 13X zeolite, respectively, to remove mercaptan from natural gas. Cycle stages such as adsorption at high pressure, pressure reduction, heating in two stages by purification of hot pure natural gas, column cooling and increasing pressure by feed supply were simulated sequentially. Dynamic model equations are made up of quadratic equilibria; Mercaptans model molecule, heavy hydrocarbon model molecule, carbon dioxide and water vapor in natural gas, total mass equilibrium, pressure drop equation and two energy balances consisting of solid and gas phases in the adiabatic column. It was observed that the cyclic absorption process approaches the steady state after seven cycles of program execution. The predicted molar fractions of this process were compared with the actual results and a good consistency was observed between the real data and the simulated results. Effective process parameters were investigated through parametric analysis of process efficiency. The pressure in the adsorption stage, the ratio of the refining process to the feed in the regeneration stage and the temperature of the heating stages 1 and 2 were the most important parameters affecting the efficiency of natural gas purification. In order to save energy, suggestions were made to improve the design conditions without significantly affecting the performance of the treatment.

Keywords: Simulation, Natural gas refining, Mercaptan removal, Cyclic adsorption process



Energy Institute of Higher Education

Modeling and simulation of pressure-temperature oscillation absorption process to remove mercaptan from wet natural gas

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for the
Degree of Master of Science in Mechanical Engineering - Energy
Conversion Trend**

By:

Reza savoji fard

Supervisor:

Dr. Yousef Yasi

Dr. Heydar Maddah

Spring 2021