



نشریه مهندسی گاز ایران

سال نهم / جلد پانزدهم / شماره اول

تابستان ۱۴۰۱

EISSN:25885-5251



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

نشریه مجله مهندسی گاز ایران

سال نهم . جلد پانزدهم . شماره اول . تابستان ۱۴۰۱

صاحب امتیاز: انجمن مهندسی گاز ایران
مدیر مسئول: دکتر محمدرضا امیدخواه
سر دبیر: دکتر رضا مسیبی بهبهانی
دبیر تخصصی: دکتر مرتضی زیودار
ویراستاری: تاهید امینی
صفحه آرایی: مهندس حمیدرضا کریمی
شماره شاپا: ۵۲۵۸۸-۵۲۵۸۱



هیأت تحریریه:

دکتر علی وطنی (دانشگاه تهران)
دکتر مرتضی زیودار (دانشگاه سیستان و بلوچستان)
دکتر وحید نقی خانی (دانشگاه صنعتی شریف)
دکتر سید علیرضا طباطبائی نژاد (دانشگاه صنعتی سهند)
دکتر رهبر رحیمی (دانشگاه سیستان و بلوچستان)
دکتر سید حسام نجیبی (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر ابوالقاسم امام زاده (دانشگاه آزاد - واحد علوم تحقیقات تهران)
دکتر مسعود آفاجانی (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر محمدرضا احسانی (دانشگاه صنعتی اصفهان)
دکتر علیمیراد رشیدی (پژوهشگاه صنعت نفت)
دکتر سید رضا شادی زاده (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر محسن مسیحی (دانشگاه صنعتی شریف)
دکتر منصور فرزام (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر محمدرضا خسروی نیکو (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر عبدالنهی هاشمی (دانشگاه صنعت نفت)
دکتر هوشنگ جزایری راد (دانشگاه صنعت نفت)

نشانی انجمن مهندسی گاز ایران

تهران/ خیابان سپهبد قرنی/ نبش خیابان سپند/ پلاک ۱۹۶
کدپستی: ۱۵۹۸۹-۹۵۷۱۲

پست الکترونیکی نشریه

ijge@irangi.org

برای ارسال مقالات به سایت نشریه مهندسی گاز ایران
به نشانی (www.ijge.irangi.org) مراجعه فرمایید.



اعضاء هیئت داوران نشریه شماره ۱۵

دکتر علی وطنی (دانشگاه تهران)

دکتر بهمن زارع نژاد (دانشگاه سمنان)

دکتر مسعود آقاجانی (دانشگاه صنعت نفت)

دکتر رضا مسیبی بهبهانی (دانشگاه صنعت نفت)

دکتر بهاره بیدار (دانشگاه سیستان و بلوچستان)

دکتر محمدرضا احسانی (دانشگاه صنعتی اصفهان)

دکتر محمد رضا امیدخواه (دانشگاه تربیت مدرس)

دکتر مرتضی زیودار (دانشگاه سیستان و بلوچستان)

دکتر محمد رضا خسروی نیکو (دانشگاه صنعت نفت)

دکتر وجیهه یوسفی (دانشگاه سیستان و بلوچستان)

دکتر حمید مقدم دیمه (دانشگاه سیستان و بلوچستان)

دکتر اصغر گندمکار (دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز)

دکتر حسین زهدی فسایی (دانشگاه سیستان و بلوچستان)

دکتر زهرا عرب ابوسعدي (دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت)

دکتر میرمحمد خلیلی پور لنگرودی (دانشگاه سیستان و بلوچستان)

دکتر محمد رضا سردشتی بیرجندی (دانشگاه سیستان و بلوچستان)

دکتر زهره خلیفات

فهرست مطالب

سرمقاله

- معرفی گروه مهندسی شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان ۶

مقالات

- امکان سنجی فنی و اقتصادی احداث واحد مینی LNG جهت تأمین گاز مصرف کننده های
عمده استان خراسان رضوی در زمان های پیک مصرف ۸
حجت بنزاده، حمیدرضا افشون، محمدرضا مرادی

- بررسی کمی و کیفی چاه های آبی سیستم حفاظت کاتدی لوله های انتقال گاز ۱۸
نسبیه حاجیلری، عرفان حیدری، محمدامین فقیه، علی بهمدی

- ارزیابی پتانسیل هیدروکربن زایی سازند پابده به عنوان سنگ منشأ احتمالی در گستره
فروافتادگی دزفول، جنوب غربی ایران ۲۷
اشکان ملکی، زینب اورک، آراد کیانی

- کاربرد نانوفوتوکاتالیست در تولید گاز سنتز جهت تولید متانول تجدید پذیر: مطالعه
آزمایشگاهی و مروری ۳۹
عبداله گل کاری، ایوب بهمیاری، دانیال سرگزی

- شبیه سازی دینامیکی و بررسی تغییرات پارامترهای عملیاتی بر میزان گوگرد تولیدی در
واحد SRU مطالعه موردی پالایشگاه یکم مجتمع گاز پارس جنوبی ۵۷
علیرضا شهنساری، علیرضا بینایی، محمدرضا سردشتی بیرجندی، فرهاد شهرکی، جعفر صادقی

- شبیه سازی فرآیند بازیابی گازهای ارسالی به مشعل برای استفاده مجدد از آنها
به عنوان منابع سوخت هیدروکربنی ۷۶
یداله غلامی امیر سالاری، نادیا اسفندیاری

- راهنمای نگارش مقالات در مجله علمی / ترویجی مهندسی گاز ایران ۸۶



سرمقاله



دکتر مرتضی زیودار

عضو هیئت علمی و دبیر تخصصی نشریه

معرفی گروه مهندسی شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان

سپاس پروردگار هستی بخش را که توفیقی حاصل شد تا پانزدهمین شماره نشریه مهندسی گاز ایران را پیشاری دانش پژوهان قرار دهیم. امید است ضمن ارتقای تولید دانش در این شاخه، منشأ اثر بوده و قطره‌ای از ماحصل دستاوردهای علمی پژوهشی همکاران را به عنوان توشه‌ای گران بها، در اختیار علاقه‌مندان قرار دهیم.

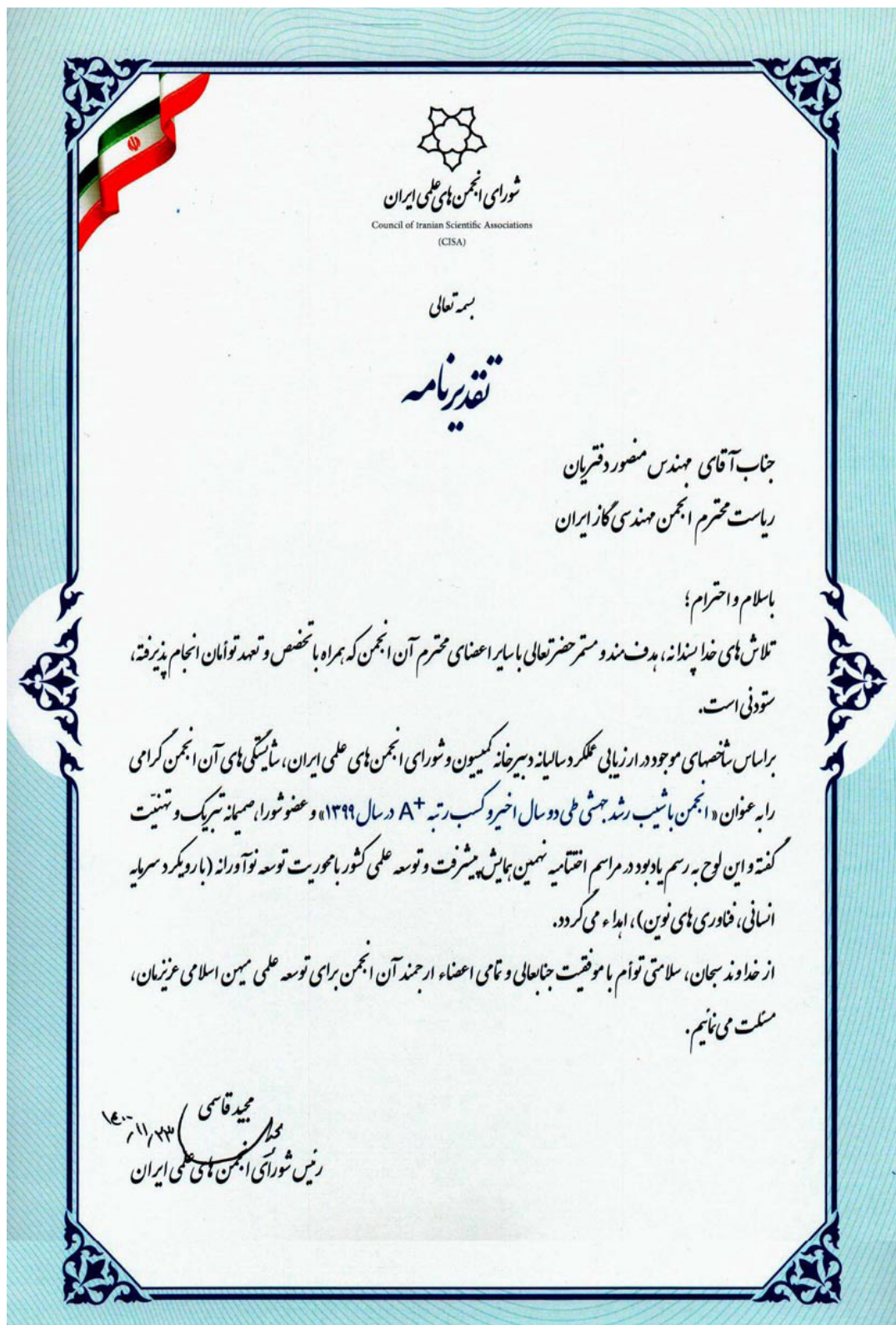
جهت یادآوری به استحضار می‌رساند، انجمن مهندسی گاز ایران چهارمین کنفرانس بین‌المللی «فناوری‌های جدید در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی» را در تاریخ ۱ و ۲ اسفندماه ۱۴۰۱ در تهران برگزار می‌نماید. لذا از کلیه اساتید، دانشجویان، پژوهشگران و صنعتگران دعوت می‌شود با ارائه نتایج پژوهش‌های اصیل و منتشر نشده و تجربیات خود بر غنای علمی این کنفرانس بیافزایند. (<https://ntogp.com>)

در این شماره جهت آگاهی علاقه‌مندان به معرفی گروه مهندسی شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان پرداخته می‌شود. گروه مهندسی شیمی در سال ۱۳۵۶ با اخذ موافقت اصولی از وزارتخانه ذی‌ربط در مقطع کارشناسی مهندسی شیمی با گرایش صنایع شیمیایی و معدنی به عنوان چهارمین گروه آموزشی در دانشکده مهندسی شهید نیکبخت تأسیس گردید. در مهرماه ۱۳۵۷ فعالیت خود را با پذیرش ۴۰ نفر دانشجو در مقطع کارشناسی آغاز نمود. اندک زمانی پس از افتتاح، این گروه به عنوان گروه پیشرو در دانشکده مهندسی و دانشگاه مطرح شد به طوری که با موفقیت‌هایی که دانشجویان گروه در آزمون‌های کارشناسی ارشد دانشگاه‌های کشور به دست آوردند در مقاطع تحصیلات تکمیلی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری به عنوان اولین گروه در دانشگاه سیستان و بلوچستان موفق به اخذ مجوز دوره کارشناسی ارشد گردید. هنگامی که دانشگاه سیستان و بلوچستان در بهمن‌ماه ۱۳۶۷ با پذیرش ۶ نفر دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی اولین دوره خود را در مقطع تحصیلات تکمیلی آغاز کرد، هفتمین دانشگاه در بین دانشگاه‌های کشور و دومین دانشگاه در دانشگاه‌های خارج از تهران بود (بعد از دانشگاه شیراز) که اقدام به پذیرش دانشجوی کارشناسی ارشد نموده بود. هم‌اکنون گروه مهندسی شیمی در سه گرایش فرآوری و انتقال گاز، طراحی فرآیند و ترموسینتیک و کاتالیست دانشجوی کارشناسی ارشد می‌پذیرد. حاصل تلاش اساتید و دانشجویان گروه علاوه بر حضور موفق دانش‌آموختگان این گروه در صنایع و مراکز تحقیقاتی کشور

موجب ارائه تعداد زیادی مقاله علمی توسط دانشجویان و اعضا هیئت علمی در مجامع علمی و دانشگاهی کشور و کنفرانس‌های بین‌المللی و مجلات علمی معتبر گردید. با ارتقاء سطح کیفی و کمی اعضای هیئت علمی گروه و با تکیه بر عملکرد این گروه در مقطع تحصیلات تکمیلی، در سال ۱۳۷۵ موفق به اخذ مجوز تأسیس اولین دوره دکترای دانشگاه سیستان و بلوچستان در رشته مهندسی شیمی گردید. با تصویب خط لوله صلح گاز و با توجه به نیاز به تربیت نیروی متخصص در سال ۱۳۸۶ با مجوز رسمی از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، پذیرش دانشجو در رشته مهندسی شیمی گرایش صنایع گاز در مقطع کارشناسی نیز آغاز شد. همچنین در سال ۱۴۰۰ گرایش فرآوری و انتقال گاز در مقطع کارشناسی ارشد با جذب ۶ دانشجو آغاز به کار کرد. گروه مهندسی شیمی در بین گروه‌های مختلف دانشکده مهندسی دارای جایگاه ویژه‌ای است. مرحوم پروفسور خشنودی اولین استاد تمام گروه و دانشگاه در سال ۱۳۷۶ موفق به کسب مرتبه استادی شد که با کمال تأسف در بهمن ۱۳۸۶ بر اثر سکته قلبی درگذشت. هم‌اینک هرم مرتبه اعضای هیئت علمی گروه دارای ۳ استاد، ۲ دانشیار و ۸ استادیار است که نشان از تخصص و تجربه و توانمندی بی‌نظیر گروه برای تربیت کادر متخصص مورد نیاز کشور در مقاطع مختلف دارد. گروه مهندسی شیمی با چندین سال سابقه علمی و آموزشی یکی از مراکز تربیت نیروهای متخصص مورد نیاز کشور در رشته مهندسی شیمی در مقاطع کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکترا بوده و بالأخص به عنوان یک مرکز دانشگاهی در تربیت متخصصین آشنا به مسائل و مشکلات اجتماعی و اقتصادی منطقه محروم جنوب شرق کشور نقش ارزنده‌ای داشته است و در تربیت عوامل انسانی به منظور اجرای پروژه‌های صنعتی و عمرانی و تحقق محرومیت‌زدایی رسالتی بزرگ ایفا نموده است.

در خاتمه از تمامی نویسندگان، داوران، اعضا هیئت تحریریه و سایر دست‌اندرکاران فرهیخته مجله که تمامی توان خود را صرف ارتقاء مجله نموده‌اند، سپاسگزاری می‌نمایم. به یقین و به رغم تلاش بی‌وقفه همکاران، این نشریه خالی از نقص و کاستی نخواهد بود. امیدواریم محققان، اساتید و دانشجویان با بهره‌گیری از نظرات سازنده خود ما را در بارور ساختن بیش از پیش نشریه هم در شکل و هم در محتوا یاری فرمایند.

لوح تقدیر شورای انجمن‌های علمی ایران از انجمن برتر کشور در سال ۱۴۰۰



امکان‌سنجی فنی و اقتصادی احداث واحد مینی LNG جهت تأمین گاز مصرف‌کننده‌های عمده استان خراسان رضوی در زمان پیک مصرف

حجت بنزاده، حمیدرضا افشون، محمدرضا مرادی*

امور پژوهش و فناوری، شرکت گاز استان خراسان رضوی، کد پستی ۵۵۷۷۳۸۵۸۱۹، مشهد، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: mhz.moradi@gmail.com

مقاله‌ی علمی- ترویجی

صفحه ۸ - ۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۰۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۰۸

چکیده

در مطالعه حاضر ابتدا مرور مختصری بر معرفی LNG، فرایندها و تجهیزات مورد نیاز برای تولید و تبدیل آن به گاز انجام شده است. سپس واحدهای مینی LNG معرفی شده و بیشترین ظرفیت آن (۳۰۰ تن در روز) به عنوان واحد مبنا انتخاب شده است. در بخش محاسبات اقتصادی بر اساس مقیاس انتخاب شده و انتخاب فرایند مایع سازی به روش سیکل انبساطی نیتروژن، برآورد قیمت تجهیزات انجام گردید و سپس با توجه به شاخص هزینه برای سال ۲۰۱۹ بروز رسانی شده است. پس از آن، هزینه‌های سرمایه‌گذاری ثابت و عملیاتی و در نهایت سرمایه‌گذاری کل برآورد شده است. با توجه به ارزیابی‌های انجام شده، هزینه سرمایه‌گذاری واحد مینی LNG با ظرفیت تولید ۳۰۰ تن در روز و با حجم مخازن ۲۰،۰۰۰ مترمکعب، معادل ۱۰۱ میلیون دلار برآورد شده است. بر اساس محاسبات و با توجه به ظرفیت مخازن نگهداری پیشنهادی و میزان مصرف یک نیروگاه، این واحد مینی LNG می‌تواند گاز مورد نیاز برای ۶۰ ساعت کارکرد در حداکثر ظرفیت تولید برق آن را تأمین نماید. با فرضیات انجام شده برای بهای برق تولیدی در زمان پیک، نرخ بازگشت سرمایه، محاسبه و در انتها، بر اساس ارزیابی فنی و اقتصادی، امکان‌سنجی اجرای این طرح بررسی شده است.

کلیدواژه‌ها: واحد مینی LNG، پیک سایی، امکان‌سنجی فنی، محاسبات اقتصادی

۱. مقدمه

یک روش مناسب برای پیک سایی مصرف روزانه در زمستان، احداث واحدهای کوچک تولید گاز طبیعی مایع شده (LNG^۱) و مخازن مربوط به آن در مجاورت نواحی پرمصرف است. با انجام این کار می‌توان در زمان‌های غیر پیک در طول ماه‌های گرم سال، گاز را به مایع تبدیل و ذخیره نمود و به هنگام ضرورت در روزهای سرد سال تبخیر و به شبکه گازرسانی تزریق کرد. از طرف دیگر بازارهای گاز طبیعی که در گذشته

در سال‌های اخیر افت فشار شبکه گاز کشور به‌ویژه در زمان پیک مصرف در فصل سرما مردم کشورمان را در مواردی به شدت دچار مشکل کرده که برای رفع آن، راه‌حل‌های کاهش یا قطع سوخت گاز مصرفی برخی کارخانه‌ها، نیروگاه‌ها و توقف صادرات گاز به کار گرفته شده است. رخ دادن این مشکل نشان می‌دهد که برای برقراری پایداری در راستای امنیت شبکه توزیع و انتقال باید تمهیدات ویژه‌ای اندیشیده شود و تنها به سیستم تولید و انتقال و تأمین گاز به صورت مستقیم اکتفا نگردد.

1. Liquefied Natural Gas (LNG)

منحصر به مصارف داخلی و یا انتقال به بازارهای همسایه توسط خط لوله بوده است، با ورود فناوری‌های مایع سازی گاز طبیعی و انتقال آن به صورت مایع، به سراسر دنیا گسترش خواهد یافت. با توجه به پیش‌بینی‌های صورت گرفته درباره افزایش قابل توجه تقاضای جهانی برای LNG، سرمایه‌گذاری بلندمدت بر روی این فناوری برای کشورهایی که دارای سهم قابل توجهی از گاز طبیعی در دنیا هستند، موضوعی ضروری است.

در مطالعه حاضر ابتدا فرآیند تولید LNG و تجهیزات موردنیاز آن و همچنین واحدهای مینی LNG به همراه مخازن نگهداری و سیستم‌های تبدیل مایع به گاز، مختصراً معرفی می‌گردد. در ادامه برای واحدهای صنعتی بزرگ استان خراسان رضوی، بر اساس برآورد قیمت تجهیزات، حجم سرمایه‌گذاری موردنیاز و سایر اطلاعات اقتصادی ارائه می‌شود. در انتها با ارزیابی فنی و اقتصادی، امکان‌سنجی اجرای این طرح در زمان پیک بررسی شده است. هدف اصلی از مطالعه حاضر بررسی راهکاری به منظور جلوگیری از قطع گاز واحدهای بزرگ مصرف‌کننده در استان خراسان رضوی و همچنین بررسی موردی احداث واحد مینی LNG با در نظر گرفتن جنبه‌های فنی و اقتصادی است.

۲. معرفی LNG

۲-۱. مشخصات LNG

LNG مایعی روشن، بدون هیچ رنگ و بو و غیر سمی است که شامل بیش از ۹۵ درصد متان، درصد کمی اتان، پروپان و سایر هیدروکربورهای سنگین‌تر است. ترکیبات و ناخالصی‌های دیگر مانند آب، دی‌اکسید کربن و ترکیبات گوگردی طی فرآیند سرد کردن از گاز طبیعی جدا می‌شود.

نسبت حجم LNG به حجم گاز طبیعی معادل ۱ به ۶۰۰ است و چگالی و جرم مولکولی آن به ترتیب ۰/۴۲ گرم بر میلی‌لیتر و ۱۶/۰۴ گرم بر مول است [۱]. این نسبت کاهش حجم در مورد LPG^۱ حدود ۱ به ۲۵۰ و در مورد CNG^۲ حدود ۱ به ۲۰۰ است [۲].

۲-۲. فرایند تولید LNG و سایر تجهیزات موردنیاز

برای تولید LNG، گاز طبیعی پس از جداسازی مایعات گازی و طی نمودن مراحل نه‌زدایی و سولفور زدایی ابتدا تا دمای ۳۵- درجه سانتی‌گراد سرد شده و سپس وارد بخش مایع سازی می‌شود. در این فرایند، گاز طبیعی طی تبادل حرارتی

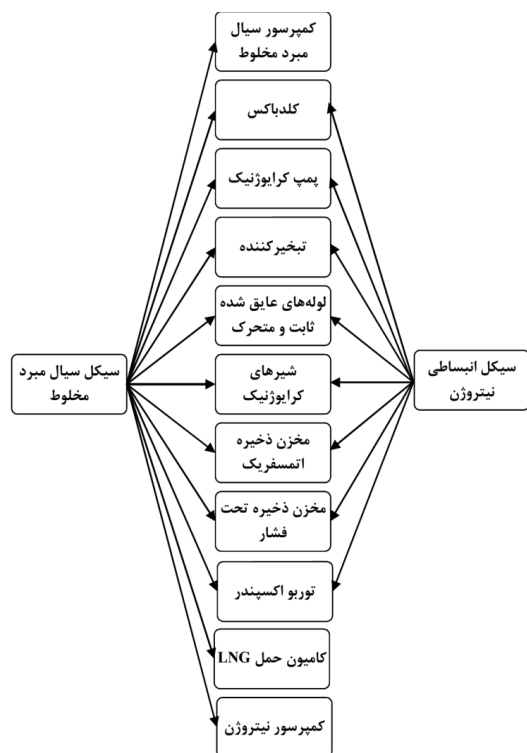
با یک سیال مبرد، در فشار اتمسفریک تا دمای حدود ۱۶۲- درجه سانتی‌گراد سرد شده و به حالت مایع درمی‌آید [۳].

بخش مایع سازی به‌طور کلی حدود ۲۰ تا ۳۰ درصد از هزینه سرمایه‌ای کل تأسیسات مایع سازی که خود حدود ۲۵ تا ۳۵ درصد کل هزینه‌های پروژه است را به خود اختصاص می‌دهد. روش مایع سازی و تجهیزات استفاده‌شده، تأثیر قابل توجهی بر کارایی، قابلیت اجرا، اطمینان و هزینه تأسیسات دارد. تجهیزات مهم و کلیدی مرحله مایع سازی شامل کمپرسورها، موتورهای محرکه کمپرسورها و مبدل‌های حرارتی می‌شوند.

تفاوت عمده بسیاری از فناوری‌های مایع سازی توسعه‌یافته کنونی، به سیکل سرمایش مورد استفاده آن‌ها محدود می‌شود. به عنوان یک محدودیت در این صنعت، تکنولوژی مایع سازی LNG در حال حاضر در انحصار شرکت‌های محدودی مانند Statoil, Shell, Phillips APCI، و ... قرار دارد. نکات کلیدی تفاوت فناوری‌های این شرکت‌ها عبارت‌اند از:

- تفاوت در خالص یا مخلوط بودن مایع سردکننده یا سیال مبرد
 - تفاوت در نوع مبدل‌های حرارتی و تجهیزات موردنیاز (در عوامل متفاوتی نظیر ابعاد، فشار عملیات، تنوع سازندگان و هزینه ساخت)
 - تفاوت در تعداد کمپرسورهای موردنیاز و توان آن‌ها.
- تفاوت عمده دیگر در برخی مبدل‌های مربوط به سردسازی، نوع سیال مورد استفاده در آن‌ها است. هم‌اکنون به‌منظور جلوگیری از خوردگی ایجادشده در طول زمان، به‌جای مبدل‌هایی با سیال سردکننده آب دریا، اکثر مجتمع‌های تولید LNG از هوا استفاده می‌کنند [۴-۷].
- با توجه به اینکه فولادهای کربن استیل (ساده کربنی) در مجاورت LNG یا هر ماده فوق سرد دیگر در دمای بسیار پایین، خاصیت الاستیسیته خود را از دست داده و ترد و شکننده می‌شود، از این رو موادی که برای ساخت مخازن LNG، لوله‌ها و اتصالات، بدنه اصلی و سایر تجهیزات استفاده می‌شوند دارای آلیاژ و مشخصات فنی بسیار خاص مانند فولادهایی دارای نیکل بالا (۹ درصد) هستند [۸].
- مخازن LNG در کارخانه‌های تولید به‌منظور ذخیره‌سازی، در کشتی‌ها به‌منظور حمل و در پایانه‌های دریافت LNG نیز

1. Liquid Petroleum Gas
2. Compressed Natural Gas



شکل ۱. تجهیزات کلیدی فرایند SMR و N_2 -EXP [۱۳]

۳. محاسبات اقتصادی

برای انجام محاسبات اقتصادی اطلاعات مختلفی باید جمع‌آوری گردد. یکی از آن‌ها هزینه‌های سرمایه‌گذاری واحدهای مینی LNG است که برای تعیین آن نیاز است قیمت تجهیزات آن برآورد شود. برای این کار بایستی ابتدا فرایند مایع سازی مناسب انتخاب گردد. پس از آن، هزینه‌های عملیاتی و سایر هزینه‌های سرمایه‌گذاری از جمله مخازن و سیستم‌های تبدیل مایع به بخار تخمین زده می‌شود. در ادامه با توجه به در نظر گرفتن بهای گاز طبیعی و سود حاصل از فروش آن، سودآوری طرح و نرخ بازگشت سرمایه محاسبه خواهد شد.

در مطالعه‌ای که در خصوص تدوین نقشه راه توسعه فناوری مینی LNG انجام گرفته است دو فرایند SMR و سیکل انبساطی نیتروژن به خاطر مزایای آن‌ها در مقیاس واحدهای مینی LNG مورد توجه قرار گرفته است. در این پروژه به منظور کسب اطلاعات شرکت‌های مختلف در حوزه فرایند LNG و ارزیابی توان داخلی در خصوص طراحی و ساخت سیستم‌های مینی LNG، اطلاعات شرکت‌های فعال در این حوزه و میزان

برای ذخیره‌سازی و سپس تبدیل آن به گاز طبیعی استفاده می‌شود. در یک نگاه کلی سه نوع مخزن منفرد، مضاعف و کامل برای نگهداری LNG وجود دارد که شرح اجزا و دامنه کاربرد هر یک از آن‌ها در مراجع قابل بررسی است [۹ و ۱۰].

پس از اینکه LNG در مخازن به صورت مایع ذخیره گردید، نیاز است سیستم مناسبی به منظور تبدیل مجدد آن به گاز در اختیار باشد. این سیستم باید بتواند در زمان مورد تقاضا، ظرفیت تأمین گاز کافی را داشته باشد. عمده‌ترین سیستم‌های تبخیرکننده در صنعت LNG تبخیرکننده‌های قفسه باز^۱، احتراق زیرزمینی^۲، سیال واسطه^۳ و تبخیرکننده‌های با هوای محیط هستند [۱۱ و ۱۲].

۳-۲. واحدهای مینی LNG

با توجه به ظرفیت مورد نیاز گاز طبیعی، واحدهای LNG به ۴ دسته مینا یا بزرگ، متوسط، کوچک و خیلی کوچک (مینی) تقسیم می‌شوند که ظرفیت آن‌ها به ترتیب بیشتر از ۶۰۰۰ تن در روز، بین ۱۵۰۰ تا ۶۰۰۰ تن در روز، بین ۳۰۰ تا ۱۵۰۰ تن در روز و کمتر از ۳۰۰ تن در روز (۰/۱ میلیون تن در سال) است.

بدیهی است که هر یک از فناوری‌های مایع سازی در یک یا چند دسته از ظرفیت‌ها بکار گرفته می‌شود. یکی از عوامل مهم در انتخاب فناوری می‌تواند مقایسه سهم فناوری‌ها در واحدهای تجاری احداث شده در دنیا باشد. نتایج بررسی سهم هر یک از فناوری‌های مایع سازی در مقیاس متوسط و کوچک در ۷۲ واحد تجاری احداث شده نشان می‌دهد که در مقیاس مینی، فرایندهای سیکل انبساطی نیتروژن^۴ و سیکل سیال مبرد مخلوط (SMR^۵) بیشترین سهم را در دنیا داشته‌اند. برای واحدهای با مقیاس کوچک و متوسط، فرایند SMR دارای بیشترین سهم واحدهای احداث شده در دنیا است.

کمیته فنی شرکت ملی گاز ایران، پس از ارزیابی تجربیات جهانی در زمینه انتخاب فرایند در ظرفیت‌های مختلف و بررسی سهم فناوری‌ها در واحدهای تجاری احداث شده در دنیا، دو فناوری SMR و سیکل انبساطی نیتروژن را برای مقیاس مورد نظر پیشنهاد کرده است [۱۳]. در (شکل ۱) اجزای اصلی این دو فرایند که بیشتر تجهیزات کلیدی آن‌ها مشترک است، نشان داده شده است.

1. Open Rack
2. Submerged Combustion
3. Intermediate Fluid
4. N_2 Expansion Cycle
5. Single Mixed Refrigerant

توانمندی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته است که نتایج آن در (جدول ۱) نشان داده شده است [۱۳].

جدول ۱. توانمندی شرکت‌های داخلی در هریک از فناوری‌ها در هر یک از سطوح [۱۳]

فناوری	سطح توانمندی	طراحی مفهومی	طراحی پایه	طراحی تفصیلی
SMR	۶/۴۳	۶/۶۲	۸/۰۲	
N ₂ -EXP	۶/۸۳	۷/۲۳	۸/۶۰	

نتایج این ارزیابی حاکی از آن است که در هر دو فرآیند بررسی شده بیشترین توانایی در سطح تفصیلی دیده می‌شود. طراحی پایه در مرحله بعدی قرار داشته و پس از آن طراحی مفهومی قرار دارد. همچنین مشخص است که جمع‌بندی مقادیر تخصیص داده شده به فناوری N₂-EXP در تمامی سطوح از فرآیند SMR بیشتر است و لذا میزان توانایی در این فرایند در کشور بیشتر خواهد بود. اطلاعات کاملی از جزییات این دو فرایند در مراجع موجود است [۱۴].

بر همین اساس در مطالعه حاضر برای برآورد قیمت سیستم مینی LNG، فرایند N₂-EXP مدنظر قرار می‌گیرد و تجهیزات موجود در این فرایند مورد تخمین قیمت قرار می‌گیرند.

۱-۳. برآورد قیمت تجهیزات

۱-۱-۳. هزینه سرمایه‌گذاری ثابت

اصلی‌ترین تجهیزات برای فرآیند انتخاب شده N₂-EXP که بایستی برآورد قیمت شوند همان است که در (شکل ۱) آمده است، با این تفاوت که به کامیون‌های حمل LNG نیازی نیست؛ زیرا ماهیت پروژه استفاده از واحدهای مینی LNG به‌منظور پیک سایه است و انتقال LNG برای آن مطرح نیست. با توجه به طبقه‌بندی برای ظرفیت واحدهای مختلف LNG، در تحقیق حاضر ظرفیت ۳۰۰ تن در روز برای واحد مینی LNG در نظر گرفته می‌شود تا بتوان برآورد قیمت‌ها را برای این ظرفیت انجام داد.

از آنجایی که در کشور ما، شرکت‌های داخلی هنوز به توان کامل برای ساخت تجهیزات واحدهای مینی LNG دستیابی نداشته‌اند لذا نمی‌توان قیمت تجهیزات را به‌صورت دقیق از تولیدکنندگان استعلام گرفت، به همین دلیل برآورد هزینه‌ها از مطالعاتی که در سایر کشورها انجام گرفته است استخراج

می‌گردد. سپس با استفاده از شاخص هزینه^۱ قیمت‌ها برای شرایط فعلی بروز رسانی می‌گردد. شاخص هزینه ضربی است برای یک‌زمان معین که نشان‌دهنده نسبت قیمت یک کالا در آن زمان به قیمت همان کالا در زمان مبناست. شاخص‌های هزینه را می‌توان برای تخمین کلی و عمومی بکار برد و اگر تفاوت زمانی کمتر از ۱۰ سال باشد، شاخص‌های معمول برآوردهای نسبتاً دقیقی به دست می‌دهند [۱۵]. یکی از منابع معتبر در زمینه‌ی ارائه این شاخص‌های هزینه، انجمن مهندسی شیمی آمریکا است که این اطلاعات را منتشر می‌نماید [۱۶].

بر اساس اطلاعات ارائه شده توسط تأمین‌کنندگان و جمع‌آوری شده از نشریات، برای واحد مایع سازی LNG با در نظر گرفتن پیش‌تصفیه استاندارد برای خوراک ورودی و بدون در نظر گرفتن هزینه مخازن در گستره ظرفیت ۱ الی ۱۵ میلیون فوت مکعب در روز (معادل ۲۰ الی ۳۰۰ تن در روز)، هزینه سرمایه‌گذاری ثابت^۲ موردنیاز به‌طور تقریبی در گستره ۴ الی ۲۷ میلیون دلار در سال ۲۰۱۴ است [۱۷]. در مطالعه دیگری در سال ۲۰۱۴ در خصوص هزینه‌های واحدهای مینی LNG، هزینه‌های سرمایه‌گذاری کل در ظرفیت ۰/۰۵ تا ۱ میلیون تن در سال در حدود ۳۵۰ دلار به ازای هر تن در سال (در کشور چین) و حتی تا حدود ۱۵۰۰ دلار به ازای هر تن در سال (در اروپا و استرالیا) است. به‌طور میانگین هزینه‌های کل را در بازه ۴۰۰ الی ۱,۲۰۰ دلار به ازای هر تن در سال برآورد می‌کنند [۱۸]. از این هزینه‌ها حدود ۲۵ الی ۴۰ درصد مربوط به واحد مایع سازی است.

با توجه به اینکه هزینه کل واحد مایع سازی به‌صورت یکجا برآورد می‌گردد، اجزای موجود در (شکل ۱) که لازم به در نظر گرفتن در تحقیق حاضر است به‌صورت (جدول ۲) طبقه‌بندی شده است. در این جدول بر مبنای ظرفیت ۳۰۰ تن در روز برآورد قیمت‌ها با در نظر گرفتن شاخص هزینه برای اصلاح قیمت‌ها از سال ۲۰۱۴ به ژوئن ۲۰۱۹ انجام گرفته است. برای برآورد قیمت مخازن موردنیاز با توجه به اینکه با ظرفیت مخازن قیمت‌ها تغییر قابل‌ملاحظه‌ای دارد و تقریباً با افزایش ظرفیت مخازن هزینه‌های سرمایه‌گذاری به ازای هر مترمکعب کاهش می‌یابد، مخازن خودنگهدارنده با ظرفیت ۲۰,۰۰۰ مترمکعب در نظر گرفته می‌شود. هزینه تقریبی احداث این مخازن در بازه ۱۵,۰۰۰ الی ۳۰,۰۰۰ مترمکعب حدود ۱۰۰۰ الی ۱۳۰۰ دلار به ازای هر مترمکعب است [۱۷].

1. Cost Index (CI)

2. Capital Expenditure (CAPEX)



جدول ۲. برآورد قیمت تجهیزات واحد مینی LNG ظرفیت ۳۰۰ تن در روز با اصلاح شاخص هزینه

طبقه‌بندی	عنوان تجهیزات	برآورد قیمت (۲۰۱۹)
واحد مایع سازی	مبدل حرارتی صفحه پره	۲۹ میلیون دلار
	کلد باکس	
	کمپرسور کرایونیک	
	توربوآکسپندر نیتروژن	
لوله‌کشی	پمپ انتقال LNG	۵ میلیون دلار
	شیرهای تبریدی	
مخازن نگهداری	لوله‌های عایق شده ثابت	۲۱ میلیون دلار
	لوله‌های عایق شده انعطاف‌پذیر	
سایر	مخازن ذخیره تبریدی اتمسفریک	۱۰ میلیون دلار
	مخازن ذخیره تبریدی تحت فشار	
واحد پیش تصفیه تکمیلی (در صورت نیاز)	از جمله تبخیرکننده	۲۰ میلیون دلار
	تجهیزاتی علاوه بر واحدهای	
جمع	حذف جیوه، آمین، غربال مولکولی ^۱	۸۵ میلیون دلار

ظرفیت ۳۰۰ تن در روز این میزان سرمایه‌گذاری حدود ۱۹ میلیون دلار (۲۰۱۴) تخمین زده می‌شود [۱۷].

۳-۲- هزینه‌های عملیاتی

به‌غیر از هزینه‌های تعمیرات و نگهداری، هزینه‌های عملیاتی^۲ یک واحد مایع سازی مینی LNG عمدتاً با مصرف برق آن تعیین می‌گردد. البته سایر هزینه‌های عملیاتی نیز بایستی در نظر گرفته شوند که در بخش بعد تخمینی از کل هزینه‌های سرمایه‌گذاری عملیاتی ارائه گردیده است. بر طبق اطلاعات جمع‌آوری شده از منابع، مصرف برق یک واحد مایع سازی مینی LNG با ظرفیت ۱ الی ۱۵ میلیون فوت مکعب در روز در حدود ۰/۷ الی ۱/۱ کیلو وات ساعت به ازای هر کیلوگرم LNG تولید شده است [۱۷].

بر این اساس در ظرفیت ۳۰۰ تن در روز (۱۵ میلیون فوت مکعب در روز) عدد ۰/۵ کیلووات ساعت بر کیلوگرم قرائت می‌گردد. با احتساب ظرفیت مبنای پروژه، مصرف برق تقریباً ۶۲۵۰ کیلو وات خواهد بود. با توجه به مصوبه وزارت نیرو در حوزه مصارف صنعتی [۱۹]، نرخ هر کیلو وات حدود ۷۰,۰۰۰ ریال در نظر گرفته می‌شود. در نهایت هزینه برق واحد مینی LNG معادل ۴۳۷,۵۰۰,۰۰۰ ریال تعیین می‌گردد. با توجه به اینکه ارقام در

برای تحقیق حاضر، با توجه به اینکه در داخل کشور شرکت‌های سازنده مخازن کرایونیک، امکان ساخت را دارند کف قیمت برآوردی یعنی ۱۰۰۰ دلار به ازای هر مترمکعب و مخزن با ظرفیت ۲۰,۰۰۰ مترمکعب در نظر گرفته می‌شود. این مقدار با در نظر گرفتن اصلاح شاخص هزینه در (جدول ۲) آمده است.

روش دیگری که برای برآورد کل هزینه‌های نصب شده استفاده می‌شود دو برابر نمودن مقادیر هزینه سرمایه‌گذاری ثابت است. با این روش برای ظرفیت ۳۰۰ تن در روز کل سرمایه‌گذاری حدود ۵۳ میلیون دلار در سال ۲۰۱۴ است که با اصلاح شاخص هزینه حدود ۵۵/۷ میلیون دلار در سال ۲۰۱۹ خواهد شد. این مقدار با عدد جمع در (جدول ۳) (بدون در نظر گرفتن تبخیرکننده و پیش تصفیه تکمیلی) مطابقت دارد.

هزینه‌های برآورد شده تا اینجا برای شرایط خوراک ورودی معمولی (ناخالصی‌های کم) با پیش تصفیه استاندارد است. در صورتی که خوراک ورودی نیاز به پیش تصفیه داشته باشد، هزینه‌های سرمایه‌گذاری این بخش نیز به سرمایه‌گذاری‌ها افزوده می‌گردد. میزان این هزینه‌ها به اجزای خوراک ورودی و کیفیت LNG تولیدی بستگی خواهد داشت. در صورت نیاز به واحد پیش تصفیه تکمیلی، برای یک واحد مینی LNG با

1. Molecular Sieves
2. Operating Cost

پروژه حاضر بر مبنای دلار ارائه می‌گردد، با نرخ حدود ۲۸۰,۰۰۰ ریال به ازای هر دلار، مبلغ مصرف برق معادل ۱,۵۶۲ دلار تعیین می‌شود. روشن است با توجه به اینکه ظرفیت به‌صورت روزانه در نظر گرفته شد برای تبدیل هزینه سالانه برق مصرفی، بایستی ارقام ارائه‌شده را در سال محاسبه کرد. در نتیجه هزینه برق مصرفی سالانه ۵۷۰,۱۳۰ دلار خواهد بود.

کیلو وات ساعت می‌شود. اگر هزینه بیشترین بهای انرژی در اوج بار حدود ۱۵۰۰ ریال به ازای هر کیلو وات ساعت باشد، تقریباً بهای انرژی در آمریکا حدود ۲۹ برابر خواهد بود. در نتیجه هزینه برق مصرفی سالانه واحد موردنظر در آمریکا حدود ۱۶/۵ میلیون دلار خواهد شد.

۳-۲. سرمایه‌گذاری کل

سرمایه موردنیاز برای تولید و احداث یک واحد صنعتی، سرمایه‌گذاری ثابت^۱ (FCI) و سرمایه موردنیاز برای عملیات و کارکرد واحد، سرمایه‌گذاری عملیاتی^۲ (WC) نامیده می‌شود. مجموع FCI و WC سرمایه‌گذاری کل^۳ (TCI) نام دارد [۱۵]. سرمایه‌گذاری ثابت به موارد گوناگونی تقسیم می‌شود که در (جدول ۳) این موارد در نظر گرفته‌شده‌اند.

جدول ۳. برآورد هزینه‌های سرمایه‌گذاری ثابت (FCI)

اجزاء	درصد انتخابی از FCI	درصد نرمال شده	هزینه برآورد شده با واحد پیش تصفیه تکمیلی	هزینه برآورد شده بدون واحد پیش تصفیه تکمیلی
تجهیزات خریداری‌شده	۴۰	۴۴	۸۵ میلیون دلار	۶۵ میلیون دلار
لوله‌کشی	۱۵	۱۶/۵	با توجه به (جدول ۲)	با توجه به (جدول ۲)
ابزار دقیق	۱۰	۱۱		
نصب تجهیزات	۸	۸/۷	۱۰/۳	۷/۹
ساختمان‌ها	۱	۱/۱	۱/۳	۱
زمین	۱	۱/۱	۱/۳	۱
مهندسی و نظارت	۶	۶/۶	۷/۸	۶
هزینه‌های قانونی	۲	۲/۲	۲/۶	۲
حقوق پیمانکاران	۲	۲/۲	۲/۶	۲
هزینه‌های پیش‌بینی‌نشده	۶	۶/۶	۷/۸	۶
جمع کل	۹۱	۱۰۰	۱۱۸/۷ میلیون دلار	۹۰/۹ میلیون دلار

سرمایه‌گذاری عملیاتی در واحدهای مختلف حدود ۱۰ الی ۲۰ درصد از سرمایه‌گذاری کل را به خود اختصاص می‌دهد. با توجه به اینکه به‌طور کلی هزینه سرمایه‌گذاری مجموع هزینه‌های سرمایه‌گذاری ثابت و سرمایه‌گذاری عملیاتی است و با در نظر گرفتن سرمایه‌گذاری معادل ۱۰ درصد سرمایه‌گذاری کل، خواهیم داشت:

$$TCI = FCI + WC = FCI + 0.1TCI \quad (1)$$

در نتیجه با داشتن FCI معادل ۱۱۸/۷ میلیون دلار و یا ۹۰/۹ میلیون دلار به ترتیب برای دو حالت با واحد پیش تصفیه

تکمیلی خوراک و بدون آن، هزینه کل سرمایه‌گذاری به ترتیب ۱۳۱/۸ میلیون دلار و ۱۰۱ میلیون دلار تخمین زده می‌شود.

۴. نتایج و بحث

هزینه‌های سرمایه‌گذاری در دو حالت با و بدون واحد پیش تصفیه تکمیلی تفاوت نسبتاً زیادی را نشان می‌دهد. برای تعیین نیاز به این واحد باید در خصوص شرایط گاز ورودی به واحد مینی LNG و واحدهای استاندارد پیش تصفیه اطلاعاتی ارائه گردد.

گاز ورودی به واحد مایع سازی بایستی دارای میزان آب

1. Fixed capital investment
2. Working capital
3. Total capital investment



کمتر از ۰/۱ ppmv، دی اکسید کربن کمتر از ۵۰ ppmv و سولفید هیدروژن کمتر از ۴ ppmv باشد تا در مبدل‌های سردکننده یخ‌زدگی اتفاق نیفتد.

مواردی که تحت عنوان پیش تصفیه استاندارد مدنظر است واحدهای حذف جیوه، گازهای اسیدی و بخار آب است. با توجه به اینکه عمده گاز استان خراسان رضوی از پالایشگاه خانگیران سرخس تأمین می‌شود، بر اساس اطلاعات کسب‌شده از آنالیز گاز این پالایشگاه [۲۱] و این مطلب که هر سه واحد حذف جیوه، بخار آب و گازهای اسیدی در محاسبات واحد پیش تصفیه استاندارد لحاظ گردیده است، نیازی به واحد پیش تصفیه تکمیلی نیست.

۴-۱. ارزیابی فنی و اقتصادی

در بخش ۲-۱ اشاره شد که نسبت حجم LNG به حجم گاز طبیعی ۱ به ۶۰۰ است. همچنین ظرفیت مخازن برای انجام محاسبات اقتصادی معادل ۲۰،۰۰۰ مترمکعب LNG در نظر گرفته شد؛ بنابراین حجم گاز طبیعی قابل دستیابی در مخازن واحد مینی LNG پیشنهادی، حدود ۱۲ میلیون مترمکعب خواهد بود.

برای یک نیروگاه در استان که اختلاف میانگین مصرف روزانه آن در شش‌ماهه اول و دوم آن ۴/۷۶ میلیون مترمکعب است می‌توان گفت گاز طبیعی قابل دستیابی ذخیره‌شده در مخازن LNG، برای کارکرد نیروگاه با ظرفیت کامل به مدت ۲/۵ روز جوابگو است. بدیهی است اگر نیروگاه لازم نباشد با حداکثر ظرفیت به تولید برق خود ادامه دهد این تعداد روز افزایش می‌یابد و یا می‌توان در صورت نیاز مخازن بیشتری را احداث نمود تا بتوان افزایش میزان مصرف را در نظر گرفت.

ضمناً با توجه به ظرفیت واحد مینی LNG پیشنهادی (۳۰۰ تن در روز) و چگالی ۰/۴۲ g/cc، می‌توان گفت ظرفیت تولیدی واحد پیشنهادی حدود ۷۱۴/۳ مترمکعب در روز LNG است. با این توضیحات برای پر شدن مخازن ۲۰،۰۰۰ مترمکعبی در نظر گرفته‌شده، حدود ۲۸ روز زمان نیاز است؛ و عملاً حداقل یک ماه قبل از شروع فصل سرد بایستی واحد مینی LNG راه‌اندازی شده و مخازن آن پر شوند.

در انتها در این بخش برای در نظر گرفتن جنبه اقتصادی طرح، جدای از اهمیت‌های استراتژیکی و جلوگیری از آلاینده‌گی، میزان درآمد حاصل از اجرای این طرح به‌صورت زیر ارائه می‌شود.

فرض کنیم در صورتی که گاز واحدها در فصول سرد به‌اندازه کافی تأمین نشود و واحدهای نیروگاهی به دلایلی از قبیل آلاینده‌گی هوا مجاز به استفاده از سوخت جایگزین نباشند، در این صورت ظرفیت تولید برق نیروگاه‌ها کاهش پیدا خواهد کرد. در این قسمت ضرر ناشی از افت تولید برق تخمین زده می‌شود که بتواند به‌عنوان معیاری برای تصمیم‌گیری لحاظ شود.

