1986
Imam Hossein
Comprehensive
University

Construction Science and Technology
Volume 6, Issue 2 , page : 13-23
https://stc.ihu.ac.ir/

Simulation and improvement of operating conditions in the demercaptanization unit of South Pars Gas Condensate Refinery

Amir Shayan Nezhad [1*], Seyed Mojtaba Hazaveie [2]

[1 *]Correspondence: M.Sc. in Chemical Engineering, Independent Researcher, amirshayannezhad@gmail.com
[2] PhD in Chemical Engineering, University of Kashan, Kashan, Iran

ARTICLE INFO

Article history:
Article Type: Research paper
Received: 2025 February 24
Received in revised form: 2025 June
Accepted: 2025 September 3
Available online: 2025 September 3

Keywords:
Simulation,
Optimization,
Demercaptanization,
Aspen Plus,
Matlab

ABSTRACT

Gas condensates, including natural gas, industrial gases and petroleum gases, play a very important role in Iran's industry. Using these condensates as clean and renewable energy sources, in addition to reducing air pollution, saves fuel and reduces production costs. Demercaptanization unit in South Pars Gas Condensate Refinery is one of the most important refinery units that is necessary for producing high quality products and use of South Pars Gas Condensate. This process includes the removal of mercaptan from natural gas, which ultimately leads to the improvement of gas quality and increasing its economic value. Considering the importance and positive effects of improving the operating conditions in the demercaptanization unit, research in this field is very important. These investigations can identify needed improvements and provide solutions to improve unit performance. In this research, optimization of operating condition of the demercaptanization process, investigation to remove unnecessary equipment and addition of desalination part of the feed using Aspen Plus and Matlab software has been done.

Cite this article: Shayan nezhad, A., & Hazaveie,. M. (2025). Case study: simulation and improvement of operating conditions in the demercaptanization unit of South Pars Gas Condensate Refinery. Construction science and technology, 6(2), 13-23 . **DOR**: 20.1001.1.29812577.1404.6.2.2.8

OPEN ACCESS
CC BY

Publisher: Imam Hossein University. © The Author(s).

قرارگاه سازندگی خاتم الانبیاء

علوم و فنون سازندگی

علوم و فنون سازندگی / سال ۱۴۰۴/ دوره ۶/ شماره ۲/ صفحه ۲۳-۱۳
https://stc.ihu.ac.ir/

۱۳۶۵ دانشگاه جامع امام حسین(ع)

شبیه سازی و بهبود شرایط عملیاتی در واحد مرکاپتان زدایی پالایشگاه میعانات گازی پارس جنوبی

امیر شایان نژاد [۱*]، سید مجتبی هزاوئی [۲]

[۱] کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران amirshayannezhad@gmail.com

[۲] دکتری مهندسی شیمی دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

چکیده

میعانات گازی از جمله گاز طبیعی، گازهای صنعتی و گازهای نفتی، نقش بسیار مهمی در صنعت ایران ایفا می‌کنند. استفاده از این میعانات به عنوان منابع انرژی پاک و قابل تجدید، علاوه بر کاهش آلودگی هوا، باعث صرفه‌جویی در مصرف سوخت و کاهش هزینه‌های تولید می‌شود. واحد مرکاپتان زدایی در پالایشگاه میعانات گازی پارس جنوبی یکی از مهمترین واحدهای پالایشگاهی است که برای تولید محصولات با کیفیت بالا و استفاده از میعانات گازی پارس جنوبی ضروری است. این فرآیند شامل حذف مرکاپتان از گاز طبیعی است که در نهایت منجر به بهبود کیفیت گاز و افزایش ارزش اقتصادی آن می‌شود. با توجه به اهمیت و تأثیرات مثبت بهبود شرایط عملیاتی در واحد مرکاپتان زدایی، تحقیقات در این زمینه بسیار حائز اهمیت است. این تحقیقات می‌توانند بهبودهای موردنیاز را شناسایی کرده و راهکارهایی برای بهبود عملکرد واحد ارائه دهند. در این پژوهش به بهینه سازی شرایط عملیاتی فرآیند مرکاپتان زدایی و افزودن بخش نمک زدایی از خوراک با بهره گیری از نرم افزارهای Aspen Plus و Matlab پرداخته شده است.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:
نوع مقاله: علمی پژوهشی
دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۰۶
بازنگری: ۱۴۰۴/۰۳/۱۹
پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۱۲
ارائه آنلاین: ۱۴۰۴/۰۶/۱۲

کلید واژه‌ها:
شبیه سازی،
بهینه سازی،
مرکاپتان زدایی،
اسپن پلاس،
متلب

استناد: شایان نژاد، امیر، & هزاوئی، سید مجتبی. (۱۴۰۴). مطالعه موردی: شبیه سازی و بهبود شرایط عملیاتی در واحد مرکاپتان زدایی پالایشگاه میعانات گازی پارس جنوبی. علوم و فنون سازندگی، ۶(۲)، ۱۳-۲۳. **DOR**: 20.1001.1.29812577.1404.6.2.2.8

ناشر: دانشگاه جام امام حسین(ع).

OPEN ACCESS

CC BY

© نویسندگان.