با توجه اختلاف مصرف گاز نیروگاه فرض شده در شش‌ماهه اول و دوم، افت تولید نیروگاه ۱۱۸۰ مگاوات خواهد بود. با توجه به اینکه واحد مینی LNG پیشنهادی با این حجم از مخازن می‌تواند برای ۲/۵ روز و یا معادل ۶۰ ساعت گاز طبیعی مصرفی نیروگاه را تأمین نماید، می‌توان گفت حدود ۷۰،۸۰۰ مگاوات ساعت انرژی تولید خواهد شد. با توجه به اینکه متوسط قیمت برق در ایران حدود ۷۰۰ ریال به ازای هر کیلووات ساعت است (قیمت برق صادراتی به کشورهای همسایه در حدود ۸ سنت به ازای هر کیلووات ساعت است)، می‌توان گفت در ۲/۵ روز ارزش برق تولیدی چیزی در حدود ۱۷۷ هزار دلار خواهد بود. در صورتی که این برق به صادرات برسد ارزش آن حدود ۵/۶۶ میلیون دلار خواهد شد. روشن است که بخشی از این مبلغ هزینه‌های تولید برق است که بایستی در نظر گرفته شود که تحلیل آن نیازمند انجام پژوهش دیگری است. با یک محاسبه سرانگشتی می‌توان فرض کرد در صورتی که برق تولیدشده در ایام پیک به صادرات برسد و نیمی از ارزش فروش آن سود باشد، به ازای ۲/۵ روز چیزی در حدود ۲/۸۳ میلیون دلار درآمد ایجاد خواهد شد.

۵. نتیجه‌گیری

با توجه به اهمیت تأمین گاز طبیعی برای مصرف‌کننده‌های عمده استان در فصول سرد و مواقع پیک، در پروژه حاضر پس از مطالعه واحدهای مختلف LNG و مینی LNG، بیشترین ظرفیت واحد مینی LNG (ظرفیت ۳۰۰ تن در روز) به‌عنوان ظرفیت مبنا مورد مطالعه قرار گرفت. از میان سیکل‌های سردسازی، با توجه به دانش فنی بیشتر در سیکل انبساطی نیتروژن در کشورمان، این فرآیند مایع‌سازی پیشنهاد می‌شود. هزینه تجهیزات برای دو حالت دارای واحد پیش تصفیه تکمیلی و بدون آن برآورد گردید. با توجه به کیفیت گاز موجود در استان به واحد پیش تصفیه تکمیلی نیاز نیست و لذا برآورد قیمت تجهیزات واحد مینی LNG مذکور چیزی در حدود ۶۵ میلیون دلار برآورد گردید. با در

نظر گرفتن هزینه‌های عملیاتی معادل ۱۰ درصد از هزینه‌های سرمایه‌گذاری کل، حجم سرمایه‌گذاری کل برای واحد مینی LNG با ظرفیت مذکور چیزی در حدود ۱۰۱ میلیون دلار برآورد گردید.

نتایج ارزیابی فنی نشان می‌دهد که حدود ۲۸ روز زمان نیاز است تا مخازن ۲۰،۰۰۰ مترمکعبی واحد مینی LNG پیشنهادی پر شوند و این میزان گاز طبیعی مایع‌شده می‌تواند جوابگوی مصرف ۲/۵ روزه (۶۰ ساعته) نیروگاه فرض شده باشد به‌طوری‌که نیروگاه با تمام ظرفیت خود به تولید ادامه دهد. در صورتی‌که نیاز باشد تعداد روز بیشتری برای تأمین گاز طبیعی این واحد در نظر گرفته شود نیاز است مخازن نگهداری بزرگ‌تری احداث شوند. حجم سرمایه‌گذاری مخازن در مقیاس مبنا حدود ۲۱ میلیون دلار برآورد شده است و اگر نیاز باشد مخازن بزرگ‌تر شوند و بتوانند برای مصرف روزهای بیشتری از نیروگاه‌ها قابل ذخیره‌سازی باشند میزان سرمایه‌گذاری بیشتر خواهد شد. در صورتی‌که مخازن ۱/۵ برابر مقدار مبنا در نظر گرفته شوند می‌توانند ۹۰ ساعت (کمتر از ۴ روز) گاز طبیعی مایع‌شده ذخیره نمایند. در این صورت سرمایه‌گذاری موردنیاز ۱۰ میلیون دلار افزایش می‌یابد. بالطبع زمان موردنیاز برای پر شدن مخازن نیز از ۲۸ روز به ۴۲ روز افزایش می‌یابد.

در انتها فرض شد که در زمان‌های پیک واحد نتواند از سوخت جایگزین استفاده کند و یا مجاز به استفاده از آن نباشد. در این حالت فرض شد واحد مینی LNG موردنیاز را برای نیروگاه در مدت ۶۰ ساعت تأمین کند و برق تولیدی به صادرات برسد، چیزی در حدود ۲/۸۳ میلیون دلار به ازای ۶۰ ساعت درآمد حاصل خواهد شد. در این صورت اگر فقط یک سیکل ۲/۵ روزه در سال بخواهد برای تأمین گاز این واحد پیشنهاد شود سودآوری این پیشنهاد به لحاظ اقتصادی قابل قبول نخواهد بود چراکه نرخ بازگشت سرمایه در حدود ۳۵ سال خواهد شد. مگر اینکه دلایل استراتژیکی و بحث زیست‌محیطی مدنظر قرار گیرد.

از طرف دیگر افزایش ظرفیت مخازن ذخیره‌سازی می‌تواند به‌عنوان راهکاری برای افزایش مدت‌زمان استفاده در شرایط پیک باشد. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، افزایش ظرفیت مخازن علاوه بر اینکه حجم سرمایه‌گذاری موردنیاز را افزایش می‌دهد، زمان موردنیاز برای شارژ مخازن را نیز افزایش می‌دهد که با توجه به ظرفیت واحدهای مینی LNG مطلوب نیست.

در صورتی‌که فرض شود واحد مینی LNG با شرایط ذکرشده از ابتدای شهریورماه شروع به شارژ LNG در مخازن می‌نماید، در این صورت در ابتدای فصل پاییز با مخازن پر آماده رویارویی با شرایط پیک فصلی خواهد بود. اگر شرایط پیک در انتهای آبان ماه رخ دهد و با استفاده از گاز ذخیره‌شده در مخازن بتوان از پیک آبان ماه عبور کرد، در این حالت حدود ۲۸ روز زمان نیاز است تا دوباره مخازن از گاز طبیعی مایع‌شده پر شوند. روشن است اگر شرایط سرما حاکم باشد، ممکن است به دلیل افت فشار گاز، این مدت بیشتر نیز باشد. بایستی این نکته را نیز مدنظر قرارداد که با فرض فوق اگر در آذرماه پیک اتفاق بیفتد و نیروگاه با افت فشار گاز مواجه شوند گاز طبیعی مایع‌شده در مخازن شارژ نشده‌اند و امکان تأمین گاز برای نیروگاه وجود ندارد.

در انتها خوش‌بینانه‌ترین حالت این است که فرض شود در انتهای هرماه یک پیک اتفاق بیفتد و با شروع ماه بعد مخازن در حال شارژ شدن از LNG باشد و دوباره در انتهای ماه پیک اتفاق بیفتد. در این حالت واحد مینی LNG با ظرفیت در نظر گرفته‌شده می‌تواند ۵ پیک در شش‌ماهه دوم را در هر سال پاسخگو باشد. بر طبق برآورد ارزش کل این ۵ پیک چیزی در حدود ۲/۷۵ میلیون دلار برق صادراتی خواهد بود. در این حالت نرخ بازگشت سرمایه حدود ۷ سال خواهد شد که بازهم به لحاظ اقتصادی مطلوب نیست.

مراجع:

- [۱]. بیات، علیرضا، یوسفیان، حامد، نگاهی بر چرخه و فرایندهای تولید LNG با تأکید بر مخازن نگهداری، دومین کنفرانس بین‌المللی صادرات گاز ایران، تهران، (۱۳۸۷).
- [۲]. رحیمی، غلامعلی، نگاهی به صنعت LNG در جهان، موسسه مطالعات بین‌المللی انرژی، (۱۳۸۶).
- [۳]. خطیب، محمدعلی، جبینی اصلی، رؤیا، بررسی اقتصادی مایع‌سازی گاز طبیعی جهت پیک سایی (اوج زدایی) در شبکه انتقال گاز ایران، فصلنامه علوم اقتصادی، سال چهارم، شماره ۱۳، زمستان، ۶۱-۷۵، (۱۳۸۹).
- [۴]. رحیمی، غلامعلی، علوی، مهدیه، بررسی مقایسه‌ای تکنولوژی‌های مایع‌سازی گاز طبیعی، بررسی مسائل اقتصاد انرژی، سال اول، شماره ۲، (۱۳۸۷).

[5]. McGinnis, D. Overview of LNG in the

- Hill Chemical Engineering Series, (2002).
- [16]. www.chemengonline.com/pci-home
- [17]. Tractebel Company, Mini/Micro LNG for commercialization of small volumes of associated gas, Word Bank Group, Energy & Extractives, (2015).
- [18]. International Gas Union, Small Scale LNG, Program Committee D3, 2012 – 2015 Triennium Work Report, (2015).
- [19]. www.bahaye_bargh.tavanir.org.ir
- [20]. www.chooseenergy.com/electricity-rates-by-state/
- [21]. www.khangiran.com/Pages/Gas-Analysis.aspx
- United States, Natural Gas Conference, Louisiana State University, (2003).
- [6]. Fesharaki, F., Brown, J., Fesharaki, Sh., Hosoe, T. Evaluating Liquefied Natural Gas (LNG) Options for the State of Hawaii, (2007).
- [7]. Finn, A.J., Johnson, G.L., Tomlinson, T.R. Developments in natural gas liquefaction, Hydrocarbon processing, Vol. 78, No.4, (1999).
- [8]. Coyle, D., Patel, V. Processes and Pump Services in the LNG Industry, Proceeding of the twenty-second international pump users symposium, 179-185, (2005).
- [9]. Foss, M. M., LNG Safety and Security, Conference Proceedings - AIChE Spring National Meeting and 5th Global Congress on Process Safety, (2009).
- [10]. Case Study: Design and analysis of above-ground full containment LNG storage tanks - https://www.lusas.com/case/civil/lng_tank_design.html
- [11]. International Group of Liquefied Natural Gas Importers (GIIGNL), The LNG process chain, Information Paper No. 2.
- [۱۲]. کلهرزاده، مسعود، بازیافت انرژی سیستم LNG در زمان تبدیل دوباره آن به گاز، دانشگاه صنعتی شاهرود، پایان نامه کارشناسی ارشد، (۱۳۹۳).
- [۱۳]. گروه مشاوران مدیریت توسعه عمید، تدوین سند راهبرد ملی و نقشه راه توسعه فناوری Mini LNG، شرکت ملی گاز ایران، مدیریت پژوهش و فناوری، (۱۳۹۳).
- [14]. www.gasprocessingnews.com/features/201404/optimize-small-scale-lng-production-with-modular-smr-technology.aspx.
- [15]. Peters, M., Klaus Timmerhaus, Ronald West, Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 5th Edition, McGraw-



Technical and Economic Feasibility Study of Constructing a Mini LNG Unit to Supply Gas for Major Consumers in Khorasan Razavi Province During Peak Times

Hojjat Banazadeh, Hamid Reza Afshoun, Mohammad Reza Moradi*

Research and Technology Division, Khorasan Razavi Province Gas Company, 9185837755, Mashhad, Iran

*Corresponding Author, Email Address: mhz.moradi@gmail.com

Abstract

In the present study, brief review of the introduction of LNG, processes and equipment for its production and conversion to gas were done. Then mini LNG units were introduced and its maximum capacity (300 tons/day) was selected as the base unit. In the economic section, based on the selected scale and selection of the liquefaction process by the nitrogen expansion cycle method, price of the equipment was estimated and then updated according to the cost index for 2019. After that, the fixed and operating investment costs and finally total investment were estimated. According to assessments, the investment cost of the mini LNG unit with a capacity of 300 tons/day and a volume of 20,000 m³ of tanks is estimated at 101 MMUSD. Based on the calculations and according to the capacity of the proposed storage tanks and the consumption of a power plant, this mini LNG unit can supply gas for power plant for 60 hours of operation at its maximum power generation capacity. With the assumptions used for the price of electricity generated at peak times, the rate of return on investment was calculated and finally, based on the technical and economic evaluation, the feasibility of implementing this project was investigated.

Keywords: Mini LNG unit, Peak shaving, Technical feasibility, Economic calculations





بررسی کمی و کیفی چاه‌های آبی سیستم حفاظت کاتدی لوله‌های انتقال گاز

نسبیه حاجیلری^۱، عرفان حیدری^۲، محمدامین فقیه^۱، علی بهمدی^۱

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی علی آباد کتول، دانشگاه گلستان، گلستان، ایران

۲. بخش حفاظت کاتدی، شرکت گاز استان گلستان، گلستان، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: n.hajilari@gu.ac.ir

مقاله علمی - ترویجی

صفحه ۱۸ - ۲۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۰۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۲/۱۸

چکیده

در این مقاله، روش حفاظت کاتدی در لوله‌های انتقال گاز با استفاده از بستر آندی برای چاه‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. در این پژوهش، با روش مانیتورینگ ۱۴ چاه آندی آبی بررسی و بر روی آب موجود در چاه‌ها نیز آنالیز انجام شد. نتایج آنالیزها بیانگر شکستگی دیواره چاه، قطع شدن طناب‌ها، نامنظم بودن کابل‌ها و رانش زمین در اعماق داخلی چاه‌ها است. سختی آب از ۸۰۰ تا ۵۲۰۰ ppm، کلرین از ۵ تا ۸۶ و آمپر از ۰/۲۱ تا ۳/۶ در چاه‌های مختلف تغییر کرده است. برخی چاه‌ها دارای pH کمتر از ۶/۵ و در نتیجه دارای محیطی اسیدی و مستعد برای خوردگی هستند. برخی چاه‌های مورد مطالعه دارای TDS بالاتر از ۳۰۰۰ mg/l و برخی دارای سختی آب بالایی بودند. همچنین اکثر چاه‌ها هدایت الکتریکی پایینی داشتند. بر اساس نتایج این تحقیق مشخص گردید در زمان طراحی و بهره‌برداری از چاه‌های آندی بایستی ویژگی‌های خاک، احتمال نفوذ شوینده‌ها به آب چاه‌ها و دیگر مسائل محیط زیستی در نظر گرفته شود. همچنین پیشنهاد شد اندازه‌گیری مشخصات شیمیایی و الکتریکی آب و خاک چاه به بازرسی‌های سالانه اضافه شود و در این زمینه استاندارد تدوین گردد.

کلیدواژه‌ها: خوردگی، حفاظت کاتدی، چاه آندی آبی، کلرین، آمپر

۱. مقدمه

خوردگی در تمامی دسته‌های اصلی مواد شامل فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد اما وقوع آن در فلزات فراگیرتر است. خوردگی یک واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی مخرب بین سطح فلز و محیط اطراف آن است. با توجه به اینکه از لحاظ ترمودینامیکی مواد اکسید شده نسبت به مواد در حالت معمولی در سطح پایین‌تری از انرژی قرار دارند، تمایل رسیدن به سطح انرژی پایین سبب اکسید (خورده) شدن فلز می‌گردد. با این توضیح می‌توان گفت که هیچ‌گاه نمی‌توان به‌طور کامل از خوردگی جلوگیری نمود بلکه باید به نحوی میزان خوردگی را به حد قابل قبول رسانید. در حالت ایده‌آل انتظار می‌رود با اعمال یک پوشش مناسب در شرایط محیطی مناسب میزان خوردگی فلز به صفر برسد ولی در عمل این هدف فقط با اعمال پوشش بر فلز قابل دستیابی نیست، بنابراین نیاز است که اقداماتی علاوه بر اعمال پوشش جهت حفظ دائمی خطوط لوله فلزی از خوردگی انجام گیرد تا میزان خوردگی را در عمل به حداقل برساند [۱، ۲].



شکل ۱. سر چاه حفاظت کاتدی آبی

در زمینه حفاظت کاتدی پژوهش‌های زیادی در ایران و در دنیا انجام گرفته است، اما در مورد بررسی آب چاه‌های حفاظت کاتدی آبی تحقیقات زیادی انجام نشده است. در یک پژوهش جوادی نژاد و همکاران تغییرات pH را با جریان، پتانسیل خط لوله و ولتاژ خروجی منبع تغذیه در چاه‌های حفاظت کاتدی استان اصفهان بررسی کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که برای اینکه سیستم حفاظت کاتدی با بستر چاهی آبی بازدهی مناسبی داشته باشد بایستی پتانسیل و مقدار جریان بهینه باشد و آب موجود برای جلوگیری از وقوع واکنش‌های ناخواسته از کیفیت مطلوبی برخوردار باشد [۷]. همچنین بهادری نشان داد کاهش pH و به عبارتی اسیدی شدن آب باعث ایجاد محیط خورنده و در نتیجه عملکرد نامطلوب و در نهایت تخریب سیستم حفاظت کاتدی می‌شود [۸]. در تحقیق دیگری تخریب چاه‌های حفاظت کاتدی آندی آبی به عوامل بسیاری از جمله جریان اعمالی و ولتاژ خروجی از منبع تغذیه، نوع و جنس آندها و غلاف چاه، خواص شیمیایی آب چاه، حجم آب درون چاه و امکان تبادل آن با بستر و همچنین امکان نفوذ پساب‌های صنعتی به درون چاه و در نتیجه تغییر افزایش میزان آنیون‌ها، کاتیون‌ها و ترکیبات فلزی و غیرفلزی ارتباط داده شد [۹].

عملکرد نامطلوب چاه‌های حفاظت کاتدی در نهایت باعث خوردگی در لوله‌ها خواهد شد که خسارات زیادی به شرکت‌ها وارد می‌کند و همچنین نیروی انسانی زیادی نیز برای حل این مشکل بایستی درگیر شوند، بنابراین ضروری است چاه‌های حفاظت کاتدی آندی آبی مورد بررسی دقیق‌تر قرار بگیرند و عوامل مؤثر بر عملکرد این چاه‌ها مشخص شوند. لذا در این مقاله عملکرد چاه‌های آندی آبی شهرستان‌های استان گلستان با استفاده از روش مانیتورینگ بررسی شد. همچنین از آب چاه‌ها نمونه‌برداری و بر روی آن‌ها آنالیز انجام شد. در انتها نتایج حاصل از بررسی‌ها تحلیل و پیشنهادهایی در این مورد ارائه شده است.

یکی از روش‌هایی که برای جلوگیری از خوردگی فلزات بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد روش حفاظت کاتدی است. حفاظت کاتدی به دو روش جریان مؤثر و آند فنا شونده اعمال می‌گردد [۳]. در صنعت نفت و گاز بیشتر از روش آندهای فنا شونده استفاده می‌شود. فلز آند داخل موادی که کاهنده مقاومت ویژه زمین هستند و نیز ارتباط یونی آند با خاک را تسهیل می‌کنند دفن می‌گردد که به مجموعه مذکور بستر آندی گفته می‌شود.

یکی از انواع بسترهای آندی بسترهای چاهی است. بسترهای چاهی در مناطق شهری و پرتراکم که محدودیت و دشواری در تحصیل اراضی وجود دارد و همچنین در زمین‌هایی که لایه فوقانی خاک دارای مقاومت ویژه الکتریکی زیاد باشد و بتوان با انجام حفاری به خاک با لایه مقاومت الکتریکی کم دست پیدا کرد مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴]. مکانی به عنوان بستر آندی انتخاب می‌شود که کمترین مقاومت مخصوص را داشته باشد [۵]. برای اجرای این نوع بستر مطابق استاندارد IPS-M-TP-707 ضروری است عملیات حفاری از سطح زمین تا رسیدن به آب انجام شود. لوله غلافی فلزی نیز از سطح زمین تا سطح آب گذاشته می‌شود. جهت اتصال آندها به منبع تغذیه از جعبه کنترل مثبت مطابق استاندارد IPS-M-TP-702 استفاده می‌شود. این جعبه به قطب مثبت ترانس یک‌سوساز وصل می‌شود و در کناره چاه قرار می‌گیرد. برای اتصال خط لوله به منبع تغذیه از جعبه کنترل منفی چهار ترمیناله استفاده می‌شود. یک ترمینال برای اتصال منفی مبدل یک‌سوساز و دو ترمینال با کابل کم مقاومت به لوله متصل می‌شود که یکی وظیفه تزریق جریان و دیگری برای آزمایش پتانسیل استفاده می‌شود.

یکی از روش‌های حفاظت کاتدی با بستر آندی در خطوط توزیع گاز طبیعی، بستر چاه آندی آبی است [۶]. در این نوع بستر آندها به صورت عمودی قرار می‌گیرد. عمق این نوع بسترها بستگی به عمق سفره‌های آب زیرزمینی دارد، یعنی بایستی حفاری تا عمقی انجام پذیرد که آب کل عمق بستر را در برگیرد. در این نوع بستر، آندها به وسیله طناب مخصوص و با استفاده از قرقره در مرکز چاه قرار می‌گیرند و فاصله مرکز به مرکز آن‌ها به وسیله طناب‌ها تنظیم می‌گردد. در (شکل ۱) نمایی از چاه حفاظت کاتدی آندی آبی نشان داده شده است.

۲. مواد و روش تحقیق

در این تحقیق به منظور بررسی عملکرد سیستم حفاظت کاتدی با روش بستر آندی تعدادی از چاه‌های آبی استان گلستان با موقعیت مکانی متفاوت بررسی و آب چاه‌ها مورد آنالیز قرار گرفت. برای بررسی ایستگاه‌های شهرهای گنبد، کردکوی، گرگان و مینودشت (مجموعاً ۱۴ چاه) در نظر گرفته شد.

۲-۱. بررسی چاه

برای نمونه‌برداری و بررسی وضعیت چاه‌های حفاظت کاتدی، از روش مانیتورینگ استفاده شد. در روش مانیتورینگ از چاهی که تجهیزات کار گذاشته شده‌اند فیلم تهیه می‌شود و اطلاعاتی نظیر ارتفاع چاه، موقعیت آندها، میزان خرابی کابل‌ها، ارتفاع غلاف‌ها، ارتفاع سطح آب، میزان پرشدگی چاه و درنهایت آنالیز آب چاه بررسی می‌شود. با مانیتورینگ می‌توان موارد زیادی را مورد بررسی قرار داد که می‌توان به موارد زیر اشاره نمود: علت خرابی و یا کار نکردن آندها، میزان پرشدگی چاه، وجود و یا عدم شکستگی غلاف‌ها، میزان رانش چاه (با تجهیزات موجود)، درست قرار گرفتن غلاف‌ها، درست قرار گرفتن کابل‌ها و آندها، ارتفاع سطح آب، ارتفاع چاه، نمونه‌گیری از حداکثر عمق پیشروی، نمونه‌برداری از آب چاه و فیلم‌برداری در عمق زیاد. به منظور بررسی وضعیت چاه‌های آبی به روش مانیتورینگ از دستگاه تحقیقاتی جدیدی تحت عنوان «مانیتور کننده هفت‌کاره» (سازنده شرکت گاز گلستان) استفاده شده است. این دستگاه قابلیت وارد شدن به چاه، تهیه فیلم و نمونه‌گیری از آب را دارد.

۲-۲. آنالیز آب

بعد از نمونه‌برداری از آب چاه توسط دستگاه مانیتور کننده هفت‌کاره، نمونه‌های آب چاه‌ها برای انجام آنالیز به آزمایشگاه خاک آزمایشی ارسال شد. روش انجام آزمایش‌ها در ادامه ارائه شده است.

برای اندازه‌گیری مقدار یون کلرید، از روش موهر^۱ استفاده شد. یون کلر با نیترات نقره استاندارد در pH ۷ و مجاورت یون کرومات به عنوان معرف تیترا استفاده شد. در پایان عمل تیتراسیون، رسوب قرمز آجری کرومات نقره ظاهر شد. با محاسبه میزان کلر مصرفی و نرمالیت کالر، غلظت یون کلر موجود در نمونه مشخص گردید. به منظور اندازه‌گیری یون‌های کلسیم و منیزیم موجود در آب (عامل سختی آب) در ابتدا به کمک هیدروکسید آمونیوم pH محیط را به ۱۰ رسانده و سپس معرف اریوکروم به آن اضافه شد. اگر هیچ یون فلزی از کلسیم و منیزیم در آب موجود نباشد معرف آبی می‌شود ولی کمپلکس‌های فلزی آن به رنگ قرمز شرابی و یا نارنجی درمی‌آیند. پس اگر رنگ محیط قرمز شود یون‌های فلزی در آن وجود دارد. اگر به چنین محلول قرمز رنگی محلول EDTA اضافه شود ابتدا با کلسیم سپس منیزیم متصل به اریوکروم کمپلکس تشکیل داده و از آنجایی که این کمپلکس‌ها از کمپلکس‌های فلز بارنگ پایدارتر هستند اریوکروم کاملاً از قید یون‌های فلزی آزاد شده و آبی می‌شود. پس لحظه‌ای آبی شدن محلول زمانی است که تمام یون‌های فلزی با EDTA واکنش داده‌اند. برای اندازه‌گیری هدایت الکتریکی از دستگاه هدایت سنج دارای دو الکترود یکسان فلزی پلاتینه شده استفاده شد که پیل هدایت سنجی را درون محلول قرار داده و دستگاه با ولتاژ مناسبی که بین الکترودها می‌فرستد هدایت محلول را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری‌های pH در آزمایشگاه توسط دستگاه pH متر انجام شده است.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی وضعیت داخلی چاه

عوامل اثرگذار بر عملکرد چاه حفاظت کاتدی و وضعیت چاه‌های استان گلستان مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شهر و محل ایستگاه چاه‌ها شماره گذاری شده‌اند (جدول ۱).

جدول ۱. شماره گذاری چاه‌های استان گلستان

شماره چاه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
شهرستان	گنبد	گنبد	گنبد	گنبد	گنبد	کردکوی	کردکوی
ایستگاه	امامزاده	آرش	اداره مرکزی	فرهنگیان	بهارستان	شهرک صنعتی	خیابان کارگر
عمق مانیتورینگ	۳۱	۲۴	۲۶	۳۰	۸	۳۲	۱۲
عمق چاه	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰
شماره چاه	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴
گرگان	گرگان	گنبد	گرگان	مینودشت	مینودشت	گرگان	کلالة
ایستگاه	مطهری	نومل	بلوار حسام	گوگل	مزار	شهرک امام	دوراهی
عمق مانیتورینگ	۹۴	۴۹	۲۰	۳۵	۴۹	۴۰	۲۰
عمق چاه	۱۲۲	۶۳	۵۰	۵۰	۵۰	۷۰	۷۰

1. Mohr

همان طور که در (جدول ۱) مشخص است انجام مانیتورینگ در تمام عمق چاه به دلیل مشکلاتی که وجود داشت امکان پذیر نبود.

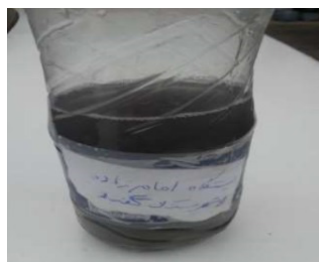
۲-۳. کدورت

در ابتدا آب چاه‌ها به‌طور کیفی مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در (شکل ۲) مشخص است آب چاه‌های مختلف از لحاظ رنگ و ماهیت متفاوت هستند. پس از نمونه‌برداری

توسط دستگاه مانیتورینگ از ایستگاه‌های مختلف دیده شد که رنگ تعدادی از نمونه‌های به‌دست آمده از یکدیگر متفاوت است. در (شکل ۲ الف و ج)) رنگ نمونه آب زرد رنگ است و در (شکل ۳ ب)) رنگ نمونه تیره است. این تغییر رنگ را می‌توان ناشی از متفاوت بودن میزان کل مواد معلق جامد (TSS) در آب چاه‌ها دانست. بالا بودن مقدار TSS می‌تواند عامل کدورت آب چاه و کاهش شفافیت آن باشد.



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۲. نمونه آب چاه حفاظت کاتدی ایستگاه‌های (الف) شماره سه (ب) شماره یک (ج) شماره چهار

۳-۳. میزان pH (اسیدیته)

مطلوب است آب چاه در حالت نزدیک به خنثی باشد. pH بین ۶/۵ تا ۸ محدوده مطلوب برای چاه‌های آندی است. همان طور که در (جدول ۲) مشخص است بیشتر چاه‌ها در محدوده مطلوب قرار دارند. آب با pH کوچک‌تر از ۶/۵ آبی اسیدی، نرم و خورنده است، در حالی که آب با pH بزرگ‌تر از ۸ آبی قلیایی، رسوب‌گذار و سخت به حساب می‌آید [۱۰]. در چاه‌های شماره ۳، ۱۱ و ۱۲ آب از لحاظ اسیدیته در محدوده اسیدی و نامطلوب قرار دارد. کاهش pH آب وجود مقادیر اندکی اسیدهای معدنی و آلی از منابع سولفیدی، نیتراتی، کلریدی و فلورایدی در آب را نشان می‌دهد. اسیدی

شدن آب چاه می‌تواند یکی از عوامل اصلی خوردگی آندها و تجهیزات داخل چاهی باشد و موجب از کار افتادگی سیستم حفاظت کاتدی و مشکلاتی نظیر شکستگی دیواره چاه‌ها شود [۷]. آب چاه شماره یک تا حدی در ناحیه قلیایی قرار گرفته است که باز هم در محدوده عملکرد نامطلوب جای می‌گیرد. ورود مواد شوینده به منابع آب زیرزمینی و در نتیجه نفوذ آن‌ها به چاه می‌تواند دلیل قلیایی شدن آب باشد. علاوه بر این در صورت وجود فلزات سنگین، اگر محیط اسیدی باشد احتمال ایجاد محیط میکروبی بیشتر می‌شود و اگر محیط قلیایی باشد احتمال رسوب این فلزات بیشتر خواهد شد [۱۲].

جدول ۲. میزان pH آب چاه‌های مختلف

چاه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴
pH	۸/۳	۷/۲	۴/۵	۷/۶	۷/۹	-	-	۷/۲	۷/۶	۷/۱	۶/۲	۳/۹	۷/۲	۷/۲

۴-۳. کل جامدات محلول^۲ (TDS)، کاتیون‌ها و آنیون‌ها

منظور از TDS، کل مواد جامد محلول آلی و معدنی در آب و یا به عبارت دیگر مجموع غلظت همه یون‌های موجود در آب از جمله (کربنات، کلراید، سولفات، نیترات، سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم،...) است. به‌طور کلی در آب‌های زیرزمینی کاتیون‌ها (کلسیم، منیزیم، سدیم و پتاسیم) و آنیون‌ها (کربنات، بی‌کربنات، سولفات و کلرید) بیشتر به‌صورت محلول یافت می‌شود. همان طور که در (جدول ۳) نشان داده شده است میزان TDS در چاه‌های

۱، ۴، ۵، ۶ و ۷ نسبتاً بالا است. در این چاه‌ها مقدار مجموع کاتیون‌ها و آنیون‌ها نیز بالاتر بوده است. همچنین سختی و املاح محلول و معلق درون آب بر مقدار pH نیز اثر مستقیم دارند [۱۰]. افزایش مقدار یون‌های مثبت و منفی درون آب می‌تواند باعث افزایش خاصیت اسیدی آب و یا به عبارت دیگر کاهش pH آب شود که مشکلاتی از جمله ایجاد خوردگی و آسیب زدن به دیواره چاه را موجب می‌شوند [۱۰، ۱۱، ۱۳].

1. Total suspended solid
2. Total dissolved solid

جدول ۳. نتایج آنالیز TDS، کاتیون‌ها و آنیون‌ها (برحسب میلی اکی والان بر لیتر) در آب چاه‌های مختلف

چاه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴
TDS (mg/l)	۳۳۲۳	۹۸۳	۱۱۹۲	۵۷۳۱	۴۱۰۶	۴۳۰۷	۲۶۴۳	۹۸۳	۷۱۵	۱۰۲۰	۶۱۱	۵۴۴	۱۰۱۷	۳۱۲
مجموع کاتیون‌ها	۵۷/۳	۱۶/۱	۱۵/۴	۱۸۶/۶	۸۸/۸	۸۱		۱۵/۸	۱۱/۴	۱۳/۵	۹/۷	۳/۸	۱۸/۳	۶/۹
Na ⁺	۲۸/۳	۷/۸	۱۰/۴	۸۲/۶	۴۷/۸	۶۵	۵۰	۲/۶	۲/۶	۲/۶	۱/۷	۲/۹	۳/۳	۱/۵
Mg ⁺⁺	۱۱/۵	۶/۶	۵	۷۲/۵	۲۸/۵	۱۳/۵		۴/۳	۶/۸	۰/۶	۲/۹		۶/۸	۱
Ca ⁺⁺	۱۷/۵	۱/۷	-	۳۱/۵	۱۲/۵	۲/۵	۵	۸/۹	۲	۱۰/۳	۵/۱	۲/۹	۸/۲	۴/۴
مجموع آنیون‌ها	۶۰/۴	۱۶/۹	۱۶/۶	۲۰۷/۴	۸۸/۷	۸۳/۱		۱۵/۳	۱۳	۱۷/۳	۱۰/۷	۷/۳	۱۶/۴	۹/۶
SO ₄ ⁻²	۲	۲/۸	۰	۱۲۰	۳۲	۱۴	۸	۳/۲	۲	۳/۶	۲/۸	۰	۴/۸	۱/۶
Cl	۵۷/۵	۵/۸	۱۶/۲	۸۶/۵	۵۵/۵	۶۰	۱۶	۳/۵	۴/۵	۴/۶	۳/۱	۷/۳	۷/۴	۱/۲
HCO ⁻³	۰/۹	۸/۳	۰/۴	۰/۹	۱/۲	۹/۱		۸/۶	۶/۵	۹/۱	۴/۸	۰	۴/۲	۶/۸
CO ₃ ⁻²	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۰

در آب باعث افزایش TDS، هدایت الکتریکی (EC) و سختی آب می‌شود [۱۴، ۱۵]. با پایین رفتن سطح آب‌های زیرزمینی هم غلظت یون سولفات افزایش یافته و اثرات آن بیشتر خواهد شد [۱۴، ۱۵]. در چاه شماره (۴) بالا بودن میزان یون سولفات می‌تواند باعث افزایش پارامتر TDS و در نتیجه کاهش pH و به دنبال آن ایجاد مشکلاتی برای سیستم حفاظت کاتدی می‌شود.

۳-۵. سختی آب

تمامی املاح، سولفات، یون‌های فلزی، ترکیبات فسفر، پلی فسفات‌ها و فسفات‌های آلی از عواملی هستند که باعث افزایش سختی آب در بعضی چاه‌ها شده‌اند. بر اساس (جدول ۴) بیشترین سختی آب در چاه‌های شماره ۱، ۲ و ۳ وجود داشته است.

کلرین در ابتدا هادی است ولی بعد از رسوب کردن هدایت الکتریکی را پایین می‌آورد. یون کلرین همواره باعث افزایش سرعت خوردگی در فلزات و آلیاژها می‌شود. بیشتر این کلر در واقع از منبع آب آشامیدنی است اما در چاه‌های مختلف متفاوت است. آنالیز چاه‌ها نشان می‌دهد که یون کلرین در چاه‌های شماره ۱، ۴ تا ۶ دارای مقدار بالایی است که این می‌تواند باعث کاهش هدایت الکتریکی شود و در نتیجه ایستگاه آمپر کمتری منتقل کند و احتمال خوردگی آند و تجهیزات درون چاهی افزایش یابد.

سولفات‌های کلسیم و منیزیم اصلی‌ترین منابع ایجاد یون‌های سولفات در آب هستند. افزایش میزان یون سولفات

جدول ۴. سختی آب و نسبت جذب سدیم در چاه‌های مختلف

چاه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴
سختی (ppm)	۱۴۵۰	۲۰۵۰	۵۲۰۰	۲۵۰	۴۱۵	۸۰۰	-	۴۴۰	۶۶۰	۵۴۵	۰/۹	۷۵۰	۱۴۵	۴۰۰
نسبت جذب سدیم	۷/۴	۳/۹	۶/۵	۱۱/۵	۱۰/۶	۲۳		۱	۱/۲	۱/۱	۰/۸۵	۰/۸	۱/۲	۰/۹

نسبتاً کم سدیم تبادل است که خاک شور نامیده می‌شوند و مقادیر بزرگ‌تر از ۱۳ بیانگر فزونی میزان سدیم تبادل نسبت به خاک‌های شور است. در این حالت ورود هوا و آب به خاک به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد [۱۶]. در اکثر چاه‌های مورد بررسی نسبت جذب سدیم کمتر از ۱۳ بوده است و خاک شور است، اما در چاه شماره ۶ با نسبت جذب سدیم ۲۳، خاک شور-سدیمی است.

نسبت جذب سدیم در واقع نسبت بین سدیم به کلسیم و منیزیم آب خاک یا عصاره اشباع است و فرض بر این است که نسبت سدیم به کلسیم و منیزیم در سطح ذره رس از نسبت سدیم به کلسیم و منیزیم در آب خاک تبعیت می‌کند [۱۶]. عکس‌العمل خاک‌ها نسبت به شرایط شوری یا سدیمی بودن بسته به نوع کانی‌های خاک بسیار متفاوت است. مقدار نسبت جذب سدیم کمتر از ۱۳ در خاک‌ها نشان‌دهنده‌ی میزان

1. Electrical conductivity

۳-۶. سدیم کربنات باقی مانده

برای بیان سدیم روش‌های متفاوتی نظیر درصد سدیم محلول، شاخص نمک و استفاده از دیاگرام ویلکاکس وجود دارد [۱۷]. معمول‌ترین روشی که برای ارزیابی اثر سدیم بر نفوذپذیری خاک و به عبارتی برآورد خطر سدیم در آب آبیاری به کار می‌رود، استفاده از نسبت جذب سدیم است که بر اساس طبقه‌بندی آزمایشگاه شوری ایالات متحده، اگر نسبت جذب سدیم ۱۰-۰ باشد درجه سدیمی کم است و اختلالی در خاک ایجاد نمی‌کند و اگر ۱۰-۱۸ باشد درجه سدیمی متوسط بوده که استفاده از چنین آبی در اراضی سنگین رسی و لوم-رسی در درازمدت خطرناک است و اگر ۱۸-۲۶ باشد درجه سدیمی شدید بوده و چنانچه این میزان در دامنه ۳۰-۲۶ باشد درجه سدیمی خیلی شدید بوده و استفاده از این آب‌ها خطرناک و غیرمجاز است [۱۸]. همان‌طور که در (جدول ۴) نشان داده شده است سدیم کربنات باقیمانده در همه چاه‌ها صفر بود.

۳-۷. هدایت الکتریکی

هدایت الکتریکی آب رابطه مستقیمی با TDS و نمک‌های محلول در آب دارد و با افزایش غلظت املاح در آب، میزان هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. مطالعات نشان داده است اگر pH بزرگ‌تر از ۹ و یا کوچک‌تر از ۵ باشد است هدایت الکتریکی تأثیرگذاری بیشتری دارد و می‌تواند احتمال وقوع واکنش‌های ناخواسته را افزایش دهد [۱۳]. علاوه بر این هدایت الکتریکی آب چاه‌های آندی که یکی از عوامل محدودکننده جریان است می‌تواند مانع ارائه آمپر پیش‌بینی شده در ایستگاه‌های حفاظت کاتدی شود. همان‌طور که مشخص است برخی از چاه‌ها دیگر توانایی آمپردهی و یا استمرار کار در آمپرهای بالا را به‌طور مداوم ندارند. اگر هدایت الکتریکی چاه پایین باشد نمی‌تواند آمپر را به‌خوبی انتقال دهد. در بررسی انجام شده همان‌طور که در (جدول ۵) مشخص است چاه‌های شماره ۲، ۳ و ۸ الی ۱۴ هدایت الکتریکی پایینی دارند. هدایت الکتریکی پایین باعث می‌شود ایستگاه آمپر کمتری را به خطوط لوله اعمال می‌نماید و بنابراین در طول زمان آمپر سیر نزولی می‌گیرد و احتمال خوردگی آند و تجهیزات درون چاهی افزایش می‌یابد.

جدول ۵. میزان هدایت الکتریکی آب چاه‌های مختلف

چاه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴
هدایت الکتریکی (ECe6)	۵۱۹۲	۱۵۳۶	۱۸۶۳	۸۹۵۵	۶۴۱۵	۶۷۳۰	۴۱۳۰	۱۴۶۵	۱۱۱۸	۱۵۹۵	۹۵۴	۸۵۰	۱۵۹۰	۶۸۷

در نتیجه احتمال خوردگی افزایش می‌یابد. مقدار آمپر چاه‌های مختلف قبل و بعد از مانیتورینگ در (جدول ۶) نشان داده شده است. با توجه به اینکه از ترانس ۲۵ آمپر و ۷۵ ولت بیشتر استفاده شده است آمپر چاه‌ها نسبتاً در محدوده مناسبی قرار دارد. آمپر بالا می‌تواند نشان‌دهنده باز زیاد بر روی ایستگاه، خرابی پوشش و یا خرابی اتصالات عایقی علمک‌ها باشد.

کمپلکس‌ها و بنیان‌های منفی موجود در آب تحت تأثیر میدان‌های الکتریکی می‌توانند بر روی آندهای معلق رسوب کنند و در نتیجه از توانایی آمپردهی کاسته و منجر به کاهش کارایی آن‌ها شوند. ترکیبات نیترات‌ها، فسفات‌ها و کربنات‌ها موجود در خاک که در نتیجه تخلیه فاضلاب‌ها در خاک ایجاد می‌شوند نیز بار منفی دارند و توانایی آمپر دهی را کاهش می‌دهند که خود این می‌تواند عامل کاهش آمپر در چاه‌ها باشد

جدول ۶. مقدار آمپر قبل و بعد از انجام مانیتورینگ در چاه‌های مختلف

چاه	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰	۱۱	۱۲	۱۳	۱۴
قبل از مانیتورینگ	۳/۶	۲/۸	۱/۲۴	۲/۷۵	۲/۰۸	۱/۱۲	۲	۲	۱/۲۷	۵/۰۸	۱/۸۳	۰/۹۶	۳/۲۸	۰/۷۷
بعد از مانیتورینگ	۳/۶	۲/۸۳	۱/۲۶	۲/۱۹	۳/۳۵	۱/۱۵	۲/۳	۲/۱	۱/۳۱	۶/۰۸	۱/۹	۱/۰۶	۳/۳	۰/۸

جریان‌های سرگردان تأثیر می‌گذارند، بخصوص وقتی که تجهیزات تحت حفاظت در نزدیکی بستر آندی قرار داشته باشند. شار جریان از بستر چاهی به سمت لوله یا سازه تحت

همچنین یکی از دلایل بروز خوردگی در سیستم حفاظت کاتدی با بستر آندی، شار جریان تولیدشده توسط منبع تغذیه است. جریان و پتانسیل خروجی منبع تغذیه بر ایجاد



حفاظت کاتدی در اثر تخلیه جریان اعمالی از منبع تغذیه ایجاد و سپس به منبع تغذیه از طریق اتصالات فلزی بازمی‌گردد [۱۹]. در صورت ایجاد تداخل کاتدی در مجاورت کاتد پلاریزه شده، جهت پتانسیل در جهت مخالف جریان خروجی از سازه تغییر می‌کند و موجب بروز خوردگی در سازه تحت حفاظت می‌شود. در این حالت در اطراف آند افزایش جریان و در نواحی کاتدی تخلیه اتفاق می‌افتد. در ادامه این تداخل ترکیبی باعث افزایش جریان و وقوع پدیده حفاظت بیش‌ازحد و در نهایت افزایش واکنش‌های آندی بر روی سطح آندها می‌شود. در نتیجه این پدیده‌ها آندها، غلاف چاه، اتصالات و کابل‌های درون چاه خورده می‌شوند [۱۹].

شدت جریان موردنیاز به فلز تحت حفاظت و محیط اطراف آن بستگی دارد. شدت جریان اعمالی باید از شدت جریان معادل با سرعت خوردگی در همان محیط بیشتر باشد، بنابراین هر قدر سرعت خوردگی بیشتر باشد، مقدار جریان اعمالی نیز بیشتر می‌شود. اگر جریان اعمالی سبب ایجاد یک لایه رسوب مواد معدنی روی سطوح کاتدی شود، مقدار جریان کل لازم با افزایش رسوب کاهش می‌یابد. ولتاژ اعمالی باید نیز به مقداری باشد که بتواند شدت جریان کافی برای تمام نقاط تحت حفاظت کاتدی را تأمین نماید. در مورد آب‌هایی با مقاومت الکتریکی زیاد، ولتاژ اعمال شده باید بیشتر از محیط‌هایی با مقاومت الکتریکی کم باشد. همچنین که طول زیادی از یک خط لوله توسط تنها یک بستر آندی حفاظت شود، به ولتاژ اعمال شده بیشتری نیاز است. افزایش چگالی جریان خروجی از آندها، باعث افزایش فشار بر آندها، شدت یافتن واکنش‌های آندی روی سطح آندها و گاهی افزایش نرخ خوردگی و یا غیرفعال شدن آن‌ها می‌شود [۸، ۲۰].

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله ۱۴ چاه آندی آبی شهرهای استان گلستان با روش مانیتورینگ موردبررسی قرار گرفت. نتایج مانیتورینگ نشان داد بعضی از چاه‌ها دارای شکستگی دیواره، قطع شدن طناب‌ها و مشکلات دیگر بودند. همچنین آب موجود در چاه نمونه‌برداری و مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج آزمایش‌ها نشان داد مقادیر ترکیبات در هر چاه با چاه دیگر بسته به نوع خاک و نوع بهره‌برداری متفاوت است. همچنین اکثر چاه‌ها هدایت الکتریکی پایینی داشتند. علاوه بر این خاک چاه شماره ۶ تبدیل به خاک شور-سدیمی شده است. در زمان طراحی و بهره‌برداری از چاه‌های آندی بایستی ویژگی‌های خاک، احتمال نفوذ شوینده‌ها به آب چاه‌ها و دیگر مشکلات محیط زیستی را در نظر گرفت.

همچنین پیشنهاد می‌گردد مشخصات شیمیایی آب و خاک به‌طور سالانه اندازه‌گیری و ثبت شود و در طول مدت بهره‌برداری بازرسی سالانه به همراه آنالیز آب برای آن‌ها در نظر گرفته شود. همچنین با انجام بازرسی سالانه از وضعیت چاه‌ها در صورت وجود مشکل از حفاری مجدد در آن منطقه جلوگیری به عمل آید. علاوه بر این لزوم تدوین استاندارد در این موضوع خاص نیز احساس می‌شود.

۵. تشکر و قدردانی

از حمایت شرکت ملی گاز گلستان و همچنین کمک‌های آقای سعید اعتصامی و فرید امجد در انجام این پژوهش صمیمانه تشکر می‌شود.

مراجع:

- [1]. P. Kentish, Gas pipeline failures: Australian experience, British Corrosion Journal, Vol. 20, 1985, Pp. 139-146.
- [2]. L. Xu, Y. Cheng, Experimental and numerical studies of effectiveness of cathodic protection at corrosion defects on pipelines, Corrosion Science, Vol. 78, 2014, Pp. 162-171.
- [3]. G. Cui, Z. Li, C. Yang, X. Ding, Study on the interference between cathodic protection systems of gas station and long distance trunk pipeline, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 63, 2016, Pp. 405-413.

[۴]. آهنگری، بهزاد (۱۳۸۹)، شناسایی و مقابله با پدیده خوردگی در خطوط لوله فولادی انتقال و توزیع نفت و گاز. تهران: انتشارات ناقوس.

[۵]. مرگان، جان (۱۳۸۴)، حفاظت کاتدی، (ترجمه حسین جمالی). تهران: انتشارات شرکت ملی گاز ایران.

[۶]. شیخ زاده دوانی، بیژن (۱۳۷۱)، خوردگی، تهران: انتشارات شرکت ملی گاز ایران.

[۷]. جوادی نژاد، حمیدرضا، احمدی، مهدی، کاویان، امین، گل‌عذار، محمدعلی (۱۳۹۵)، بررسی کاهش PH چاه‌های آبی سیستم حفاظت کاتدی. دهمین همایش



- [۱۷]. غلامعلی زاده، آهنگر (۱۳۸۱)، کیفیت و ارزیابی کیفی آب آبیاری: نشر علوم کشاورزی.
- [۱۸]. الیاس، آذر، (۱۳۸۱)، اصلاح خاکهای شور و سدیمی (مدیریت خاک و آب)، انتشارات جهاد دانشگاهی ارومیه..
- [19]. J. Fitzgerald, Stray-Current Analysis, Uhlig's Corrosion Handbook, 3rd Ed, Pp. 1013-1020, 2011.
- [20]. T.H. Lewis, Jr., Deep Anode Systems - Design, Installation, and Operation, NACE International, 2000.
- مشترک و پنجمین کنفرانس بین المللی انجمن مهندسی مواد و متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران، شیراز.
- [8]. A. Bahadori, Cathodic corrosion protection systems: a guide for oil and gas industries, Gulf Professional Publishing, 2014.
- [9]. F. Hongchen, Cathodic Protection System Operation and Maintenance, International Parkway, 2007
- [10]. S.E. Manahan, Water chemistry : green science and technology of nature's most renewable resource, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2011.
- [11]. L.M. Nollet, L.S. De Gelder, Handbook of water analysis, Taylor & Francis Group, New York, 2014.
- [12]. S.T. Nesaratnam, Water Pollution Control, John Wiley & Sons, 2014.
- [13]. N. Walton, Electrical conductivity and total dissolved solids—What is their precise relationship?, Desalination, Vol.72, No. 4, 1989, Pp. 275-292.
- [14]. D. Kaown, D-C. Koh, B. Mayer, K.-K. Lee, Identification of nitrate and sulfate sources in groundwater using dual stable isotope approaches for an agricultural area with different land use, Chuncheon, mid-eastern Korea, Agriculture, ecosystems & environment, Vol. 132, 2009, Pp. 223-231.
- [15]. X. Liu, J. Šimůnek, L. Li, J. He, Identification of sulfate sources in groundwater using isotope analysis and modeling of flood irrigation with waters of different quality in the Jinghuiqu district of China, Environmental earth sciences, Vol. 69, 2013, Pp. 1589-1600.
- [۱۶]. بای بوردی، محمد (۱۳۵۹)، طبقه بندی و تشکیل خاک، انتشارات دانشگاه تهران.

Quantitative and Qualitative Study of Water Wells in Cathodic Protection System of Gas Pipelines

Nasibeh Hajilary^{1*}, Erfan Heydari², Mohammadamin Faghih¹, Ali Behmadi¹

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Golestan University, Aliabad Katol, Iran

2. Cathodic protection section, National Gas Company of Golestan, Golestan, Iran

*Corresponding Author, Email Address: n.hajilari@gu.ac.ir

Abstract

Cathodic protection using an anode is one of the common methods for preventing the corrosion of metals in the oil and gas industry. In Golestan province, in some cities, the ground bed has been used for cathodic protection. In this research, with a monitoring method and using a novel- research tool, 14 anodic water wells in the cities of Golestan Province were investigated and the water of wells was analyzed. The breakage of the well wall, broken rope, irregularity of cables, and ground drift were observed at the well's internal. Water hardness varied from 800 to 5200 ppm, chlorine from 5 to 86, and current from 0.21 to 3.6 in different wells. Wells No. 3, 11, and 12 have a pH lower than 6.5 and therefore have an acidic environment that is prone to corrosion. Wells 1, 4, 5, and 6 had TDS higher than 3000 mg/l, wells 1 to 3 had high water hardness, and the sodium adsorption ratio in well No. 6 was reached 23 indicating saline-sodium soil. Most wells also had low electrical conductivity. Based on the results of this research, it has become clear that during the design and operation of the anodic wells, soil characteristics, the probability of penetration of detergents into water wells, and other environmental issues should be considered. Moreover, It is suggested that the chemical and electrical properties of water and wells should be measured the during annual inspections and, that a standard be established in this field.

Keywords: Corrosion, Cathodic protection, Ground bed, Chlorine, Amperage



ارزیابی پتانسیل هیدروکربن زایی سازند پابده به عنوان سنگ منشأ احتمالی در گستره فروافتادگی دزفول، جنوب غربی ایران

اشکان ملکی^۱، زینب اورک^۲، آراد کیانی^۳

۱. کارشناس ارشد مهندسی نفت، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

۲. کارشناسی ارشد زمین‌شناسی، دانشکده علوم زمین، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود، ایران

۳. دانشجوی دکتری مهندسی نفت، دانشکده مهندسی نفت، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: ashkanmaleki@semnan.ac.ir

مقاله علمی - ترویجی

صفحه ۲۷ - ۳۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۰۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۱۲

چکیده

خصوصیات سنگ‌شناسی و ژئوشیمیایی، سازند پابده را به عنوان یک سنگ منشأ احتمالی در گستره فروافتادگی دزفول مطرح می‌کند. مطالعه حاضر به بررسی توان هیدروکربن‌زایی سازند پابده و چگونگی توزیع کمیت، کیفیت و بلوغ ماده آلی در این منطقه می‌پردازد. بدین منظور اطلاعات پیرولیز راک-ایول ۳۳۰ نمونه از ۱۵ میدان مورد ارزیابی ژئوشیمیایی قرار گرفت. نتایج این ارزیابی نشان می‌دهد که سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول، دارای کروژن نوع II، III و مخلوطی از دو کروژن نامبرده است و دارای پتانسیل هیدروکربن‌زایی ضعیف تا خیلی خوب نفت و به لحاظ بلوغ مواد آلی در وضعیت نابالغ تا اوایل پنجره نفتی قرار دارد. بررسی رخساره‌های آلی نشان از نهشته شدن این سازند در شرایط متغیر محیط رسوب‌گذاری و تغییرات متعدد سطح آب دریا است. به‌طور کلی نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول به بلوغ مناسب جهت تولید هیدروکربن نرسیده است.

کلیدواژه‌ها: پتانسیل هیدروکربن‌زایی، پیرولیز راک-ایول، محیط رسوبی، کروژن، سنگ مادر، فروافتادگی دزفول

۱. مقدمه

کمربند چین‌خورده - روراندگی زاگرس، قسمتی از کمربند آلپ - هیمالیا بوده که در نتیجه باز و سپس بسته شدن اقیانوس تتیس جدید بین صفحه عربی و ایران است [۱ و ۲]. کمربند چین‌خورده زاگرس یک مرحله تغییر شکل یافته از حوضه رسوبی زاگرس است که تا بخش‌های شمال خاوری حاشیه قاره‌ای آفرو-عربی امتداد یافته است [۱]. حوضه رسوبی زاگرس از مهم‌ترین مناطق هیدروکربنی در جهان با امتداد شمال خاوری- جنوب باختری است که بخش بزرگی از مخازن نفتی و کمربند چین‌خورده - روراندگی زاگرس، قسمتی از کمربند آلپ - هیمالیا بوده که در نتیجه باز و سپس بسته شدن اقیانوس تتیس جدید بین صفحه عربی و ایران است [۱ و ۲]. کمربند چین‌خورده زاگرس یک مرحله تغییر شکل یافته از حوضه رسوبی زاگرس است که تا بخش‌های شمال خاوری حاشیه قاره‌ای آفرو-عربی امتداد یافته است [۱]. حوضه رسوبی زاگرس از مهم‌ترین مناطق هیدروکربنی در جهان با امتداد شمال خاوری- جنوب باختری است که بخش بزرگی از مخازن نفتی و

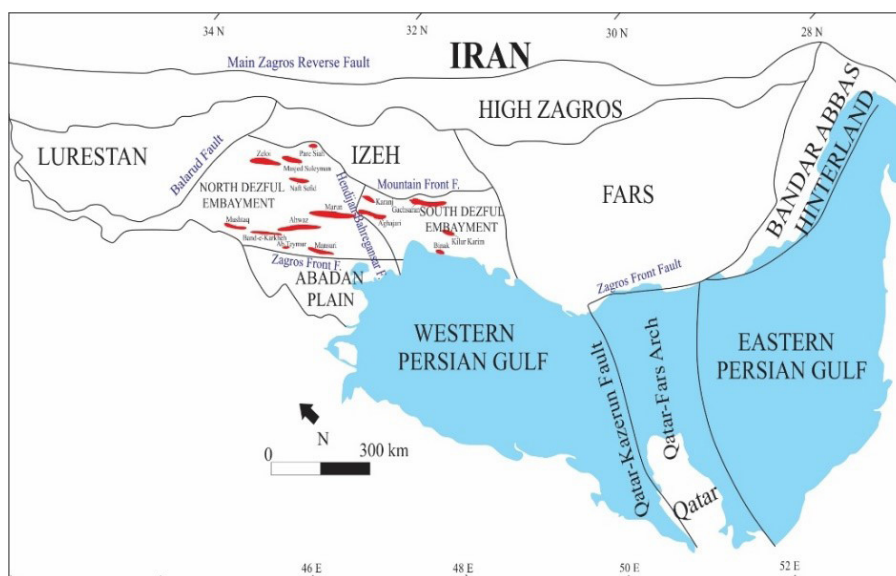
گازی کشور را در خود جای داده است [۳]. رشته‌کوه‌های زاگرس حاصل فعالیت کوهزایی در میوسن - پلیوسن است و دارای دو بالآمدگی لرستان در شمال و فارس در جنوب است [۴]. منطقه فروافتاده‌ای در این بین به نام فروافتادگی دزفول قرار گرفته است که یکی از غنی‌ترین مناطق واقع در حوضه رسوبی زاگرس است (شکل ۱) [۵ و ۳]. فروافتادگی دزفول، به علت وجود لایه‌های رسوبی ضخیم و دارا بودن سنگ‌های منشأ مناسب، مخزن و پوش سنگ و گسترش زیاد یکی از اقتصادی‌ترین



حوضه‌های هیدروکربنی ایران محسوب می‌شود [۶]. ساختار زمین‌شناسی و چینه‌شناسی فروافتادگی دزفول در زمان کرتاسه بالایی تا اوایل دوره ترشیاری به‌شدت تحت تأثیر فعالیت‌های تکتونیکی ناحیه زاگرس بوده است [۴]. گسل هندیجان - بهرگانسر فروافتادگی دزفول را به دو قسمت شمالی و جنوبی تقسیم می‌کند. عملکرد مداوم گسل قطر - کازرون (راستگرد) و گسل بالارود (چپگرد) نقش اساسی در شکل‌گیری فروافتادگی دزفول داشته است [۷].

امروزه علم ژئوشیمی این قابلیت را دارد که با استفاده از روش‌های متنوع ژئوشیمیایی، به بررسی سنگ‌های منشأ، زون‌های تولیدی و غیرتولیدی، مهاجرت نفت، تله‌های نفتی و توسعه‌ی میدان‌های نفتی بپردازد [۸-۱۰]. یکی از اهداف مهم ژئوشیمی، مشخص نمودن واحدهای چینه‌ای است که در یک حوضه رسوبی بهترین سنگ‌های منشأ را تشکیل می‌دهند [۱۱]. تعیین خصوصیات مواد آلی شامل سه پارامتر کمیت، کیفیت و بلوغ ماده آلی در سنگ‌های رسوبی از اصلی‌ترین نتایج ژئوشیمی آلی است که امروزه یکی از مراحل اصلی در ارزیابی پتانسیل هیدروکربن‌زایی سنگ‌های منشأ قلمداد می‌شود. یکی از مهم‌ترین ابزارهای مورد استفاده در مطالعات ژئوشیمیایی، دستگاه پیرولیز راک-ایول بوده که به‌صورت وسیعی برای اکتشاف هیدروکربن در جهان استفاده می‌شود. استفاده از دستگاه پیرولیز راک-ایول می‌تواند پتانسیل هیدروکربن‌زایی را در مناطق مختلف مورد ارزیابی قرار دهد و ریسک حفاری را کاهش دهد [۱۲].

سازند پابده یکی از مهم‌ترین سنگ‌های منشأ احتمالی در حوضه رسوبی زاگرس به‌ویژه فروافتادگی دزفول است. سن این سازند ائوسن - الیگوسن بوده و بخشی از توالی‌های کربناته ضخیم حوضه زاگرس است که از مارن‌های خاکستری تیره، شیل‌های سیاه به همراه سنگ‌آهک‌های نازک حاوی رس تشکیل شده است. برش الگوی واحد سنگی پابده در تنگه پابده در شمال میدان نفتی مسجدسلیمان به ضخامت ۷۹۸ متر مطالعه شده است. این سازند به‌ویژه در نواحی جنوب شرقی لرستان، خوزستان و نواحی جنوبی فارس گسترش دارد [۱۳]. مرز پایینی این سازند در فروافتادگی دزفول، سازند گورپی (کامپانین - ماستریشین) و مرز بالایی آن سازند آسماری (الیگو - میوسن) قرار دارد (شکل ۲) [۱۴]. در این مطالعه، به ارزیابی سازند پابده به‌عنوان یک سنگ منشأ احتمالی در منطقه فروافتادگی دزفول پرداخته شده است. علی‌رغم اینکه تا به امروز مطالعات زیادی پیرامون توان هیدروکربن‌زایی سازند پابده در فروافتادگی دزفول انجام شده است اما همه آن‌ها این سازند را در یک چاه و یا یک میدان، مورد مطالعه قرار داده‌اند [۳۰-۱۵]. هدف از این مطالعه، بررسی توان هیدروکربن‌زایی سازند پابده شامل کمیت، کیفیت و بلوغ این سازند در گستره فروافتادگی دزفول است. نتایج این مطالعه می‌تواند اطلاعات کاملی در خصوص ویژگی‌های هیدروکربن‌زایی سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول در اختیار خوانندگان قرار دهد.



شکل ۱. موقعیت میدان‌های نفتی مورد مطالعه در فروافتادگی دزفول (با اندکی تغییرات [۳]).

EPOCH	AGE	FORMATIONS	S.R.	RES.	SEAL
TERTIARY	QUAT./PLIOC.	Bakhtiari, Aghajari, Mishan, Gachsaran, Asmari			A-A-A Gach. - A-A
	MIOCENE				
	OLIGOCENE	Pabdeh	**	Asmari	
	EOCENE	Shahbazan, Kashkan	**		
	PALEOCENE	Amiran			
CRETACEOUS	MAASTR.	Gurpi	Gurpi *	Gurpi	
	CAMPANIAN	Ilam		Ilam	
	SANTONIAN CON/TUR	Sarvak	**	Sarvak	
	CENOMANIAN	Bankestani Gr.	**		
	ALBIAN	Kazhdumi	Kazh. *		
	APTIAN	Darlian	Gad. *	Darlian	
	BARREMIAN	Garau, Gadvan	Gad. *	Fahliyan	
	NEOCOMIAN	Fahliyan	Garau *		
					A-A-A Hith - A-A-A
JURASSIC	MALM	Gotnia, Hith			
	DOGGER	Najmah, Surmeh	Sargelu *	Surmeh	
	LIAS	Sargelu, Alan, Mus, Adaiyah		Alan	A-A-A
		NW SE	SOUTH WEST IRAN		

شکل ۲. ستون چینه‌شناسی ناحیه زاگرس [۵].

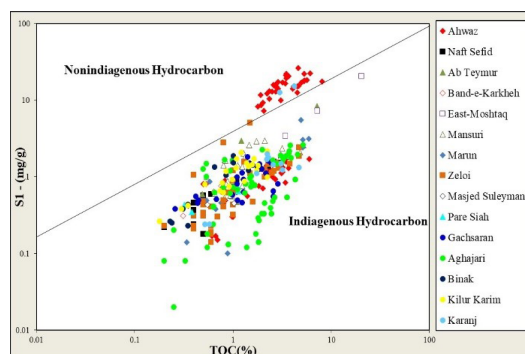
۲. ابزار و روش

همان‌طور که گفته شد روش پیرولیز راک ایول در فعالیت‌های اکتشافی بسیار کاربردی است. پیرولیز یک روش حرارتی بوده که با حرارت دادن ماده آلی در غیاب اکسیژن صورت می‌گیرد. در این روش مقدار کمی از نمونه‌های پودر شده سنگ در یک محیط اتمسفری نیتروژن قرار می‌گیرد. پارامترهای اندازه‌گیری شده در آنالیز پیرولیز راک-ایول شامل S_1 (مقدار هیدروکربن آزاد شده در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برحسب میلی گرم هیدروکربن به گرم سنگ)، S_2 (مقدار هیدروکربن و ترکیبات اکسیژن‌داری که میان دمای ۳۰۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد در اثر کراکینگ کروژن و ترکیبات سنگین‌تر مانند رزین و آسفالتین آزاد می‌شود، برحسب میلی گرم هیدروکربن به گرم سنگ)، S_3 (ترکیبات حاوی اکسیژن که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد تجزیه می‌شوند نیز به صورت گاز CO_2 آزاد می‌شود که به شکل پیک S_3 و در واحد میلی گرم CO_2 در هر گرم سنگ نمایش داده می‌شود)، T_{max} (برحسب درجه سانتی‌گراد) و TOC (درصد وزنی) است. با استفاده از این پارامترها می‌توان اندیس هیدروژن $HI=100 \times S_2/S_1$ ، اندیس اکسیژن (TOC) ، اندیس اکسیژن $(OI=100 \times S_3/TOC)$ ، پتانسیل هیدروکربن‌زایی $(PP=S_1+S_2)$ را محاسبه کرد [۳۱ و ۳۲].

در این مطالعه همانند سایر آنالیزهای ژئوشیمیایی، اولین مرحله، انتخاب و آماده‌سازی نمونه‌ها است. در انتخاب نمونه‌ها سعی شد که موقعیت چاه‌ها و میداین انتخاب‌شده به گونه‌ای باشد که تمام گستره فروافتادگی دزفول را پوشش دهد. بدین منظور تعداد ۳۳۰ نمونه خرده حفاری متعلق به سازند پابده از ۱۵ میدان جهت انجام آنالیزهای ژئوشیمیایی از پژوهش‌های گذشته جمع‌آوری شدند [۳۰-۱۵]. این میداین شامل اهواز، نفت سفید، آب تیمور، بند کرخه، مشتاق شرقی، منصوری، مارون، زیلویی، مسجدسلیمان و پرسپیه در شمال فروافتادگی دزفول و میداین گچساران، آغاجاری، بینک، کیلور کریم و کرنج در جنوب فروافتادگی دزفول است. در (جدول ۱) میانگین اطلاعات حاصل از پیرولیز راک-ایول نمونه‌ها نشان داده شده است.

۳. نتایج و بحث

با استفاده از روش پیرولیز راک-ایول می‌توان توانایی هیدروکربن زایی سنگ منشأ را با اندازه‌گیری پارامترهای مربوط به آن تفسیر نمود. قبل از انجام مطالعات ژئوشیمیایی باید از عدم آلودگی و یا آغشتگی نمونه‌های مورد مطالعه اطمینان حاصل کرد. در صورت آلودگی و یا آغشتگی نمونه‌ها، نتایج حاصل از پیرولیز راک-ایول معتبر نخواهد بود. آغشتگی نمونه‌ها امکان دارد ناشی از مهاجرت هیدروکربن از لایه‌ها و سازندهای عمیق‌تر یا آلودگی نمونه‌ها به مواد روغنی موجود در گل حفاری در زمان عملیات حفاری چاه باشد. نمودار S_1 در مقابل TOC برای تشخیص هیدروکربن‌های برجا از هیدروکربن‌های نابرجا است [۳۳ و ۱۱]. شیب این نمودار ۱/۵ است که معیار مناسبی برای تفکیک نمونه‌های برجا از نمونه‌های نابرجا است. بر اساس (شکل ۳) بیشتر نمونه‌های مورد مطالعه از نوع برجا هستند. از مجموع ۳۳۰ نمونه مورد مطالعه برای سازند پابده، تعداد ۴۰ نمونه از میدان‌های اهواز و کرنج دارای آلودگی هستند، در نتیجه از ادامه مطالعه حذف شدند.



شکل ۳. نمودار S_1 در مقابل TOC جهت تعیین آلودگی نمونه‌های مورد مطالعه

جدول ۱. نتایج حاصل از آنالیز پیرولیز راک-اول بر روی نمونه‌های مورد مطالعه [۱۵-۳۰]

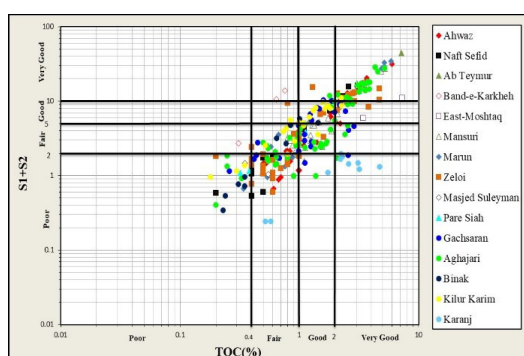
منابع	PP	PI	T _{max}	OI	HI	TOC	S ₃	S ₂	S ₁	مقدار	تعداد نمونه	میدان	موقعیت در فروافتادگی
[۱۶و۱۵]	۵۳/۷۳	۰/۶۹	۴۴۶	۳۳۶	۵۲۲	۸/۰۷	۳/۰۵	۳۶/۱۷	۲۶/۳۱	بیشینه	۷۵	اهواز	شمال
	۱۹/۳۲	۰/۳۶	۴۲۸/۲۲	۹۴/۳۲	۳۳۹/۸۶	۲/۸۲	۲/۰۸	۱۰/۹۸	۸/۳۴	میانگین			
	۰/۶۷	۰/۰۵	۳۱۹	۲۰	۸۲	۰/۵	۱/۵	۰/۵	۰/۱۵	کمینه			
[۱۷]	۱۶/۲۱	۰/۴۵	۴۳۳	۶۵۲	۵۴۶	۳/۱	۱/۵	۱۴/۵	۱/۷۱	بیشینه	۱۳	نفت سفید	شمال
	۴/۹۰	۰/۲۶	۴۲۶/۶۱	۲۱۸/۹۲	۲۵۶/۵۳	۱/۱۰	۱/۲۹	۴/۱۴	۰/۷۶	میانگین			
	۰/۵۳	۰/۱	۴۲۰	۴۴	۶۶	۰/۲	۱/۰۴	۰/۲۹	۰/۱۸	کمینه			
[۱۸]	۴۴/۳۶	۰/۵۳	۴۳۱	۵۱۹/۰۹	۵۰۲	۷/۱۶	۵/۷۱	۳۵/۹۷	۸/۳۹	بیشینه	۴	آب تیمور	شمال
	۱۳/۱۸	۰/۳۸	۳۶۱/۵	۲۸۵/۰۷	۲۳۳/۳۴	۲/۴۹	۲/۷۹	۱۰/۸	۳/۱	میانگین			
	۱/۱۲	۰/۱۹	۲۹۶	۲۵/۲۸	۹۹	۰/۴۹	۱/۲۲	۰/۵۳	۰/۴۷	کمینه			
[۱۸]	۱۳/۹۲	۰/۱۱	۴۳۳	۱۵۹/۸۵	۴۴۹	۰/۷۶	۲/۸۱	۱۳/۱۶	۰/۷۶	بیشینه	۳	بند کرخه	شمال
	۹/۰۹	۰/۰۷	۴۲۷	۱۱۳/۵۸	۳۳۷/۹۵	۰/۵۷	۲/۳۹	۸/۵۲	۰/۵۷	میانگین			
	۲/۷۱	۰/۰۵	۴۲۱	۸۳/۱۴	۱۷۵	۰/۳۱	۲/۱۸	۲/۴	۰/۳۱	کمینه			
[۱۸]	۵۶/۶۵	۰/۶۶	۴۳۲	۴۰/۶۵	۴۶۴	۲۰/۴۳	۰/۸۷	۳۶/۲۲	۲۰/۴۳	بیشینه	۳	مشتاق شرقی	شمال
	۲۴/۵۲	۰/۵۴	۴۲۷	۲۳/۱۴	۲۷۲/۹۳	۱۰/۳۸	۰/۶	۱۴/۱۴	۱۰/۳۸	میانگین			
	۵/۹۲	۰/۳۹	۴۱۹	۱۱/۱۶	۱۵۲	۳/۴۳	۰/۴۳	۲/۴۹	۳/۴۳	کمینه			
[۱۸و۱۹]	۲۷/۴۲	۰/۵۹	۴۳۵	۲۶۷	۵۱۷	۵/۲۱	۳/۶۳	۲۴/۸۱	۲/۹۶	بیشینه	۳۷	منصوری	شمال
	۶/۹۸	۰/۳۲	۴۲۵/۴۵	۱۴۴/۸۳	۲۳۴/۶۴	۱/۷۴	۲/۰۴	۵/۵۳	۱/۴۴	میانگین			
	۱/۵۴	۰/۰۸	۴۱۶	۵۰	۷۲	۰/۵۴	۰/۶۱	۰/۷	۰/۵۳	کمینه			
[۲۰و۲۱]	۳۴/۲۷	۰/۵۲	۴۳۵	۳۰۸	۵۸۲	۵/۹	-	۳۱/۱۳	۵/۴۸	بیشینه	۱۰	مارون	شمال
	۱۳/۴۷	۰/۲۰	۴۲۶	۹۸/۷	۳۵۸/۳	۲/۴۸	-	۱۱/۸۲	۱/۶۵	میانگین			
	۰/۶۷	۰/۰۱	۴۱۸	۲۴	۸۵	۰/۳۴	-	۰/۴۶	۰/۱	کمینه			
[۱۷]	۱۶/۰۳	۰/۴۴	۴۳۸	۷۶۲	۱۰۳۶	۴/۷	۳/۲۶	۱۳/۷۷	۵/۰۳	بیشینه	۴۴	زیلویی	شمال
	۵/۳۹	۰/۲۰	۴۳۲	۲۳۰/۴	۳۰۸/۴۳	۱/۳۸	۱/۸۲	۴/۴۸	۰/۹۱	میانگین			
	۰/۶	۰/۱	۴۱۹	۴۱	۷۱	۰/۲	۰/۶۲	۰/۴۱	۰/۱۴	کمینه			
[۲۲]	۴/۹۹	۰/۴۱	۴۳۲	۳۴۷	۴۱۶	۱/۰۳	۱/۹۱	۳/۵۳	۰/۷۵	بیشینه	۴	مسجد سلیمان	شمال
	۲/۹۹	۰/۲۳	۳۹۵/۲۵	۱۴۷/۵	۳۰۴/۷۵	۰/۷۳	۰/۹۷	۲/۴۸	۰/۵۱	میانگین			
	۱/۰۵	۰/۱	۲۹۳	۴۶	۱۱۳	۰/۳۵	۰/۲۶	۱/۰۵	۰/۴۲	کمینه			
[۲۳]	۵/۰۷	۰/۳۹	۴۴۱	۱۰۲۸	۳۸۶	۱/۱۳	۳/۲۹	۴/۳۲	۰/۷۵	بیشینه	۴	پرسپه	جنوب
	۲/۷۹	۰/۲۵	۴۳۵	۴۱۰/۷۵	۲۷۲/۲۵	۰/۷۳	۱/۸۳	۲/۲۴	۰/۵۴	میانگین			
	۱/۱	۰/۱۵	۴۲۷	۸۹	۲۰۹	۰/۳۲	۱	۰/۶۷	۰/۳۵	کمینه			
[۲۴]	۱۰/۳۴	۰/۳۴	۴۳۲	۲۴۱	۵۵۸	۲/۸۹	۵/۵۲	۸/۹۳	۱/۸۱	بیشینه	۲۶	گچساران	جنوب
	۵/۰۶	۰/۲۰	۴۳۰/۱۵	۱۲۰/۶۹	۲۹۵/۲۳	۱/۴۵	۱/۶۴	۴/۱۳	۰/۹۲	میانگین			
	۱/۱۴	۰/۱۲	۴۲۸	۳۹	۴۷	۰/۲۶	۰/۴۴	۰/۷۶	۰/۳۸	کمینه			
[۲۵و۲۶]	۲۸/۴۵	۰/۵۹	۴۳۷	۴۵۳	۷۲۴	۵/۲۱	۳/۰۱	۲۷/۵۴	۲/۶۱	بیشینه	۶۲	آغا جاری	جنوب
	۷/۵۷	۰/۱۹	۴۲۷/۲۴	۱۱۴/۹۶	۲۸۹	۱/۹۳	۱/۶۴	۶/۶۸	۰/۸۹	میانگین			
	۰/۴۰	۰/۰۱	۴۱۷	۲۳	۶۳	۰/۲۰	۰/۱	۰/۳۲	۰/۰۲	کمینه			
[۲۷]	۵/۷۴	۰/۷۶	۴۳۶	۹۲۸	۴۳۳	۱/۴۴	۶/۰۳	۳/۹۲	۱/۸۷	بیشینه	۱۱	بینک	جنوب
	۲/۷۰	۰/۳۹	۴۳۴	۳۳۲/۵۴	۲۳۱	۰/۶۵	۱/۹۰	۱/۸۷	۰/۸۳	میانگین			
	۰/۳۴	۰/۲۶	۴۳۱	۱۲۳	۳۵	۰/۲۳	۰/۷	۰/۰۸	۰/۲۳	کمینه			
[۲۸]	۱۰/۸۹	۰/۳۸	۴۳۹	۲۲۳	۵۲۱	۲/۲۶	-	۸/۷۴	۲/۱۵	بیشینه	۲۲	کیلور کریم	جنوب
	۵/۳۷	۰/۲۴	۴۳۵/۰۴	۱۲۳/۵۹	۳۶۱/۶۸	۱/۱۴	-	۴/۲۶	۱/۱۱	میانگین			
	۰/۹۶	۰/۱۱	۴۳۰	۴۰	۱۵۲	۰/۱۸	-	۰/۷	۰/۲۶	کمینه			
[۲۹و۳۰]	۳۵/۱۳	۰/۴۶	۴۴۶	۲۳۳	۵۹۶	۴/۷۲	۱/۵۸	۲۲/۳۵	۱۵/۲	بیشینه	۱۲	کرنج	
	۱۵/۶۲	۰/۱۷	۴۳۶/۲۵	۴۷	۴۵۴/۴۱	۲/۵۴	۱/۱۵	۱۲/۲۸	۳/۳۴	میانگین			
	۱/۲۴	۰/۰۶	۴۳۲	۶	۱۷۲	۰/۵۲	۰/۶۱	۱	۰/۲۴	کمینه			

۳-۱. کمیت مواد آلی

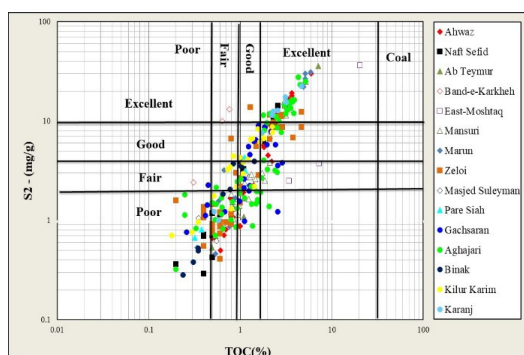
مقدار مواد آلی در سنگ‌ها به‌طور معمول به‌صورت مقدار کل ماده آلی اندازه‌گیری می‌شود که به‌صورت درصد وزنی بیان می‌شود [۳۴]. بر اساس طبقه‌بندی پترز و کاسا، نمونه‌های با مقدار کل ماده آلی (TOC) کمتر از ۰/۵، ۰/۵-۱، ۱-۲، ۲-۴ و بیشتر از ۴ درصد وزنی از لحاظ غنای ماده آلی به ترتیب در محدوده‌ی ضعیف، متوسط، خوب، خیلی خوب و عالی قرار می‌گیرند [۳۴]. در (جدول ۱) داده‌های حاصل از پیرولیز راک-ایول بر روی سازند پابده به‌عنوان سنگ منشأ احتمالی در گستره فروافتادگی دزفول نشان داده‌شده است. میزان این پارامتر در نمونه‌های مورد مطالعه گستره فروافتادگی دزفول از ۰/۱۸ تا ۲۰/۴۳ درصد وزنی متغیر است که نشان از قرارگیری این سازند از لحاظ کمیت مواد آلی در محدوده ضعیف تا خیلی خوب است. حدود ۶۰ درصد از نمونه‌های سازند پابده دارای TOC بالاتر از ۱ درصد وزنی هستند. میانگین میزان TOC در میدان‌های مورد مطالعه ۱/۷۳ درصد وزنی بوده که نشان می‌دهد سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول دارای محدوده‌ی پتانسیل هیدروکربن‌زایی خوب است. میانگین TOC در شمال فروافتادگی دزفول ۱/۸۳ درصد وزنی و این میزان در جنوب فروافتادگی دزفول ۱/۶۲ درصد وزنی است که نشان می‌دهد وضعیت مقدار TOC در شمال فروافتادگی دزفول اندکی بهتر است. بالاترین مقدار TOC مربوط به میدان‌های مشتاق شرقی، آب تیمور، مارون و اهواز در شمال فروافتادگی دزفول و میدان کرنج و آغاجاری در جنوب فروافتادگی دزفول است. در مقابل کمترین مقدار TOC مربوط به میدان‌های پرسپناه، مسجدسلیمان و بندکرخه در شمال فروافتادگی دزفول و میدان بینک در جنوب فروافتادگی دزفول است.

میزان S_2 آزادشده در پیرولیز راک-ایول متغیر خوبی برای بررسی پتانسیل هیدروکربن‌زایی نمونه‌های مورد مطالعه است. بر اساس نظر بوردناو [۳۵]، در صورتی که مقدار S_2 در پیرولیز راک-ایول کمتر از ۴ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ باشد، نشان‌دهنده سنگ منشائی با پتانسیل هیدروکربن‌زایی پایین است و در حالتی که این مقدار بیشتر از ۴ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ باشد نشان‌دهنده سنگ منشائی با پتانسیل هیدروکربن‌زایی بالا است [۳۲]. میانگین مقدار S_2 در نمونه‌های مورد مطالعه در شمال فروافتادگی دزفول ۶/۱ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ و در جنوب فروافتادگی دزفول ۵/۷ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ بوده که نمایشی از سنگ منشأ با پتانسیل هیدروکربن‌زایی بالا است.

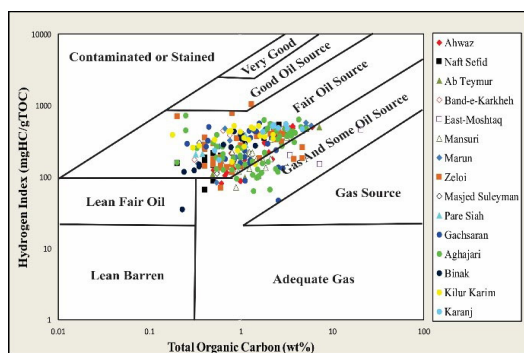
مقادیر TOC به‌تنهایی برای ارزیابی پتانسیل هیدروکربن‌زایی کافی نیست. در کنار مقادیر TOC از پارامترهای S_1+S_2 (اندیس تولید) یا S_1 حاصل از پیرولیز راک-ایول برای تعیین کمیت مواد آلی استفاده شد (شکل ۴ و ۵) [۳۴-۳۷]. روند تغییرات این نمودارها نتایج TOC را تأیید می‌کند و نشان‌دهنده برقراری یک رابطه مستقیم در منطقه مورد مطالعه است. با استفاده از نمودار تغییرات مقادیر HI در برابر TOC می‌توان میزان کیفیت و غنای هیدروژن و نوع هیدروکربن تولیدی را مشخص کرد [۳۸]. با توجه به این نمودار بیشتر نمونه‌های سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول دارای پتانسیل تولید نفت هستند و در محدوده نفت باکیفیت متوسط قرار گرفته‌اند (شکل ۶).



شکل ۴. نمودار $S_1 + S_2$ در برابر TOC برای تعیین توان هیدروکربن‌زایی در نمونه‌های مورد مطالعه



شکل ۵. نمودار S_2 در برابر TOC جهت شناسایی نوع کروژن در نمونه‌های مورد مطالعه



شکل ۶. نمودار HI در مقابل TOC جهت تعیین نوع هیدروکربن تولیدی در نمونه‌های مورد مطالعه

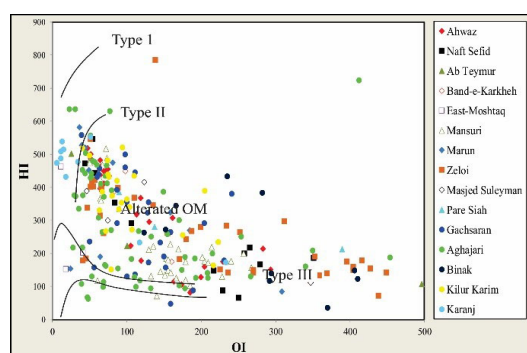
۳-۲. کیفیت مواد آلی

مقدار و کیفیت هیدروکربنی که سنگ منشأ تولید می‌کند وابسته به نوع ماده آلی یا کروژن موجود در آن است. نوع کروژن موجود در یک سازند وابسته به شرایط رسوب‌گذاری آن سازند است. شناسایی انواع کروژن سنگ‌های منشأ از اهمیت بالایی برخوردار است که بر اساس اندیس هیدروژن صورت می‌گیرد [۳۹]. اندیس هیدروژن یک متغیر کلیدی برای ارزیابی سنگ منشأ و تعیین نوع کروژن است. بر اساس معیارهای در نظر گرفته‌شده توسط پیترز و کاسا [۳۴]، اندیس هیدروژن بیشتر از ۶۰۰ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ نشان‌دهنده کروژن نوع I و مقدار اندیس هیدروژن بین ۳۰۰ تا ۶۰۰ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ معرف کروژن نوع II است. اندیس هیدروژن بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ معرف کروژن نوع II/III، اندیس هیدروژن بین ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ کروژن نوع III و مقدار اندیس هیدروژن کمتر از ۵۰ معرف کروژن نوع IV است. بر اساس نظریه پیترز [۳۲]، سنگ‌هایی که اندیس هیدروژن در آن‌ها بیشتر از ۳۰۰ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ است غالباً تولید نفت می‌کنند. این در حالی است که سنگ‌های دارای اندیس هیدروژن بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ نفت و گاز تولید کرده و سنگ‌های دارای اندیس هیدروژن بین ۵۰ تا ۱۵۰ میلی گرم هیدروکربن بر گرم سنگ به‌طور عمده گاز تولید می‌کنند.

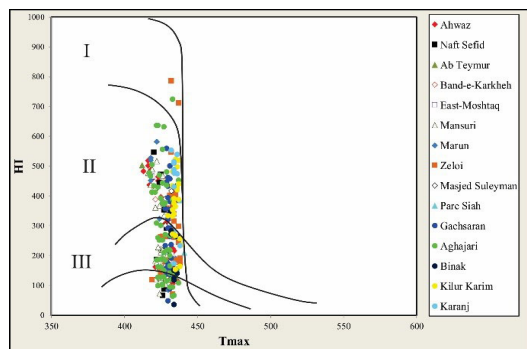
اندیس هیدروژن برای نمونه‌های مورد مطالعه در گستره فروافتادگی دزفول در محدوده ۳۵ تا ۱۰۳۶ قرار گرفته‌اند. مقدار میانگین اندیس هیدروژن برای سازند پابده در شمال فروافتادگی دزفول ۲۸۱ و در جنوب فروافتادگی دزفول ۳۰۵ برحسب $HC/gTOC$ است. برای تعیین نوع مواد آلی برای سازند پابده از نمودار اندیس هیدروژن (HI) در مقابل اندیس اکسیژن (OI) (شکل ۷ و ۸) [۴۱، ۴۰، ۱۱]. نتایج نمودارهای مورد مطالعه نشان می‌دهد، سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول دارای کروژن‌های نوع II و III به‌صورت جدا و همچنین مخلوطی از دو نوع کروژن نامبرده هستند. نتایج نشان می‌دهد سازند پابده در صورت داشتن بلوغ مناسب، توانایی تولید هیدروکربن را دارد.

بر اساس نظر اسپیتالیه و همکاران [۴۲]، کروژن نوع I دارای منشأ دریاهای بوده و می‌تواند طی پیرولیز تا ۸۰ درصد وزنی هیدروکربن تولید نماید. کروژن نوع II دارای منشأ دریایی است که می‌تواند ۵۰ تا ۶۰ درصد وزنی هیدروکربن تولید کند. کروژن نوع III بیشتر مواد چوبی با منشأ قاره‌ای است که می‌تواند ۱۵ تا ۳۰ درصد هیدروکربن تولید نماید. همچنین نوع مواد آلی

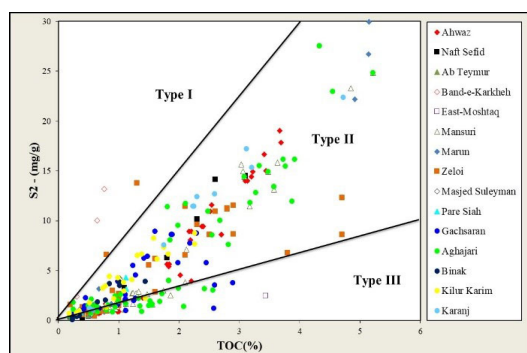
موجود در سنگ منشأ با استفاده از نمودار S_2 در مقابل TOC نیز تعیین می‌شود (شکل ۹) [۳۲]. بر پایه نظر لنگفورد و بلانک والرون [۴۳]، خطی که در محدوده اندیس هیدروژن $mgHC/gTOC$ ۷۰۰ قرار دارد به‌صورت جداکننده کروژن‌های نوع I و II است و خط دیگری که در محدوده اندیس هیدروژن $mgHC/gTOC$ ۲۰۰ دیده می‌شود مرز جداکننده کروژن‌های نوع II و III است. نمودار TOC در مقابل S_2 نیز نتایج به‌دست‌آمده را تأیید می‌کند. مقایسه نوع کروژن‌ها در گستره فروافتادگی دزفول نشان می‌دهد که در جنوب فروافتادگی دزفول کروژن‌های نوع II نسبت به شمال فروافتادگی دزفول بیشتر است (شکل ۱۰). تنوع کروژن‌های سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول می‌تواند حاکی از نهشته‌شدن این سازند در شرایط بسیار متغیری از لحاظ محیط رسوب‌گذاری و پیشروی و پسروی سطح آب دریا باشد.



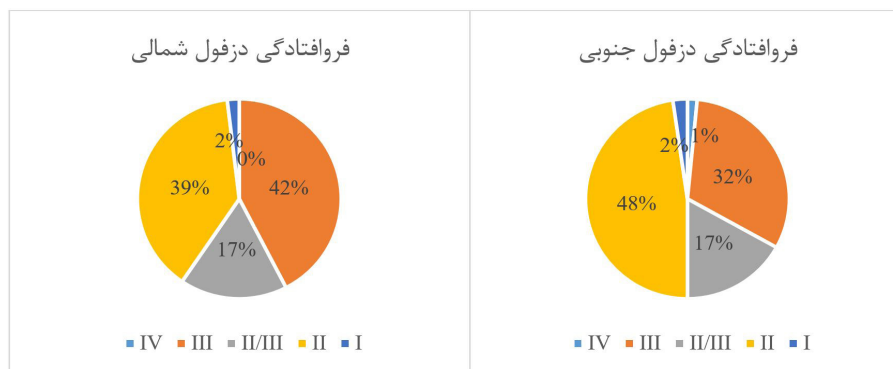
شکل ۷. نمودار HI در مقابل OI در نمونه‌های مورد مطالعه



شکل ۸. نمودار HI در مقابل Tmax در نمونه‌های مورد مطالعه

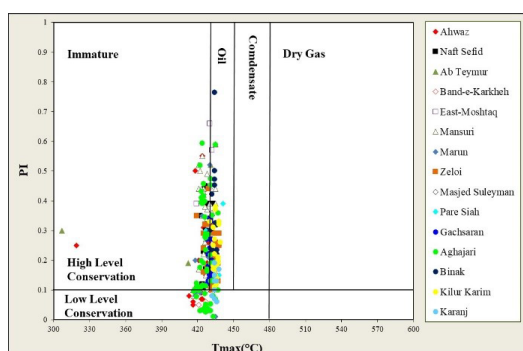


شکل ۹. نمودار S_2 در مقابل TOC در نمونه‌های مورد مطالعه



شکل ۱۰. مقایسه پراکندگی کروژن‌ها برای نمونه‌های مورد مطالعه در گستره فروافتادگی دزفول

۳-۳. بلوغ حرارتی

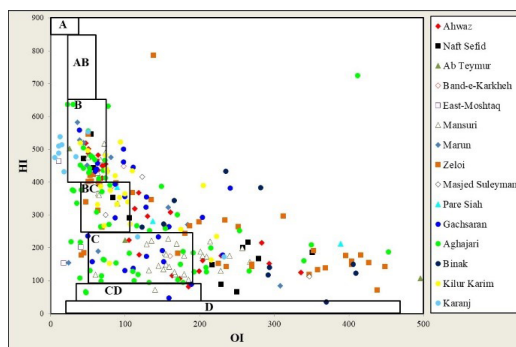


شکل ۱۱. نمودار اندیس هیدروکربن‌زایی (PI) در برابر T_{max} جهت تعیین بلوغ حرارتی نمونه‌های مورد مطالعه

۳-۴. رخساره آلی و محیط رسوب‌گذاری

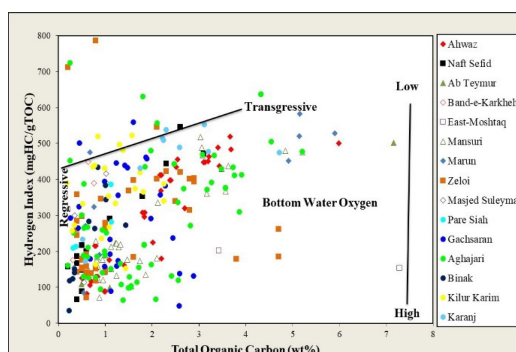
برای تعیین رخساره آلی و محیط رسوب‌گذاری نمونه‌های سازند پابده از نمودار جونز [۴۵] یا نمودار بررسی تغییرات HI در برابر OI استفاده شده است (شکل ۱۲). در این نمودار محدوده A: محیط دریاچه‌ای شدیداً آلیایی، محدوده AB: محیط دریایی پیش‌رونده آلیایی، محدوده B: محیط‌های دریایی یا دریاچه‌ای نسبتاً آلیایی، محدوده BC: محیط‌های دارای مواد آلی دریایی و قاره‌ای و رسوب‌گذاری سریع در شرایط نسبتاً اکسیدان، محدوده C: محیط‌های با سرعت رسوب‌گذاری متوسط در شرایط آلیایی، محدوده CD: محیط‌های عمیق در مجاورت نقطه کوهزایی و محدوده D: محیط‌های قاره‌ای به شدت اکسیدان هستند [۴۵]. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، نمونه‌های سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول در یک محدوده وسیعی از محدوده B تا محدوده CD مشاهده می‌شوند.

برای تعیین میزان بلوغ کروژن یا مواد آلی در سنگ‌های منشأ احتمالی برای سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول از نمودار اندیس تولید (PI) در مقابل T_{max} استفاده شد [۳۶]. در روش پیرولیز راک-ایول، مقادیر T_{max} کمتر از ۴۳۵ درجه سانتی‌گراد شاخص کروژن نابالغ بوده و مقادیر بیشتر از ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد پایان پنجره نفتی و شروع پنجره گازتر است [۳۲ و ۳۱]. مقادیر اندیس تولید بیشتر از ۰/۶۵ بیانگر مرحله‌ی فوق‌بالغ و مقادیر کمتر از ۰/۴ بیانگر نابالغ بودن مواد آلی است [۴۴]. با توجه به نمودار T_{max} در برابر PI، نمونه‌های سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول در مرحله‌ی نابالغ تا اوایل پنجره نفتی قرار گرفته‌اند (شکل ۱۱). مقدار T_{max} در سازند پابده در میدان‌های نفتی مورد مطالعه در گستره فروافتادگی دزفول در محدوده ۲۹۳ درجه سانتی‌گراد تا ۴۴۱ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته‌اند. میانگین این پارامتر در گستره فروافتادگی دزفول ۴۲۷ درجه سانتی‌گراد است. کمترین مقدار T_{max} مربوط به میدان‌های آب‌تیمور و مسجدسلیمان در شمال فروافتادگی دزفول است. با توجه به مقادیر T_{max} اکثر نمونه‌های سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول وارد پنجره نفتی نشده‌اند و عمدتاً در انتهای مرحله دیانز قرار گرفته‌اند. تنها حدود ۱۵ درصد از نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده اوایل پنجره نفتی واقع شده‌اند. اکثر نمونه‌های قرار گرفته در محدوده اوایل پنجره نفتی مربوط به میدان‌های واقع در قسمت جنوبی فروافتادگی دزفول جنوبی و میدان‌های واقع در شمال و مرکز فروافتادگی دزفول شمالی هستند.



شکل ۱۲. نمودار HI در مقابل OI جهت تعیین رخساره‌های آلی و محیط رسوب‌گذاری برای نمونه‌های مورد مطالعه

نمودار HI در برابر TOC [۴۶] شرایط متغیر محیطی در اثر پیشروی و پسروی‌های سطح آب دریا در زمان نهشته شدن را نشان می‌دهد. با افزایش شاخص هیدروژن، مقدار TOC نیز افزایش می‌یابد به‌طوری‌که رابطه مستقیمی را با یکدیگر نشان می‌دهند؛ این امر نشان‌دهنده بالا بودن سطح نسبی آب دریا، حفظ ماده آلی در شرایط احیایی و نشان از پیشروی سطح آب دریا است. در زمان پسروی، سطح نسبی آب دریا و مقادیر HI و TOC پایین است. بر این اساس نمونه‌های سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول، متغیر بودن شرایط محیطی در اثر پیشروی و پسروی‌های سطح آب دریا را در زمان نهشته شدن نشان می‌دهند. بنابراین تنوع رخساره‌های آلی و نوع کروژن‌های سازند پابده (II/III و II، III) با منشأ دریایی، خشکی و مخلوطی از این دو در زمان رسوب‌گذاری این سازند قابل توجیه است (شکل ۱۳) [۲۵].



شکل ۱۳. نمودار HI در مقابل TOC به منظور تعیین تغییرات سطح آب دریا برای نمونه‌های مورد مطالعه

۴. نتیجه‌گیری

سازند پابده از مهم‌ترین سنگ منشأهای احتمالی در دوره‌های ترشیاری و کرتاسه در حوضه رسوبی زاگرس به حساب می‌رود. در این پژوهش اطلاعات پیرولیز راک-ایول ۳۳۰ نمونه از ۱۵ میدان در گستره فروافتادگی دزفول

مورد ارزیابی ژئوشیمیایی قرار گرفت. مقدار TOC و HI نمونه‌ها به ترتیب در بازه ۰/۱۸ تا ۲۰/۴۳ درصد وزنی و ۳۵ تا ۱۰۳۶ متغیر است. حدود ۶۰ درصد از نمونه‌های سازند پابده دارای TOC بالاتر از ۱ درصد وزنی هستند. میانگین میزان TOC در میدان‌های مورد مطالعه ۱/۷۳ درصد وزنی بوده که نشان‌دهنده محدوده‌ی پتانسیل هیدروکربن‌زایی خوب برای سازند پابده است. پتانسیل هیدروکربن‌زایی سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول ضعیف تا خیلی خوب است. بر اساس تغییرات میزان PI، HI و T_{max} نشان می‌دهد که سازند پابده دارای وضعیت نابالغ بوده و تنها حدود ۱۵ درصد از نمونه‌های مورد مطالعه در محدوده اوایل پنجره نفتی واقع شده‌اند. این سازند در منطقه مورد مطالعه دارای کروژن‌های نوع II، III و مخلوطی از کروژن‌های نوع II/III است و در صورت بالغ شدن این سازند توانایی تولید نفت و گاز را خواهد داشت. مقایسه نوع کروژن‌ها در گستره فروافتادگی دزفول نشان‌دهنده فراوانی بیشتر کروژن‌های نوع II در فروافتادگی دزفول جنوبی نسبت به شمال است. مطالعه شرایط رسوبی سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول نشان می‌دهد که این سازند در یک محدوده‌ی بسیار متغیری از لحاظ محیط رسوب‌گذاری و در شرایط پیشروی و پسروی‌های متعدد سطح آب دریا نهشته شده است و بنابراین تنوع کروژن‌های سازند پابده در این منطقه بر اساس شرایط نهشته‌شدن قابل توجیه است. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول سنگ منشأی با پتانسیل هیدروکربن‌زایی مناسب است اما به مقدار بلوغ حرارتی مورد نیاز جهت تولید هیدروکربن نرسیده است. همچنین این مطالعه نشان می‌دهد که سازند پابده در گستره فروافتادگی دزفول نمی‌تواند به‌عنوان سنگ منشأ اصلی محسوب شود.

مراجع:

- [1]. Alavi, M., 2007. Structures of the Zagros fold-thrust belt in Iran. American Journal of science, 307(9), pp.1064-1095.
- [2]. Kiani, A., Saberi, M.H., ZareNezhad, B. and Mehmandosti, E.A., 2022. Reservoir zonation in the framework of sequence stratigraphy: A case study from Sarvak Formation, Abadan Plain, SW Iran. Journal of Petroleum Science and Engineering,



- York, 621.
- [12]. Behar, F., Beaumont, V. and Pentead, H.D.B., 2001. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(2), pp.111-134.
- [۱۳]. آقائباتی، ع. زمین شناسی ایران، سازمان زمین شناسی و اکتشاف معدنی کشور، ۵۸۶.
- [14]. Alizadeh, B., Sarafdokht, H., Rajabi, M., Opera, A. and Janbaz, M., 2012. Organic geochemistry and petrography of Kazhdumi (Albian–Cenomanian) and Pabdeh (Paleogene) potential source rocks in southern part of the Dezful Embayment, Iran. *Organic geochemistry*, 49, pp.36-46.
- [15]. Karimi, A.R., Rabbani, A.R. and Kamali, M.R., 2016. A bulk kinetic, burial history and thermal modeling study of the Albian Kazhdumi and the Eocene-Oligocene Pabdeh formations in the Ahvaz anticline, Dezful Embayment, Iran. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146, pp.61-70.
- [16]. Rabbani, A.R. and Bagheri Tirtashi, R., 2010. Hydrocarbon source rock evaluation of the super giant Ahwaz oil field, SW Iran. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(5), pp.673-686.
- [17]. Karimi, A.R., Rabbani, A.R., Kamali, M.R. and Heidarifard, M.H., 2016. Geochemical evaluation and thermal modeling of the Eocene–Oligocene Pabdeh and Middle Cretaceous Gurpi Formations in the northern part of the Dezful Embayment. *Arabian Journal of Geosciences*, 9(5), p.1-16.
- [18]. Maleki, A., Saberi, M.H., Moallemi, S.A. and Jazayeri, M.H., 2021. Evaluation of hydrocarbon generation potential of source rock using two-dimensional modeling of 208, p.109560.
- [۳]. مطیعی، ه. ۱۳۷۲، زمین شناسی ایران، چینه شناسی زاگرس. سازمان زمین شناسی کشور، ۵۳۶ صفحه.
- [4]. James, G.A. and Wynd, J.G., 1965. Stratigraphic nomenclature of Iranian oil consortium agreement area. *AAPG bulletin*, 49(12), pp.2182-2245.
- [5]. Bordenave, M.L., 2002, March. The Middle Cretaceous to Early Miocene petroleum system in the Zagros domain of Iran, and its prospect evaluation. In *AAPG annual meeting*, 6, pp. 1-9.
- [۶]. کمالی، م. ر، معمارپانی، م. و جعفری درگاهی، ه. ۱۳۹۰. مطالعه ویژگی های ژئوشیمیایی هیدروکربن های مخازن ایلام و سروک در میداین مارون و کوپال، مجله پژوهش نفت، شماره ۶۶، صفحه ۲۳-۳۳.
- [7]. Mouthereau, F., Lacombe, O. and Vergés, J., 2012. Building the Zagros collisional orogen: timing, strain distribution and the dynamics of Arabia/Eurasia plate convergence. *Tectonophysics*, 532, pp.27-60.
- [8]. England, W.A., 2007. Reservoir geochemistry—A reservoir engineering perspective. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 58(3-4), pp.344-354.
- [9]. Alizadeh, B., Adabi, M. and Tezheh, F., 2007. Oil-oil correlation of Asmari and Bangeštan reservoirs using gas chromatography and stable isotopes in Marun oilfield, SW Iran, Iran. *J. Sci. Technol. Trans. A Sci.*, 31(3), pp. 241–253.
- [10]. Peters, K.E. and Fowler, M.G., 2002. Applications of petroleum geochemistry to exploration and reservoir management. *Organic Geochemistry*, 33(1), pp.5-36.
- [11]. Hunt, J.M., 1996. *Petroleum geochemistry and geology*. WH Freeman and Co. New



- geochemistry, oil-source rock, and oil-oil correlation study in a major oilfield in the Middle East. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, p.109074.
- [۲۵]. اورک، ز، کردی، م. و کریمی، ا. ر. ۱۳۹۷. ارزیابی ژئوشیمیایی و گسترش رخساره‌های آلی سازند پابده در سواحل شمال غربی خلیج فارس و جنوب فروافتادگی دزفول با استفاده از تجزیه و تحلیل راک-اول، مجله پژوهش‌های چینه نگاری و رسوب‌شناسی، سال سی و چهارم، شماره ۷۲، صفحه ۹۵-۱۰۸.
- [۲۶]. عدالتی منش، ن، کدخدائی، ع، علیزاده، ب، حیدری فرد، م. ح. و خانی، ب. ۱۳۹۳. مطالعه ژئوشیمیایی سنگ‌های منشأ نفت در میدان نفتی آغاچاری بر اساس داده‌های راک ایول، مجله پژوهش‌های چینه نگاری و رسوب‌شناسی، سال سی‌ام، شماره ۵۷، صفحه ۸۷-۱۰۲.
- [۲۷]. کرمی، آ، کمالی، م. ر، معماربانی، م. و حسینی، ا. ۱۳۹۶. بررسی خصوصیات ژئوشیمیایی و ارزیابی پتانسیل هیدروکربن زایی سازندهای گورپی و پابده در تعدادی از میادین واقع در شمال غرب خلیج فارس، مجله زمین‌شناسی نفت ایران، سال هفتم، شماره ۱۳، صفحه ۶۳-۷۷.
- [۲۸]. علیزاده، ب. و صراف دخت، ه. ۱۳۹۰. ارزیابی ژئوشیمیایی سازندهای سنگ منشأ در میدان نفتی کیلورکریم، جنوب غرب ایران، مجله زمین‌شناسی نفت ایران، شماره ۲، صفحه ۱۰۹-۱۲۶.
- [29]. Soleimani, B. and Zamani, F., 2015. Preliminary petroleum source rock evaluation of the Asmari-Pabdeh reservoirs, Karanj and Parsi oil fields, Zagros, Iran. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 134, pp.97-104.
- [۳۰]. صابری، ف، حسینی برزی، م. و اپرا، ع. ۱۳۹۹. تأثیر کانی‌های رسی بر مهاجرت اولیه هیدروکربن در سنگ منشأ پابده، میدان نفتی کرنج، مجله رسوب‌شناسی کاربردی، دوره ۸، شماره ۱۶، صفحه ۴۵-۵۴.
- [31]. Espitalié, J. Laporte, J. L. Madec, M. Marquis, F. Leplat, P. and Paulet, J. 1977. Méthode rapide de caractérisation des sedimentary basin: a case study in North Dezful Embayment, Southwest Iran. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 11, (7), pp. 2861-2876.
- [۱۹]. علیزاده، ب، جنت مکان، ن، قلاوند، ه. و حیدری فرد، م. ح. ۱۳۹۲. مطالعه ژئوشیمیایی و تأثیر تغییرات محیط رسوبی بر پتانسیل هیدروکربنی سازند پابده در میدان نفتی منصوری، مجله زمین‌شناسی نفت ایران شماره ۴، صفحه ۱-۲۲.
- [20]. Mehmandosti, E.A., Adabi, M.H., Bowden, S.A. and Alizadeh, B., 2015. Geochemical investigation, oil-oil and oil-source rock correlation in the Dezful Embayment, Marun Oilfield, Zagros, Iran. *Marine and Petroleum Geology*, 68, pp.648-663.
- [21]. Abdideh M. and Yazdanpanah E. A., 2020. The geochemical analysis and hydrocarbon generation potential of source rocks from upper Cretaceous to Eocene sedimentary sequences (southwest Iran), *Energy Sources, PART A: RECOVERY, UTILIZATION, AND ENVIRONMENTAL EFFECTS*, 1-12.
- [۲۲]. موسوی، م، امیری بختیار، ح، شایسته، م، عبدل زاده، س، غلام آل احمد، م. و مسلم زاده، ن. ۱۳۹۰. مطالعه و بررسی سنگ‌های منشأ احتمالی در میدان نفتی مسجدسلیمان به روش پیرولیز و مدل‌سازی حرارتی، مجله پژوهش‌های چینه نگاری و رسوب‌شناسی، سال بیست و هفتم، شماره ۴۵، صفحه ۶۵-۸۴.
- [۲۳]. موسوی، م، عبدل زاده، س، کمالی، م. ر، شایسته، م، احمدی، ا. و کعبی مفرد، ا. ۱۳۹۱. ژئوشیمی آلی سنگ‌های منشأ کرتاسه بالایی (سازند گورپی) و پالئوژن (سازند پابده) در میدان نفتی پرسپناه، شمال باختری ایذه، مجله پژوهش‌های چینه نگاری و رسوب‌شناسی، شماره ۴۹، صفحه ۱-۲۴.
- [24]. Safaei-Farouji, M., Kamali, M.R., Rahimpour-Bonab, H., Gentzis, T., Liu, B. and Ostadhassan, M., 2021. Organic



- syooki, M., 2016. Hydrocarbon potential and palynological study of the Latest Ordovician–Earliest Silurian source rock (Sarchahan Formation) in the Zagros Mountains, southern Iran. *Marine and Petroleum Geology*, 71, pp.12-25.
- [42]. Espitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Deuxième partie. *Revue de l'Institut français du Pétrole*, 40(6), pp.755-784.
- [43]. Langford, F.F. and Blanc-Valleron, M.M., 1990. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *AAPG bulletin*, 74(6), pp.799-804.
- [44]. Peters, K.E. and Moldowan, J.M., 1993. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp.363.
- [45]. Jones, R.W., 1987. Organic facies, In J. Brooks and D. Welte (eds.), *Advances in petroleum geochemistry*. London: Academic Press, V. 2.
- [46]. Dean W.E. Arthur M.A. and Clatpool G.E. 1986. Depletion of ^{13}C in Cretaceous marine organic matter: source, diagenetic, or Mineralogists, New Orleans, 263-282.
- roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Fr. Pet*, 32(1), pp.23-42.
- [32]. Peters, K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG bulletin*, 70(3), pp.318-329.
- [33]. Smith, J.T., 1994. Petroleum System Logic as an Exploration Tool in a Frontier Setting, *AAPG Mem.* 60, pp. 25–49.
- [34]. Peters, K.E. and Cassa, M.R., 1994. Applied source rock geochemistry, *Pet. Syst. - from source to trap*, pp. 93–120.
- [35]. Bordenave, M.L., 1993. Applied petroleum geochemistry.
- [36]. Dembicki, H., 2016. Practical petroleum geochemistry for exploration and production. Elsevier.
- [37]. Huang, B., Xiao, X. and Zhang, M., 2003. Geochemistry, grouping and origins of crude oils in the Western Pearl River Mouth Basin, offshore South China Sea. *Organic Geochemistry*, 34(7), pp.993-1008.
- [38]. Jackson, K.S., Hawkins, P.J. and Bennett, A.J.R., 1980. Regional facies and geochemical evaluation of the southern Denison Trough, Queensland. *The APPEA Journal*, 20(1), pp.143-158.
- [39]. Tissot, P.B. and Welte, D.H. 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Springer-verlag, Berlin, Heidelberg.
- [40]. Lafargue, E., Marquis, F. and Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'institut français du pétrole*, 53(4), pp.421-437.
- [41]. Saberi, M.H., Rabbani, A.R. and Ghavidel-

Evaluation of Hydrocarbon Generation Potential of the Pabdeh Formation as a Probable Source Rock across Dezful Embayment, Southwestern Iran

Ashkan Maleki^{1*}, Zeynab Orak², Arad Kiani³

1. M. Sc, Faculty of Petroleum Engineering, Semnan University, Semnan, Iran

2. M. Sc, Faculty of Earth Sciences, Shahrood University of Technology, Shahrood, Iran

3. PhD Student, Faculty of Petroleum Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

*Corresponding Author, Email Address: ashkanmaleki@semnan.ac.ir

Abstract

Due to its petrological and geochemical characteristics, the Pabdeh Formation has been acknowledged as a probable source rock across the Dezful Embayment, southwestern Iran. The present research investigates the hydrocarbon generation potential of the Pabdeh Formation through study of distribution of the organic matter (OM) content in terms of quantity, quality, and maturity over the study area. For this purpose, Rock-Eval pyrolysis was conducted on a total of 330 samples taken from 15 fields in the study area, with the results subjected to geochemical evaluations. Our findings show that, in the Dezful Embayment, the Pabdeh Formation contains Type-II, Type-III, and mixed-type (II and III) kerogens and exhibits poor to very good oil generation potential. In terms of the OM maturity, the kerogens were found to be immature to early oil generation window. Investigation of organic facies reflected variable conditions of the depositional area and frequent changes in the mean sea level. To sum up, the results show that, as far as the Dezful Embayment is concerned, the Pabdeh Formation is yet to achieve an adequate degree of maturity for generating hydrocarbon.

Keywords: Hydrocarbon Generation Potential, Rock-Eval Pyrolysis, Depositional Environment, Kerogen, Source Rock, Dezful Embayment



کاربرد نانوفوتوکاتالیست در تولید گاز سنتز جهت تولید متانول تجدید پذیر: مطالعه آزمایشگاهی و مروری

عبداله گل کاری^{۱*}، ایوب بهمیاری^{۲*}، دانیال سرگزی^{۳*}

۱. فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲. فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی گاز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

۴. بهره بردار ارشد، شرکت پتروشیمی آپادانا خلیج فارس، عسلویه، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: a.golkari@pgapco.ir

مقاله علمی - ترویجی

صفحه ۳۹ - ۵۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۱۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۳۰

چکیده

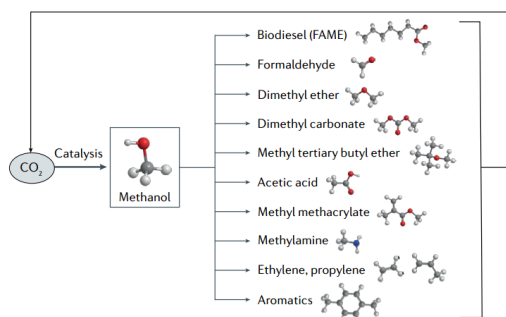
متانول یکی از چهار ماده شیمیایی اساسی در کنار اتیلن، پروپیلن و آمونیاک است که برای تولید سایر محصولات شیمیایی استفاده می‌شود. تولید صنعتی متانول به گاز سنتز (مخلوطی از CO ، H_2 و CO_2)، وابسته است. یکی از روش‌های تولید هیدروژن از منابع تجدید پذیر و آلی، هیدروژن سبز است که تحقیقات در این زمینه به‌عنوان یک سوخت تجدید پذیر در حال توسعه است. دی‌اکسید کربن (CO_2) به‌عنوان یک گاز گلخانه‌ای و عامل اصلی تغییرات اقلیم جهانی است که با استفاده از مطالعات انجام‌شده، عملیات جذب و بازیافت آن به محصولات و سوخت‌های بارزش در حال انجام است. یکی از روش‌های کاهش CO_2 تولید متانول است. در این مطالعه، با استفاده از روش آزمایشگاهی نانوفوتوکاتالیست و نور UV (روش تجدید پذیر)، گاز سنتز با ترکیب آب و هیدروکربن تولید گردید. نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد با تخریب ۸۵/۳ درصد هیدروکربن موجود در آب، کارایی نانوفوتوکاتالیست کرومات مس بر پایه اکسید تیتانیوم در تولید گاز سنتز حدود ۱۴ درصد بیشتر از نانوفوتوکاتالیست اکسید تیتانیوم است. علاوه بر این، فاز کریستالی و ساختار ماده، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی آن با استفاده از اندازه‌گیری‌های XRD، SEM/EDS، TEM/EDS و XPS مورد آزمایش و مورد آنالیز قرار گرفت. این روش کاتالیستی به دلیل کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و آثار زیست‌محیطی در جهت تولید یک سوخت پاک می‌تواند حائز اهمیت باشد. یکی از کاربردهای متانول در خوراک واحد MTBE، جهت افزایش عدد اکتان بنزین است. همچنین، پیشنهاد می‌شود در آینده با کاهش قیمت متانول در بازار جهانی و اهمیت روزافزون مسائل زیست‌محیطی، از طریق مشوق‌های مناسب، جهت سرمایه‌گذاری برای تبدیل متانول به پروپیلن تلاش شود.

کلیدواژه‌ها: نانوفوتوکاتالیست، گاز سنتز، متانول تجدید پذیر، هیدروژن سبز، واحد MTBE، پروپیلن

۱. مقدمه

غلظت دی‌اکسید کربن (CO_2) در اتمسفر در می ۲۰۲۰ به ۴۱۷ پی پی ام رسیده بود [۱]. این گاز که عامل اصلی اثر گلخانه‌ای است عمده‌تاً از حمل‌ونقل، صنعت و بخش‌های خانگی انتشار می‌یابد که موجب تغییرات آب و هوایی می‌گردد. در حال حاضر، دو استراتژی برای رسیدگی به افزایش مداوم سطوح CO_2 در کره زمین وجود دارد: جذب و ذخیره کربن [۲] و جذب و استفاده کربن [۳]. استفاده از CO_2 به‌عنوان یک پیش ماده شیمیایی می‌تواند به مصرف کمتر سوخت‌های مبتنی بر

ترمودینامیکی و سینتیکی CO_2 چالش برانگیزتر از CO است [۱۵]. از نظر ترمودینامیکی، سنتز متانول از CO_2 در دماهای پایین تر و فشارهای واکنش بالا مطلوب است. در دماهای بالاتر واکنش رقابتی جابجایی معکوس آب-گاز^۱ (معادله ۲) اتفاق می افتد.

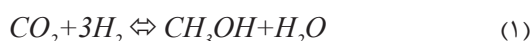


شکل ۱. چرخه کربن متانول، یک مولکول پلت فرم برای صنایع شیمیایی [۱۸].

سایا و همکاران در سال ۲۰۲۱ [۱۹]، به بررسی اقتصادی تولید متانول و پروپیلن از گاز طبیعی در صنایع پتروشیمی در ایران پرداختند. آن‌ها اظهار داشتند، ایران بر اساس ذخایر گاز طبیعی، حائز رتبه دوم در جهان است. فرآیندهای تولید متانول و پروپیلن از طریق گاز طبیعی باعث کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود. نتایج آن‌ها در مورد ارزیابی اقتصادی و تحلیل حساسیت نشان می‌دهد که تبدیل متانول به پروپیلن برای سرمایه‌گذاری جذاب‌تر از فروش متانول خام است. توسعه واحدهای متانول به پروپیلن به دلیل هزینه‌های کمتر سرمایه‌گذاری مقرون به صرفه‌تر از ساخت واحد جدید تبدیل گاز به پروپیلن است.

چاکرابورتی و همکاران در سال ۲۰۲۰ [۲۰]، به بررسی تبدیل فوتوکاتالیستی دی‌اکسیدکربن به متانول با استفاده از روش سبز یکپارچه غشایی^۲ پرداختند. آن‌ها بیان کردند، بررسی‌های جامعی در دو دهه اخیر در مورد رویکردهای جدید موجود در فناوری‌های مختلف برای جذب CO_2 و تبدیل به متانول ارائه شده است. بررسی مطالعات پیشین نشان می‌دهد که توسعه فوتوکاتالیست جفت شده $TiO_2/CuSO_4$ مبتنی بر گرافن، برای تبدیل CO_2 به متانول (۴۰ میلی گرم در گرم کاتالیزور) و جداسازی و خالصسازی پایین دست با استفاده از غشاهای میکروفیلتراسیون (Flux 106 L/m²h) بهترین

هیدروکربن مانند بنزین، گازوئیل و سوخت جت کمک کند که در حال حاضر از مواد اولیه فسیلی تولید می‌شوند [۴] و منابع اصلی انتشار گازهای گلخانه‌ای هستند. سنتز سوخت‌ها و مواد شیمیایی از CO_2 می‌تواند بهره‌وری کربن و انرژی فناوری‌های موجود را افزایش دهد و توسعه فرآیندهای صنعتی سبز جدید پایدار را تحریک کند [۵، ۶]. در سال‌های اخیر، انرژی خورشیدی و برق تجدید پذیر به تدریج از نظر اقتصادی با منابع انرژی متعارف مبتنی بر فسیلی رقابتی شده‌اند [۷]. روش‌های کاتالیزوری مختلف، از جمله هیدروژناسیون کاتالیزوری ناهمگن و همگن، کاتالیز آنزیمی، فوتوکاتالیز و الکتروکاتالیز، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در میان محصولات کاهش احتمالی CO_2 ، متانول به دلیل کاربردهای متعدد آن بسیار مطلوب است (شکل ۱). همچنین، متانول برای تولید متیل استرها، اسید چرب، که اجزای اصلی بیودیزل هستند، استفاده می‌شود و همچنین می‌توان آن را مستقیماً با بنزین مخلوط کرد. علاوه بر این، متانول در دما و فشار محیط مایع است که نگهداری و جابه‌جایی آن را آسان می‌کند. ظرفیت تولید متانول در سراسر جهان ۱۰۶ × ۱۱۰ تن در سال است [۸] و در حال حاضر از ۱۰۶ × ۲ تن CO_2 استفاده می‌شود [۹]. در واقع، کاهش CO_2 به متانول اغلب به عنوان مبنای اقتصاد متانول در نظر گرفته می‌شود [۱۰] از سال ۲۰۱۲، یک کارخانه نمایشی در ایسلند [۱۱] حدود ۴۰۰۰ تن متانول در سال از CO_2 و H_2 تجدید پذیر بر روی یک کاتالیزور ناهمگن Cu-ZnO تولید می‌کند و بنابراین، ۵۵۰۰ تن CO_2 در سال بازیافت می‌گردد. سایر تأسیسات صنعتی برای تبدیل CO_2 به متانول در آلمان [۱۲] و چین [۱۳] در دست توسعه هستند. مسیرهای اصلی کاهش CO_2 به متانول شامل هیدروژناسیون کاتالیزوری ناهمگن و همگن، کاتالیز آنزیمی، فوتوکاتالیز یا الکتروکاتالیز می‌شود. تولید صنعتی متانول بیشتر به گاز سنتز (مخلوطی از CO ، H_2 و CO_2)، وابسته است. گاز سنتز عمدتاً از سوخت‌های فسیلی مانند زغال سنگ یا گاز طبیعی و به مقدار کمتر، از مواد اولیه تجدید پذیر (زیست توده، ضایعات) تولید می‌شود. یک الگوی تجدید پذیر که CO_2 را با هیدروژن سبز به عنوان ماده اولیه ایده‌آلی که منجر به تولید متانول «سبز» در آینده نزدیک خواهد شد، ترکیب می‌کند [۱۴-۱۷].



هیدروژناسیون CO_2 به متانول به دلیل پایداری

1. Reverse water-gas shift (RWGS)
2. Membrane-Integrated Green

گزینه‌های ممکن برای بازیابی کاتالیزور و رشد کیفی محصول است. ارزیابی فنی-اقتصادی آن‌ها نشان می‌دهد که چنین طرحی به دلیل مصرف انرژی و سرمایه بسیار کم، با هزینه کلی سالانه ۰/۸۱ درصد دلار به ازای تولید ۱ کیلوگرم متانول برای کارخانه‌ای به ظرفیت ۲۰ تن در سال مقرون به صرفه است. هدف از این کار پژوهشی و آزمایشگاهی، بررسی فناوری‌های نوین مانند روش‌های نانو فوتوکاتالیز، الکتروکاتالیز جهت تولید هیدروژن سبز و متانول تجدید پذیر است. در کشورهای توسعه یافته، با توجه به کاربردهای متانول در صنایع پایین دستی و مسائل زیست محیطی، روش‌های ذکر شده قابل اهمیت می‌باشند.

۲. مروری بر روش‌های تولید گاز سنتز جهت تولید متانول تجدید پذیر

۱-۲. روش الکتروکاتالیز

کاهش الکتریکی CO₂ می‌تواند تحت دما و فشار محیط بدون نیاز به تغذیه H₂ انجام شود. این روش با منابع انرژی پاک تجدید پذیر سازگار است زیرا برق تولید شده توسط خورشید و باد می‌تواند برای فعال کردن CO₂ استفاده شود [۱۸]. تحقق کاهش 6H⁺/6e⁻ (معادله ۳) به صورت انتخابی آسان نیست و مانند سایر روش‌ها به یک ماده کاتالیزوری فعال و انتخاب‌گر نیاز دارد [۲۱، ۲۲].



الکتروکاتالیز معمولاً در محلول‌های آبی حاوی الکترولیت‌های معدنی (عمدتاً حاوی HCO₃⁻) [۲۳-۲۵] در pH تقریباً خنثی یا قلیایی انجام می‌شود [۲۶]. با این حال، الکترولیت همچنین می‌تواند به شکل یک حلال آلی یا مایعات یونی باشد که کارایی القایی^۱ امیدوارکننده‌ای را برای تولید متانول نشان می‌دهد [۲۷، ۲۸]. به طور کلی، چنین محیط‌هایی برای حلالت بیشتر CO₂ شناخته شده‌اند و می‌توانند واسطه‌های باردار را در مسیر رسیدن به متانول تثبیت کنند [۲۹، ۳۰].

۱-۱-۲. هزینه تولید متانول الکترولیزی سبز

هزینه متانول الکترولیزی تا حد زیادی به هزینه هیدروژن و CO₂ بستگی دارد. هزینه CO₂ بستگی به منبعی دارد که از آن جذب می‌شود، به عنوان مثال، از زیست توده، فرآیندهای

صنعتی یا روش جذب مستقیم از هوا. هزینه فعلی تولید متانول الکترولیزی در محدوده ۸۰۰-۱۶۰۰ دلار در تن تخمین زده می‌شود با فرض اینکه CO₂ از روش جذب و ذخیره کربن با هزینه ۱۰-۵۰ دلار در تن تأمین شود. اگر CO₂ توسط روش جذب مستقیم از هوا حاصل شود که هزینه‌ها در حال حاضر ۳۰۰-۶۰۰ دلار در تن است، هزینه‌های تولید متانول الکترولیزی در محدوده ۱۲۰۰-۲۴۰۰ دلار در تن خواهد بود [۳۱]. هزینه آینده تولید هیدروژن سبز عمدتاً به ترکیبی از کاهش بیشتر در هزینه تولید برق تجدید پذیر و الکترولیزها و افزایش کارایی و پایداری بستگی دارد. با کاهش پیش‌بینی شده قیمت‌های انرژی تجدید پذیر، انتظار می‌رود هزینه متانول الکترولیزی تا سال ۲۰۵۰ به سطحی بین ۲۵۰ تا ۶۳۰ دلار در تن کاهش یابد [۳۱].

۲-۲. متانول تجدید پذیر

متانول تجدید پذیر را می‌توان با استفاده از انرژی‌ها و مواد اولیه تجدید پذیر از دو مسیر تولید کرد.

- بیو متانول از زیست توده تولید می‌شود. مواد اولیه بالقوه زیست توده پایدار، شامل ضایعات و محصولات جانبی جنگل‌داری و کشاورزی، بیوگاز حاصل از دفن زباله، فاضلاب، زباله‌های جامد شهری^۲ و شیرابه‌های صنعت خمیر و کاغذ است.

- متانول الکترولیز سبز با استفاده از CO₂ جذب شده از منابع تجدید پذیر (انرژی زیستی با جذب و ذخیره کربن و جذب مستقیم هوا) و هیدروژن سبز، یعنی هیدروژن تولید شده با برق تجدید پذیر به دست می‌آید.

کمتر از ۰/۲ میلیون تن متانول تجدید پذیر سالانه تولید می‌شود که عمدتاً به صورت متانول زیستی است. متانول تولید شده توسط هر دو مسیر از نظر شیمیایی با متانول تولید شده از منابع سوخت فسیلی یکسان است. علاقه به متانول تجدید پذیر به دلیل نیاز به کاهش تغییرات آب و هوایی به واسطه کاهش یا حذف قابل توجه انتشار CO₂ و به ویژه با تمرکز فزاینده بر حفظ میانگین افزایش دمای جهانی تا بیش از ۱/۵ درجه سانتی‌گراد است.

۲-۱-۲. مزایا و چالش‌های متانول تجدید پذیر

- متانول تجدید پذیر را می‌توان از انواع مواد اولیه پایدار مانند زیست توده، زباله یا CO₂ و هیدروژن تولید کرد.

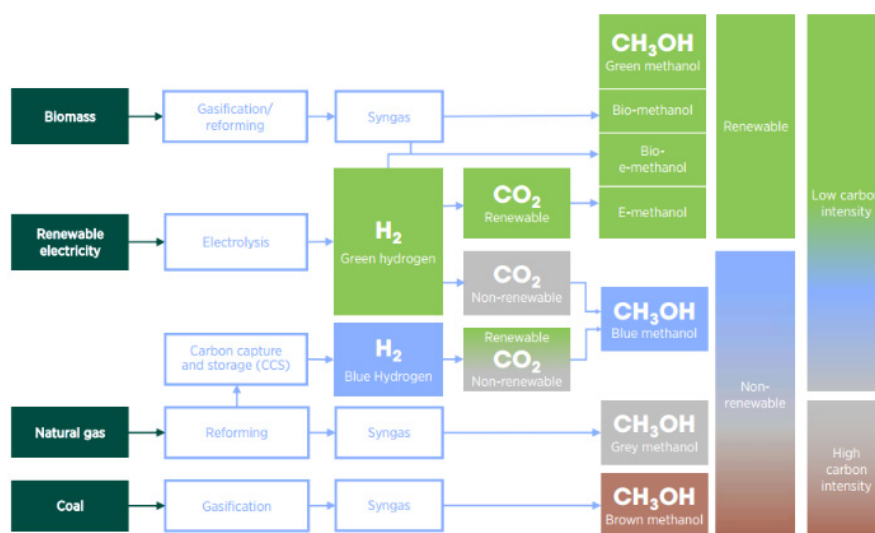
1. Faradaic efficiency
2. Municipal solid waste (MSW)

هزینه بالاتر آن در مقایسه با جایگزین‌های مبتنی بر سوخت فسیلی است و این تفاوت هزینه برای مدتی باقی خواهد ماند. با این حال، برتری آن در پتانسیل کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در مقایسه با روش‌های موجود است.

- پرداختن به تفاوت‌های فرآیندی و تسهیل در مقیاس تولید و استفاده می‌تواند به کاهش هزینه‌ها کمک کند، اما به مداخلات سیاسی مختلفی نیاز دارد. با مکانیزم‌های حمایتی مناسب و با ایجاد شرایط تولید بهینه، متانول تجدید پذیر می‌تواند به هزینه و قیمت فعلی متانول از سوخت‌های فسیلی نزدیک شود. در (شکل ۲) مسیرهای تولید متانول نشان داده شده است.

استفاده از آن به جای سوخت‌های فسیلی می‌تواند انتشار گازهای گلخانه‌ای را کاهش دهد و در برخی موارد می‌تواند سایر انتشارات مضر (اکسیدهای گوگرد، اکسیدهای نیتروژن و ذرات معلق) را کاهش دهد.

- آن یک سوخت همه‌کاره است که می‌تواند در موتورهای احتراق داخلی و در وسایل نقلیه و کشتی‌های هیبریدی و سلول سوختی استفاده شود. در دما و فشار محیط مایع است و به همین دلیل ذخیره، حمل و نقل و توزیع آن آسان است. با زیرساخت‌های توزیع موجود سازگار است و می‌تواند با سوخت‌های معمولی ترکیب گردد.
- در حال حاضر مانع اصلی برای جذب متانول تجدید پذیر



شکل ۲. مسیرهای تولید متانول [۳۱].

در کانادا، شرکت فناوری‌های شیمیایی پیشرفته در حال برنامه‌ریزی برای ساخت یک کارخانه متانول ۵۰۰۰ تنی در روز بر پایه گاز طبیعی و CO_2 اتلافی از صنایع مجاور است و H_2 توسط یک الکترولیزر بزرگ ۶۶۰ مگاواتی تولید شده و انرژی آن توسط هیدروالکتریسیته تأمین می‌شود، بنابراین، این کارخانه هیچ دی‌اکسید کربنی را منتشر نمی‌کند و علاوه بر آن مقداری CO_2 منتشر شده توسط صنعت را به متانول الکترولیزی - متانول تولید شده از برق تجدید پذیر، بازیافت می‌کند [۳۳]. مزیت آن نیز این است که نیازی به احداث خط تولید کامل متانول تجدید پذیر نیست و هزینه متانول تجدید پذیر تولید شده را کاهش می‌دهد.

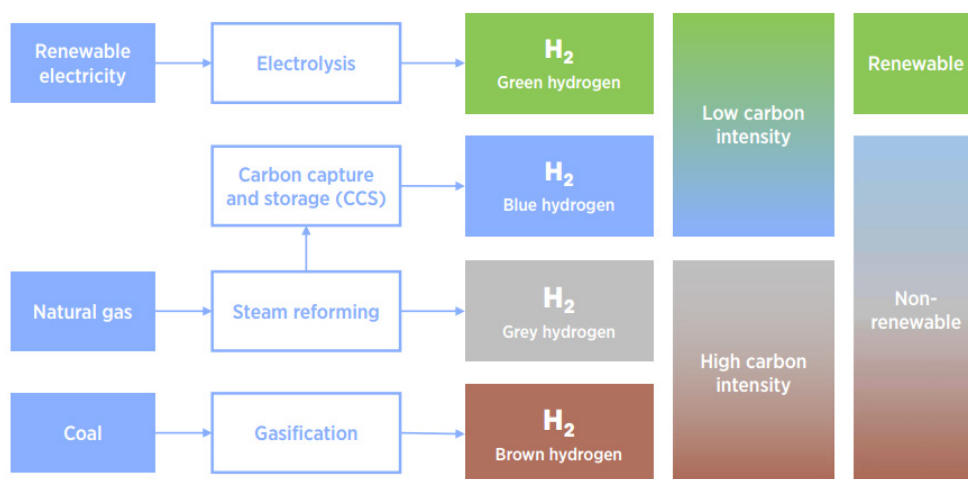
در چین، شرکت بائوفنگ انرژی^۱ ساخت یک نیروگاه تولید هیدروژن سبز را آغاز کرده است که انرژی آن از یک نیروگاه فتوولتائیک^۲ ۲۰۰ مگاوات تأمین می‌شود و حدود ۱۳۰۰۰ تن H_2 در سال (۱۶۰ میلیون مترمکعب) تولید می‌کند [۳۲]. هیدروژن سبز حاصل شده برای افزایش ظرفیت و کاهش انتشار کربن به کارخانه متانول مبتنی بر زغال سنگ تغذیه می‌شود. اکسیژنی که در مرحله الکترولیز تولید می‌شود، جایگزین بخشی از اکسیژن جدا شده از هوا که برای تبدیل زغال سنگ به گاز استفاده می‌شود، هزینه تولید هیدروژن را کاهش می‌دهد. انتظار می‌رود این کارخانه در سال ۲۰۲۱ تولید هیدروژن سبز را آغاز کند [۳۱].

1. Baofeng Energy
2. Photovoltaic (PV)

۲-۳. هزینه تولید هیدروژن سبز

الکترولیز آب یک فرآیند انرژی بر است. تولید ۱ تن هیدروژن با بازده تئوری ۱۰۰ درصد به ۳۹,۴ مگاوات ساعت برق نیاز دارد (HHV از H_2 ؛ ۳۳,۳ مگاوات ساعت در تن برای LHV از H_2). با این حال، در عمل به ۵۰ مگاوات ساعت در تن نزدیک تر است [۳۵، ۳۷]. بنابراین هزینه هیدروژن ارتباط نزدیکی با هزینه برق مورد نیاز برای تولید آن دارد. قیمت برق تجدید پذیر در حال کاهش است. در بسیاری از نقاط جهان، الکتریسیته حاصل از فوتوولتائیک خورشیدی و باد ساحلی اکنون ارزان تر از منابع سوخت فسیلی است و انتظار می رود که در سال های آینده به سطوحی حدود ۴/ kWh و یا کمتر از آن برسد [۳۸]. باقیمت برق ۴/ kWh، تولید هیدروژن از طریق الکترولیز حدود ۲,۵-۳ USD/kg است. برای تولید ۱ تن متانول، ۰,۱۸۸ تن هیدروژن مورد نیاز است. با هزینه ۳ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن، هزینه تمام شده هیدروژن مورد نیاز برای تولید ۱ تن متانول معادل ۵۶۰ دلار است. طبق آمار ایران^۵ و بسته به سناریوی انرژی، این هزینه باید ۱,۸-۵,۰ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن سبز تا سال ۲۰۳۰ و ۰,۹-۳,۳ دلار به ازای هر کیلوگرم هیدروژن سبز تا سال ۲۰۵۰ باشد. با ۱ دلار در کیلوگرم، ساخت ۱ تن متانول تنها به حدود ۱۹۰ دلار هیدروژن سبز نیاز دارد [۳۹].

همچنین فناوری های بزرگ دیگری برای تولید متانول کربن پایین از گاز طبیعی وجود دارد که بازده مشابهی در کاهش انتشار کربن به همراه دارد. جانسون متی^۱ فرآیندی به نام متانول مفهومی پیشرو^۲ را توسعه داده است که از یک ریفرمر گرمایش گازی در ترکیب با یک ریفرمر اتوترمال استفاده می شود. این شرکت متانول کربن پایین را با استفاده از برق تجدید پذیر برای تمام محرکه های کمپرسور، از جمله کمپرسورهای هوا در واحد جداسازی هوا، تولید می کند. هلدر تاپسو^۳ در حال توسعه یک ریفرمر متان در حضور بخار کاملاً الکتریکی فشرده به نام ریفرمینگ متان در حضور بخار الکتریکی^۴ [۳۴] است. تفاوت بین هیدروژن سبز و انواع دیگر هیدروژن در (شکل ۴) نشان داده شده است. در حال حاضر، بیشتر هیدروژن هنوز از سوخت های فسیلی (هیدروژن قهوه ای و خاکستری) تولید می شود. حدود ۴۸ درصد، ۳۰ درصد و ۱۸ درصد به ترتیب از گاز طبیعی، نفت و زغال سنگ تولید می شود [۳۵]. تنها حدود ۴ درصد هیدروژن از طریق الکترولیز با استفاده از نیروی الکتریکی از شبکه یا یک منبع تجدید پذیر (هیدروژن سبز) حاصل می شود. هیدروژن در حال حاضر توسط طیف متنوعی از صنایع، از جمله صنایع شیمیایی (برای متانول، آمونیاک و پلیمرها)، پالایش (برای هیدروکراکینگ و تصفیه هیدروژنی)، فرآوری فلزات، صنایع هوافضا، شیشه و صنایع غذایی استفاده می شود. تحقیقات در زمینه تولید هیدروژن سبز به عنوان یک سوخت تجدید پذیر نیز در حال افزایش است [۳۶].



شکل ۳. انواع هیدروژن بر اساس فرآیند تولید [۳۱]

1. Johnson Matthey
2. Leading Concept Methanol
3. Haldor Topsoe
4. Electric Steam Methane Reforming
5. IRENA



۳. کاربردهای متانول

۱-۳. تولید MTBE

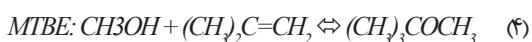
برای سنتز بنزین با اکتان بالا افزودنی متیل ترشری بوتیل اتر^۱، ماده متشکل آلکن، ایزوبوتن، در حال حاضر به عنوان محصول جانبی عملیات پالایشی کراکینگ کاتالیستی یا بخار به دست می آید [۴۰]. باین حال، پیش بینی می شود که عرضه ایزوبوتن از این منابع برای پاسخگویی به تقاضای آینده کافی نباشد [۴۱] و در نتیجه، مسیرهای جایگزین برای این آلکن شاخه دار، توسعه یافته یا در حال بررسی است. این فرآورده ها شامل هیدروژن زدایی ایزوبوتان [۴۲]، آب زدایی ترشری بوتانول [۴۳] و ایزوبوتانول [۴۴]، اتانولیز متاتیکسی جامع آلکن های شاخه دار [۴۰] و ایزومریزاسیون اسکلتی کاتالیستی بوتنهای خطی است. مسیر دیگری که اخیراً مورد توجه قرار گرفته است، جفت شدن مستقیم متانول و ایزوبوتانول [۴۵] است که این دو به عنوان محصولات اصلی، همراه با اتانول و ۱-پروپانول از سنتز کاتالیستی الکل سنگین تر هستند [۴۶]. کلیر و هرمان^۲ [۴۶] نشان داده اند که اگرچه سنتز MTBE از متانول و ایزوبوتانول از نظر ترمودینامیکی مطلوب است، اما این واکنش از نظر سینتیکی با محدودیت روبرو است. در واکنش مخلوط الکل دوجزئی، با استفاده از میکرو کاتالیست های زین اسبی Nafion-H، متیل ایزوبوتیل اتر، MIBE، ایزومر اکتان پایین MTBE، با گزینش پذیری بالا به دست می آید. با امبرلیست ۱۵^۳، کاتالیست رزینی به طور صنعتی برای تولید MTBE از متانول و ایزوبوتن [۴۷] استفاده می شود، هر دو MTBE و MIBE، در حدود نسبت ۱:۴ از واکنش متانول و ایزوبوتانول به دست می آیند.

متیل ترشری بوتیل اتر به دلیل خواص شیمی فیزیکی آن و به عنوان یک افزودنی در بنزین در بین پتروشیمی ها از اهمیت بالایی برخوردار است. این ماده به حذف تدریجی افزودنی های مبتنی بر سرب کمک می کند، عدد اکتان را افزایش می دهد (به عنوان یک تقویت کننده اکتان) و به عنوان افزایش دهنده حجم عمل می کند [۴۸].

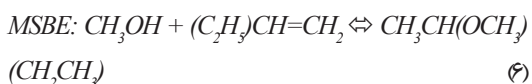
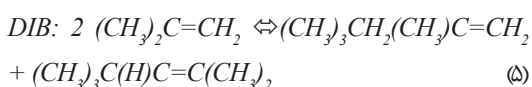
۱-۱-۳. شیمی واکنش

پنج واکنش زیر (معادلات (۴-۸)) در سنتز MTBE در هنگام واکنش ایزوبوتیلن با متانول نقش دارند. سنتز MTBE

یک واکنش برگشت پذیر فاز مایع گرمازا است که از رزین تبادل یونی کاتیونی (پلی استایرن ماکرو متخلخل سولفون) به عنوان کاتالیست در آن استفاده می شود. برای هر مول ایزوبوتیلن تبدیل شده، حدود ۳۷/۷ کیلوژول گرما آزاد می شود و تعادل ترمودینامیکی میزان تبدیل را تعیین می کند [۴۸، ۴۹].



باین حال، ممکن است واکنش های جانبی نامطلوبی مانند دایمر ۲،۴،۴-تری متیل - (DIB)، شدن ایزوبوتیلن به دی ایزوبوتن ها (TMP-2) و ۲،۴،۴-تری متیل - ۲-پنتن (TMP-1) ۱-پنتن دی متیل، (MSBE) و تشکیل متیل سکندری بوتیل اتر انجام شوند. آب (TBA) و ترشری بوتیل الکل (DME) اتر ممکن است با ایزوبوتیلن DME تولید شده در طول تشکیل تشکیل دهد که (TBA) واکنش داده و ترشری بوتیل الکل است. از سوی دیگر، MTBE عدد اکتان ترکیبی آن کمتر از وجود آب باعث کاهش اسیدیته کاتالیست (کاهنده فعالیت) می شود و بنابراین دمای واکنش بالاتری لازم است



واحد MTBE پتروشیمی بندر امام، با ظرفیت اسمی ۵۰۰۰۰ تن در سال تحت لایسنس یو او پی، پس از جداسازی و تبدیل ایزوبوتان به ایزوبوتن، با استفاده از راکتور بستر ثابت از واکنش متانول و ایزوبوتن در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۰ بار، در سال ۲۰۰۲ احداث گردید. خوراک متانول از پتروشیمی فناوریان تأمین می شود که می توان آن را با استفاده از ریفرمینگ گازهای متان خروجی از فلر با بخار یا با استفاده از فناوری نوین هیدروژن سبز و منابع تولید کربن دی اکسید، تأمین کرد. طبق اطلاعات موجود جهت تولید ۵۰۰۰۰ تن در سال MTBE، ۱۷۶۰۰۰ تن در سال متانول و ۳۸۲۰۰۰ تن در سال بوتان مورد نیاز است که با تأسیس یک واحد متانول در

1. MTBE
2. Klier and Herman
3. Amberlyst 15

پتروشیمی بندر امام از لحاظ اقتصادی سودآوری بالایی ایجاد می‌شود [۵۰].

است. هزینه سرمایه‌گذاری برای تبدیل GTM به MTP ۲۸۱ میلیون دلار است. واحد MTP علاوه بر پروپیلن، محصولات جانبی با ارزش دیگری را مانند اتیلن، LPG و بنزین نیز تولید می‌کند که اطلاعات اقتصادی آن در (جدول ۱) آورده شده

۳-۲. تبدیل متانول به پروپیلن

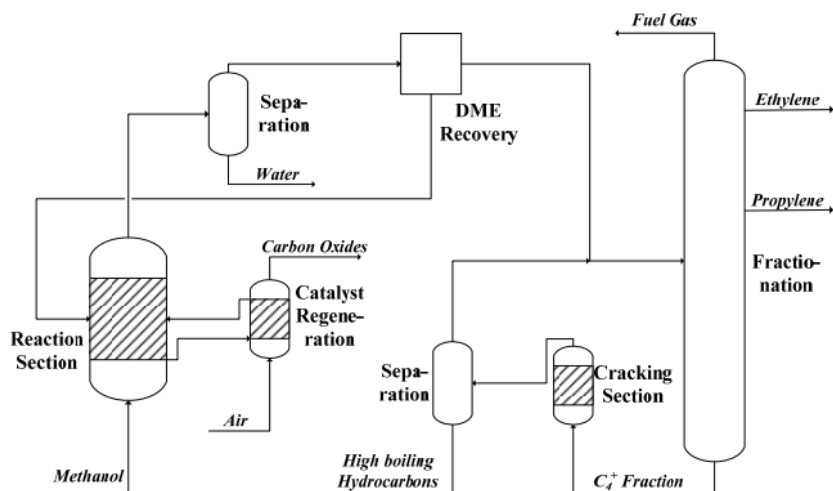
یکی از کاربردهای دیگر متانول، تبدیل متانول به پروپیلن، است.

جدول ۱. اطلاعات اقتصادی برای تبدیل واحد متانول به پروپیلن در ایران

موارد	سناریوی بدبینانه	سناریوی واقع‌بینانه	سناریوی خوش‌بینانه
ظرفیت تولید پروپیلن (هزار تن در سال) [۵۱]	۴۵۲	۴۵۲	۲۵۴
ظرفیت تولید اتیلن (هزار تن در سال) [۵۱]	۲۱/۷۲۵	۲۱/۷۲۵	۱۲/۵۲۷
ظرفیت تولید LPG (هزار تن در سال) [۵۱]	۱۶/۷۴۶	۱۶/۷۴۶	۶۱/۶۴۷
ظرفیت تولید بنزین (هزار تن در سال) [۵۱]	۱۷۰/۶۳	۱۷۰/۶۳	۰۷۱/۳۶
هزینه سرمایه‌گذاری ثابت (میلیون دلار) [۵۳، ۵۲]	۲۸۱	۲۸۱	۱۸۲
مقدار متانول مصرف‌شده (هزار تن در سال) [۵۱]	۱۵۶۶	۱۵۶۶	۶۶۵۱
قیمت متانول مصرف‌شده (دلار بر هر تن)	۷۱/۷۰	۷۱/۷۰	۱۷/۰۷
هزینه کل متانول مصرفی (میلیون دلار)	۱۱۲/۲۷	۱۱۲/۲۷	۲۱۱/۷۲
دستمزد مستقیم (میلیون دلار) [۵۱]	۰/۹۶۹	۰/۹۶۹	۰/۹۶۹
یوتیلیتی (میلیون دلار) [۵۱]	۷/۸۷۳	۷/۸۷۳	۷/۳۷۸
استهلاک (میلیون دلار) [۵۱]	۲/۶۰۲	۲/۶۰۲	۲/۲۰۶
هزینه‌های دیگر (میلیون دلار)	۸/۹۷۵	۸/۹۷۵	۸/۵۷۹
کل هزینه تولید (میلیون دلار)	۱۳۲/۷۷	۱۳۲/۷۷	۲۳۱/۷۷
هزینه تولید واحد (دلار بر تن)	۲۰۰/۸۶	۲۰۰/۸۶	۰۰۲/۶۸
هزینه تولید پروپیلن (دلار بر تن)	۱۳۷/۳۵	۱۳۷/۳۵	۷۳۱/۵۳
قیمت فروش تخمینی پروپیلن در ۲۰۲۳ (دلار بر تن)	۵۴۵	۸۲۱ [۵۴]	۷۹۰۱
قیمت فروش تخمینی اتیلن در ۲۰۲۳ (دلار بر تن)	۵۳۱	۸۰۰ [۵۴]	۹۶۰۱
قیمت فروش تخمینی LPG در ۲۰۲۳ (دلار بر تن)	۲۶۰/۸۷	۳۹۳ [۵۴]	۵۲۵/۲۱
قیمت فروش تخمینی بنزین در ۲۰۲۳ (دلار بر تن)	۴۶۵/۶۸	۶۹۱ [۵۴]	۳۲۹/۳
کل فروش ناخالص (میلیون دلار)	۳۴۱/۷۰	۵۱۲/۹۶	۵۸۶/۰۴
کل فروش خالص (میلیون دلار)	۲۰۸/۹۳	۳۸۰/۱۹	۵۲۵/۳۶
مالیات (میلیون دلار)	۱۸/۸۰	۳۴/۲۲	۷۴/۱۳
کل فروش خالص بعد از مالیات (میلیون دلار)	۱۹۰/۱۳	۳۴۵/۹۷	۸۷۴/۲۳
نرخ بازگشت سرمایه (%)	۶۷/۶۶	۱۲۳/۱۲	۰۷۱/۲۲
بازگشت سرمایه (سال)	۱/۴۷۸	۰/۸۱۲۲	۰/۵۸۷۴

۳-۳. تبدیل متانول به الفین

از دیگر کاربردهای متانول، تولید الفین می‌باشد. در این فرآیند ابتدا متانول تبدیل به دی‌متیل اتر گردیده و سپس دی‌متیل اتر به اتیلن و پروپیلن تبدیل می‌شود. فرآیند تبدیل متانول به الفین تحت لایسنس UOP نشان داده شده است.



شکل ۴. نمودار جریان فرآیندی تبدیل متانول به الین تحت لایسنس UOP [۵۶، ۵۷].

۴. بخش آزمایشگاهی

در این کار آزمایشگاهی تولید گاز سنتز به وسیله نانو فوتوکاتالیست CuCrO_2 بر پایه CO_2 ، بر اساس درصد تخریب متیلن بلو در محلول آبی بررسی شد.

۴-۱. مواد آزمایشگاهی

در این پژوهش از آب مقطر و دیونیزه^۱، نانوکاتالیست کرومات مس بر پایه اکسید تیتانیوم ($\text{CuCrO}_2/\text{TiO}_2$)، متیلن بلو^۲، سود^۳ مرک، هیدروکلریک اسید ۳۷ درصد مرک، سدیم کلرید مرک و اتانول ۹۹/۹۹ درصد استفاده شده است.

۴-۲. روش کار

جهت تولید کرومات مس از نیترات کروم آبدار و نیترات مس آبدار استفاده گردید. پس از تولید کرومات مس در شرایط دمایی ۲۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶۰ ساعت در دستگاه اتوکلاو این ترکیب بر روی اکسید تیتانیوم در دمای اتاق سنتز شد که در نهایت نانو فوتوکاتالیست کرومات مس بر پایه اکسید تیتانیوم حاصل گردید. این سنتز با استفاده از غلظت‌های متفاوتی از کرومات مس در همزن مغناطیسی با دورهای متفاوت انجام شده است. جهت پایداری نانو فوتوکاتالیست ذکر شده به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. در ادامه روش سنتز نانو ذرات کرومات مس/ دی اکسید تیتانیوم توضیح داده شده است.

با استفاده از دستگاه‌های پراش اشعه ایکس^۴،

فن فوتوکاتالیز یکی از روش‌های نوین تولید گاز سنتز است. فوتوکاتالیز به افزایش سرعت یک واکنش شیمیایی با نور و یک کاتالیزور جاذب مناسب اشاره دارد. با توجه به نیاز روزافزون به هیدروژن به عنوان سوخت پاک و نیاز به گاز سنتز جهت خوراک واحدهای شیمیایی مانند متانول، تولید هیدروژن به روش نانو فوتوکاتالیستی از نظر مصرف انرژی و زیست محیطی جزء فرآیندهای سبز است. این روش کاتالیستی به دلیل کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و آثار زیست محیطی در جهت تولید یک سوخت پاک و حذف آلاینده‌های هیدروکربنی از آب‌های آلوده شده، می‌تواند حائز اهمیت باشد. واکنش‌ها اغلب H_2O یا H_2 را به عنوان عوامل کاهنده نشان می‌دهند که پروتون‌ها و الکترون‌های [۵۸] لازم را به عنوان بخشی از اکسیداسیون آنها به H_2 و H_2O به ترتیب، تأمین می‌کنند. اصطلاح نسبتاً گمراه کننده «فتوسنتز مصنوعی» [۵۹] و [۶۰] زمانی استفاده می‌شود که فوتوکاتالیز به طور هم‌زمان شامل کاهش CO_2 و اکسیداسیون H_2O باشد. معمولاً کاهش فوتوکاتالیستی CO_2 با H_2O در دما و فشار محیط انجام می‌شود، در حالی که کاهش H_2 به شرایط سخت‌تری نیاز دارد [۶۱] و [۶۲-۶۵]. روش کاهش فوتوکاتالیستی CO_2 با استفاده از H_2O به عنوان یک عامل کاهنده سبز و تجدید پذیر در نظر گرفته می‌شود. شرایط ترمودینامیکی، مکانیسم‌ها و سینتیک کاهش CO_2 توسط نوارو جان در سال ۲۰۲۱ بررسی شده است [۱۸].

1. Deionized Water
2. Methylene Blue
3. NaOH
4. XRD

UV/ Vis, SAED^۳, TEM/ HRTEM^۴, FESEM^۱, Spectrophotometer^۵, FTIR^۶ و XPS سنتز کرومات مس بر روی اکسید تیتانیوم در ابعاد نانو مورد تأیید قرار گرفت. علاوه بر این، تخریب متیلن بلو محلول در آب در حضور نور یو وی در شرایط دمایی ۲۵ درجه سانتی گراد و شدت تابش ۱/۲ میلی وات بر سانتی متر مربع با غلظت ۵ میکرو مولار محاسبه گردید. تخریب محلول آبی متیلن بلو با استفاده از اسپکترومتر UV-vis و در طول موج ۶۶۴ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۴. روش سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO₂)

جهت ساخت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، در ابتدا ۳۰ میلی لیتر هیدروکلریدریک با غلظت (۳۷ درصد وزنی)، ۵ میلی لیتر محلول اشباع کلرید سدیم و ۲۵ میلی لیتر آب دیونیزه شده در شرایط محیطی و به مدت ۵ دقیقه به صورت یکنواخت هم زده شده و باهم مخلوط شدند و در ادامه ۱ میلی لیتر بوتاکسید تیتانیوم اضافه گردید و مخلوط مجدداً به مدت ۵ دقیقه دیگر هم زده شد. بعد از اختلاط و به دست آمدن یک مخلوط کاملاً توزیع شده، مخلوط بر روی یک زیر لایه شیشه‌ای^۵ پوشش داده شده با فلوئور (FTO) دارای رسانایی الکتریکی با ابعاد ۳ در ۵ سانتی متر مربع (F:SnO₂) ساخت شرکت (NSG) قرار داده شد. قبل از استفاده، زیر لایه شیشه‌ای ذکر شده به مدت ۶۰ دقیقه در مخلوطی از آب دیونیزه شده، استون و ۲-پروپانول با نسبت‌های ۱، ۱ و ۱ با دستگاه اولتراسونیک کاملاً تمیز گردید. زیر لایه‌های ذکر شده رسانای الکتریکی بوده و مناسب جهت حرارت دهی و کنترل گرمایی است و جهت استفاده در دامنه گسترده‌ای از کاربردها شامل نمایشگرهای لمسی، پنجره‌های ذخیره کننده انرژی، کاربردهای عایق کنندگی، تجهیزات الکترو نوری و فیلم‌های نوری فتوولتائیک کاربرد دارند. فلوئور مورد استفاده از نظر شیمیایی خنثی، از نظر مکانیکی بسیار سخت، مقاوم در برابر دماهای بالا و سایش و نسبتاً ارزان است. سپس فیلمی از مخلوط تهیه شده بر روی زیر لایه ذکر شده قرار داده شده و مجموعه درون اتوکلاو با لوله‌های تفلونی قرار داده شد به طوری که سمت رسانای آن‌ها رو به سمت پایین

باشد. اتوکلاو از جنس استیل با سطح داخلی از جنس تفلون (با حجم ۱۲۵ میلی لیتر) است. شرایط هیدروترمال در این اتوکلاو در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت کنترل شد. زمانی که واکنش هیدروترمال به پایان رسید، اتوکلاو با استفاده از جریان آب به مدت ۲۰ دقیقه خنک شد و زیر لایه‌های شیشه‌ای FTO به طور کامل با آب مقطر و اولتراسونیک به آرامی شستشو داده شد و سپس در هوای محیط خشک گردید. فیلم دی اکسید تیتانیوم قرار گرفته بر روی زیر لایه، جهت انجام آزمایش‌های بعدی به منظور تعیین مشخصات آن و همچنین جهت ساخت فوتوکاتالیست ترکیبی، مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۴. روش تولید کرومات مس (CuCrO₂)

جهت تولید نانو ذرات کرومات مس در ابتدا ۱۵ میلی مول از نیترات کروم آبدار Cr(NO₃)₃·9H₂O و ۱۵ میلی مول از نیترات مس آبدار Cu(NO₃)₂·3H₂O با استفاده از همزن مغناطیسی در ۷۰ میلی لیتر آب حل شد و در ادامه ۵ گرم سود اضافه گردید. این محلول به مدت ۶۰ ساعت در دمای حدود ۲۴۰ درجه سانتی گراد در یک اتوکلاو با محفظه تفلونی قرار داده شد. در پایان کار زمانی که اتوکلاو به صورت طبیعی تا دمای اتاق سرد شد، رسوب سبز تیره رنگی حاصل شد. این رسوب با استفاده از ماشین شستشوی گریز از مرکز، چندین بار با اسید کلریدریک رقیق و الکل مطلق شستشو داده شد. این روش دارای بازدهی بالا بوده و محصولی در ابعاد نانو ایجاد می نماید.

۵-۴. سنتز نانو ذرات کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم

به منظور ساخت فوتوکاتالیست ترکیبی کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم از روش پوشش دهی دورانی^۶ استفاده گردید. از این روش برای نشان دادن لایه‌های نازک و یکنواخت مواد بر روی یک زیرساخت مسطح استفاده می شود. در این فرآیند معمولاً مقدار ناچیزی از ماده پوشش دهنده بر روی مرکز زیر لایه قرار می گیرد. زیر لایه ممکن است دارای سرعت چرخش ناچیز باشد یا اصلاً چرخشی نداشته باشد و روی صفحه گردان ثابت می شود تا در هنگام چرخش سریع

1. Field emission scanning electron microscopy
2. Transmission electron microscopy
3. Selected area electron diffraction
4. Fourier Transform Infrared
5. FTO substrates
6. Spin-coating

به اطراف پرتاب نشود. جهت توزیع فیلم بر روی زیر لایه، صفحه گردان با سرعت زیاد چرخانده می شود و به دلیل نیروی گریز از مرکز ایجاد شده، ماده پوششی بر روی سطح زیر لایه توزیع می شود. جهت ساخت فوتوکاتالیست ترکیبی با این روش، مقدار مشخصی از نانو ذرات کرومات مس با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ ساعت به خوبی در الکل خالص هم زده شده و توزیع گردید. مطابق با توضیحات ارائه شده در بالا، زیر لایه شیشه ای پوشش داده شده با فلئور که روی آن فیلمی از نانولوله های دی اکسید تیتانیوم رسوب داده شده بود، درون دستگاه قرار گرفته و محلول حاوی نانو ذرات کرومات مس بر روی زیر لایه قرار داده شد. در طول آزمایش ها حجم سوسپانسیون نانو ذرات کرومات مس ثابت نگه داشته شد. با این روش نانو ذراتی ترکیبی با مقادیر مختلفی از نانو ذرات کرومات مس با تنظیم غلظت سوسپانسیون در محدوده ۰/۲۵ تا ۱ گرم بر لیتر و تعداد دور از ۵ الی ۱۵ به دست آمد. بعد از آنکه فیلم های ترکیبی به مدت یک ساعت در هوا در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد ساخته شد، فوتوکاتالیست کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم به دست آمد.

۴-۶. نتایج آزمایشگاهی

در این مطالعه به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم و فوتوکاتالیست کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم، تجزیه محلول آبی متیلن بلو با استفاده از تابش نور UV مورد آزمایش قرار گرفت. سینتیک تخریب متیلن بلو به دلیل غلظت اولیه پایین متیلن بلو، مطابق با مدل سینتیکی درجه اول است. معادله فوق به صورت زیر بیان می شود:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{(1+kC)} \quad (1)$$

در این رابطه

r نرخ تخریب واکنش دهنده با واحد $(\text{mg L}^{-1}\text{h}^{-1})$

C غلظت واکنش دهنده (متیلن بلو) (mg L^{-1})

t زمان تابش است. زمانی که غلظت اولیه بسیار کم باشد، معادله به مدل مرتبه اول ظاهری ساده می شود:

$$\rightarrow -\int_{C_0}^C \frac{(1+kC)}{C} dC = \int kK dt \rightarrow \ln(C_0/C) = kKt = K_{app} \times t \quad (2)$$

در این رابطه C_0 غلظت متیلن بلو بعد از جذب و دفع تعادلی، K_{app} ثابت نرخ مرتبه اول ظاهری^۱ است. بازدهی

تخریب متیلن بلو طبق ثابت نرخ مرتبه اول ظاهری به ترتیب در (شکل ۵) و (جدول ۱) داده شده اند. بازدهی تخریب با فرمول زیر محاسبه می گردد.

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

در این رابطه C و C_0 غلظت های واکنش دهنده (متیلن بلو) (mg L^{-1}) در زمان های مختلف و زمان اولیه می باشند. نرخ واکنش تخریب نیز با رابطه زیر قابل محاسبه است.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (4)$$

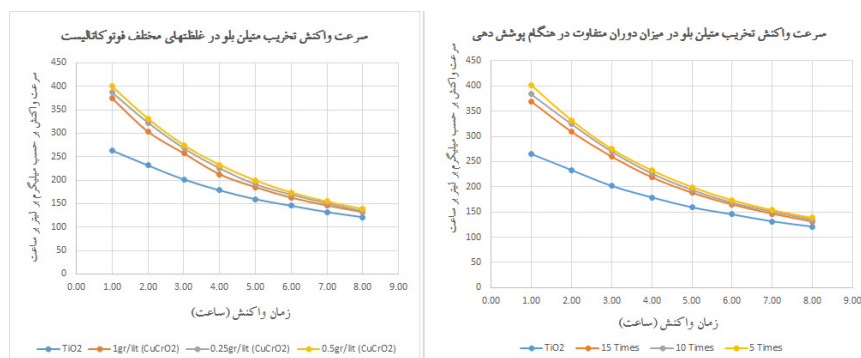
با داشتن میزان غلظت ماده واکنش دهنده در هر زمان می توان سرعت واکنش را محاسبه نمود. مقادیر مربوط به سرعت واکنش تخریب متیلن بلو در حضور فوتوکاتالیست های دی اکسید تیتانیوم و فوتوکاتالیست ترکیبی کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم در (شکل ۵) نشان داده شده است. می توان مشاهده نمود بازدهی تخریب و ثابت نرخ مرتبه اول ظاهری فوتوکاتالیست کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم نسبت به دی اکسید تیتانیوم خالص افزایش یافته است. افزودن نانو ذرات کرومات مس نقش مهمی در فرآیند تخریب بازی می کند، بنابراین مقادیر مختلفی از نانو ذرات کرومات مس با تنظیم غلظت سوسپانسیون (۰/۲۵ تا ۱ گرم بر لیتر) و تعداد دوران ۵، مورد استفاده قرار گرفت. از (شکل ۶)، مشاهده می شود نمونه سوسپانسیون B با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر کرومات مس دارای بهترین فعالیت فوتوکاتالیستی و بازدهی تخریب ۸۵/۳ درصدی در حدود ۱/۱۴ برابر دی اکسید تیتانیوم (۷۴/۶ درصد) است. بازدهی تخریب با افزایش غلظت کرومات مس از ۰ تا ۰/۵ گرم بر لیتر از ۷۴/۶ درصد تا ۸۵/۳ درصد افزایش یافته است. بازدهی تخریب افزایش یافته را می توان به لایه های ناهمگون p-n بین نانو ذرات کرومات مس و نانو رادهای دی اکسید تیتانیوم با روش پوشش دهی دورانی نسبت داد. بالاتر رفتن لایه های ناهمگون کرومات مس تشکیل شده می تواند فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر را در طول فرآیند فوتوکاتالیستی سبب شود. با این وجود بازدهی تخریب فوتوکاتالیست ترکیبی کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم با افزایش غلظت سوسپانسیون از ۰/۵ گرم بر لیتر تا ۱ گرم بر لیتر، از ۸۵/۳ درصد به ۸۱/۱ درصد کاهش یافت. این مسئله می تواند ناشی از غلظت بالای سوسپانسیون کرومات مس

1. Apparent first-order rate constant

باشد که سبب می‌شود نانو ذرات کرومات مس بیشتری بر روی نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم نشست و سبب تجمع نانو ذرات و افزایش شانس ترکیب مجدد زوج‌های حفره‌ها- الکترون‌ها شود. از طرف دیگر اگر مقدار زیادتری نانو ذرات کرومات مس بر روی سطح نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم بنشیند می‌تواند منجر به کمتر شدن میزان جذب نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم شده و سبب ایجاد یک فعالیت فوتوکاتالیستی ضعیف گردد. آزمایش تخریب متیلن بلو (ماده هیدروکربنی) در (جدول ۲)، گزارش گردید.

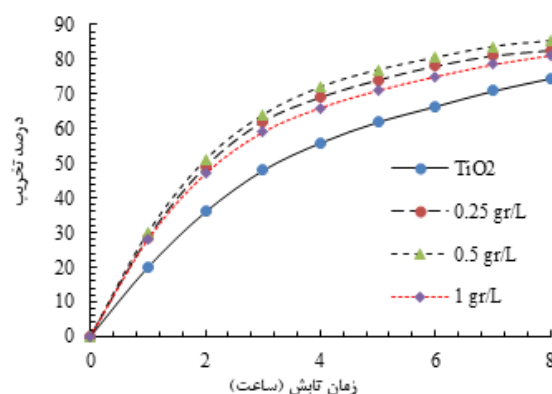
جدول ۲. مشخصات نمونه‌های مورد آزمایش و درصدهای تخریب متیلن بلو

شماره نمونه	سرعت چرخش (دور بر دقیقه)	غلظت سوسپانسیون کرومات مس بر پایه اکسید تیتانیوم (گرم بر لیتر)	درصد تخریب	ثابت نرخ ظاهری	تعداد دوران (پوشش دهی)
A	۵۰۰	۰/۲۵	۸۲/۵	۰/۲۱۶	۵
B	۵۰۰	۰/۵	۸۵/۳	۰/۲۳۶	۵
C	۵۰۰	۱	۸۱/۱	۰/۲۰۳	۵
D	.	.	۷۴/۶	۰/۱۷	.



شکل ۵. سرعت واکنش تخریب متیلن بلو در شرایط مختلف

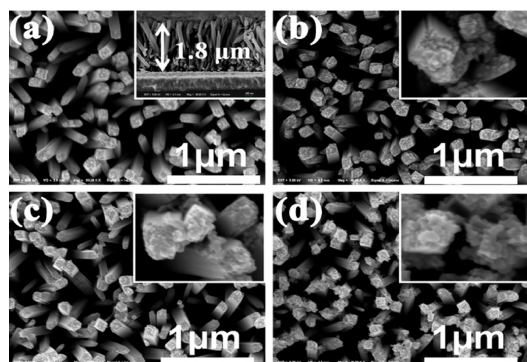
(شکل ۶)، تأثیر نانو فوتوکاتالیست‌های اکسید تیتانیوم و کرومات مس در غلظت‌های متفاوت بر پایه اکسید تیتانیوم بر روی درصد تخریب متیلن بلو محلول در آب در حضور نور UV را نشان می‌دهد. طبق شکل درصد تخریب نانو فوتوکاتالیست کرومات مس در غلظت‌های متفاوت بر پایه



شکل ۶. اثر نانو فوتوکاتالیست‌های اکسید تیتانیوم و کرومات مس در غلظت‌های متفاوت بر پایه اکسید تیتانیوم بر روی درصد تخریب متیلن بلو محلول در آب در حضور نور UV

۴-۶-۱. آنالیزهای انجام شده

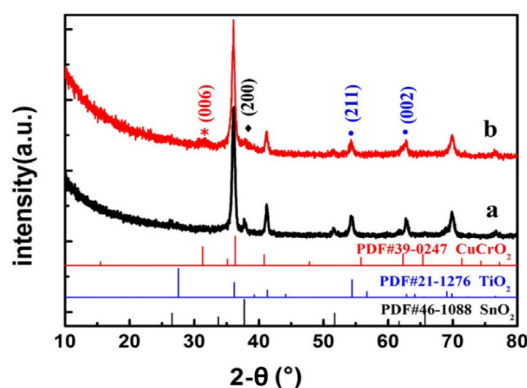
برابر با ۹۰ نانومتر و ۱/۸ میکرومتر است. (شکل‌های ۸ (b-d)) تصاویری از کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد که از سوسپانسیون نانو ذرات کرومات مس در غلظت‌های مختلف تهیه گردیده‌اند.



شکل ۸. تصاویر SEM از بالا و عرض نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم (شکل a) تصاویر FESEM از بالا از کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم (نمونه A شکل b)، نمونه B (شکل c) و نمونه C (شکل d)

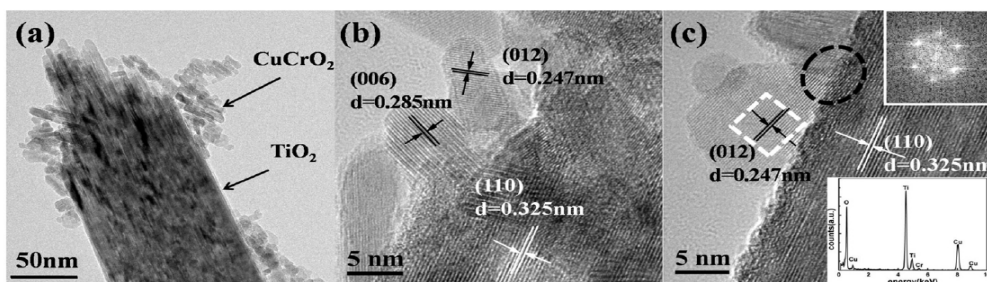
به منظور مطالعه دقیق و تفصیلی میکرو ساختارهای کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم، مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ انتقال الکترونی با وضوح بالا (HRTEM) جهت آزمودن مورفولوژی نمونه B مطابق با (شکل ۹) انجام گرفت. تصویر TEM با بزرگنمایی کم کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم در (شکل ۹ a) نشان داده شده است. به روشنی می‌توان دید که کامپوزیت‌ها دارای ساختار نامتقارن بوده و از نانو ذرات کرومات مس و نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم تشکیل شده است. این تصویر TEM همچنین بیان می‌دارد اندازه کریستال نانو ذرات کرومات مس در حدود ۲۰ نانومتر و قطر نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم در حدود ۱۰۰ نانومتر است که با نتایج به دست آمده از مشاهدات FESEM مطابق (شکل ۸) همخوانی دارد. در ضمن (شکل‌های ۹ b و c) تصاویری با رزولوشن بالا از بخش اتصال نانو ذرات کرومات مس و نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد.

ساختار کریستالی فیلم نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم و فوتوکاتالیست ترکیبی کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم به دست آمده از آنالیز XRD در (شکل ۷)، نشان داده شده است. در این شکل، منحنی (a) بیانگر آن است که تمامی پیک‌ها مربوط به فاز روتیل چهاروجهی دی‌اکسید تیتانیوم و فاز ۴ وجهی SnO_2 می‌باشند. پیک‌های اصلی در $54/3^\circ$ و $62/7^\circ$ درجه مربوط به صفحات کریستالی فیلم‌های نانو راد دی‌اکسید تیتانیوم است. در کنار پراش دی‌اکسید تیتانیوم و SnO_2 در نمودار b، پیک‌های پراکنش اضافی در حدود $31/4^\circ$ درجه را می‌توان به کرومات مس نسبت داد که متناظر با صفحات کریستالی ۶ گوش کرومات مس می‌باشند. علاوه شدت پیک‌های مشخصه ضعیف بوده که می‌توان آن را به مقدار ناچیز نانو ذرات کرومات مس در فوتوکاتالیست کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم نسبت داد.



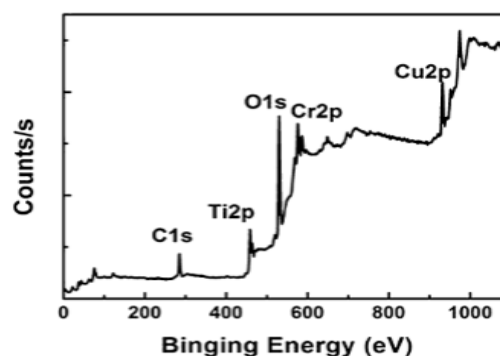
شکل ۷. الگوهای XRD نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم (a) و کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم (b)

(شکل ۸)، تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، مجموعه نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم و کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. نما از بالا و بغل آرایه‌های نانو راد دی‌اکسید تیتانیوم خالص در (شکل ۸ a) دیده می‌شود. قطر و طول متوسط نانو رادهای دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب



شکل ۹. تصویر TEM (a)، تصویر HRTEM (b)، الگوی SAED و طیف EDS فوتوکاتالیست کرومات مس/دی‌اکسید تیتانیوم (نمونه B)

علاوه بر این، حالت‌های شیمیایی عنصری کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم (نمونه B) با استفاده از اسپکتروسکوپی الکترون نوری اشعه X (XPS) مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج حاصله در (شکل ۱۰) نشان داده شده است. طیف کامل XPS نشان می‌دهد تنها عناصر تیتانیوم، اکسیژن، مس، کروم و کربن در سطوح حضور دارند. این شکل، بیانگر تشکیل اکسید چند فازی از کرومات مس و دی اکسید تیتانیوم است.



شکل ۱۰. طیف کامل اسکن شده XPS فوتوکاتالیست کرومات مس/دی اکسید تیتانیوم مربوط به نمونه B

۵. نتیجه‌گیری و پیشنهادها

در این مطالعه، کاهش CO_2 به متانول از طریق فرآیندهای فوتوکاتالیز، الکتروکاتالیز و منابع تجدید پذیر مورد بررسی قرار گرفت. تولید متانول الکترولیزی و فوتوکاتالیستی در حال توسعه بوده و بر اساس تحقیقات انجام شده تا سال ۲۰۵۰ از لحاظ اقتصادی و مسائل زیست محیطی (انتشار کربن) به مرحله توجیه اقتصادی و اجرای صنعتی خواهند رسید.

همچنین، روش فوتوکاتالیستی جهت تولید گاز سنتز از نانو فوتوکاتالیست کرومات مس بر پایه اکسید تیتانیوم به روش آزمایشگاهی بررسی گردید. در نتایج مشاهده شد که با تخریب ۸۵/۳ درصد هیدروکربن موجود در آب، کارایی نانوفوتوکاتالیست استفاده شده در تولید گاز سنتز حدود ۱۴ درصد بیشتر از نانو فوتوکاتالیست اکسید تیتانیوم است. این نتیجه از لحاظ بهبود شرایط زیست محیطی در مسیر کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای حائز اهمیت است. در این مقاله فرآیند MTP و MTO از نظر توجیه اقتصادی و فرآیندی مورد مطالعه قرار گرفتند. با توجه به قیمت بسیار پایین متان در مقایسه با اتان و پروپان و وجود منابع عظیم متان در

ایران حرکت به سوی احداث واحدهای MTP و MTO حائز اهمیت است.

۶. فهرست علائم

MTBE	متیل ترشری بوتیل اتر
CO_2	کربن دی اکسید
H_2	هیدروژن
CO	کربن مونوکسید
GTM	گاز به متانول
MTP	متانول به پروپیلن

مراجع:

- [1]. NOAA, Earth System Research Laboratory. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, Vol., 2021.
- [2]. D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, Carbon dioxide capture: prospects for new materials, Angewandte Chemie International Edition, Vol. 49, No. 35, pp. 6058-6082, 2010.
- [3]. M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, Catalysis for the valorization of exhaust carbon: from CO_2 to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO_2 , Chemical reviews, Vol. 114, No. 3, pp. 1709-1742, 2014.
- [4]. G. Centi, S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, Catalysis Today, Vol. 148, No. 3-4, pp. 191-205, 2009.
- [5]. G. Centi, E.A. Quadrelli, S. Perathoner, Catalysis for CO_2 conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries, Energy & Environmental Science, Vol. 6, No. 6, pp. 1711-1731, 2013.
- [6]. J. Artz, T.E. Müller, K. Thenert, J.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 44, pp. 508-518, 2015.
- [15]. J. Zhong, X. Yang, Z. Wu, B. Liang, Y. Huang, T. Zhang, State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol, Chemical Society Reviews, Vol. 49, No. 5, pp. 1385-1413, 2020.
- [16]. G. Prieto, Carbon dioxide hydrogenation into higher hydrocarbons and oxygenates: thermodynamic and kinetic bounds and progress with heterogeneous and homogeneous catalysis, ChemSusChem, Vol. 10, No. 6, pp. 1056-1070, 2017.
- [17]. X. Jiang, X. Nie, X. Guo, C. Song, J.G. Chen, Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis, Chemical Reviews, Vol. 120, No. 15, pp. 7984-8034, 2020.
- [18]. S. Navarro-Jaén, M. Virginie, J. Bonin, M. Robert, R. Wojcieszak, A.Y. Khodakov, Highlights and challenges in the selective reduction of carbon dioxide to methanol, Nature Reviews Chemistry, Vol., pp. 1-16, 2021.
- [19]. R. Syah, A. Davarpanah, M. Elveny, A. Ghasemi, D. Ramdan, The Economic Evaluation of Methanol and Propylene Production from Natural Gas at Petrochemical Industries in Iran, Sustainability, Vol. 13, No. 17, pp. 9990, 2021.
- [20]. S. Chakraborty, J. Nayak, B. Ruj, P. Pal, R. Kumar, S. Banerjee, M. Sardar, P. Chakraborty, Photocatalytic conversion of CO₂ to methanol using membrane-integrated Green approach: A review on capture, conversion and purification, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 10, No. 1, pp. 101681, 2020.
- Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, W. Leitner, Sustainable conversion of carbon dioxide: an integrated review of catalysis and life cycle assessment, Chemical reviews, Vol. 118, No. 2, pp. 434-504, 2018.
- [7]. W.-H. Wang, Y. Himeda, J.T. Muckerman, G.F. Manbeck, E. Fujita, CO₂ hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo-and electrochemical CO₂ reduction, Chemical reviews, Vol. 115, No. 23, pp. 12936-12973, 2015.
- [8]. Methanol Institute. The methanol industry. Methanol Institute [https://www.methanol.org/the-methanolindustry/\(2021\)](https://www.methanol.org/the-methanolindustry/(2021)). 2021.
- [9]. E. Alper, O.Y. Orhan, CO₂ utilization: Developments in conversion processes, Petroleum, Vol. 3, No. 1, pp. 109-126, 2017.
- [10]. A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G.S. Prakash, G.A. Olah, Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products—closing the loop, Chemical Society Reviews, Vol. 43, No. 23, pp. 7995-8048, 2014.
- [11]. Carbon Recycling International. Resource efficiency by carbon recycling. CRI (2020). 2020; Available from: <https://www.carbonrecycling.is>.
- [12]. MefCO₂. Methanol fuel from CO₂. MefCO₂ <http://www.mefco2.eu>. 2016.
- [13]. J.K. Nørskov, Latimer, A. & Dickens C. F. Research needs towards sustainable production of fuels and chemicals. Energy-X <https://www.energy-x.eu/research-needs-report>. 2019.
- [14]. K.A. Ali, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Recent development in catalytic technologies for methanol synthesis from renewable sources: a critical review,





- CO₂ electroreduction in ionic liquids, *Frontiers in Chemistry*, Vol. 7, pp. 102, 2019.
- [28]. L. Lu, X. Sun, J. Ma, D. Yang, H. Wu, B. Zhang, J. Zhang, B. Han, Highly efficient electroreduction of CO₂ to methanol on palladium-copper bimetallic aerogels, *Angewandte Chemie*, Vol. 130, No. 43, pp. 14345-14349, 2018.
- [29]. D. Yang, Q. Zhu, C. Chen, H. Liu, Z. Liu, Z. Zhao, X. Zhang, S. Liu, B. Han, Selective electroreduction of carbon dioxide to methanol on copper selenide nanocatalysts, *Nature communications*, Vol. 10, No. 1, pp. 1-9, 2019.
- [30]. M. Moura de Salles Pupo, R. Kortlever, Electrolyte effects on the electrochemical reduction of CO₂, *ChemPhysChem*, Vol. 20, No. 22, pp. 2926-2935, 2019.
- [31]. IRENA AND METHANOL INSTITUTE (2021), *Innovation Outlook: Renewable Methanol*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2021.
- [32]. S.J. Hill. Chinese coal miner starts on world's largest solar-powered hydrogen project. 2020; Available from: <https://reneweconomy.com.au>.
- [33]. Advanced Chemical Technologies. 2020 July; Available from: <http://advancedchemicaltech.com>.
- [34]. S.T. Wismann, J.S. Engbæk, S.B. Vendelbo, F.B. Bendixen, W.L. Eriksen, K. Aasberg-Petersen, C. Frandsen, I. Chorkendorff, P.M. Mortensen, Electrified methane reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production, *Science*, Vol. 364, No. 6442, pp. 756-759, 2019.
- [35]. E. Taibi, R. Miranda, W. Vanhoudt, T. Winkel, J.-C. Lanoix, F. Barth, *Hydrogen Engineering*, Vol. 8, No. 4, pp. 103935, 2020.
- [21]. F.N. Al-Rowaili, A. Jamal, M.S. Ba Shammakh, A. Rana, A review on recent advances for electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol using metal-organic framework (MOF) and non-MOF catalysts: challenges and future prospects, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 6, No. 12, pp. 15895-15914, 2018.
- [22]. L. Zhang, Z.J. Zhao, J. Gong, Nanostructured materials for heterogeneous electrocatalytic CO₂ reduction and their related reaction mechanisms, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 56, No. 38, pp. 11326-11353, 2017.
- [23]. J. Albo, A. Sáez, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Irabien, Production of methanol from CO₂ electroreduction at Cu₂O and Cu₂O/ZnO-based electrodes in aqueous solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 176, pp. 709-717, 2015.
- [24]. J. Albo, A. Irabien, Cu₂O-loaded gas diffusion electrodes for the continuous electrochemical reduction of CO₂ to methanol, *Journal of Catalysis*, Vol. 343, pp. 232-239, 2016.
- [25]. J. Albo, G. Beobide, P. Castaño, A. Irabien, Methanol electrosynthesis from CO₂ at Cu₂O/ZnO prompted by pyridine-based aqueous solutions, *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 18, pp. 164-172, 2017.
- [26]. P.K. Jiwanti, K. Natsui, K. Nakata, Y. Einaga, Selective production of methanol by the electrochemical reduction of CO₂ on boron-doped diamond electrodes in aqueous ammonia solution, *RSC advances*, Vol. 6, No. 104, pp. 102214-102217, 2016.
- [27]. D. Faggion Jr, W.D. Gonçalves, J. Dupont,

- [44]. M. Makarova, C. Williams, V. Romannikov, K. Zamaraev, J. Thomas, Influence of pore confinement on the catalytic dehydration of isobutyl alcohol on H-ZSM-5, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 86, No. 3, pp. 581-584, 1990.
- [45]. J. Nunan, K. Klier, R.G. Herman, Selective coupling of methanol and 2-methylpropan-1-ol to give 1-methoxy-2-methylpropane (methyl isobutyl ether), *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Vol., No. 10, pp. 676-678, 1985.
- [46]. K.J. Smith, C.W. Young, R.G. Herman, K. Klier, Development of a kinetic model for alcohol synthesis over a cesium-promoted copper/zinc oxide catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 30, No. 1, pp. 61-71, 1991.
- [47]. G. Hatchings, C. Nicolaides, M. Scurrall, Developments in the production of methyl tert-butyl ether, *Catalysis today*, Vol. 15, No. 1, pp. 23-49, 1992.
- [48]. Z. Nawaz, Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: a comprehensive review, *Reviews in chemical engineering*, Vol. 31, No. 5, pp. 413-436, 2015.
- [49]. Z. Nawaz, Methyl-Tert-Butyl-Ether Synthesis Reactor Modelling and Optimization Using an Aspen Custom Modeler, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, Vol., pp. 1-7, 2017.
- [50]. ت.ص.ش. تهران، آشنایی با مجتمع پتروشیمی بندر امام. ۲۰۲۰، <https://www.mbkchem.com/#/bandar-emam-petroleum>
- [51]. Q. Yang, D. Zhang, H. Zhou, C. Zhang, Process simulation, analysis and optimization of a coal to ethylene glycol process, *Energy*, Vol. 155, pp. 521-534, from renewable power: Technology outlook for the energy transition, Vol., 2018.
- [36]. H.F.R. Power, Technology Outlook for the energy transition. 2018, IRENA, International Renewable Energy Agency.
- [37]. D. Simbeck, E. Chang, Hydrogen supply: cost estimate for hydrogen pathways—scoping analysis, *National Renewable Energy Laboratory*, Vol. 71, 2002.
- [38]. M. Taylor, P. Ralon, H. Anuta, S. Al-Zoghoul, Renewable Power Generation Costs in 2019; International Renewable Energy Agency: Masdar City, Abu Dhabi, 2020, Google Scholar, Vol.
- [39]. IRENA, Recycle: bioenergy. Circular carbon economy”, Report 05, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. 2020.
- [40]. C. Nicolaides, C. Stotijn, E. Van der Veen, M. Visser, Conversion of methanol and isobutanol to MTBE, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 103, No. 2, pp. 223-232, 1993.
- [41]. J. Johnson, F. Peterson, Watch out; Here comes reformulated gasoline, *CHEMTECH*; (United States), Vol. 21, No. 5, 1991.
- [42]. J.N. Armor, New catalytic technology commercialized in the USA during the 1980's, *Applied catalysis*, Vol. 78, No. 2, pp. 141-173, 1991.
- [43]. A.G. Stepanov, K.I. Zamaraev, J.M. Thomas, ¹³C CP/MAS and ²H NMR study of tert-butyl alcohol dehydration on H-ZSM-5 zeolite. Evidence for the formation of tert-butyl cation and tert-butyl silyl ether intermediates, *Catalysis letters*, Vol. 13, No. 4, pp. 407-422, 1992.





- 2017, Wiley Online Library. p. 4228-4235.
- [60]. T. Butburee, P. Chakthranont, C. Phawa, K. Faungnawakij, Beyond artificial photosynthesis: prospects on photobiorefinery, *ChemCatChem*, Vol. 12, No. 7, pp. 1873-1890, 2020.
- [61]. J. Wang, G. Li, Z. Li, C. Tang, Z. Feng, H. An, H. Liu, T. Liu, C. Li, A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol, *Science advances*, Vol. 3, No. 10, pp. e1701290, 2017.
- [62]. T. Yan, L. Wang, Y. Liang, M. Makaremi, T.E. Wood, Y. Dai, B. Huang, A.A. Jelle, Y. Dong, G.A. Ozin, Polymorph selection towards photocatalytic gaseous CO₂ hydrogenation, *Nature communications*, Vol. 10, No. 1, pp. 1-10, 2019.
- [63]. X. Yan, W. Sun, L. Fan, P.N. Duchesne, W. Wang, C. Kübel, D. Wang, S.G.H. Kumar, Y.F. Li, A. Tavasoli, Nickel@ Siloxene catalytic nanosheets for high-performance CO₂ methanation, *Nature communications*, Vol. 10, No. 1, pp. 1-11, 2019.
- [64]. L. Wang, M. Ghoussoub, H. Wang, Y. Shao, W. Sun, A.A. Tountas, T.E. Wood, H. Li, J.Y.Y. Loh, Y. Dong, Photocatalytic hydrogenation of carbon dioxide with high selectivity to methanol at atmospheric pressure, *Joule*, Vol. 2, No. 7, pp. 1369-1381, 2018.
- [65]. J. Jia, C. Qian, Y. Dong, Y.F. Li, H. Wang, M. Ghoussoub, K.T. Butler, A. Walsh, G.A. Ozin, Heterogeneous catalytic hydrogenation of CO₂ by metal oxides: defect engineering-perfecting imperfection, *Chemical Society Reviews*, Vol. 46, No. 15, pp. 4631-4644, 2017.
- 2018.
- [52]. Y.-s. Luo, K. Yang, Q. Tang, J. Zhang, B. Xiong, A multi-criteria network-aware service composition algorithm in wireless environments, *Computer Communications*, Vol. 35, No. 15, pp. 1882-1892, 2012.
- [53]. Z. Xia, Z. Hu, J. Luo, UPTP vehicle trajectory prediction based on user preference under complexity environment, *Wireless Personal Communications*, Vol. 97, No. 3, pp. 4651-4665, 2017.
- [54]. C.A. Salman, M. Naqvi, E. Thorin, J. Yan, Impact of retrofitting existing combined heat and power plant with polygeneration of biomethane: A comparative techno-economic analysis of integrating different gasifiers, *Energy Conversion and Management*, Vol. 152, pp. 250-265, 2017.
- [55]. J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process, *Catalysis today*, Vol. 106, No. 1-4, pp. 103-107, 2005.
- [56]. C.N. Eng, E. Arnold, B. Vora, T. Fuglerud, S. Kvisle, H. Nilsen. Integration of the UOP/HYDRO MTO process into ethylene plants. in 10th Ethylene Producers' Conference. 1998.
- [57]. P. Barger, Methanol to olefins (MTO) and beyond, *Catalytic Science Series*, Vol. 3, pp. 239-260, 2002.
- [58]. X. Yu, S. Moldovan, V.V. Ordonsky, A.Y. Khodakov, Design of core-shell titania-heteropolyacid-metal nanocomposites for photocatalytic reduction of CO₂ to CO at ambient temperature, *Nanoscale Advances*, Vol. 1, No. 11, pp. 4321-4330, 2019.
- [59]. H. Dau, E. Fujita, L. Sun, Artificial photosynthesis: Beyond mimicking nature.

The Application of Nano photocatalyst in the Production of Synthesis Gas for the Production of Renewable Methanol: an Experimental and Review Study

Abdollah Golkari^{1,4*}, Ayoub Bahmyari^{2,4}, Danial Sargazi^{3,4}

1. M.Sc., Department of Chemical Engineering, School of Chemical and Petroleum Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran
2. M.Sc., Department of Chemical Engineering, Shahreza Beranch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran
3. M.Sc., Group of Gas Engineering, Petroleum University of Technology, Ahvaz, Iran
4. Senior Operator, Persian Gulf Apadana Petrochemical Company, Asaluyeh, Iran

*Corresponding Author, Email Address: a.golkari@pgapco.ir

Abstract

Methanol is one of the four basic chemicals that is used beside ethylene, propylene and ammonia to produce other chemicals. Industrial production of methanol is dependent on synthesis gas (a mixture of CO, H₂ and CO₂). One of the approaches of producing hydrogen from renewable and organic sources is green hydrogen, and researches in this field is being developed as a renewable fuel. Carbon dioxide (CO₂) is a greenhouse gas and the main reason of global climate change, which is being studied and recycled to valuable products and fuels. Methanol production is one of method for decreasing CO₂. In this study, using an experimental method of nano-photocatalyst and UV light (renewable method), synthesis gas by combining water and hydrocarbons was produced. Experimental results show that with the degradation of 85.3% of hydrocarbons in water, the efficiency of titanium oxide-based copper chromate nano-photocatalyst in the production of synthesized gas is about 14% higher than that of titanium oxide nano-photocatalyst. In addition, the crystalline phase and material structure, morphology and chemical composition were tested and analyzed using the measurements of XRD, SEM/EDS, TEM/EDS and XPS. This catalytic technique can be important in producing a clean fuel due to the reduction of greenhouse gas emissions and environmental effects. One of the applications of methanol in MTBE feed is to increase the octane number of gasoline. It is also proposed, with the reduction of methanol prices in the global market in the future and the growing importance of environmental issues, through appropriate incentives, efforts should be made to invest in the conversion of methanol to propylene.

Keywords: Nano photocatalyst, Synthesis gas, Renewable Methanol, Green Hydrogen, MTBE Unit, Propylene



شبیه‌سازی دینامیکی و بررسی تغییرات پارامترهای عملیاتی بر میزان گوگرد تولیدی در واحد SRU مطالعه موردی پالایشگاه یکم مجتمع گاز پارس جنوبی

علیرضا شهسواری^۱، علیرضا بینایی^۲، محمدرضا سردشتی بیرجندی^۳، فرهاد شهرکی^۴، جعفر صادقی^۵

۱. - دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲. فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳. استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۴. استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۵. دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: m.r_sardashti@eng.usb.ac.ir

مقاله‌ی علمی - کاربردی

صفحه ۵۷ - ۷۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۱۶

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۱۰

چکیده

گوگرد یکی از مهم‌ترین محصولات جانبی فرآوری نفت و گاز است که در صنایع مهمی همچون تولید اسیدسولفوریک و صنایع کشاورزی کاربرد دارد. از این رو بهبود راندمان فرآیندهای تولید گوگرد در مقیاس صنعتی توجه فراوانی را به خود اختصاص داده است. به دلیل وجود برخی از مشکلات فرآیندی از جمله وجود ترکیبات سنگین آروماتیک و دمای نامناسب فرآیند و وجود CO_2 ، راندمان این واحد کاهش می‌یابد. بنابراین در این مقاله به شبیه‌سازی پایای فرایند کلاوس اصلاح‌شده واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه یکم مجتمع گاز پارس جنوبی با استفاده از نرم‌افزار Aspen Plus پرداخته شده است. همچنین به بررسی دینامیکی پارامترهای غلظت CO_2 و دمای کوره بر میزان گوگرد تولیدی فرایند پرداخته می‌شود. نتایج نشان می‌دهد دقت شبیه‌سازی در حالت پایا و دینامیک مطلوب بوده به‌طوری‌که میانگین خطا برای اطلاعات جریان‌های شبیه‌سازی در مقایسه با داده‌های صنعتی، برای حالت پایا و دینامیک به ترتیب ۲/۵۵ درصد و ۲/۱۱ درصد است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که افزایش ۵۰ درصدی دمای کوره باعث افزایش دو برابری میزان گوگرد تولیدی و افزایش ۵۰ درصدی غلظت CO_2 باعث کاهش ۴ درصدی میزان گوگرد تولیدی می‌گردد.

کلیدواژه‌ها: بازیافت گوگرد، فرآیند کلاوس اصلاح‌شده، شبیه‌سازی پایا و دینامیکی، نرم‌افزار Aspen، تغییر پارامترهای عملیاتی

۱. مقدمه

در گاز استحصال از منابع نفت و گاز و پتروشیمی مقدار زیادی گاز سولفید هیدروژن وجود دارد. این ترکیب بسیار خورنده به تجهیزات انتقال آسیب می‌رساند در نتیجه تبدیل آن به گوگرد بسیار مهم است. بنابراین از فرآیندهای مهم موجود در صنایع پالایشگاهی، فرایند بازیابی گوگرد از گاز اسیدی است. علاوه بر این گوگرد به‌عنوان یکی از مهم‌ترین محصولات جانبی فرآوری نفت و گاز، در صنایع مهمی همچون تولید اسیدسولفوریک و صنایع کشاورزی کاربرد زیادی دارد.



از این رو بهبود راندمان فرآیندهای تولید گوگرد در مقیاس صنعتی توجه فراوانی را به خود اختصاص داده است [۱]. واحد تولید گوگرد شامل بخش‌های مختلفی است که به شرح زیر است [۲]:

- بخش کلاوس^۱: در این بخش تمامی گاز اسیدی ارسالی از واحد آمین و گاز ترش از واحد آب‌ترش تصفیه می‌شود
- بخش تصفیه TAIL GAS (TGT)
- بخش گاز زدایی از سولفور مایع
- بخش کوره شکست حرارتی: این بخش از مهم‌ترین بخش‌های واحد تولید گوگرد است که تمامی واکنش‌های شکست در آن انجام می‌شود. واکنش‌هایی که در کوره انجام می‌گیرد واکنش‌های احتراقی و به دنبال آن واکنش‌های تعادلی در دمای بالا است.
- کوره شکست حرارتی از سه بخش اصلی انتقال حرارت جابه‌جایی، انتقال حرارت تشعشعی و خطوط مبدل‌های انتقال حرارت تشکیل شده است.

در فرآیند بازیافت گوگرد با وجود بازدهی مناسب به دلیل برخی از مشکلات فرایندی، فرآورده‌های نهایی و همچنین راندمان آن‌ها از کیفیت و کمیت مناسبی برخوردار نمی‌باشند. وجود ناخالصی‌های فراوان در گاز اسیدی، استفاده از کاتالیزورهای نامرغوب، حضور ترکیبات سنگین آروماتیک و همچنین دمای نامناسب فرآیند از جمله مشکلاتی است که به کاهش راندمان این واحد منجر می‌شوند که می‌تواند منجر به غیرفعال شدن کاتالیست‌های موجود در بسترهای کاتالیستی شود. به عنوان مثال درصد تبدیل گوگرد در واحد بازیافت گوگرد از نوع فرآیند کلاوس معمولاً بین ۹۵ تا ۹۸ درصد تغییر می‌کند اما میزان بازدهی برخی از واحدهای مذکور در پالایشگاه‌های داخلی به دلیل همین مشکلات عملیاتی ممکن است تا کمتر از ۸۵ درصد نیز کاهش یابد [۲].

با توجه به اینکه واحدهای صنعتی هیچ‌کدام عملاً در شرایط پایا نیست و همچنین با تغییر شرایط عملیاتی و بروز اغتشاشات به علت مشکلاتی که بالا ذکر گردید باید کیفیت محصولات خود را حفظ کنند، مؤثرترین روش برای بررسی این تغییرات استفاده از شبیه‌سازی دینامیکی فرآیند است. در شبیه‌سازی دینامیکی، هم‌زمان با طراحی، اثر پارامترهای مختلف در نظر گرفته می‌شود و در صورت نیاز کنترل می‌گردد. بنابراین این تحقیق ابتدا به شبیه‌سازی پایای فرآیند کلاوس

اصلاح شده واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه یکم مجتمع گاز پارس جنوبی با استفاده از نرم‌افزار Aspen Plus پرداخته، سپس به بررسی دینامیکی پارامترهای غلظت CO_2 و دمای کوره بر میزان گوگرد تولیدی فرایند با نرم‌افزار Aspen Dynamic پرداخته است.

مرور و بررسی تحقیقات گذشته:

رضازاده فیض‌آبادی به رفع مشکل واحدهای بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد پرداخته است که دمای پایین کوره‌های واکنش، سبب ناقص سوزی هیدروکربورها و از بین رفتن سریع فعالیت کاتالیست‌های بستر کاتالیستی مرحله اول می‌شوند و به بررسی امکان جذب B.T.E.X (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن) از گازهای اسیدی ورودی به واحدهای بازیافت گوگرد پرداخته است [۴].

جوادى نسب ضمن ارائه شرح فرآیند بازیافت گوگرد به روش کلاوس، با بررسی سینتیک واکنش‌ها، شبیه‌سازی واحد را توسط نرم‌افزار Aspen با استفاده از داده‌های واحد بازیافت گوگرد فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی که توسط شرکت لورگی ارائه شده، انجام داده است. در نهایت سازگاری و همخوانی قابل قبولی میان نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی و داده‌های موجود و همچنین نتایج شبیه‌ساز Sulsim مشاهده کرده است. با شبیه‌سازی واحد، امکان شناسایی متغیرهای تأثیرگذار را فراهم کرده است. پس از شناسایی این متغیرها با بیشینه‌سازی مقدار بازیافت گوگرد در کل واحد، مقادیر بهینه متغیرهای مورد نظر به منظور به کارگیری در فرآیند به دست آمده است. پس از آنالیز حساسیت روی متغیرهای عملیاتی، به منظور بهینه‌سازی واحد از الگوریتم ژنتیک استفاده کرده است و مقدار بهینه متغیرهای عملیاتی را به دست آورده است [۵].

پهلوان و همکاران به مدل‌سازی و شبیه‌سازی کوره واکنش با استفاده از نرم‌افزار پرومکس پرداختند. در این مطالعه کوره واکنش با یک مدل سینتیکی شبیه‌سازی شده است. دما و غلظت خروجی پیش‌بینی شده توسط این مدل با داده‌های تجربی منتشر شده در داده‌های به دست آمده از شبیه‌ساز پرومکس مقایسه شده است. مدل جنبشی که در این مقاله مورد استفاده قرار می‌گیرد دارای دو ویژگی مهم است. اولاً این یک مدل توزیع شده است و می‌تواند برای به دست آوردن پروفیل‌های دما و غلظت درون کوره استفاده می‌شود. ثانیاً این مدل پویا است و می‌تواند برای تجزیه و تحلیل رفتار گذرا و طراحی سیستم کنترل استفاده شود [۶].

1. Claus



ترمیم روش‌های این انتشار از صنعت نفت است. در میان این روش‌ها واحد بازیابی گوگرد که اغلب شامل یک فرآیند کلاوس برای حذف توده گوگرد و سپس متعاقباً ترمیم یک واحد تصفیه گاز باقی‌مانده برای حذف H_2S باقی‌مانده و سوخت گاز در جزئیات مورد بحث قرار گرفته است [۱۱].

حجازی به شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه آبادان با بررسی سینتیک واکنش‌ها و با استفاده از داده‌های واحد مذکور با نرم‌افزار Aspen Plus پرداخته است. نتایج شبیه‌سازی پایا واحد با داده‌های فرآیندی مورد مقایسه قرار گرفت و خطای شبیه‌سازی برای گوگرد تولیدی در واحد ۲ درصد به دست آمد و سپس با استفاده از نرم‌افزار minitab مدل ریاضی ارائه گردیده است که به کمک آن بتوان عوامل مؤثر بر راندمان این واحد را شناسایی کرد [۱۲].

سمانه زارعی و همکاران مدل‌سازی و بهینه‌سازی کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه‌های گازی را با ارائه یک شبکه واکنش جهت مدل‌سازی سینتیکی و نهایتاً بهینه‌سازی کوره واکنش با استفاده از نرم‌افزار متلب انجام دادند [۱۳].

عبدلی و همکاران توانستند ابتدا به شبیه‌سازی و بررسی پارامترهای فرآیندی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه نفت آبادان و اعتبار سنجی داده‌های عددی با داده‌های تجربی بپردازند. سپس پارامتر پیش گرم کردن خط ورودی هوا و گاز سولفید هیدروژن به صورت هم‌زمان بر روی میزان افزایش تولید گوگرد در خروجی و افزایش دمای احتراق کوره واکنش مورد بحث قرار دادند. شبیه‌سازی تحقیق آن‌ها با استفاده از نرم‌افزار فلوئنت انجام شده است [۱۴].

اسفندیاری و همکاران با ارائه روشی جهت بهبود شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد توسط نرم‌افزار پروماکس در حضور ترکیبات سنگین آروماتیک پرداخته است. آن‌ها ضمن شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران، کاستی‌های نرم‌افزار پروماکس در حضور ترکیبات سنگین آروماتیک بررسی و راه کارهایی جهت بهبود شبیه‌سازی‌های صورت گرفته ارائه نمودند [۱۵].

عبدلی به شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه نفت آبادان به همراه بررسی اثر افزایش مقدار هوادهی ورودی بر میزان بازیافت گوگرد و دمای کوره واحد مذکور با نرم‌افزار فلوئنت پرداخته است. فرآیند احتراق در کوره واکنش پالایشگاه مذکور شبیه‌سازی و نتایج با داده‌های تجربی مقایسه شده‌اند، سپس روش بهینه‌سازی افزایش دبی هوای ورودی برای سه حالت افزایش ۵، ۱۰ و ۲۰ درصدی با نرم‌افزار فلوئنت

ایرانمیش و همکاران به بررسی دمای کوره و تأثیر آن بر میزان بازیافت گوگرد در واحدهای بازیافت گوگرد با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌ساز پروماکس پرداخته است. آن‌ها دریافتند که اگر دمای کوره زیر ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد باشد ترکیبات BTEX (بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن) به طور کامل نمی‌سوزند و بر روی بسترهای کاتالیستی نشسته و باعث افت راندمان می‌شوند [۳].

عبدلی و همکاران به بررسی اثر غلظت هیدروژن سولفید بر میزان بازیافت گوگرد و دمای احتراق کوره واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه نفت آبادان پرداخته است. آن‌ها در این مقاله فرآیند احتراق در کوره واکنش پالایشگاه مذکور شبیه‌سازی و نتایج با داده‌های تجربی بررسی نمودند. سپس روش بهینه‌سازی افزایش نسبت مولی هیدروژن سولفید موجود در ورودی برای سه حالت ۸۱، ۸۴ و ۸۷ درصدی شبیه‌سازی شده است. شبیه‌سازی‌ها با استفاده از نرم‌افزار فلوئنت انجام شده است [۷].

مریم سعید و همکاران یک مدل ریاضی برای راکتور کاتالیستی با استفاده از نرم‌افزار متلب ارائه و از یک مدل سینتیکی برای واکنش هیدرولیز دو ترکیب CS_2 و COS جهت برآورد تغییرات درصد تبدیل و غلظت محصولات در طول بستر استفاده نمودند [۸].

ادیمی و همکاران از کنترل کننده نرو-فازی به منظور کنترل سرعت واکنش در بستر کاتالیستی فرآیند کلاوس استفاده کردند. همچنین با استفاده از نرم‌افزار متلب شبیه‌سازی فرآیند را انجام دادند و مقایسه‌ای میان نتایج حاصل از کنترل کننده پیشنهادی نرو-فازی و کنترل کننده کلاسیک نمودند [۹].

پهلوان به مدل‌سازی دینامیکی کوره‌ی واکنش، دیگ بازیافت حرارتی، بسترهای کاتالیستی و چگالنده‌های واحد بازیافت گوگرد پرداخته است و برنامه‌ی مربوط به هر یک از آن‌ها را توسط نرم‌افزار متلب نوشته است. کوره‌ی واکنش مهم‌ترین بخش واحد بازیافت گوگرد است از این رو تمرکز بیشتری بر آن شده است و در این تحقیق مدل سینتیکی شامل چهارده واکنش از مهم‌ترین واکنش‌های کوره است [۱۰].

جعفری نژاد مقدمه‌ای مهم و مفصل برای کنترل و ترمیم ترکیبات گوگرد به‌ویژه اکسید انتشار شده از صنعت نفت می‌دهد. شروع با بخش‌ها، منابع اصلی و نوع عملیاتی است که گاز SO_x گوگرد منتشر شده را تولید می‌کند حداکثر مقدار خارج شده آن‌ها از صنعت نفت، کم کردن، کنترل، پیشگیری و



شبیه‌سازی شده است [۱۶].

اقبال احمدی چارچوبی کلی برای توسعه مدل شبیه‌سازی واحد برای فرآیند کلاوس اصلاح شده بر اساس ارزیابی داده‌ها و برآورد پارامترها با استفاده از الگوریتم ژنتیک ارائه داده است. او از نرم‌افزار هایسیس به عنوان یک شبیه‌ساز فرآیندهای تجاری که از سطح دقت بالا برخوردار است استفاده کرده است. ساخت یک چارچوب ارتباطی بین هایسیس و متلب، داده‌های پیش فرآیندی از داده‌های خام اندازه‌گیری و سپس تطبیق داده‌ها و ارزیابی هم‌زمان پارامترها تشخیص خطای ناخالص در الگوریتم پیشنهادی انجام شد [۱۷].

صادقی و همکاران شبیه‌سازی و بهینه‌سازی راکتورهای کاتالیستی واحد بازیافت گوگرد را با استفاده از نرم‌افزار اسپن انجام دادند. آن‌ها در این مطالعه از بسته جامد Aspen برای شبیه‌سازی و بهینه‌سازی دمای مبدل‌های کلاوس در یک واحد بازیافت گوگرد صنعتی استفاده کردند. در ابتدا برای اثبات صحت شبیه‌ساز، تبدیل هیدروژن سولفید و میزان تولید گوگرد که توسط Aspen محاسبه می‌شود را با داده‌های صنعتی مقایسه کردند [۱۸].

زارعی و همکاران در این مطالعه کوره واکنش فرآیند کلاوس با استفاده از روش حداقل انرژی آزاد گیبس که شامل پارامترهای جدید در همبستگی خواص ترمودینامیکی است را با استفاده از نرم‌افزار متلب مدل کردند. مدل سینتیکی برای دیگ بازیافت حرارت می‌تواند داده‌های آزمایشی منطقی را پیش‌بینی کند [۱۹].

۲. فرآیند کلاوس

از مهم‌ترین فرآیندهای مورد استفاده در دنیا برای تبدیل H_2S به گوگرد عنصری فرآیند کلاوس اصلاح شده است [۳]. اولین بار در سال ۱۸۸۳ میلادی، روش کلاوس در تولید گوگرد توسط شیمیدان انگلیسی به نام فردریچ کلاوس^۱ پایه‌گذاری گردید. واکنش اصلی کلاوس بر پایه اکسیداسیون هیدروژن با هوا (اکسیژن) در حضور کاتالیزیت (بوکسیت) در یک راکتور یک مرحله‌ای است. محصولات این واکنش همان‌طور که در معادله ۱ مشاهده می‌شود، گوگرد عنصری و آب است.



$$\Delta H @ 77F = -135200 \text{ Btu}$$

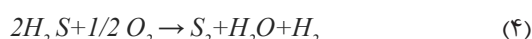
کنترل واکنش که به شدت گرمازا است، مشکل بود و بازده

بازیافت گوگرد در محدوده ۹۰-۸۰ درصد قرار می‌گرفت. اولین اصلاحات فرآیند کلاوس بهبودیافته در دهه‌ی ۱۹۳۰ میلادی توسط شرکت آلمانی از تغییرات در فرآیند اولیه حاصل گردید. نخست در کوره واکنش یک‌سوم سولفید هیدروژن سوزانده شده تا دی‌اکسید گوگرد تشکیل شود، علاوه بر این در این مرحله بخشی از سولفید هیدروژن به گوگرد عنصری تبدیل می‌گردد. سپس گازهای باقی‌مانده با دوسوم سولفید هیدروژن در یک راکتور کاتالیستی ترکیب شده تا گوگرد تشکیل شود، بنابراین نخست اکسیژن هوا با یک‌سوم سولفید هیدروژن طبق معادله ۲ در کوره واکنش می‌دهد.

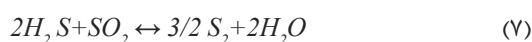


$$\Delta H = -560 \text{ (Kj/mol)}$$

واکنش‌های ۳ الی ۶، در کوره واکنش بخشی از سولفید هیدروژن را به گوگرد عنصری تبدیل می‌کنند. این گوگرد در اولین چگالنده از جریان گازی جدا می‌شوند.



اکنون گازهای باقی‌مانده با دوسوم سولفید هیدروژن در راکتور اول واکنش داده و گوگرد عنصری تولید می‌شود. واکنش به صورت زیر است:



$$\Delta H = +47 \text{ (kJ/mol)}$$

سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد باقی‌مانده در جریان گاز، مطابق واکنش ۸ در راکتورهای بعدی در دمای پایین‌تری واکنش می‌دهد.



$$\Delta H = -108 \text{ (kJ/mol)}$$

سرعت یک واکنش شیمیایی، شامل دو یا چند واکنش‌دهنده، با اضافه کردن ماده‌ای به نام کاتالیزور بهبود می‌یابد. برخلاف دیگر مواد موجود در واکنش‌های شیمیایی، کاتالیزورها مصرف نمی‌شوند. با استفاده از کاتالیزت در واکنش

1. Friedrich Claus

شیمیایی انرژی رسیدن به حالت گذرا یا به عبارت دیگر انرژی فعال سازی کاهش می یابد، اما کل انرژی آزاد شده یا مصرف شده در واکنش تغییری نمی کند. در یک واکنش شیمیایی برای تبدیل مطلوب واکنش دهنده ها به محصولات بدون حضور کاتالیست، دمای بالایی مورد نیاز است، اما اگر واکنش در حضور یک کاتالیست انجام شود، انرژی اولیه مورد نیاز برای شروع کاهش یافته و در نتیجه هزینه تجهیزات و انرژی نیز کاهش خواهد یافت. علاوه بر این، نوع کاتالیزورهای انتخابی نیز بسیار اهمیت دارند، زیرا بازده تولید گوگرد در واحد بازیابی گوگرد به میزان قابل توجهی به فعالیت و واکنش پذیری کاتالیزورهای مورد استفاده در این فرآیند بستگی دارد. همچنین یکی از مشکلات عمده ی مربوط به عملیات کاتالیزورهای هتروژن، کاهش و از دست رفتن فعالیت کاتالیست همزمان با برقراری جریان خوراک است. این مشکل، غیرفعال شدن کاتالیست نامیده می شود. این فرآیند که دارای ماهیتی شیمیایی و فیزیکی است همزمان با واکنش اصلی اتفاق می افتد. غیرفعال شدن اجتناب ناپذیر است اما می توان سرعت آن را کاهش داد یا حتی مانع از آن شد و از برخی اثرات و عواقب آن اجتناب کرد. با توجه به شناخت اهمیت استفاده از کاتالیست و مؤثر بودن نوع کاتالیزورهای انتخابی لازم است کاتالیزورهای استفاده شده برای این فرآیند، شناسایی شده و انتخاب آن، با توجه به مؤثر و پایدار بودن کاتالیست انجام گردد. همچنین با توجه به این که فعالیت کاتالیزورهای این واحد در حین عملیات کاهش می یابد تا اینکه در نهایت در طی یک مدت زمان مشخص غیرفعال می شود پیش بینی عملکرد کاتالیست فرآیند کلاوس یک مسئله مهم برای کمک به شرکت ها و پالایشگاه ها در انتخاب کاتالیست مناسب و عیب یابی واحد گوگرد است، بنابراین در مجموع فرآیندهای بازیافت گوگرد توسط روش کلاوس شامل مراحل عملیاتی زیر است [۳]:

• احتراق

یعنی سوزاندن هیدروکربورها و دیگر مواد قابل احتراق و مقدار ۱/۳ و ۲/۳، از جریان گاز اسیدی.

• دیگ بازیافت دما

جهت خنک کردن محصولات احتراق، بیشتر واحدهای کلاوس، بخار با فشار ۵۰۰-۱۵۰ psig و دمای ۳۶۵-۴۷۰ F در این مرحله تولید می کنند دمای جریان گاز خنک شده معمولاً در محدوده ۷۰۰-۶۰۰ F خواهد بود.

• تبدیل کاتالیتیکی

واکنش H_2S و SO_2 را بهبود می بخشد و این مرحله معمولاً شامل ۲-۴ راکتور کاتالیستی است. گاهی کاتالیست ها، واکنش های جانبی تولیدی در مرحله احتراق را نیز هیدرولیز می کنند.

• گرم کردن

بعد از کندانس نمودن و جداسازی گوگرد، به منظور بالا نگه داشتن جریان گاز در دمایی بالاتر از نقطه شبنم گوگرد، این عمل انجام می پذیرد.

• چگالش

جریان گازی خروجی از تبدیل کننده های کاتالیستی باید خنک شده و در این مورد بخار فشار ضعیف تولید می شود. معمولاً ترکیب گاز ورودی به واحدهای کلاوس حدود ۸۰-۳۰ درصد مولی هیدروژن سولفید اشباع با آب و ۱/۵ درصد هیدروکربورها و مابقی دی اکسید کربن است. در پروسه های اصلاح شده کلاوس دمای مرحله حرارتی در حدود ۱۸۰۰ تا ۲۵۰۰ درجه فارنهایت است. با توجه به وجود انواع مختلف گوگرد در دماهای مختلف معمولاً گوگرد در آن مرحله به صورت S_2 است.



$$\Delta H @ 77 F = -135200 \text{ Btu}$$



$$\Delta H @ 77 F = +20400 \text{ Btu}$$

۳. شرح مختصر جریان گاز اسیدی در واحدهای بازیافت گوگرد

همان طور که در (شکل ۱) نشان داده شده است، گاز اسیدی پس از خروج از بالای ظرف برگشتی در واحدهای تصفیه گاز، وارد Acid Gas Knock out Drum می گردد. مایع های احتمالی درون گاز، جدا شده و گاز اسیدی از بالای K.O.D گاز اسیدی، خارج شده و پس از Split شدن، وارد کوره واکنش می شود. در کوره واکنش با هوای کنترل شده مخلوط شده و احتراق صورت می گیرد. ۵۴ درصد هیدروژن سولفور موجود در گاز اسیدی در کوره واکنش به بخار گوگرد تبدیل شده و ۴۶ درصد به صورت دی اکسید گوگرد و هیدروژن سولفید باقی می ماند. هیدروکربورهای موجود در گاز اسیدی نیز در کوره واکنش محترق شده و به CO_2 , CO , H_2O , CS_2 , COS

۴. شبیه‌سازی پایا کل واحد فرآیند بازیافت گوگرد

برای شبیه‌سازی استاتیک از نرم‌افزار Aspen plus استفاده شده است. این نرم‌افزار از مجموعه نرم‌افزارهای شرکت Aspen Tech، از جمله قوی‌ترین و پرکاربردترین نرم‌افزارهای شبیه‌ساز مورد استفاده در دنیا بوده که برخلاف نرم‌افزار Hysys از دیگر محصولات این شرکت که بیشتر جنبه آموزشی و دانشگاهی دارد، نرم‌افزار Aspen plus کاملاً صنعتی و تخصصی نوشته شده و همچنین قدمت بیشتری نسبت به نرم‌افزار Hysys دارد و به همین دلیل در بیشتر شرکت‌های نفتی، شیمیایی و دارویی دنیا از نرم‌افزار Aspen استفاده می‌شود. از جمله برتری‌های دیگر این نرم‌افزار نسبت به سایر نرم‌افزارهای شبیه‌ساز مهندسی شیمی، به دقت بالای محاسبات، بانک اطلاعاتی بسیار جامع آن برای مواد گوناگون، میدان‌های نفتی و معادلات ترمودینامیکی، همچنین امکان انجام شبیه‌سازی فرآیندهای الکترولیت، پلیمری، جامد و غیره می‌توان اشاره کرد.

❖ اساس طراحی

این واحد برای رسیدن به بازیافت کل گوگرد با استفاده از واکنش کلاوس با واحد بالادستی برای مورد طراحی با مزایای زیر طراحی شده است:

- قابلیت و انعطاف‌پذیری بالای عملیات برای فاکتور جریان حاصل می‌شود.
- سازگاری با عملکرد گازهای ضعیف اسیدی
- ایمنی عملیات بالا
- حداقل سرمایه و هزینه‌های عملیاتی

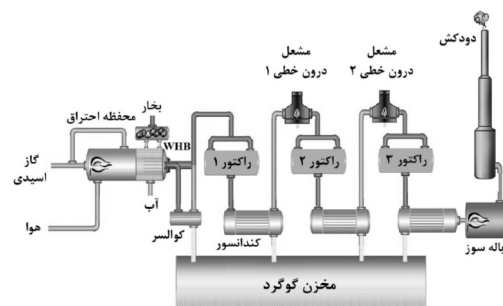
❖ شرح فرآیند

گاز اسیدی خروجی از واحد شیرین سازی وارد یک تفکیک‌کننده گاز اسیدی یا مخزن ضربه‌گیر (K.O.D) می‌شود. انتقال این مایع که حذف شده به واحد شیرین سازی گاز اسیدی به وسیله پمپ انجام می‌شود.

✓ Acid Gas K.O.D

مایع‌های همراه گاز ورودی به علت آنکه باعث خوردگی در سیستم، کاهش کارایی کاتالیست‌ها، از بین بردن شعله‌های کوره واکنش، افزایش مقدار واکنش‌های جانبی و غیره خواهند گردید. بایستی در ابتدای واحد تا حد امکان گرفته شوند. به همین منظور، مخزنی عمودی از جنس فولاد زنگ نزن

تبدیل می‌گردند. جهت جذب نمودن حرارت تولیدشده در کوره واکنش و مایع کردن بخارات گوگرد و همچنین بالا بردن راندمان فرآیند، گازهای حاصله از احتراق، پس از کوره واکنش وارد یک دیگ بخار می‌شوند تا قطرات گوگرد مایع جدا گردند. جهت کنترل حرارت، گاز ورودی به دیگ بخار به دو بخش تقسیم می‌شود. یک بخش با عبور از ۱۹۴۰ لوله دو اینچی به دمایی حدود ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد رسیده و بخش دیگر با عبور از یک خط ۲۴ اینچ که در مرکز دیگ بخار قرار دارد به دمایی حدود ۶۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. این دو بخش در خروجی کوالیسر اول با یکدیگر مخلوط شده و دمای گاز اسیدی ورودی به بستر کاتالیستی مرحله اول را کنترل می‌نماید. در بستر کاتالیستی مرحله اول گازهای دی‌اکسید گوگرد، هیدروژن دی‌سولفید در حضور کاتالیست‌ها یکدیگر ترکیب شده و بخار گوگرد تولید می‌نمایند. سپس گاز وارد سردکننده مرحله اول می‌شود. گوگرد مایع شده به مخزن زیرزمینی هدایت شده و گاز وارد کوالیسر دوم می‌گردد تا قطرات احتمالی گوگرد از آن جدا شوند. جهت کنترل درجه حرارت گاز، گاز اسیدی خروجی توسط کوره کمکی اول گرم شده و سپس وارد بستر کاتالیستی دوم می‌گردد. گاز اسیدی خروجی پس از آن به ترتیب وارد سردکننده مرحله دوم، کوالیسر سوم، کوره کمکی دوم، بستر کاتالیستی مرحله سوم، سردکننده مرحله سوم، کوالیسر چهارم و در نهایت زباله‌سوز می‌شود و در هر مرحله گوگرد مایع شده و به مخزن زیرزمینی هدایت می‌شود. دیگ بخار با فشار متوسط تولید می‌نمایند که جهت چرخاندن توربین دمنده‌های هوا استفاده می‌گردد. سردکننده‌های مرحله اول و دوم نیز، بخار فشار ضعیف تولید می‌کنند و سردکننده مرحله سوم هم که در فشار بسیار ضعیف ۱۴/۹ psig کار می‌کند، بخار تولیدی آن در کولر هوایی سرد گردیده و مایعات حاصله در یک ظرف جمع‌آوری شده و دوباره توسط یکی از دو پمپ به سردکننده مرحله سوم پمپ می‌شود.



شکل ۱. شماتیک کلی از واحد بازیافت گوگرد [۲۰].

به نام تفکیک کننده گاز اسیدی یا K.O.D در ابتدای واحد گرفته شده است. در این مخزن مایع های همراه گاز اسیدی از قبیل آب، هیدروکربورهای مایع و آمین با برخورد به یک صفحه فلزی یا بافل از جنس فولاد زنگ نزن و عبور از ۸ عدد مش از نوع S.S گرفته شده و از طریق یک تله بخار گاز/مایع (نوعی از ولوهای اتوماتیک) به سمت مخزن تخلیه آمین واحد تصفیه گاز هدایت می شود. برای کنترل سطح مایع های داخل تفکیک کننده دو عدد سوئیچ کنترل سطح، تعبیه شده است که بدیهی است با بالا آمدن سطح مایع های نخست سوئیچ و در صورت عدم تخلیه مایع ها، سپس سوئیچ عمل نموده و باعث S/D واحد می گردد. به همین منظور یک عدد شیر بای پاس تخلیه سریع تر مایع ها به طرف سمت آمین در نظر گرفته شده است. یک عدد گیج گلاس نیز به تفکیک کننده متصل گردیده است. در حالتی که به هر علتی نتوان مایع ها را به سمت آمین واحد تصفیه گاز تخلیه کرد. در ابتدای این مخزن شیری دستی قرار دارد که می توان به وسیله آن جریان گاز اسیدی به واحد را قطع و وصل نمود.

✓ کمپرسور:

هوای فرآیند به وسیله دو کمپرسور یا دمنده تأمین می شود. دمنده می تواند انتقال مثبت یا سانتریفیوژ، تک مرحله ای یا چند مرحله ای باشد. در واحد بازیافت گوگرد به دلیل دبی بالای هوای مورد نیاز جهت احتراق از کمپرسور استفاده می شود. جهت راه اندازی دمنده می توان از موتورهای الکتریکی یا توربین بخار استفاده کرد. توربین دمنده که برای تولید هوای مصرفی واحدهای SRU به کار می رود از فشار بخار متوسط MP استفاده می کند، بخاری که توسط W.H.B تولید می شود از نوع MP است. بخار خروجی از دمنده بخار LP است که برای جلوگیری از افزایش فشار بخار LP خروجی دو عدد PSV روی هر خروجی دمنده نصب شده است.

✓ کوره:

گاز اسیدی پس از عبور از شیر کنترل وارد مبدل می شود و پس از آن وارد یک میکسر می شود که در اینجا به دو بخش تقسیم می شود که ۱/۳ و ۲/۳ وارد کوره می شود. اندازه کوره به گونه ای انتخاب شده تا تقریباً به تعادل ترمودینامیکی در گازهای خروجی از مشعل H_2S برسد. بسیاری از واکنش های شیمیایی در کوره بخشی از سولفید هیدروژن را به بخار سولفور تبدیل می کنند.

✓ دیگ بازیافت حرارت (W.H.B):

به جهت جذب حرارت تولید شده در کوره واکنش و مایع کردن گوگرد، همچنین بالا بردن راندمان واحد، گازهای حاصله، پس از کوره واکنش وارد دیگ بخار می شوند. معمولاً در بیشتر واحدهای جدید بازیافت گوگرد با روش کلاوس، مبدل بازیافت حرارت و کوره واکنش در یک مخزن با یکدیگر ترکیب شده اند. گازهای خروجی از کوره واکنش با درجه حرارتی حدود ۸۴۰ درجه سانتی گراد از لوله های داخلی مبدل بازیافت حرارت که از نوع پوسته و لوله است عبور نموده و گرمای خود را صرف تولید بخار آب می نماید. در این مرحله ۱۵ درصد از کل گوگرد تولیدی به دست می آید. این مبدل که با بخار MP تولیدی خود به عنوان یک بویلر قابل توجه عمل نموده و نیروی محرکه دمنده های هوا را تأمین می کند.

✓ تبدیل کننده ها:

جهت تکمیل تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد، گازهای خروجی از دیگ بازیافت حرارت وارد تبدیل کننده های کاتالیستی می گردند. واکنش در مبدلی به نام کانورتور صورت می گیرد. در محدوده دمایی کانورتورها، واکنش کلاوس یک واکنش گرمازا است و تعادل های واکنش در دماهای پایین به دست می آیند. کربنیل سولفید و کربن دی سولفید در دماهای بالاتر بیشتر هیدرولیز می گردند به طوری که در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد این مواد به هیدروژن سولفید به مقدار صد در صد پیشرفت خواهد نمود، بنابراین تبدیل کننده اول باید در دماهای بالاتر نگهداری شود با گذشت عمر بسترهای کاتالیستی، توانایی هیدرولیز این مواد نیز کاهش می یابد. بستر دوم و سوم کاتالیستی باید در دماهایی بالاتر از نقطه شبنم برای جلوگیری از نشست گوگرد مایع و دستیابی به نرخ واکنش مناسب فعالیت نمایند. معمولاً تبدیل کننده اول باید در دمای ورودی ۴۸۰-۴۵۰ درجه فارنهایت، تبدیل کننده دوم در دمای ورودی ۴۳۰-۳۹۰ فارنهایت و تبدیل کننده سوم در دمای ورودی ۴۱۰-۳۷۰ درجه فارنهایت نگهداری شوند. از مهم ترین کاتالیزورهای مورداستفاده در واحد کلاوس، کاتالیزور آلومینا است. علت استفاده از این کاتالیزور این است که چون واکنش هیدرولیز در دمای پایین درصد تبدیل بیشتری دارد اما زمانی که دمای پایین باشد سرعت واکنش نیز کم می شود به همین دلیل از کاتالیزور استفاده شده است.

✓ چگالنده:

وظیفه چگالنده‌ها در واحد بازیافت گوگرد، خنک نمودن گاز فرآیند خروجی از تبدیل‌کننده‌ها جهت مایع نمودن بخارات گوگرد تولیدی در حین فرآیند کلاوس و جدا کردن این گوگرد مایع از جریان گاز است. هر چه راندمان جداسازی در هر چگالنده بالاتر باشد، راندمان تبدیل تبدیل‌کننده‌های کاتالیستی بعدی نیز بیشتر خواهد بود. جریان گاز پس از خروج از تبدیل‌کننده اول وارد چگالنده می‌گردد. چگالنده‌های گوگرد می‌توانند به صورت single pass و یا Multi pass ساخته شوند. به علت دمای پایین گاز فرآیند معمولاً بخار اشباع فشار پایین LP در این تجهیزات تولید می‌شود. سرعت گاز درون لوله‌ها باید به قدری باشد تا گوگرد به صورت ذرات ریز آن در نیاید در این حالت ذرات ریز گوگرد از گاز جدا نمی‌شوند و امکان غیرفعال شدن کاتالیست‌ها وجود دارد.

✓ زباله‌سوز:

یکی از روش‌های عاری سازی گاز خروجی واحد، استفاده از زباله‌سوز است. زباله‌سوز تمام ناخالصی‌های گوگرد را به دی‌اکسید گوگرد تبدیل می‌کند.

❖ انتخاب مدل ترمودینامیکی

انتخاب مدل‌های ترمودینامیکی مناسب به عنوان نقطه شروع برای شبیه‌سازی درست یک فرآیند یک امر بسیار مهم است.

سه عامل کلیدی در این مورد عبارت‌اند از:

۱. مشخصه‌های سیستم (نوع و دسته مواد موجود در سیستم)
۲. شرایط عملیاتی فرآیند (دما و فشار)
۳. فازهای موجود در فرآیند (مایع و بخار)

یک فرآیند که به طور کامل از نظر انتخاب تجهیزات، شرایط قرارگیری و عملیاتی بهینه شده است، در صورت انتخاب نادرست معادله حالت می‌تواند کاملاً بی‌ارزش باشد [۲۱].

یکی از پایه‌های اصلی شبیه‌سازی انتخاب معادله ترمودینامیکی مناسب است که خصوصیات یک معادله مناسب به صورت زیر است:

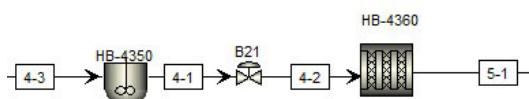
خصوصیات فیزیکی مخلوط را به عنوان تابعی از دما و فشار به طور صحیح پیش‌بینی کند.

هر معادله تنها برای دسته خاصی از مواد و شرایط عملیاتی محدودی مناسب است و انتخاب معادله ترمودینامیکی نامناسب ممکن است منجر به نتایج شبیه‌سازی اشتباه، مخصوصاً در فرآیندهای جداسازی گردد [۲۲].

در این فرآیند برای انتخاب مدل ترمودینامیکی از روش اریک کارلسون استفاده شده است. اریک کارلسون در سال ۱۹۹۶ فلوچارتی را جهت انتخاب معادله‌ی مناسب ارائه نمود [۲۳]. در فرآیند بازیافت گوگرد به دلیل وجود مقادیر زیاد آب و هیدروژن سولفید سیستم قطبی است فشار کمتر از ۱۰ بار در طول فرآیند حفظ می‌شود چون سیال فرآیندی گازی است و سیستم مایع/مایع نیست لذا می‌توان از گروه معادلات حالت NRTL، Wilson، استفاده کرد در اینجا ما از معادله NRTL استفاده شده است چون فشار پایین است سیستم به حالت ایده‌ال نزدیک است.

۴-۱. شبیه‌سازی کوره

مهم‌ترین قسمت در واحد بازیافت گوگرد به روش کلاوس اصلاح‌شده کوره واکنش است. در کوره ۱/۳ از گازهای اسیدی، همراه با تمامی ترکیب‌های مصرف‌کننده اکسیژن مانند هیدروکربورها، توسط هوا سوخته می‌شوند. با توجه به مدل ماننتی و همکاران، کوره واکنش به کمک چندین راکتور سری شبیه‌سازی می‌شوند. به دلیل انتقال سریع H_2S نسبت به ذرات دیگر، از یک راکتور با اختلاط کامل استفاده شده است. برای باقیمانده واکنش از یک راکتور جریان قالبی استفاده شده است. برای شبیه‌سازی کوره در محیط Aspen از یک راکتور mixed (اختلاط کامل) برای مشعل و یک راکتور plug برای قسمت باقیمانده استفاده شده است. در Aspen پوشه‌ی Reaction برای تعریف واکنش‌های غیر الکترولیتی استفاده می‌شود که از انواع واکنش‌های سینتیکی شدتی از Power Law برای راکتور mixed و LHHW برای plug استفاده شده است. در (جدول ۱) نتایج شبیه‌سازی کوره واکنش با داده‌های خروجی از کوره فاز ۱ پارس جنوبی مقایسه شده است. در (شکل ۲) نمایی از کوره در محیط شبیه‌سازی آمده است.



شکل ۲. تصویر کوره در محیط شبیه‌سازی

جدول ۱. نتایج شبیه‌سازی کوره

Stream No. 5	Industrial Data	Aspen	درصد خطا
Temperature(°C)	1039	1005.631	33.369
Pressure (barg)	0.16	0.15	0.01
Molar flow (kmol/h)	949.21	931.1976	18.0124
Composition (mole%)			
H ₂	1.45	1.04402	0.2799
O ₂	0	5.24301E-5	5.24301E-5
CO	1	0	0.01
COS	0.072	0	0.072
SO ₂	4.1036	6.81131	-0.65983
CS ₂	0.0481	0	0.0481
NH ₃	0	0	0
HCN	0	0	0
N ₂	0.4010	0.4088507	-0.019577
H ₂ O	18.63	12.51135	0.3284
H ₂ S	5.5819	12.67627	-1.2709
CO ₂	23.3127	24.96212	-0.1415
CH ₄	0	2.41041E-4	
C ₂ H ₆	0	4.54791E-5	
C ₃ H ₈	0	1.29940E-5	
C ₂ H ₆ S	0	0	
S	0	0	
S ₂	0	1.07465	
S ₃	0	0	
S ₄	0	0	
S ₅	0	0	
S ₆	0	0	
S ₇	0	0	
S ₈	0	0	

گوگردهای عنصری بود. به‌طوری‌که گوگردهای عنصری در خروجی مبدل در اثر افت دما تغییر فاز به مایع نمی‌دادند برای حل این مشکل CP، آنتالپی تشکیل و انرژی آزاد گیبس عناصر را در منبع داده‌های Aspen وارد شده است زیرا در منبع داده‌های Aspen این مشخصات تعریف نشده است. برای این کار ظرفیت حرارتی گوگردهای عنصری شامل S₂, S₆, S₈ را طبق (جدول ۲) در قسمت مشخصات مواد نرم‌افزار وارد خواهد شد.

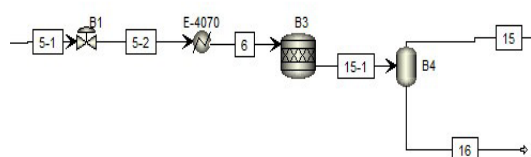
برای مشخص کردن انرژی آزاد گیبس تشکیل مولکول‌های گوگرد داده‌های کافی به دست نخواهد آمد، زیرا لازم است که حداقل مقدار n تعادلی واکنش تشکیل هر مولکول را مشخص گردد که اطلاعات کافی به دست نخواهد آمد. برای حل این مشکل تمام مولکول‌های گوگرد قبل از ورود به مبدل در یک راکتور استوکیومتری به‌صورت گوگردهای تک اتمی طبق (جدول ۳) وارد گردید. به این صورت درصدی از بخارهای گوگرد در مبدل تبدیل به مایع می‌شود.

خواص بحرانی گوگرد مایع که شامل S₂, S₃, S₄, S₅ و S₆ در (جدول ۴) آمده است. مولکول‌های گوگرد در دماهای مختلف به یکدیگر تبدیل می‌شوند و با یکدیگر در حال تعادل‌اند.

جدول ۴. خواص بحرانی گوگرد

Quantity	Value
Tc	1313K=1040 C
Pc	179.7atm 200atm
Vc	158 cm ³ /mol
Dc	0.563g/cm ³
vC	2.8 atoms/molecule

(شکل ۳) نمایی از شبیه‌سازی دیگ بازیافت حرارتی در محیط شبیه‌سازی را نشان می‌دهد. در (جدول ۵) نتایج خروجی دیگ بازیافت حرارتی با داده‌های صنعتی مقایسه شده است.



شکل ۳. نمایی از دیگ بازیافت حرارتی در محیط شبیه‌سازی

۴-۲. شبیه‌سازی دیگ بخار اتلاف حرارتی

جریان خروجی کوره به جهت جذب حرارت تولیدشده در کوره واکنش و مایع کردن گوگرد، بالا بردن راندمان واحد مستقیماً وارد دیگ بازیافت حرارتی شده و در آنجا توسط آب اشباع‌شده سرد می‌شود. معمولاً در بیشتر واحدهای جدید بازیافت گوگرد کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت در یک مخزن با یکدیگر ترکیب شده‌اند.

برای شبیه‌سازی دیگ بازیافت حرارتی، از یک راکتور استوکیومتری، مبدل حرارتی و یک جداکننده برای جداسازی مایع استفاده شده است.

یکی از مشکلات این بخش شبیه‌سازی مایع نشدن

۳-۴. شبیه‌سازی راکتورهای کاتالیستی

جریان خروجی از دیگ بازیافت حرارتی مستقیم وارد راکتور کاتالیستی اول می‌شود. در فرآیند کلاوس ابتدا $1/3$ هیدروژن سولفید موجود در گاز اسیدی وارد کوره می‌شود و سپس $2/3$ باقی‌مانده هیدروژن سولفید و دی‌اکسید گوگرد در راکتورهای کاتالیستی واکنش می‌دهد و گوگرد تولید می‌نماید. واکنش‌های جانبی که در انتهای کوره انجام می‌شوند ممکن است باعث تولید COS و CS_2 شوند که به‌سختی به عنصر سولفور تبدیل می‌شود. این دو ترکیب در تبدیل‌کننده‌های کاتالیستی هیدرولیز می‌شوند و به سولفید هیدروژن تبدیل می‌شوند.

جدول ۲. ظرفیت حرارتی گوگردهای عنصری در دماهای مختلف

T(°F)	Heat Capacity (Btu/R.Ib.mole)			T(k)	Heat Capacity (J/K.mole)		
	S ₂	S ₆	S ₈		S ₂	S ₆	S ₈
100	7.825	20.185	26.245	310.928	32.762	84.511	109.884
200	8.035	20.47	26.635	366.483	33.641	85.705	111.516
300	8.1908	20.7692	27.0242	422.039	34.294	86.957	113.146
400	8.3233	21.0708	27.4233	477.594	34.848	88.220	114.817
500	8.4392	21.3658	27.7883	533.150	35.334	89.455	116.345
600	8.53	21.6533	28.2092	588.706	35.714	90.659	118.107
700	8.585	21.9558	28.6375	644.261	35.944	91.925	119.901
800	8.6458	22.25	29.0025	699.817	36.199	93.157	121.429
900	8.7033	22.5442	29.3942	755.372	36.439	94.389	123.069
1000	8.7367	22.8458	29.79	810.928	36.579	95.652	124.726
1100	8.7608	23.14	30.185	866.483	36.680	96.883	126.38
1200	8.7808	23.435	30.5792	922.039	36.764	98.119	128.03
1300	8.7883	23.73	30.9817	977.594	36.795	99.354	129.715
1400	8.805	24.03	31.38	1033.750	36.865	100.61	131.383
1500	8.95	24.315	31.75	1088.71	37.4722	101.803	132.932

جدول ۳. داده‌های ترمودینامیکی گوگرد گازی

Molecule	Equilibrium	$\Delta H f_0$ (kcal/mol)	S_0 (cal/mol.deg)
S ₂	$2\text{S}(\text{s}) \leftrightarrow \text{S}_2(\text{g})$	31.2	54.4
S ₃	$2\text{S}_3(\text{g}) \leftrightarrow 3\text{S}_2(\text{g})$	33.81	64.39
S ₄	$\text{S}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{S}_2(\text{g})$	34.84	74.22
S ₅	$2\text{S}_5(\text{g}) \leftrightarrow 5\text{S}_2(\text{g})$	26.14	73.74
S ₆	$3/4\text{S}_8(\text{g}) \leftrightarrow \text{S}_6(\text{g})$	24.36	84.6
S ₇	$7/8\text{S}_8(\text{g}) \leftrightarrow \text{S}_7(\text{g})$	27.17	97.41
S ₈	$\text{S}_8(\text{g}) \leftrightarrow 4\text{S}_2(\text{g})$	24.32	102.76

در دماهای پایین‌تر درصد تبدیل بیشتری دارد ولی زمانی که $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 1/2\text{S}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ در گاز فرآیند CS_2 و COS موجود باشد دمای تبدیل‌کننده اول باید بالاتر باشد تا باعث پیشرفت دو واکنش هیدرولیز

جدول ۵. نتایج شبیه‌سازی دیگ بازیافت حرارتی

Stream No.6	Industrial Data	Aspen	درصد خطا
Temperature(°C)	315	315	
Pressure (barg)	0.13	0.08	0.05
Molar flow (kmol/h)	910.39	929.3462	18.9562
Composition (mole%)			
H ₂	1.45	1.04610	0.27855
O ₂	0	5.2534E-5	5.2534E-5
CO	0.86	0	0.86
COS	0.2588	0	0.2588
SO ₂	4.286	6.82488	-0.5923
CS ₂	0.0501	0	0.0501
NH ₃	0	0	0
HCN	0	0	0
N ₂	41.81	40.96652	0.02
H ₂ O	19.43	12.5367	0.35477
H ₂ S	5.8817	12.70153	-1.59
CO ₂	24.3069	25.01185	-0.029
CH ₄	0	2.41521E-4	
C ₂ H ₆	0	4.55697E-5	
C ₃ H ₈	0	1.30199E-5	
C ₂ H ₆ S	0	0	
S	0	2.15359E-3	
S ₂	0	4.30718E-3	
S ₃	0	7.17863E-4	
S ₄	0	5.38398E-4	
S ₅	0	4.30718E-4	
S ₆	0	3.58932E-4	
S ₇	0	0	
S ₈	0	2.69199E-4	

۴-۴. شبیه‌سازی کل واحد

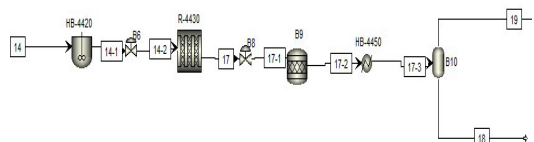
نقشه جریان فرآیندی حاصل از شبیه‌سازی پایا پالایشگاه یکم مجتمع گاز پارس جنوبی به صورت (شکل ۷) می‌باشد. قسمت اعظم تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد در کوره واکنش فرآیند بازیافت گوگرد انجام می‌شود که در این شبیه‌سازی برای کوره از یک راکتور مخلوط کننده^۱ (CSTR) و یک راکتور لوله‌ای^۲ در دو حالت دمای ثابت و آدیاباتیک استفاده شده است.

1. Continuous-Stirred Tank Reactor
2. Plug

CS₂ و COS شود این واکنش‌های هیدرولیز در بازدهی کل فرآیند کلاوس تأثیر می‌گذارد زیرا این دو ترکیب در اثر هیدرولیز به هیدروژن سولفید تبدیل شده که به‌عنوان واکنشگر در واکنش اصلی مصرف می‌شود به همین دلیل دما و غلظت در راکتورهای دوم و سوم به‌اندازه‌ای پایین است که واکنش هیدرولیز انجام نمی‌شود.

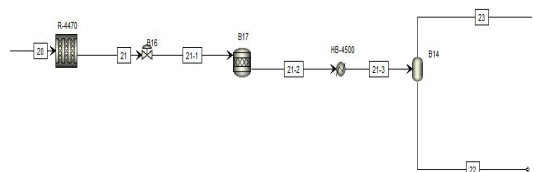
برای شبیه‌سازی راکتور کاتالیستی اول از یک راکتور plug استفاده شده است سپس به دلیل اینکه واکنش‌های هیدرولیز در راکتور اول اتفاق می‌افتد و این واکنش‌ها سینتیکی هستند در Aspen از پوشه Reaction مدل LHHW انتخاب شده است. سپس مانند دیگ بازیافت حرارتی از یک راکتور استوکیومتری با واکنش‌های (جدول ۳) استفاده شده است. همچنین از یک راکتور CSTR همانند مشعل برای شبیه‌سازی راکتور کاتالیستی اول به دلیل وجود اکسیژن زیاد استفاده شده است. برای جداسازی مایع نیز از یک جداکننده استفاده شده است.

(شکل ۴) نمایی از شبیه‌سازی راکتور کاتالیستی اول در محیط شبیه‌سازی را نشان می‌دهد. نتایج خروجی از راکتور کاتالیستی اول در (جدول ۶) با داده‌های صنعتی مقایسه شده است.



شکل ۴. نمایی از راکتور کاتالیستی اول در محیط شبیه‌سازی

راکتورهای کاتالیستی دوم و سوم با استفاده از یک راکتور plug، استوکیومتری و جداکننده مایع شبیه‌سازی می‌شوند با این تفاوت که واکنش‌های هیدرولیز در نظر گرفته نمی‌شود. در (جدول‌های ۷ و ۸) نتایج خروجی از راکتورهای کاتالیستی دوم و سوم با داده‌های صنعتی مقایسه شده است. همچنین (شکل‌های ۵ و ۶) نمایی از شبیه‌سازی راکتورهای کاتالیستی دوم و سوم را در محیط شبیه‌سازی نشان می‌دهد.



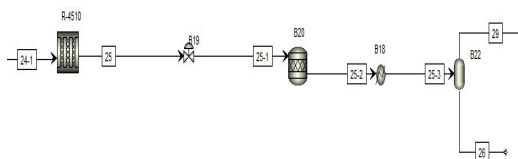
شکل ۵. نمایی از راکتور کاتالیستی دوم در محیط شبیه‌سازی



جدول ۷. نتایج شبیه سازی راکتور کاتالیستی دوم

Stream No.21	Industrial Data	Aspen	درصد خطا
Temperature(°C)	214.9	196.7889	18.1111
Pressure (barg)	-0.01	-0.01	0
Molar flow (kmol/h)	931.11	989.8061	58.9661
Composition (mole%)			
H ₂	1.47	0.00982204	0.99
O ₂	0	1.02805	1.02805
CO	0.96	0	0.96
COS	0.0018	0	0.0018
SO ₂	1.2218	6.41315	-4.24
CS ₂	0	0	0
NH ₃	0	0	0
HCN	0	0	0
N ₂	45.44	42.75012	0.059
H ₂ O	25.89	11.95076	0.53
H ₂ S	0.1472	11.92053	-0.79
CO ₂	24.6044	23.54673	0.042
CH ₄	0	5.59606E-3	
C ₂ H ₆	0	8.81743E-5	
C ₃ H ₈	0	1.34955E-5	
C ₂ H ₆ S	0	0	
S	0	1.01102E-3	
S ₂	0	6.06613E-3	
S ₃	0	3.37007E-4	
S ₄	0	2.52755E-4	
S ₅	0	2.02204E-4	
S ₆	0	3.37007E-5	
S ₇	0	2.88863E-5	
S ₈	0	4.54960E-4	

برای شبیه سازی قسمت باقیمانده کوره که دیگ بازیافت حرارتی است از یک راکتور استوکیومتری با واکنش های (جدول ۱) برای مایع کردن گوگرد استفاده شده است سپس از یک مبدل سردکننده برای سرد کردن استفاده شده است. سپس برای ۲/۳ باقی مانده گاز اسیدی با گوگرد به شبیه سازی راکتورهای کاتالیستی پرداخته



شکل ۶. نمایی از راکتور کاتالیستی سوم در محیط شبیه سازی

جدول ۸. نتایج شبیه سازی راکتور کاتالیستی اول

Stream No.17	Industrial Data	Aspen	درصد خطا
Temperature(°C)	316.9	249.9999	65.9001
Pressure (barg)	0.06	0.05	0.01
Molar flow (kmol/h)	925.76	971.7207	45.9607
Composition (mole%)			
H ₂	1.46	1.00048	0.3147
O ₂	0	6.9708E-3	6.9708E-3
CO	0.93	0	0.93
COS	0.0022	0	0.0022
SO ₂	1.7686	6.53251	-2.69
CS ₂	0	0	0
NH ₃	0	0	0
HCN	0	0	0
N ₂	44.34	42.24771	0.04718
H ₂ O	24.57	12.1585	0.5
H ₂ S	1.2363	12.14239	-8.8
CO ₂	24.5853	23.98494	0.0244
CH ₄	0	3.88561E-3	
C ₂ H ₆	0	7.60767E-5	
C ₃ H ₈	0	1.33620E-5	
C ₂ H ₆ S	0	0	
S	0	2.05968E-3	
S ₂	0	4.11935E-3	
S ₃	0	6.86559E-4	
S ₄	0	5.14919E-4	
S ₅	0	4.11935E-4	
S ₆	0	3.43280E-4	
S ₇	0	0	
S ₈	0	2.57460E-4	

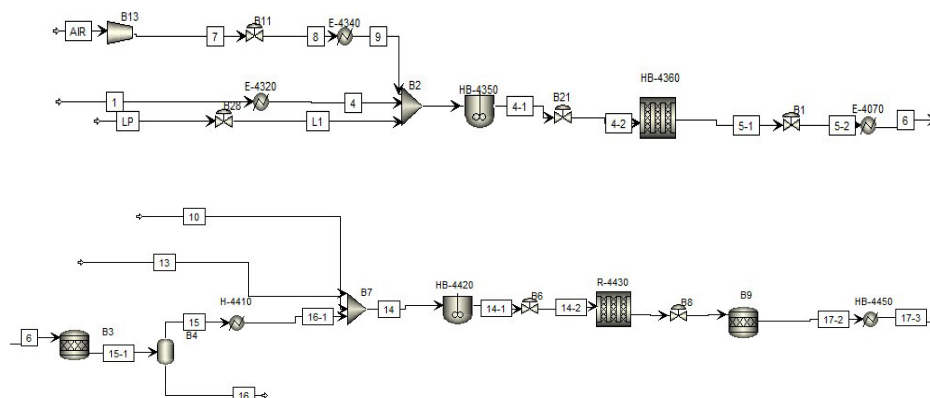
جدول ۸. نتایج شبیه سازی راکتور کاتالیستی سوم

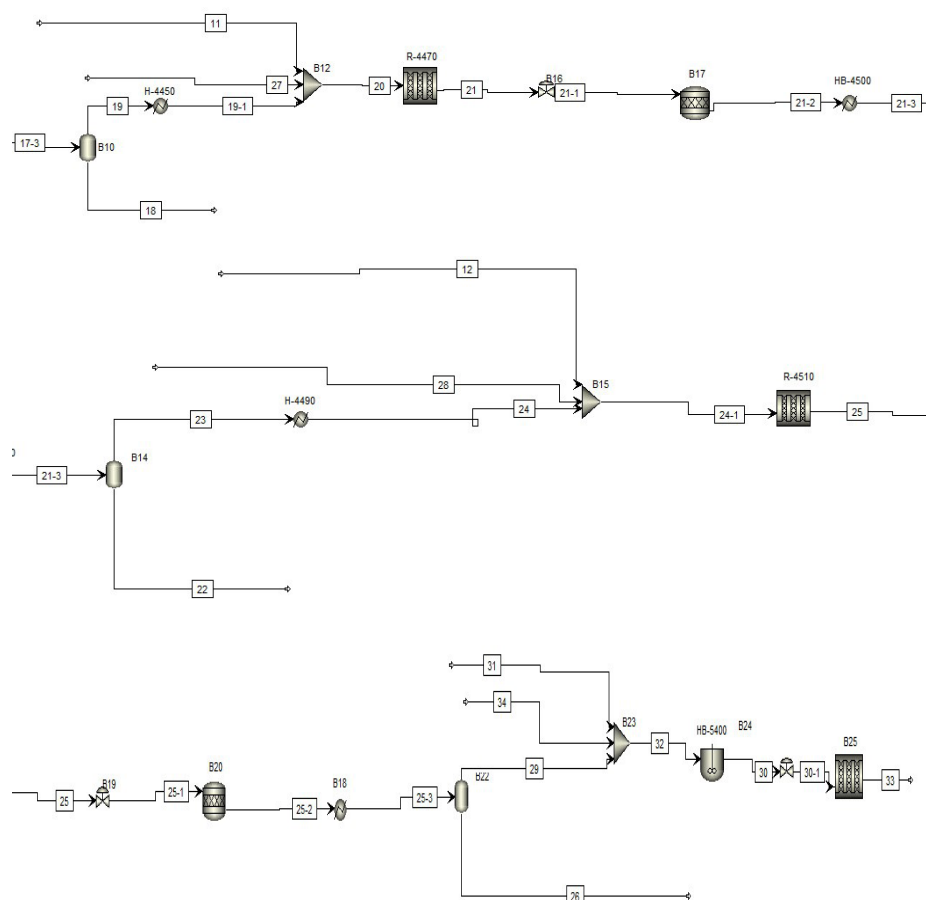
Stream No.25	Industrial Data	Aspen	درصد خطا
Temperature(°C)	189.3	186.5676	2.7324
Pressure (barg)	-0.08	-0.08	0
Molar flow (kmol/h)	941.72	1001.815	60.035
Composition (mole%)			
H ₂	1.45	0.00970430	0.99
O ₂	0	1.25676	1.25676
CO	0.97	0	0.97
COS	0.0015	0	0.0015
SO ₂	1.1646	6.303628	-4.4
CS ₂	0	0	0
NH ₃	0	0	0
HCN	0	0	0
N ₂	45.88	43.13135	0.059
H ₂ O	25.97	11.81793	0.54
H ₂ S	0.0588	11.77764	
CO ₂	24.4357	23.26450	0.047
CH ₄	0	6.77488E-3	
C ₂ H ₆	0	9.65503E-5	
C ₃ H ₈	0	1.35978E-5	
C ₂ H ₆ S	0	0	
S	0	1.29857E-3	
S ₂	0	4.44512E-3	
S ₃	0	4.32858E-4	
S ₄	0	3.24643E-4	
S ₅	0	2.59715E-4	
S ₆	0	2.46396E-4	
S ₇	0	5.4362E-5	
S ₈	0	5.84446E-4	

شده است. برای شبیه‌سازی راکتور کاتالیستی اول از یک راکتور مخلوط کننده همانند بخش کوره و یک راکتور لوله‌ای استفاده شد و همچنین برای شبیه‌سازی راکتورهای کاتالیستی دوم و سوم از یک راکتور لوله‌ای به کار برده شد. در شبیه‌سازی راکتورهای کاتالیستی نیز برای مایع کردن گوگرد از راکتور استوکیومتری با واکنش‌های (جدول ۱) استفاده شده است. گاز خروجی از راکتور سوم وارد زباله‌سوز می‌شود که همانند کوره واکنش از یک راکتور مخلوط کننده که در آن اکسیژن زیاد است و یک راکتور لوله‌ای که بدنه زباله‌سوز می‌باشد شبیه‌سازی شده است. سپس خروجی زباله‌سوز وارد دودکش می‌شود.

برای بررسی دقیق و اطمینان از درست بودن شبیه‌سازی، مقایسه‌ای بین داده‌های طراحی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی صورت می‌گیرد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی پایا برای جریان‌های ۵ (جریان بعد از کوره)، جریان ۶ (دیگ بازیافت حرارتی)، جریان ۱۷ (جریان بعد راکتور کاتالیستی اول)، جریان ۲۱ (جریان بعد راکتور کاتالیستی دوم) و جریان ۲۵ (جریان بعد راکتور کاتالیستی سوم) با مقدار طراحی مقایسه شده است.

میانگین خطا برای کل محصولات برای جریان‌های جریان‌های ۵ (جریان بعد از کوره)، جریان ۶ (دیگ بازیافت حرارتی)، جریان ۱۷ (جریان بعد راکتور کاتالیستی اول)، جریان ۲۱ (جریان بعد راکتور کاتالیستی دوم) و جریان ۲۵ (جریان بعد راکتور کاتالیستی سوم) به ترتیب برابر ۱/۳۴ درصد، ۰/۳۸ درصد، ۱/۳۵ درصد، ۱/۴۲ درصد و ۰/۵۳ درصد به دست آمده است که خطای نسبتاً کمی می‌باشد، اما در بعضی موارد خطای نسبی بالاست که به دلیل ناچیز بودن مقادیر دبی آن‌ها کوچک‌ترین تغییر در آنها باعث افزایش میزان خطا می‌شود.





شکل ۷. نقشه جریان فرآیندی حاصل از شبیه سازی پایا

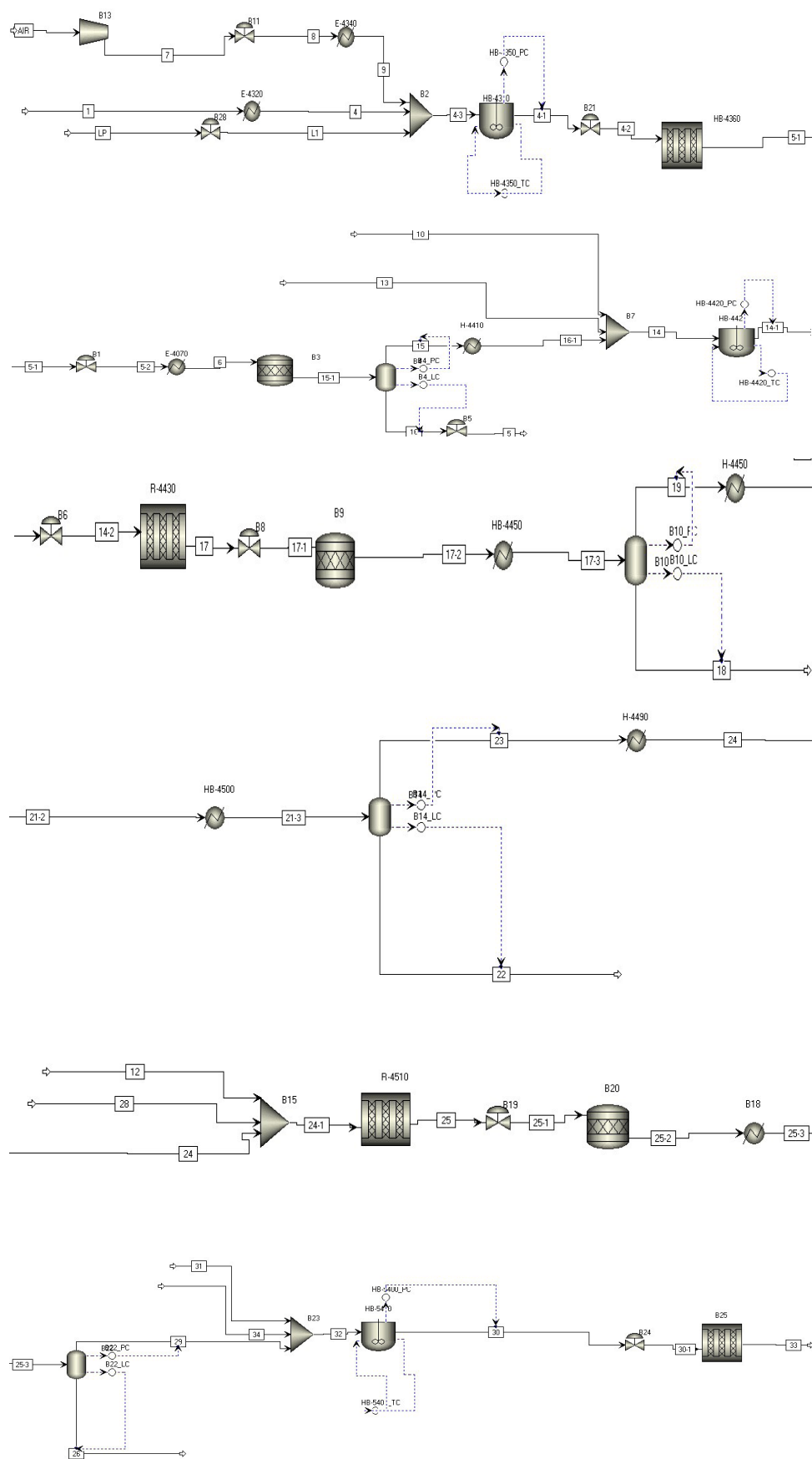
۵. شبیه سازی دینامیکی

دینامیکی بر اساس جریان، پارامترهای فشار و سرعت هر جریان خروجی از دستگاه بر اساس شرایط جریان ورودی و مشخصات خود دستگاه تعیین می شود و تجهیزات پایین دستی هیچ گونه تاثیری روی آن ندارد. در برخی مواقع دبی جریان های خروجی به وسیله کنترل کننده های فشار سطح که به صورت پیش فرض در شبیه سازی دینامیکی ایجاد می شوند، تعیین می گردند. در روش شبیه سازی دینامیکی بر اساس فشار، برای تعیین دبی و فشار جریان های خروجی باید فشار و جریان دستگاه های پایین دستی فرایند در نظر گرفته شود. در این روش فرض می شود که فشار خوراک و محصولات ثابت است اما سرعت خوراک متغیر است. همچنین سرعت تمامی جریان ها به وسیله فشار، نسبت فشار و سرعت اطراف آن تعیین می شود. در شبیه سازی دینامیکی بر اساس فشار به تعداد زیادی پمپ، کمپرسور و شیر کنترل نیاز است، از این رو حجم محاسبات به دلیل افزایش پارامترها بالا می رود [۲۵].

شبیه سازی، طراحی و کنترل بهتر فرآیندهای شیمیایی با شبیه سازی دینامیکی امکان پذیر است. واحدهای شیمیایی در واقعیت هیچ گاه در حالت پایا نمی باشند زیرا اغتشاشات تجهیزات و خوراک در هر لحظه شرایط پایدار فرآیندی را تحت تأثیر قرار می دهد. بررسی ناپایدار سیستم با استفاده از شبیه سازی دینامیک ممکن خواهد شد. با استفاده از شبیه سازی دینامیک می توان اطمینان حاصل کرد که محصول دلخواه با عملکرد مناسب تولید می شود. همچنین با تعیین مشخصات دقیق تجهیزات در حالت دینامیک می توان رفتار تجهیزات در شرایط واقعی واحد را بررسی کرد [۲۴]. در این تحقیق از نرم افزار Aspen Dynamic برای شبیه سازی حالت دینامیک استفاده شد.

انجام شبیه سازی دینامیکی به دو روش، بر اساس جریان^۱ و بر اساس فشار^۲ امکان پذیر است. در روش شبیه سازی

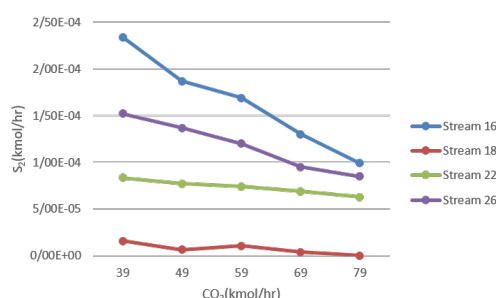
1. Flow Driven
2. Pressure Driven



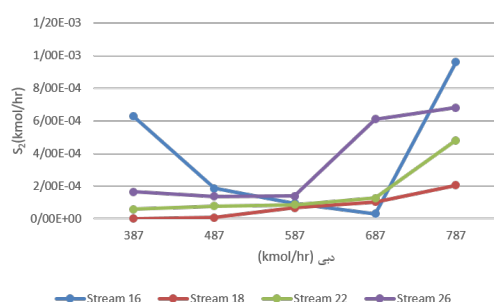
شکل ۸. نقشه جریان فرآیندی حاصل از شبیه سازی دینامیکی

۶. بررسی تغییرات غلظت CO_2 و تأثیر آن بر میزان کیفیت گوگرد تولیدی

در این بخش تأثیر افزایش پله‌ای غلظت مقدار CO_2 از ۳۹ به ۷۹ ($kmol/hr$) بر میزان محصول S_2 در جریان‌های خروجی از دیگ بازیافت حرارتی و چگالنده‌های پس از هر راکتور کاتالیستی مورد بررسی قرار می‌گیرد.



شکل ۹. تأثیر افزایش CO_2 بر جریان‌های مایع خروجی از چگالنده دیگ اتلاف حرارتی و راکتورهای کاتالیستی



شکل ۱۰. تأثیر افزایش دبی بر جریان مایع خروجی چگالنده‌های دیگ اتلاف حرارتی و راکتورهای کاتالیستی

با توجه (شکل ۹)، نتایج نشان می‌دهد که با افزایش CO_2 میزان گوگرد تولیدی در خروجی دیگ اتلاف حرارتی و راکتورهای کاتالیستی که با شماره جریان‌های ۱۶، ۱۸، ۲۲ و ۲۶ نشان می‌دهند، کاهش یافته است.

۱۶: جریان مایع خروجی از چگالنده دیگ اتلاف حرارتی

۱۸: جریان مایع خروجی از چگالنده پس از راکتور کاتالیستی اول
۲۲: جریان مایع خروجی از چگالنده پس از راکتور کاتالیستی دوم
۲۶: جریان مایع خروجی از چگالنده پس از راکتور کاتالیستی سوم

با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش CO_2 مجموع جریان‌های مایع خروجی از دیگ اتلاف حرارتی و راکتورهای کاتالیستی کاهش یافته در نتیجه میزان

در شبیه سازی مورد مطالعه به دلیل نبود پمپ و کمپرسور و همچنین تفاوت ناچیز بین نتایج حاصل از این دو روش، شبیه سازی دینامیکی بر اساس جریان استفاده شده است. همچنین دلیل استفاده از این حالت این است که تمرکز بر روی دبی جریان‌ها هست لذا بهتر است از این حالت استفاده شود.

پس از انتقال شبیه سازی به Aspen Dynamic نرم افزار در نمودار جریانی^۱ اولیه همان طور که در (شکل ۸) مشاهده می‌فرمایید، به صورت پیش فرض کنترل کننده‌هایی را برای برخی تجهیزات و جریان‌ها قرار داده است. کنترل کننده‌های مورد استفاده در اینجا همگی از نوع کنترل کننده PID قرار می‌گیرد. از جمله این کنترل کننده‌ها، کنترل کننده فشاری و دمای راکتور مخلوط کننده می‌باشد. سپس به منظور اطمینان از اجرا شدن تمام موارد برنامه گزینه‌ی initialization انتخاب شده است که پیغام اجرا شدن کامل برنامه را می‌دهد. مرحله بعد حصول اطمینان از کارکرد صحیح انتگرال گیر است. برای این کار باید از حالت initialization به حالت Dynamic برگشته و مجدداً دکمه‌ی اجرا را کلیک کرد.

جهت کنترل دمای جریان خروجی به لیترها یا مبدل‌ها از یک کنترل کننده دمایی استفاده می‌شود و جهت کنترل فشار درون جدا کننده دو فازی از یک کنترل کننده فشاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کار با کنترل جریان مایع خروجی انجام می‌شود.

کنترل کننده‌های دمایی به این صورت عمل می‌کنند که با افزایش دمای جریان مبدل با کاهش بار حرارتی خود سبب پایین آوردن دمای جریان می‌شود لذا باید عملکرد کنترل کننده در حالت Reverse قرار گیرد.

اختلاف بسیار کم بین داده‌های طراحی و نتایج حاصل از شبیه سازی دینامیک نمایانگر انتخاب درست و مناسب کنترل کننده‌ها با پارامترهای کنترلی مناسب می‌باشد. میانگین خطا دینامیک برای کل محصولات برای جریان ۵ (جریان بعد از کوره)، جریان ۶ (دیگ بازیافت حرارتی)، جریان ۱۷ (جریان بعد راکتور کاتالیستی اول)، جریان ۲۱ (جریان بعد راکتور کاتالیستی دوم) و جریان ۲۵ (جریان بعد راکتور کاتالیستی سوم) به ترتیب برابر ۰/۳۳ درصد، ۰/۹۹ درصد، ۸/۹۸ درصد، ۱/۴۳ درصد و ۰/۵۳ درصد به دست آمده است که خطای نسبتاً کمی می‌باشد.

S₂ تولیدی نیز کاهش می‌یابد.

CO₂ میزان گوگرد تولیدی و جریان‌های خروجی کاهش می‌یابد. به طور کلی این نتایج را به صورت زیر می‌باشد:

- با افزایش میزان ۵۰ درصدی CO₂ مقدار گوگرد تولیدی به‌طور میانگین ۴ درصد کاهش می‌یابد.
- با افزایش میزان ۵۰ درصدی دی‌ه‌وای ورودی میزان گوگرد تولیدی تا ۲ برابر افزایش می‌یابد.
- با نصب کنترل‌کننده‌های دما و فشار بر روی راکتورها می‌توان به تولید مطلوب گوگرد دست یافت.
- افزایش ۵۰ درصدی دی‌ه‌وای ورودی، باعث می‌شود دمای احتراق ۳۶ درجه سانتی‌گراد افزایش یابد.

مراجع:

- [۱]. رضا زاده فیض آبادی ر، روش‌های مختلف بازیافت گوگرد از گازهای اسیدی و تشریح فرآیند تولید گوگرد در پالایشگاه گاز خانگیران، سمینار کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، زمستان ۱۳۸۶.
- [۲]. جوادی نسب ب، بازیافت گوگرد فرآیند کلاوس اصلاح شده سینتیک شبیه‌سازی بهینه‌سازی الگوریتم ژنتیک، صنعتی شریف، ۱۳۸۵.
- [۳]. زارعی نژاد ب، تحقیق درباره پارامترهای تاثیر گذار در مورد انتخاب کاتالیزورهای مناسب برای مبدل‌های کلاوس واحد SRU، ۱۳۸۶.
- [۴]. پهلوان م، فنای م.ع، مدل‌سازی و شبیه‌سازی کوره واکنش کلاوس، ۱۳۹۳.
- [۵]. زارعی س، گنجی ح، سعدی م، رشیدزاده م، مدل‌سازی و بهینه‌سازی کوره واکنش کلاوس، ۱۳۹۴.
- [۶]. قهر آلود ه، فارسی م، رحیم پور م.ر، مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیند صنعتی کلاوس: بخش حرارتی و کاتالیزوری، ۱۳۹۰.
- [۷]. ایرانم‌ش ه، مجیدیان ن، بررسی دمای کوره واکنش و تاثیر آن بر میزان بازیافت گوگرد در واحدهای بازیافت گوگرد، دومین کنفرانس بین‌المللی دستاورد های نوین پژوهشی در شیمی و مهندسی شیمی.
- [۸]. عبدلی پ، حزباوی ع، بررسی اثر غلظت هیدروژن سولفید بر میزان بازیافت گوگرد و دمای احتراق کوره

۷. بررسی تغییر دمای کوره بر اثر تغییر دبی هوا و تأثیر آن بر میزان کیفیت گوگرد تولیدی

در این بخش تأثیر افزایش پله‌ای دبی هوا از ۳۸۷ تا ۷۸۷ (kmol/hr) بر میزان محصول S₂ در جریان‌های مایع خروجی از دیگ بازیافت حرارتی و چگالنده‌های پس از هر راکتور کاتالیستی (جریان‌های ۱۶، ۱۸، ۲۲ و ۲۶) مورد بررسی قرار گرفته شده است.

با افزایش دبی هوا از ۳۸۷ تا ۷۸۷، دمای کوره واکنش از ۹۷۲ تا ۱۰۰۸ درجه سانتی‌گراد افزایش پیدا می‌کند. در (شکل ۱۰) تأثیر افزایش دبی هوا بر میزان گوگرد تولیدی نشان داده شده است. همان‌طور که در (شکل ۴) نشان داده شده با افزایش دبی هوای ورودی از ۳۸۷ تا ۴۸۷ (kmol/hr) میزان گوگرد تولیدی S₂ کمی کاهش می‌یابد و سپس با افزایش دبی هوای ورودی ۴۸۷ تا ۷۸۷ (kmol/hr) میزان گوگرد تولیدی جریان‌های مایع خروجی از دیگ اتلاف حرارتی و راکتورهای کاتالیستی افزایش یافته است، زیرا افزایش دبی هوای ورودی باعث افزایش دمای کوره و در نتیجه میزان S₂ که وابسته به دما است می‌شود.

۸. نتیجه گیری

در این مقاله، با توجه به اینکه گاز استحصال از منابع نفت و گاز دارای مقدار زیادی گاز سولفید هیدروژن می‌باشد این ترکیب بسیار خورنده است و باید از جریان گازها حذف شود. همچنین بیان شد که یکی از فرآیندهای انجام شده بر روی گاز ترش، تبدیل هیدروژن سولفید به عنصر گوگرد است که اغلب با استفاده از فرآیند کلاوس اصلاح شده انجام می‌شود که شرح فرآیند، اجزای آن و واکنش‌های آن مورد بررسی قرار گرفت.

فرآیند شبیه‌سازی آن توسط نرم‌افزار Aspen plus با استفاده از داده‌های شرکت نفت پارس جنوبی انجام گردید. در این شبیه‌سازی سعی شد تمام اجزای فرآیند شبیه‌سازی شود. همچنین تمام واکنش‌های اصلی کوره و راکتورهای کاتالیستی با داده‌های سینتیکی موجود و بیشتر واکنش‌های جانبی آنها کوره با سینتیک‌های مربوطه در نظر گرفته شده است.

همچنین تأثیر تغییرات دمای کوره که از تغییر دبی هوا منجر می‌شود و غلظت CO₂ بر میزان گوگرد تولیدی را بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای کوره گوگرد تولیدی و جریان‌های مایع خروجی افزایش می‌یابد و با افزایش



- 1997, 36, 4087-4093.
- [19]. Karan, K. Mehrotra, A. K. and Behie, L. A., "COS-Forming Reaction between CO and Sulfur: A High-Temperature Intrinsic Kinetics Study", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, No. 12, 1998, pp. 4609-4616.
- [20]. کورش اسفندیاری، محمدرضا مرادی، اکبر شاهسون، ارائه روشی جهت بهبود شبیه‌سازی واحدهای بازیافت گوگرد توسط نرم افزار پرومکس در حضور ترکیبات سنگین آروماتیک، فصلنامه تخصصی علمی ترویجی فرآیند نو/بهار ۱۳۹۲ / شماره ۴۱.
- [21]. حامد مولوی، حسن پورحسن، طراحی و شبیه‌سازی فرآیندهای شیمیایی با نرم افزار Aspen، انتشارات طرح ویرایش دوم، ۱۳۸۲.
- [22]. اسماعیل کوهستانیان، جعفر صادقی، داود محبی کلهری، شبیه‌سازی و طراحی فرآیندهای نفت، گاز و شیمیایی با Aspen Plus. سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی، چاپ اول، ۱۳۹۶.
- [23]. Carlson. E. C., "Don't Gamble with Physical Properties for Simulations", Chemical Engineering Process, October 1996, pp. 35-45.
- [24]. Karan, K. and Behie, L. A., "CS₂ Formation in the Claus Reaction Furnace: A Kinetic Study of Methane-Sulfur and Methane-Hydrogen Sulfide Reactions", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 43, No. 13, 2004, pp. 3304-3313.
- [25]. Meyer, B., "Preparation and properties of Sulfur Allotropes", Elemental Sulfur, Chapter 4, John Wiley & Sons, London, 1965, pp. 71-93.
- واحد بازیافت گوگرد، اولین مسابقه کنفرانس بین‌المللی جامع در علوم مهندسی در ایران، ۱۳۹۴.
- [۹]. سعید م، زیاری ا، خراشه ف، مدل‌سازی سینتیکی تبدیل‌کننده‌های کاتالیستی واحد کلاوس، دوازدهمین کنگره مهندسی شیمی ایران دانشگاه صنعتی سهند، ۱۳۸۹.
- [۱۰]. کاظم پور ه، پورفارسی ف، مهرپویا م، مدل‌سازی و بهینه‌سازی چند بخش حرارتی فرآیند کلاوس براساس مدل سینتیکی، ۱۳۹۵.
- [۱۱]. ادیمی م، غریبی ا، کنترل فازی فرآیند کلاوس در واحد بازیابی گوگرد، ۱۳۹۵.
- [۱۲]. پهلوان م، شبیه‌سازی دینامیکی و بررسی سیستم کنترل واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گازی، ۱۳۹۳.
- [۱۳]. جعفری نژاد ش، کنترل ترکیبات گوگرد به ویژه انتشار اکسید گوگرد SO_x از صنعت نفت: یک مرور، ۱۳۹۴.
- [۱۴]. حجازی م، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه آبادان، ۱۳۹۵.
- [۱۵]. احمدی ا، شبیه‌سازی و بهینه‌سازی مصرف انرژی واحد بازیابی گوگرد، پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه باهنر کرمان، ۱۳۸۸.
- [۱۶]. لالی ع، شبیه‌سازی دینامیکی و بررسی تغییرات غلظت CO₂ و H₂S بر میزان کیفیت گوگرد تولیدی واحد SRU پالایشگاه پنجم مجتمع گاز پارس جنوبی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه سیستان و بلوچستان، ۱۳۹۳.
- [17]. Mohammad Hosein Eghbal Ahmadi, Amirhosein Rad, Plant-Wide Simulation Model for Modified Claus Process Based on Simultaneous Data Reconciliation and Parameter Estimation, CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, VOL. 57, 2017.
- [18]. Shimin Tong, Ivo G. Dalla Lana, and Karl T. Chuang, Effect of Catalyst Shape on the Hydrolysis of COS and CS₂ in a Simulated Claus Converter, Ind. Eng. Chem. Res.

Dynamic Simulation and Investigation of Changes in Operating Parameters on the Amount of Sulfur Produced in the SRU Unit - a Case Study of the No 1 Refinery of South Pars Gas Complex

Alireza Shamsavari¹, Alireza Binaee², Mohammad Reza Sardashti Birjandi^{3*}, Farhad Shahraki⁴, Jafar Sadeghi⁵

1. M.Sc. student, Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
2. M.Sc., Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
3. Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
4. Professor, Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran
5. Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Shahid Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

*Corresponding Author, E-Mail Address: m.r_sardashti@eng.usb.ac.ir

Abstract

Sulfur is one of the most important products in the processing of oil and gas, which is used in important industries such as sulfuric acid production and agriculture. Hence, the improvement of the efficiency of sulfur production processes at the industrial scale has paid a lot of attention. Due to some process problems such as the presence of heavy aromatic compounds and inappropriate temperature, the efficiency of this unit decreases. Therefore, in this paper, the steady state simulation of the modified Claus process of the Sulphur Recovery unit of the first refinery of the South Pars Gas Complex using Aspen Plus software has been done. The dynamics of CO₂ concentration and furnace temperature were also studied. The simulation accuracy is desirable in the stable and dynamic state, so that the average error for the simulation flow data compared to the industrial data is 2.52% and 2.11% for the dynamic and dynamic mode, respectively. In addition, the results indicate an increase for sulfur produced by increasing the furnace temperature and reducing the concentration of CO₂.

Keywords: Sulfur Recovery, Modified Claus Process, Steady state and Dynamic Simulation, Aspen, Change operational parameters



شبیه‌سازی فرآیند بازیابی گازهای ارسالی به مشعل برای استفاده مجدد از آن‌ها به عنوان منابع سوخت هیدروکربنی

یدالله غلامی امیر سالاری، نادیا اسفندیاری*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، کد پستی ۷۳۷۱۱-۱۳۱۱۹، فارس، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: esfandiari_n@miau.ac.ir

مقاله علمی - ترویجی

صفحه ۷۶ - ۸۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۱۷

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۱۲

چکیده

انرژی و محیط‌زیست دو پارامتر مهم در توسعه کشورهاست. اصلی‌ترین راه اتلاف انرژی در پالایشگاه‌ها و واحدهای بهره‌برداری، سیستم فلرینگ است که بیشترین میزان آلاینده‌های زیست‌محیطی را منتشر می‌کند. حجم زیادی از گازهای همراه از ارزش سوختی بالایی برخوردارند، بنابراین توجه به استفاده مجدد، عملکرد و اصلاح این بخش از اهمیت زیادی برخوردار است. در این پژوهش از نرم‌افزار Aspen HYSYS استفاده شد. ترکیب گاز ورودی به فلر از پالایشگاه اهواز در نظر گرفته شد. شیرین‌سازی توسط متیل دی اتانول آمین و پیرازین صورت گرفت. سپس نم‌زدایی توسط تری اتیلن گلیکول انجام شد. گاز شیرین شده به واحد LNG فرستاده می‌شود. نتایج خروجی از نرم‌افزار نشان می‌دهد که جداسازی دی‌اکسید کربن به میزان ۹۹/۹۹ درصد و سولفید هیدروژن به میزان ۹۹/۹۴ درصد صورت گرفته است. در نتیجه گاز خروجی را می‌توان گاز شیرین به حساب آورد. با ورود گاز از پایین برج جذب یعنی شماره سینی ۲۰، تغییرات دمایی شدیدی از ۳۳/۶ درجه سانتی‌گراد به ۵۴/۵ درجه سانتی‌گراد دارد که به دلیل جذب انتخابی H_2S در حضور CO_2 توسط MDEA و قطبی بودن H_2S می‌تواند باشد. حرکت گاز به طرف بالای برج با افزایش دما همراه است تا سینی ۱۹ که دمای آن به ۵۷/۷ درجه سانتی‌گراد رسیده است که به دلیل بیشترین جذب و انتقال جرمی است که در این سینی اتفاق افتاده است. از سینی ۱۹ تا سینی ۱۳، جذب کمتر شده و دما هم کاهش پیدا می‌کند تا اینکه سیستم به حالت تعادل رسیده است. ظرفیت تولید LNG در واحد مایع سازی ۳۸۶۷۰۰ کیلوگرم بر ساعت به دست آمده است که از نظر اقتصادی می‌تواند سود خالصی برابر با ۳۲۱۳۶۰۰۰ دلار در سال داشته باشد.

کلیدواژه‌ها: بازیابی، فلر، حلال جاذب متیل دی اتانول آمین، شیرین‌سازی، LNG.

۱. مقدمه

وانسان خطر دارد که برای کاهش خطرات در تجهیزاتی به نام فلر یا مشعل سوزانده می‌شود [۱، ۳]. وقتی بخارات قابل احتراق در اتمسفر می‌سوزند، بخصوص در محیط مرطوب، باران اسیدی ایجاد می‌کند. باران اسیدی خاصیت خوردگی دارد و باعث آسیب مخربی بر روی محیط‌زیست، پوشش گیاهی و آب‌های سطحی می‌شود. فلر (مشعل) تجهیزاتی است که گازهای اضافی

گازهای همراه نفت که در میادین نفتی و پالایشگاه‌ها به علت‌های مختلفی در فلرها سوزانده می‌شوند از ارزش سوختی بالایی برخوردار هستند، همچنین می‌توانند آلاینده‌های زیست‌محیطی نظیر اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد و گازهای گلخانه‌ای مثل دی‌اکسید کربن و مونوکسید کربن تولید کنند. گازهای تولیدشده در صنایع نفت و گاز برای محیط‌زیست

را می‌سوزاند. در تأسیسات، پالایشگاه‌های نفت و گاز، صنایع شیمیایی و معدنی برای سوختن گازهای اشتعال‌پذیر و سمی، حفظ ایمنی کارکنان و دستگاه‌های فرآیندی و کنترل فشار بکار می‌رود. در کل یک سوپاپ اطمینان به حساب می‌آید و برای مواقع ضروری کاربردی و مهم است [۴، ۲]. سوزاندن گازها در فلر، اثرات منفی روی محیط‌زیست دارد و باعث تغییرات آب و هوایی و گرمایش زمین می‌شود [۵]. فرآیند مشعل سوزی در هر سال، باعث انتشار حدود ۴۰۰ میلیون تن دی‌اکسید کربن در جهان می‌شود [۶]. گازهای همراهی که در مشعل‌ها سوزانده می‌شوند، علاوه بر راه‌سازی گازهای سمی در هوا و همچنین بروز مشکلات زیست‌محیطی، یک سرمایه ملی محسوب می‌شوند [۷]. بازیابی گازهای ارسالی به فلر و استفاده مجدد از آن‌ها، انتشار آلاینده‌ها به محیط‌زیست را کاهش و از هدر رفت انرژی جلوگیری می‌کند [۸]. همچنین باعث کاهش دود، گرمای تابشی و آلودگی صوتی می‌گردد [۹]. حدوداً ۷۰ درصد از گازهای مشعل در جهان در ۲۰ کشور و ۷۰ میلیارد مترمکعب گازهای سوزانده شده فقط در ۴ کشور اتفاق می‌افتد [۱۰]. در کشور ایران، در سال ۲۰۱۱ حدود ۴۰۰ میلیارد فوت مکعب گاز همراه سوزانده شده است که در بازارهای جنوب شرق آسیا ارزش زیادی دارد [۱۱]. تحقیقات نشان داده است که در سال ۲۰۱۷ تقریباً ۶۳۳/۷ میلیون تن، گاز دی‌اکسید کربن در ایران تولید و منتشر شده که ۵۵ میلیون تن آن از گاز مشعل بوده است [۱۲]. بر اساس آمار بانک جهانی در سال ۲۰۱۵، ایران با سوزاندن ۱۲/۱ میلیارد مترمکعب گاز همراه، تقریباً ۸ درصد از گاز مشعل جهان را به خود اختصاص داده است که در جایگاه سوم جهان بوده است [۱۳].

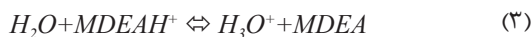
طبق داده‌های ماهواره‌ای گاز مشعل که در (جدول ۱) مشاهده می‌کنید؛ مشعل سوزی از سال ۲۰۱۸ تا ۲۰۱۹، سه درصد افزایش داشته است، یعنی از ۱۴۵ میلیارد مترمکعب به ۱۵۰ میلیارد مترمکعب رسیده که بیشتر مربوط به سه کشور، یعنی ایالات متحده با ۲۳ درصد افزایش، جایی که ۲۰ درصد افزایش تولید نفت داشته است. ونزوئلا ۱۶ درصد افزایش، در صورتی که ۴۰ درصد کاهش تولید نفت داشته و روسیه با ۹ درصد افزایش گاز مشعل ولی تولید نفت آن ثابت بوده است. چهار کشور برتر تولیدکننده گاز یعنی روسیه، عراق، ایالات متحده و ایران، تقریباً ۴۵ درصد از کل گاز مشعل شده جهان را طی سال‌های ۲۰۱۷ تا ۲۰۱۹ به خود اختصاص داده‌اند. حجم گاز فلر ایران در سال ۲۰۱۸ نسبت به سال ۲۰۱۷ با کاهش بیش از دو درصد همراه بوده است و سال ۲۰۱۹ نسبت به سال ۲۰۱۸ مقدار ۳/۵ میلیارد مترمکعب کاهش گاز فلر را

داشته که می‌تواند ناشی از افت تولید نفت در کشور باشد. با این حال نسبت به سال ۲۰۱۵ افزایش گاز مشعل را داشته است. جدول ۱. داده‌های ماهواره‌ای گاز مشعل برحسب میلیارد مترمکعب [۱۳].

کشورها	۲۰۱۶	۲۰۱۷	۲۰۱۸	۲۰۱۹	تغییرات از ۲۰۱۹-۲۰۱۸
روسیه	۲۲/۳۷	۱۹/۹۲	۲۱/۲۸	۲۳/۲۱	۱/۹۳
عراق	۱۷/۷۳	۱۷/۸۴	۱۷/۸۲	۱۷/۹۱	۰/۰۹
آمریکا	۸/۸۶	۹/۴۸	۱۴/۰۷	۱۷/۲۹	۳/۲۲
ایران	۱۶/۴۱	۱۷/۶۷	۱۷/۲۸	۱۳/۷۸	-۳/۵۰
ونزوئلا	۹/۳۵	۷	۸/۲۲	۹/۵۴	۱/۳۲
سایر کشورها	۶۲/۴	۵۸/۴۵	۵۸/۶۲	۵۹/۷۷	۲/۱۶
جهان	۱۴۸	۱۴۱	۱۴۵	۱۵۰	۵

بازیابی گازهای ارسالی به فلر به صورت کلی به چهار روش احتراقی، فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام می‌گیرد. سوزاندن گاز غیر خورنده در توربین گاز و تأمین برق در روش احتراقی صورت می‌گیرد. در روش فیزیکی، تجهیزاتی در مسیر گاز ارسالی به فلر قرار می‌گیرد که گاز را خالص‌سازی می‌کند. انجام واکنش در محیط کاتالیست که گاز فلر به مواد صنعتی نظیر گوگرد تبدیل می‌شود را روش شیمیایی می‌نامند. در روش بیولوژیکی، با استفاده از باکتری‌ها و انجام واکنش‌های تجزیه‌ای در برج، گاز به اجزای تشکیل‌دهنده آن تبدیل می‌شود [۸، ۱۴]. گای و همکاران مروری بر کاهش گازهای فلر جهت کاهش انتشار در صنعت داشتند [۱۵].

مطالعه یانگ و ژیانگ [۱۶] باهدف استفاده مجدد گازهای طبیعی مایع صورت گرفته است. در این فرآیند از پمپ، خنک‌کننده، کمپرسور و برج جذب و دفع استفاده شده است. هوانجیون و همکاران [۱۷] با استفاده از نرم‌افزار هایسیس، شبیه‌سازی واحد LNG را انجام داده و بیان کرده‌اند که یکی از راه‌های افزایش راندمان فرآیند LNG تعیین نرخ سرمایش است. آن‌ها برای خنک‌سازی، نرخ جریان بهینه را ۲۵۰۰ کیلوگرم بر ساعت نشان دادند. در تحقیقی با استفاده از نرم‌افزار اسپن هایسیس و شبیه‌سازی به سه روش بازیابی گازهای ارسالی به فلر با دبی ۹/۱۵۳ میلیون فوت مکعب در روز برای پالایشگاه تبریز پرداخته شد. نتایج نشان داد که بخش GTL می‌تواند ۱۱۷۵ بشکه با ارزش اقتصادی معادل ۶۱۵۶۳ دلار داشته باشد. شبیه‌سازی در فرآیند تولید برق، ۳۷ مگاوات برق بود که ۶۷۷۵ دلار برآورد شد [۱۸]. به‌منظور بازیابی گازهای ارسالی به فلر در یکی از پالایشگاه‌های گازی و با دبی ۷۶۸۸۰ کیلوگرم بر ساعت، شبیه‌سازی صورت گرفت. نتیجه شبیه‌سازی



جدول ۲. درصد ترکیب گازهای ارسالی به فلر

ترکیبات	درصد مولی	ترکیبات	درصد مولی		
۱	CO ₂	۳/۷۶	۹	i-Pentane	۰/۲۱
۲	H ₂ S	۳/۲۶	۱۰	n-Pentane	۰/۲۱
۳	N ₂	۰/۱۳	۱۱	n-Hexane	۰/۱۷
۴	Methane	۸۳	۱۲	n-Heptane	۰/۲
۵	Ethane	۵/۵	۱۳	n-Octane	۰/۰۶
۶	Propane	۲/۳	۱۴	COS	۰/۰۰۳
۷	n-Butane	۰/۶۲	۱۵	CS ₂	۰/۰۱۷
۸	i-Butane	۰/۴۴	۱۶	M-Mercaptan	۰/۱۲

جدول ۳. شرایط عملیاتی گازهای ارسالی به فلر و حلال‌های جاذب

شرایط عملیاتی	گاز ارسالی به فلر	حلال‌های جاذب
دما (درجه سانتی‌گراد)	۳۳/۶	۵۴
فشار (بار)	۷۷/۰۱	۷۶/۸۱
دبی مولی (kgmol/hr)	۶۱۵۷	۸۴۳۸
دبی جرمی (kg/hr)	۱۰۹۷۲۹/۷	۲۶۳۲۴

۲-۲. شبیه‌سازی واحد حذف دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن (شکل ۱) نمای واحد حذف دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن در نرم‌افزار اسپن‌هایسیس را نشان می‌دهد. مرحله اول، شیرین‌سازی با جذب گازترش از گاز ارسالی به فلر توسط حلال‌های متیل دی‌اتانول آمین و پپیرازین در برج جذب انجام می‌پذیرد. برج جذب شامل ۲۰ سینی تعادلی است. گاز ارسالی به فلر حاوی گازترش قبل از ورود به برج جذب، وارد جداکننده دوفازی می‌شود که فاز مایع و گاز از هم جدا شده و فاز گاز از پایین‌ترین سینی برج جذب با دمای ۳۳/۶ درجه سانتی‌گراد و فشار ۷۷/۰۱ بار وارد برج جذب و حلال موردنظر (ترکیبی از متیل دی‌اتانول آمین، پپیرازین و آب)، با دمای ۵۴ درجه سانتی‌گراد و فشار ۷۶/۸۱ بار از بالاترین سینی برج جذب وارد برج می‌شود (در برج جذب فشار بالا و دما پایین مطلوب است که منجر به حلالیت ماده حل‌شونده در جاذب مایع می‌شود). گاز ورودی و حلال‌های جاذب یک حرکت عکس را نسبت به هم

نشان داد که امکان بازیابی ۵۹۳۰ مترمکعب بر ساعت گاز طبیعی شیرین شده و ۱۲ تن بر ساعت میعانات گازی فراهم می‌شود. در بحث زیست‌محیطی می‌تواند از تولید ۳۰۰ تن در سال اکسیدهای نیتروژن، ۲۱۴۲ تن در سال مونواکسید کربن و ۴۳ تن در سال دی‌اکسید گوگرد جلوگیری شود [۱۹]. با انجام محاسباتی بر روی داده‌های ماهواره‌ای مشعل‌های گازی کل ایران، نشان داد که بیشترین گازهای مشعل شده مربوط به مناطق نفت‌خیز جنوب با ۱۱/۷ میلیون مترمکعب در روز از حجم کل ۳۳/۹ میلیون مترمکعب در روز از گازهای مشعل شده در ایران است [۲۰]. زاد اکبر و همکاران بر روی استفاده مجدد از گازهای فلر به‌عنوان گاز سوخت کار کردند. آن‌ها نشان دادند که در پالایشگاه تبریز و خانگیران با استفاده از این روش صرفه‌جویی اقتصادی قابل توجهی حاصل می‌شود [۲۱]. رضایی و همکاران بر روی باز استفاده از گاز فلر پالایشگاه فجر جم کار کردند و نشان دادند که می‌توان از هدر رفت سالیانه ۱۲ میلیون مترمکعب گاز جلوگیری کردند و ۱۱ هزار تن LNG تولید کرد [۲۲]. بهروزی و همکاران از محلول MDEA-PZ جهت جداسازی دی‌اکسید کربن استفاده کردند [۲۳].

هدف از این مقاله، شبیه‌سازی فرآیند بازیابی گازهای ارسالی به مشعل و استفاده مجدد از آن‌ها به‌عنوان منابع سوخت هیدروکربنی است. این پروژه به‌طور کلی در دو فاز تعریف شده است. واحد شیرین‌سازی گاز و واحد مایع‌سازی (LNG). تغییرات دما و تغییرات غلظت دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن که در فرآیند جذب و دفع بر حسب تعداد سینی‌های مصرفی مطالعه شد. در مرحله دوم، بازیابی گازهای ارسالی به فلر با استفاده از فرایند تولید LNG و فرآورده‌های مایع حاصل از گاز، به‌عنوان منابع سوخت هیدروکربنی موردبررسی قرار گرفت.

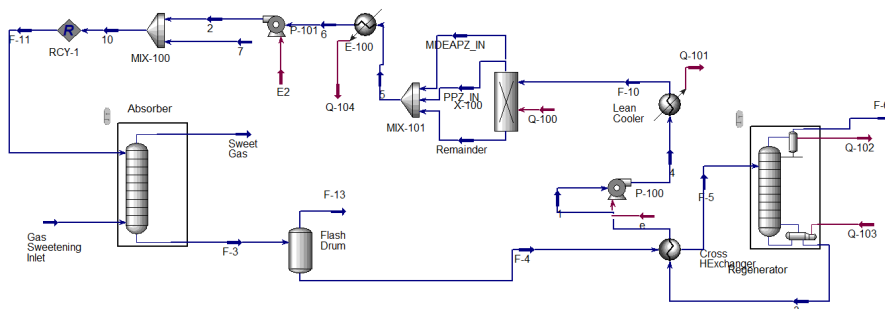
۲. روش انجام پژوهش

۲-۱. شبیه‌سازی

با استفاده از نرم‌افزار اسپن‌هایسیس و داده‌هایی که از پالایشگاه شیرین‌سازی گاز اهواز گرفته شد، شبیه‌سازی واحد شیرین‌سازی، نم‌زدایی و مایع‌سازی گاز، انجام شده و از نظر اقتصادی موردبررسی قرار گرفته است. در این شبیه‌سازی از بسته ترمودینامیکی پینگ رابینسون ۶ استفاده شده است. اجزای خوراک گازی به مرحله شیرین‌سازی در (جدول ۲) و شرایط عملیاتی گازها و حلال‌های جاذب در (جدول ۳) نشان داده شده است. در برج جذب و دفع علاوه بر جذب و دفع فیزیکی واکنش‌های تعادلی به‌صورت زیر اتفاق می‌افتد [۲۴]:

می‌شود (در برج دفع دما بالا و فشار پایین مطلوب است که منجر به دفع ماده حل شده در جاذب به صورت تقطیر می‌شود). دمای آمین خروجی از برج دفع بالاست، با آمین خروجی از برج جذب در مبدل حرارتی، تبادل حرارت می‌کند و ضمن سرد شدن، مقداری گرما به خوراک برج دفع می‌دهد و وارد مخزن ذخیره‌سازی آمین شده، مقدار آمینی که طی فرآیند از دست داده، جبران می‌کند و چون قبل از ورود به برج جذب باید شرایط ورود به برج جذب را داشته باشد، توسط کولرهایی دمای آن به ۵۴ درجه سانتی‌گراد کاهش و فشار آن توسط کمپرسور تا ۷۶ بار رسانده می‌شود و از بالا وارد برج جذب می‌شود.

دارند که تماس آن‌ها منجر به جذب گاز ترش می‌شود. سپس گاز شیرین از بالای برج خارج شده و متیل دی اتانول آمین غنی شده از دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن از پایین برج جذب خارج شده و وارد جداکننده می‌شود که بخارات فرار از بالای جداکننده خارج شده و سپس متیل دی اتانول آمین غنی شده وارد مبدل حرارتی می‌شود، گرم شده و به عنوان خوراک از بالای برج دفع وارد برج می‌شود. جداسازی حلال حاوی متیل دی اتانول آمین و پیپرازین از دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در برج دفع به روش تقطیر انجام می‌شود. برج دفع شامل ۲۰ سینی تعادلی است. خوراک در برج دفع تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد گرم

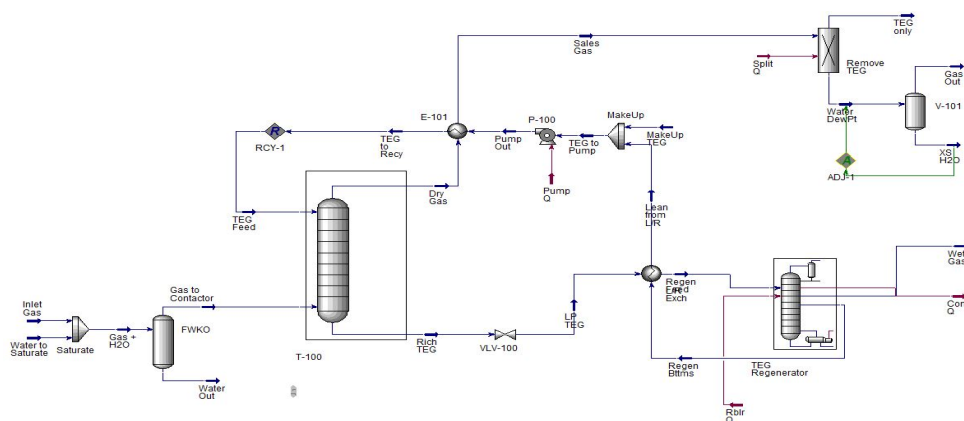


شکل ۱. نمایی از شبیه‌سازی واحد شیرین‌سازی

۲-۳. شبیه‌سازی واحد هیدروژن زدایی

لوله و افت فشار و همچنین برای جلوگیری از ایجاد خوردگی در تجهیزات انتقال، انجام می‌شود. در اینجا توضیحات واحد نم‌زدایی همانند (شکل ۱)، یعنی واحد شیرین سازی است، با این تفاوت که در واحد نم‌زدایی از آمین تری اتیلن گلیکول و برای جذب بخار آب استفاده شده است.

(شکل ۲) نمایی از واحد نم‌زدایی شبیه‌سازی شده را نشان می‌دهد. گاز شیرین شده که از بالای برج جذب خارج می‌شود به‌اندازه فشار بخار آب در دمای برج جذب دارای بخار آب است که باید نم‌زدایی شود. نم‌زدایی برای جلوگیری از تشکیل هیدرات گازی که باعث گرفتگی خط



شکل ۲. نمای شبیه‌سازی واحد نم‌زدایی

۲-۴. شبیه سازی واحد مایع سازی گاز طبیعی

سانتی گراد و در فشار اتمسفری خنک می شود به صورت مایع
کندانس می شود که LNG را به وجود می آورد. در مایع سازی
حجم گاز: ۶۰۰ برابر کاهش می یابد.

شبیه‌سازی واحد مایع سازی گاز طبیعی (LNG)، به‌منظور باز یابی گاز ارسالی به فلر که در مراحل قبل شیرین سازی شده است، انجام گرفت. مانر که گاز طبیعی تا ۱۶۰- درجه

۲-۴-۱. ترکیب مواد ورودی به واحد LNG

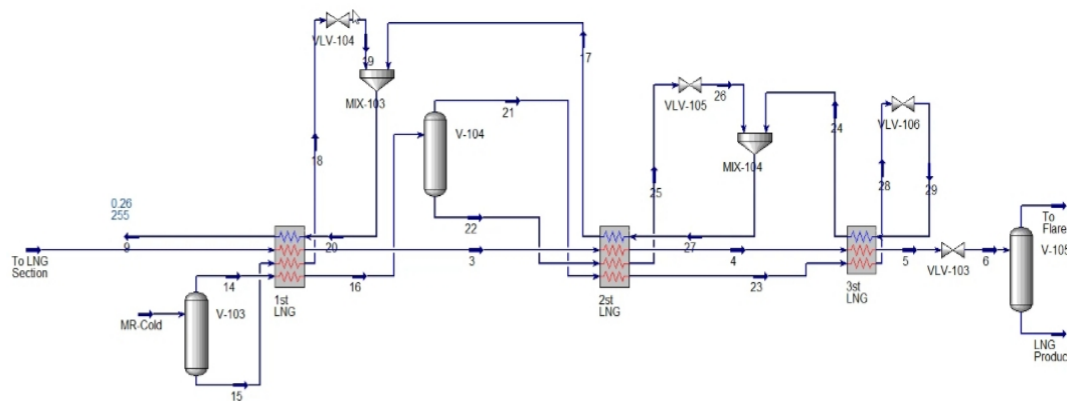
مواد ورودی به واحد LNG برابر مواد خروجی از مرحله شیرین سازی و نمزدایی که در (جدول ۴) نشان داده شده است.

جدول ۴. ترکیب مواد ورودی به واحد LNG

ترکیبات	درصد مولی	ترکیبات	درصد مولی
۱ O ₂	۰	i-Butane	۰/۰۰۳
۲ Nitrogen	۱/۶۷۱	n-Butane	۰/۰۰۳
۳ CO ₂	۰	i-Pentane	۰/۰۰۱
۴ Methane	۹۴/۹	n-Pentane	۰/۰۰۱
۵ Ethane	۳/۲۲	n-Hexane	۰/۰۰۱
۶ Propane	۰/۲		

۲-۴-۲. شرح فرآیند واحد LNG

(شکل ۳) واحد اصلی شبیه سازی شده را نشان می دهد که گاز بازیابی شده پس از شیرین سازی، نمزدایی و خنک سازی به این واحد برای مایع سازی انتقال داده می شود. در این واحد، گاز از چیلر اول، دوم و سوم عبور نموده تا دمای آن توسط چیلرها کاهش داده شود. در نهایت از شیر فشار شکن عبور نموده و خارج می شود. MR-Cold یک سیال مبرد است که از شیرهای فشار شکن عبور داده می شود که دما و فشار آن به شدت افت پیدا می کند و سپس از چیلرها عبور داده می شود که جریان اصلی را سرد می کند. سپس برای جبران فشار به واحد کمپرسور فرستاده می شود.

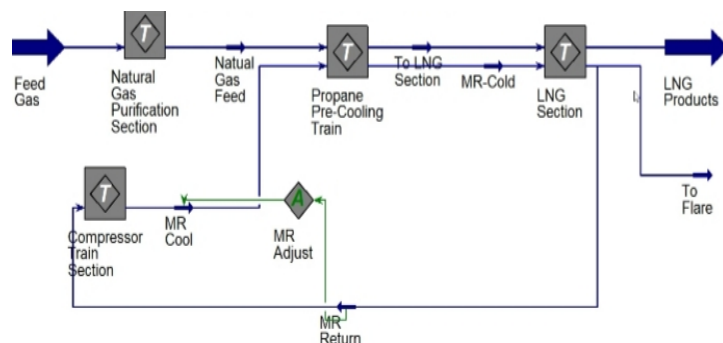


شکل ۳. واحد اصلی شبیه سازی شده LNG

۲-۴-۳. شرح فرآیند کلی مایع سازی LNG

حرارتی، به خط لوله اصلی گاز برای سرد کردن جریان اصلی فرستاده می شود. جریان گاز که دمای آن به شدت پایین و فشار آن به شدت بالا است، به واحد اصلی LNG فرستاده می شود. خروجی از این واحد به سه صورت گاز مایع (LNG) که محصول اصلی است، مادی که به صورت سوخت و خنک کننده به فلر ارسال می شود که بیشترین مقدار آن را نیتروژن و مقداری هم متان تشکیل داده است و جریان برگشتی شامل مادی که به منظور رساندن به فشار و دمای مایع سازی، چرخه های را با گذراندن از کمپرسورها، خنک کننده ها و کنترل گرهای MR طی می کند تا به واحد اصلی LNG برسد. دما و فشار جریان برگشتی به شدت پایین است، قبل از اینکه به واحد اصلی LNG برسد، به واحد کمپرسور فرستاده می شود تا فشار آن افزایش پیدا کند. بعد از این کمپرسورها کولرهایی نصب شده است که دما را کاهش می دهد.

(شکل ۴) واحد کلی مایع سازی شبیه سازی شده در اسپن هایسیس را نشان می دهد. به طور کلی، شبیه سازی واحد LNG دارای واحدهای مختلفی است که شامل واحد حذف گاز اسیدی و هیدروژن زدایی، واحد سرد سازی پروپان، واحد اصلی LNG، واحد کمپرسور و کنترل گرهای MR که به منظور کنترل جریان مواد و بازگرداندن دما تا ۲۲۵ کلوین به فرآیند LNG افزوده شده است. در (شکل ۴)، خوراک گازی وارد واحد خالص سازی و نمزدایی می شود. در این واحدها حذف گاز اسیدی توسط MDEA و پیرازین و سپس هیدروژن زدایی توسط TEG صورت می گیرد. پس از خالص سازی، گاز وارد واحد خنک کننده پروپان می شود، در این واحد چرخه هایی وجود دارد که در هر کدام از این چرخه ها فقط پروپان وجود دارد و هدف سرد کردن پروپان است. سرمای به وجود آمده در هر کدام از این چرخه ها، به وسیله مبدل



شکل ۴. نمودار جریان فرآیند واحد کلی مایع سازی گازهای ارسالی به فلر شبیه سازی شده در اسپن هایسیس

۳. تجزیه و تحلیل

با توجه به هدف این پژوهش یعنی بازیابی گازهای ارسالی به فلر و استفاده مجدد از آن‌ها به عنوان منابع سوخت، لازم است تا میزان موفقیت آمیز بودن شبیه سازی و نزدیکی آن به شرایط واقعی مورد بررسی قرار گیرد. همچنین تأثیر دما و غلظت در برج جذب و دفع بررسی شود.

۳-۱. بررسی صحت داده های شبیه سازی شده واحد جذب دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن

در (جدول ۵) بررسی صحت داده های شبیه سازی واحد جذب دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن را مشاهده می کنید که برای صحت نتایج به دست آمده، خروجی بالای برج جذب پالایشگاه و نرم افزار باهم مقایسه شده است. نزدیکی شرایط شبیه سازی شده با شرایط عملیاتی نشان دهنده صحت عملکرد تعریف شده است. همان طور که در (جدول ۵) مشاهده می کنید، مدل طراحی شده توانسته میزان گاز ترش را به حداقل برساند، طوری که می توانیم گاز خروجی را کاملاً گاز شیرین به حساب بیاوریم که اکثر آن را متان و اتان تشکیل می دهد. در شبیه سازی راندمان سینی ها ۱۰۰ درصد در نظر گرفته شده است به همین خاطر قابلیت بالاتری نشان داده است. چون در واقعیت به دلیل وجود ناخالصی و شرایط عملیاتی، راندمان جذب پایین می آید.

جدول ۵. بررسی صحت داده های شبیه سازی واحد جذب دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در برج جذب

ترکیبات	خروجی بالای برج جذب بر حسب درصد مولی	خروجی نرم افزار	خروجی پالایشگاه
CO ₂	۰/۰۰۰۳	۰/۰۰۰۱۳۲	۰/۰۰۰۳
H ₂ S	۰	۰/۰۰۰۷۳۹	۰
Methane	۸۹/۰۸	۹۴/۶۴	۸۹/۰۸
Ethane	۳/۹۶	۳/۳۹	۳/۹۶

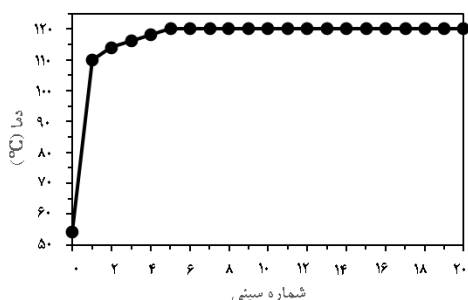
۳-۲. بررسی پارامترهای مؤثر در واحد جذب دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن

حین فرآیند جذب دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در برج جذب، به دلیل تماس گازهای ارسالی به فلر و جذب توسط حلال ها، تغییرات دمایی صورت می گیرد. (شکل ۵) تغییرات دما در واحد جذب دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن بر حسب شماره سینی را نشان می دهد. با ورود گاز از پایین برج جذب یعنی شماره سینی ۲۰، تغییرات دمایی شدیدی از ۳۳/۶ درجه سانتی گراد به ۵۴/۵ درجه سانتی گراد دارد که به دلیل جذب انتخابی H₂S در حضور CO₂ توسط MDEA، قطبی بودن H₂S و همچنین در پایین برج دو گاز با غلظت بالایی در حال جذب شدن است، می تواند باشد. با حرکت گاز به طرف بالای برج با افزایش دما همراه است تا سینی ۱۹ که دمای آن به ۵۷/۷ درجه سانتی گراد رسیده است که به دلیل بیشترین جذب و انتقال جرمی می باشد که در این سینی اتفاق افتاده است. از سینی ۱۹ تا سینی ۱۳، جذب کمتر شده و دما هم کاهش پیدا می کند تا اینکه سیستم به حالت تعادل رسیده است؛ یعنی پتانسیل جزء حل شده در دو فاز باهم برابر شده و گاز شیرین شده از بالای برج یعنی سینی ۱ خارج می شود. حلال MDEA و پیرازین از بالای برج یعنی سینی ۱ وارد می شود و یک افت دمایی یک و نیم درجه سانتی گراد داشته که به دلیل برخورد با سیالات داخل برج و همچنین سینی می تواند باشد.

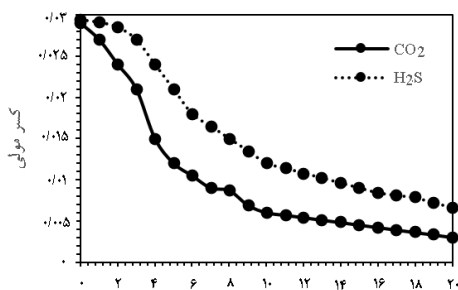
تغییرات کسر مولی که نشان دهنده میزان جذب دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن در برج جذب است که در (شکل ۶) نشان داده شده، از سینی ۱۳ شروع شده و تا سینی ۲۰ به حداکثر خود رسیده است؛ یعنی گازی که از پایین برج جذب (سینی ۲۰) وارد برج شده، غلظت دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن آن بالاست، با حرکت به سمت بالای برج (سینی ۱)، از غلظت آن کاسته شده تا اینکه گاز شیرین شده و از بالای برج خارج می شود که این روند با نتایج حاصل از تغییرات دمای ناشی از فرآیند جذب هم خوانی دارد.

۳-۴. بررسی پارامترهای مؤثر در واحد دفع حلال‌های جاذب MDEA و پپرازین

برج دفع و راندمان جداسازی حلال‌های جاذب از نظر مسائل زیست‌محیطی و همچنین صرفه اقتصادی بسیار حائز اهمیت است. قبلاً بیان شد که دمای واحد دفع باهدف افزایش راندمان جداسازی جاذب MDEA، پپرازین و دیگر ترکیبات تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. تغییرات دمایی در برج دفع در (شکل ۷) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، خوراک ورودی به برج دفع تا سینی ۵ افزایش دمای شدیدی تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد دارد که نشان‌دهنده این است که دفع در سینی‌های اولیه انجام شده ولی به‌منظور خالص‌سازی حلال‌ها در برج دفع تا ۲۰ سینی تقطیر انجام می‌شود. تغییرات کسر مولی دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن در سینی‌های مختلف برج دفع در (شکل ۸) نشان داده شده است. کاهش کسر مولی در برج دفع که نشان‌دهنده میزان جداسازی حلال‌های MDEA و پپرازین از دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن است، بیشتر در محدوده سینی سوم تا هشتم انجام شده که با نتایج حاصل از فرآیند دفع هم‌خوانی دارد.

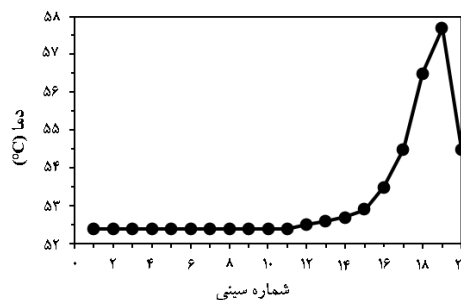


شکل ۷. تغییرات دمایی واحد دفع حلال‌های جاذب برحسب شماره سینی در برج دفع

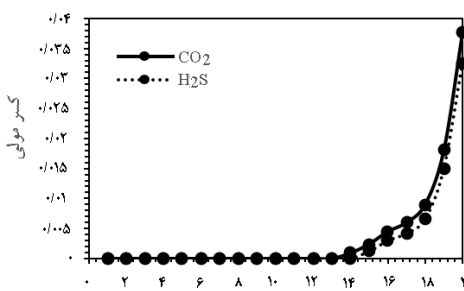


شکل ۸. تغییرات کسر مولی دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن برحسب شماره سینی در برج دفع

۳-۵. بررسی نتایج حاصل از شبیه‌سازی فرآیند LNG
نتایج خروجی از واحد شبیه‌سازی شده فرآیند LNG در (جدول ۷) نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود



شکل ۵. تغییرات دما در واحد جذب کربن دی‌اکسید و سولفید هیدروژن برحسب شماره سینی



شکل ۶. تغییرات کسر مولی دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن برحسب شماره سینی در برج جذب

۳-۳. بررسی صحت داده‌های شبیه‌سازی شده واحد دفع حلال‌های جاذب MDEA و پپرازین

در (جدول ۶) داده‌های خروجی واحد دفع حلال‌های جاذب MDEA، پپرازین و آب شبیه‌سازی شده که توسط نرم‌افزار اسپن هابسیس طراحی شده با داده‌های خروجی واحد دفع پالایشگاه مقایسه شده است. همان‌طور که می‌بینید، بیش از ۹۷ درصد خروجی برج دفع حاوی MDEA، پپرازین و آب است که این نتایج موفقیت‌آمیز بودن واحد دفع را نشان می‌دهد. بازیابی بالاتر خروجی از نرم‌افزار به دلیل این است که راندمان سینی‌ها ۱۰۰ درصد در نظر گرفته شده است.

جدول ۶. بررسی صحت داده‌های شبیه‌سازی واحد دفع حلال‌های جاذب MDEA و پپرازین

ترکیبات	خروجی پایین برج دفع برحسب درصد مولی	خروجی نرم‌افزار	خروجی پالایشگاه
۱ Methyl diethanolamine	۱۰/۲۶۸	۱۰/۰۲	۱۰/۰۲
۲ Piperazine	۲/۳۱	۲/۲۵	۲/۲۵
۳ H ₂ O	۸۴/۵۳۹	۸۷/۴۶	۸۷/۴۶
۴ CO ₂	۰/۳۰	۱/۳۲۰	۱/۳۲۰
۵ H ₂ S	۰/۶۶	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵

نرخ جریان خنک کننده بالا به افزایش راندمان تولید LNG کمک نموده و منجر به ایجاد ظرفیت تولید ۳۸۶۷۰۰ کیلوگرم بر ساعت شده است.

جدول ۷. داده‌های حاصل از شبیه‌سازی فرآیند LNG گاز ارسالی به فلر

ظرفیت (کیلوگرم/ساعت)	
ظرفیت تولید LNG	۳۸۶۷۰۰
خوراک ورودی	۳۴۳۹۸۲
نرخ جریان خنک کننده ترکیب	۱۳۷۵۰۷۳

۴. نتیجه‌گیری

شبیه‌سازی حذف گاز ترش با کمک نرم‌افزار اسپن‌هایسیس با موفقیت انجام شد. نتایج نهایی نشان‌دهنده جداسازی دی‌اکسید کربن به میزان ۹۹/۹۹ درصد و سولفید هیدروژن به میزان ۹۹/۹۴ درصد با استفاده از حلال MDEA و پیپرازین است و در نتیجه گاز خروجی را می‌توان گاز شیرین به حساب آورد. میزان جذب با تعداد سینی‌ها رابطه مستقیم دارد و اکثر فرآیند جذب و افزایش دما در سینی ۱۸ تا ۲۰ انجام شده، این در حالی است که افزایش دما و دفع آمین در سینی ۵ به صورت محسوس مشاهده می‌شود.

نتایج شبیه‌سازی حاصل از فرآیند LNG نشان‌دهنده موفقیت آموز بودن واحد LNG دارد که ظرفیت تولید آن ۳۸۶۷۰۰ کیلوگرم بر ساعت به دست آمده است که می‌توان از آن به عنوان محصول قابل فروش LNG در صنایع مختلف و به عنوان سوخت هیدروکربنی به کاربرد.

مراجع:

- [1]. اسداله فردی، غلامرضا، محمد دلنواز، امیر خواجویی. «شبیه‌سازی ریاضی پراکنش آلاینده SO₂ ناشی از احتراق مشعل، مطالعه موردی: سکوی نفت و گاز ابوذر در جزیره خارک»، مجله علمی پژوهشی عمران مدرس، دوره شانزدهم، شماره ۲، ص ۹ - ۲۰، تیر ۱۳۹۵.
- [2]. ابدی، محمدتقی، محمد ایرانی، احمد توسلی. «مدیریت گازهای فلر با استفاده از روش‌های بازیابی»، نشریه مهندسی گاز ایران، سال چهارم، شماره پنجم، ص ۱۷ - ۲۸، شهریور ۱۳۹۶.
- [3]. صباغیان، محمد مهدی، مستانه حاجی پور، ابراهیم اصلاتی. «امکان‌سنجی و انتخاب فرایند مناسب جهت
- [4]. Soltanieh, M. A. Zohrabian, M. J. Gholipour, E. Kalnay, "A review of global gas flaring and venting and impact on the environment: Case study of Iran", International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 49, pp. 488-509, 2016.
- [5]. Tahouni, N., M. Gholami, M. H. Panjeshahi, "Integration of flare gas with fuel gas network in refineries", Energy, Vol. 111, pp. 82-91, 2016.
- [6]. Abdulrahman, A. O., D. Huisinigh, W. Hafkamp, "Sustainability improvements in Egypt's oil & gas industry by implementation of flare gas recovery", Journal of Cleaner Production, Vol. 98, pp. 116-122, 2015.
- [7]. Fawole, O.G., X.-M. Cai, A.R. MacKenzie, "Gas flaring and resultant air pollution: A review focusing on black Carbon", Environmental Pollution, Vol. 216, pp. 182-197, 2016.
- [8]. Semmari, H., A. Filali, R. Feidt, M. Feidt, "Flare Gas Waste Heat Recovery: Assessment of Organic Rankine Cycle for Electricity Production and Possible Coupling with Absorption Chiller", Energies, Vol. 13, pp. 2265, 2020.
- [9]. Evbuomwan, B.O., Aimikhe, V., Datong, J.Y., "Simulation and Evaluation of the Flare Gas Recovery Unit for Refineries", European Journal of Advances in Engineering and Technology, Vol. 5, pp. 775-781, 2018.
- [10]. Bakhteyar, H., A. Maleki, A. M. Mashat, S. Sattari, "TECHNOLOGY SELECTION FOR IRAN'S GAS FLARE RECOVERY



- [۱۹]. عنایتی سنگسرکی، مهدی، علی وطنی، داود رشتچیان. «شیه‌سازی و ارزیابی زیست‌محیطی سامانه بازیابی گازهای ارسالی به شبکه فلر»، نشریه علمی پژوهشی مهندسی و مدیریت انرژی، سال چهارم، شماره اول. ص ۳۰-۳۹. بهار ۱۳۹۳.
- [۲۰]. وهاب پور، امیر، سید محمد شجاعی، محمد طهماسبزاده، فاطمه رسولی. «بررسی آثار محیط‌زیستی گاز مشعل در ایران و اهمیت آن در راستای تعهدات کشور در توافق پاریس»، فصلنامه مطالعات راهبردی سیاست‌گذاری عمومی، شماره ۲۷، ص ۱۳۳-۱۵۴، تابستان ۱۳۹۷.
- [21]. Zadakbar, O., Vatani, A., Karimpour, K., "Flare Gas Recovery in Oil and Gas Refineries", Oil and Gas Science Technology, Vol. 63, pp. 705 – 711, 2008
- [22]. Barekat-Rezaei, E., Farzaneh-Gord, M., Arjomand, A., Jannatabadi, M., Ahmadi, M.H., Yan, W.M., "Thermo-Economical Evaluation of Producing Liquefied Natural Gas and Natural Gas Liquids from Flare Gases", Energies, Vol. 11, pp. 1868, 2018.
- [23]. Behrooz, A.H., Saeidi, M., Ghaemi, A., Hemmati, A., Akbarzad, N., "Electrolyte solution of MDEA-PZ-TMS for CO₂ absorption; response surface methodology and equilibrium modeling", Environmental Technology & Innovation, Volume 23, pp. 101619, 2021.
- [24]. Li, Y., Mather, A. E., "Correlation and Prediction of the Solubility of CO₂ and H₂S in Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine", Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 36, pp. 2760-2765, 1997.
- SYSTEM. Bulgarian Chemical Communications", Vol. 48, pp. 333 – 339, 2016.
- [11]. Bakhteyar, H., A. Maroufmashat, A. Maleki, S. Sattari Khavas, "Iran's Gas Flare Recovery Options Using MCDM", International Journal of Energy and Power Engineering, Vol.18, No. 9, 2014.
- [12]. "BP Statistical Review of World Energy", 2018.
- [13]. "Global Gas Flaring Tracker Report", GCFR, the World Bank, 2020
- [14]. Danmarks Naturfredningsforening, South Durban Community Environmental Alliance, "Flaring at oil refineries in south Durban and Denmark: SDCEA-DN Local Action Project 2004-2005" South Africa: South Durban Community Environmental Alliance, 2005.
- [15]. Gai, H., Wang, A., Fang, J., Lou, H. H., Chen, D., Li, X., Martin, C., "Clean combustion and flare minimization to reduce emissions from process industry", Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, Vol. 23, pp. 38-45, 2020.
- [16]. Hu, H., H. Jiang, J. Jing, H. Pu, J. Tan, N. Leng, "Optimization and Exergy Analysis of Natural Gas Liquid Recovery Processes for the Maximization of Plant profits", Chemical Engineering & Technology, Vol. 42(1), pp.182-195, 2019.
- [17]. Anh, H.N.T., "Optimization of Operating Parameters in lng ap-x process", Teronoh: UTP University Teknologi PETRONAS, 2012.
- [۱۸]. جعفری، مریم، رامین زاد غفاری. «فلرینگ و روش های کاهش آن»، ششمین کنفرانس سوخت و احتراق ایران- دانشگاه فردوسی مشهد. بهمن ۱۳۹۴.

Simulation of the Recovery of Gases Sent to the Flare for their Reuse as Hydrocarbon Fuel Sources

Yadallah Gholami Amirsalari, Nadia Esfandiari*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Marvdasht Branch, Islamic Azad University, 73711-13119, Fars, Iran

*Corresponding Author, Email Address: esfandiari_n@miau.ac.ir

Abstract

Energy and the environment are two important parameters in the development of countries. The flaring system is the main way to waste energy in refineries and operation units, which emits the highest amount of environmental pollutants. Large volumes of associated gases are of high fuel value. Therefore, paying attention to this section's reuse, performance, and modification is of great importance. In this study, Aspen HYSYS software was used. The combination of incoming gas to flare from the Ahvaz refinery was considered. Sweetening was done with methyl diethanolamine and piperazine. Then, the dehydrate was performed with triethylene glycol. Sweetened gas sent to LNG unit. The results of the output of the software show that the separation of carbon dioxide by 99.99% and hydrogen sulfide by 99.94% has been done. When the gas enters from the bottom of the absorption tower; i.e. tray number 20, it has severe temperature changes from 33.6 °C to 54.5 °C, which can be due to the selective absorption of H_2S in the presence of CO_2 by MDEA and the polarity of H_2S . The movement of gas to the top of the tower is accompanied by an increase in temperature up to tray 19, whose temperature has reached 57.7 °C, which is due to the greatest absorption and mass transfer that has occurred in this tray. From tray 19 to tray 13, absorption and temperature decrease until the system reaches equilibrium. As a result, exhaust gas can be considered sweet gas. LNG production capacity in the liquefy unit is 386,700 kg/h, which economically can have a net profit of 32136,000 \$ per year.

Keywords: Recovery, Flare, Methyl diethanolamine adsorbent solvent, Sweetening, LNG





راهنمای نگارش مقالات در مجله علمی - ترویجی مهندسی گاز ایران

رهبر رحیمی^۱، رضا مسیبی بهبهانی^۲، محمد جامی الاحمدی^۳

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، کد پستی ۹۸۱۶۷-۴۵۸۴۵، زاهدان، ایران

۲- گروه مهندسی گاز، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، صندوق پستی: ۶۳۴۳۱، خویستان، ایران

آدرس پست الکترونیک نویسنده مسئول مکاتبات: info@irangi.org

چکیده: در این راهنما چگونگی تنظیم مقالات جهت مجله انجمن مهندسی گاز ایران شرح داده شده است. رعایت آن در تسریع امر چاپ موثر است.

کلمات کلیدی: راهنما، گاز، فونت، B. nazanin، فارسی

۱. مقدمه:

تک رویه تایپ شود. برای بخش فارسی مقالات از قلم B- نازنین سایز ۱۱ و متن لاتین از قلم Times New Roman سایز ۱۰ استفاده می‌شود.

جداول، نمودارها و شکل‌ها داخل متن و به صورت فارسی باشند. در صورت استفاده از نرم افزار حتماً باید مرجع آن مشخص شود از معادل فارسی کلمات انگلیسی در متن استفاده شود. معادل لاتین داخل متن در صورتی که کمتر از ۵۹ کلمه باشند به صورت Footnote^۱ آورده شود بیشتر از ۵۱ کلمه واژه‌نامه در نظر گرفته شود.

انجمن مهندسی گاز ایران با هدف افزایش تبادلات علمی و تحقیقاتی جامعه مهندسی شیمی، نفت و گاز و گسترش روحیه ابتکار، ابداع و نوآوری مهندسان و محققان تقویت ارتباطات همه جانبه صنعت با دانشگاه و جامعه مجله علمی - ترویجی مهندسی گاز ایران را در زمینه‌های تازه‌های مهندسی گاز، معرفی صنایع مرتبط، آموزش در مهندسی گاز، نفت، پتروشیمی و شیمی، معرفی نوآوری‌ها و فن‌آوری‌های نوین صنعتی و اخبار جامعه مهندسی گاز را منتشر می‌کند.

۲. شرح نوشتار:

از نویسندگان محترم تقاضا می‌شود به هنگام تهیه مقاله دستورالعمل زیر را رعایت نمایند:

۱.۲. عهده‌دار مکاتبات می‌تواند از اعضای هیأت علمی و یا شاغل در سایر موسسات باشد و وابستگی شغلی وی مشخص باشد.

۲.۲. همراه مقاله نام ۳ نفر داور پیشنهادی را با ذکر تلفن و نشانی کامل پستی و الکترونیکی و تخصص مربوط ارسال نمایند.

۳.۲. مقالات با نرم افزار word ۲۰۰۷ روی کاغذ A4 بخش چکیده مقاله به صورت تک ستونی و بخش مقدمه تا مراجع به صورت دو ستونی و

۳. صفحه‌آرایی:

حاشیه بالای صفحه اول ۵ سانتیمتر (۲ اینچ) و در صفحات دیگر ۲/۵ سانتیمتر (۱ اینچ) باشد. فاصله خطوط به صورت Single و متن از سمت راست و چپ Justify تنظیم شود.

۴. بخش‌های هر مقاله به ترتیب زیر است:

۱.۴. عنوان مقاله: کوتاه و معرف محتوای مقاله باشد و از ۵۱ کلمه تجاوز نکند (بی- نازنین سایز ۲۰ سیاه).

۲.۴. اسم یا اسامی و عناوین علمی نویسندگان: عهده دار مکاتبات با علامت * مشخص گردد (قلم بی- نازنین سایز ۱۰ سیاه).

۱. معادل فارسی کلمات انگلیسی

۳.۴. آدرس نویسندگان: قلم بی- نازنین سائز ۹ نازک و در زیر

آن آدرس الکترونیکی عهده دار مکاتبات درج می شود.

۴.۴. کلمات کلیدی: حداکثر ۵ یا ۷ کلمه (بی- نازنین سائز

۱۱ ایتالیک).

۵. چکیده:

متن چکیده در حداکثر ۱۵۰ کلمه، به صورت تک ستونی و حاوی نکات اصلی و نتایج مقاله باشد.

(بی- نازنین سائز ۱۱ ایتالیک). داشتن قسمت های ۱ تا ۵ به انگلیسی در انتهای مقاله نیز ضروری می باشد.

۶. متن اصلی:

مقدمه آغاز و با نتیجه گیری پایان می یابد. کمینه و بیشینه صفحات مقاله به ترتیب ۴ تا ۱۶ صفحه است. چاپ بیشتر از ۱۶ صفحه مشمول هزینه چاپ می شود. به رعایت املاء و دستور نگارش زبان فارسی توجه شود.

بسته به نوع اثر، مقاله دارای بخش های نظری، شرح دستگاه، روش آزمایش، روش حل، یا محاسبه و نتایج است که به صورت دو ستونی با قلم B- نازنین سائز ۱۱ نازک و Times New Roman سائز ۱۰ نازک و فواصل بین خطوط به صورت single برای رسیدگی واریه به داوران نگارش می شود. تیتراهای متن مقاله شماره گذاری و با قلم بی- نازنین سائز ۱۱ سیاه می باشد.

جدول ها و شکل ها و معادلات به ترتیب، شماره گذاری و عناوین جدول ها در بالای هر جدول و عناوین شکل ها در زیر هر شکل آورده شود. جدول و شماره آن و همچنین شکل و شماره آن با قلم بی- نازنین سائز ۹ سیاه است. اما شرح آنها با فونت بی- نازنین سائز ۹ است. معادلات چپ چین و شماره آن راست چین شود.

استفاده از از رنگ در جداول و شکل ها مشمول هزینه چاپ می شود. صفحات شماره گذاری شوند.

۷. بحث: دقت نظر در این قسمت در امر داوری موثر است.

۸. نتیجه گیری

۹. تشکر و قدردانی: در صورت نیاز

مراجع:

منابع مورد استفاده در متن به ترتیب شماره در داخل کروشه [] مشخص و فهرست آنها مطابق با شماره ای که در متن مشخص شده است و به ترتیب نام نویسنده یا نویسندگان، نام اثر، نام مجله و یا عنوان کتاب و تاریخ نشر با مراعات استانداردهای رایج در ارائه مراجع در بخش مراجع آورده شود.

ارسال مقالات:

از کلیه نویسندگان درخواست می شود، فایل docx و pdf مقالات خود را از طریق آدرس پایگاه اینترنتی مجله مهندسی گاز ایران ارسال نمایند. کلیه مقالات توسط داوران تعیین شده از طرف هیأت تحریریه در مدت زمانی کمتر از ۶ هفته ارزشیابی و نتیجه به اطلاع نویسندگان عهده دار مکاتبات می رسد. مجله در پذیرش، ویرایش، اصلاح و یا کوتاه کردن مقالات با رعایت امانت در ارائه مطالب نوشتاری برای چاپ آزاد است. مقالات ارسالی مسترد نمی شوند.

چاپ و نشر مقالات پس از دریافت تعهدنامه تأیید شده توسط کلیه نویسندگان مبنی بر اصالت اثر نویسندگان امکان پذیر می شود. رعایت قوانین مربوط به سرقت ادبی- علمی به عهده نویسندگان است. نویسندگان مقالات مسؤول نوشته ها و نظرات خود هستند، آراء و نظریات آنها لزوماً نظر مدیر مسؤول، سردبیر و اعضاء هیأت تحریریه مجله نیست.

شرح حال نویسندگان در حدود ۵۰ کلمه شامل نام و نام خانوادگی، تاریخ و محل تولد، آخرین مدرک تحصیلی همراه با گرایش یا تخصص، سوابق و نشان علمی، اختراع و ابتکارات و عضویت در شرکت ها و انجمن های علمی با عکس پرسنلی نویسندگان در انتهای مقاله در صفحاتی جداگانه آورده شود.

برای ارسال مقالات به سایت نشریه مهندسی گاز ایران
به نشانی (www.ijge.irangi.org) مراجعه فرمایید.



◀ سرمقاله

- ۵ معرفی گروه مهندسی شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان

◀ مقالات

- امکان سنجی فنی و اقتصادی احداث واحد مینی LNG جهت تأمین گاز مصرف کننده‌های
۷ عمده استان خراسان رضوی در زمان‌های پیک مصرف حمیدرضا افشون، محمدرضا مرادی
حجت بنزاده،

- ۱۷ بررسی کمی و کیفی چاه‌های آبی سیستم حفاظت کاتدی لوله‌های انتقال گاز نسیمه حاجیلری، عرفان حیدری، محمدمبین فقیه، علی بهمدی

- ارزیابی پتانسیل هیدروکربن زایی سازند پابده به‌عنوان سنگ منشأ احتمالی در گستره
۲۶ فروافتادگی دزفول، جنوب غربی ایران اشکان ملکی، زینب اورک، آراد کیانی

- کاربرد نانوفوتوکاتالیست در تولید گاز سنتز جهت تولید متانول تجدید پذیر: مطالعه
۳۸ آزمایشگاهی و مروری عبدالله گل کاری، ایوب بهمیاری، دانیال سرگزی

- شبیه‌سازی دینامیکی و بررسی تغییرات پارامترهای عملیاتی بر میزان گوگرد تولیدی در
۵۶ واحد SRU مطالعه موردی پالایشگاه یکم مجتمع گاز پارس جنوبی علیرضا شهنساری، علیرضا بینایی، محمدرضا سردشتی بیرجندی، فرهاد شهرکی، جعفر صادقی

- شبیه‌سازی فرآیند بازیابی گازهای ارسالی به مشعل برای استفاده مجدد از آن‌ها
۷۵ به‌عنوان منابع سوخت هیدروکربنی یداله غلامی امیر سالاری، نادیا اسفندیاری

- ۸۵ راهنمای نگارش مقالات در مجله علمی / ترویجی مهندسی گاز ایران