مقدمه

مرکاپتان یک ترکیب حاوی گوگرد است که به طور طبیعی در نفت خام و گاز طبیعی وجود دارد. معمولاً به فرآورده‌های نفتی مانند بنزین، گازوئیل و سوخت جت اضافه می‌شود تا بوی مشخصی به آنها بدهد که به تشخیص نشت و جلوگیری از حوادث کمک می‌کند. در حالی که مرکاپتان یک هدف ایمنی حیاتی را انجام می دهد، می تواند مشکلات مختلفی را نیز ایجاد کند. به عنوان مثال، وجود مرکاپتان در فرآورده های نفتی می تواند منجر به خوردگی در خطوط لوله، مخازن ذخیره سازی و سایر زیرساخت ها شود. علاوه بر این، وجود مرکاپتان و گوگرد در فرآورده های نفتی می تواند عواقب قابل توجهی داشته باشد. هنگامی که این محصولات می سوزند، دی اکسید گوگرد در هوا آزاد می شود و به تشکیل باران اسیدی کمک می کند. علاوه بر این، دی اکسید گوگرد پیش ساز تشکیل ذرات ریز است که در صورت استنشاق می تواند مضرات زیادی برای سلامتی داشته باشد. بنابراین، برای استفاده ایمن و بهینه از محصولات نفتی، حذف مرکاپتان‌ها ضروری است. واحد مرکاپتان زدایی در پالایشگاه‌ها با استفاده از فرآیندهای شیمیایی و فیزیکی اقدام به حذف مرکاپتان‌ها می‌کند. در این فرآیند، محصولات نفتی ابتدا به واحد مرکاپتان زدایی منتقل می‌شوند. سپس با استفاده از فرآیندهای جذب، انتقال حرارت و تقطیر، مرکاپتان‌ها از محصولات جدا می‌شوند. استفاده از فرآیندهای پالایش مدرن و بهینه شده در واحد مرکاپتان زدایی، باعث صرفه‌جویی در انرژی و منابع مورد نیاز برای پالایشگاه ها می‌شود. اهمیت مرکاپتان زدایی از محصولات نفتی توجه بسیاری از محققان و دانشمندان را به این فرآیند جلب کرده است، به گونه ای که تحقیقات متعددی در این حوزه صورت گرفته است [۱]. به عنوان نمونه از تحقیقات صورت گرفته بر روی مرکاپتان زدایی، می توان به مقاله شازنوزا و همکاران [۲] اشاره کرد. آن ها به بحث درباره استفاده از استخراج کننده‌ها برای جداسازی ترکیبات گوگردی از میعانات گازی پرداخته اند. آن ها نتیجه گرفته اند که حضور ترکیبات گوگردی در میعانات گازی می‌تواند منجر به مشکلات مختلفی مانند کاهش پایداری حرارتی و افزایش خوردگی شود. ملابائو و همکاران [۳] در مورد بهینه‌سازی طراحی توزیع‌کننده‌های مایع در برج های استخراج‌کننده‌ی پر شده با روش‌های آنالیز CFD با استفاده از نمونه‌ای از ستون مرکاپتان زدایی از LPG گزارش کردند. آن ها عدم یکنواختی توزیع جریان و پدیده کانالیزه شدن در ستون‌های استخراج پر شده را مورد بحث قرار داده و روشی را برای تعیین یکنواختی توزیع جریان و بهینه سازی پارامترهای طراحی صفحات توزیع مجدد پیشنهاد می کنند. نتایج نشان می دهد که وجود یک کلاهک بر روی فنجان ها یکنواختی توزیع فاز پیوسته را بهبود می بخشد. پلتنیوا و همکاران [۴] در سال ۲۰۲۲ درباره استفاده از کاتالیزورهای پیچیده فلزی برای اکسیداسیون هیدروژن سولفید و مرکاپتان‌ها در محصولات نفتی بحث کرده اند. آن ها کارایی این سیستم‌های کاتالیزوری را با سیستم‌های معمولی جذب کننده‌های گوگرد مقایسه کرده و نهایتاً بهره‌برداری از کاتالیزورهای پیچیده فلزی برای کاهش آلاینده‌های سولفوری در محصولات نفتی را توصیه کرده اند. آندریو و همکاران [۵] در سال ۲۰۲۰ به بررسی روشی جدید برای حذف مرکاپتان از برش‌های هیدروکربنی سبک با استفاده از محلول آبی آمونیاک پرداخته اند. در این روش، از محلول آبی آمونیاک به عنوان عامل حذف استفاده می‌شود که باعث حذف کامل مرکاپتان‌ها شده و در عین حال، آب‌های زائد سولفوریکی تولید نمی‌شود.

در این پژوهش ضمن بررسی نقاط ضعف فرآیند مرکاپتان زدایی واحد ۱۱۲ پالایشگاه میعانات گازی پارس جنوبی، بهینه سازی شرایط عملیاتی فرآیند مرکاپتان زدایی و افزودن بخش نمک زدایی از خوراک با بهره گیری از نرم افزارهای Aspen Plus و Matlab انجام شده است.

۲. روش تحقیق

روش تحقیق در این پژوهش از سه بخش تشکیل شده است. ابتدا فرآیند مرکاپتان زدایی واحد ۱۱۲ پالایشگاه میعانات گازی پارس جنوبی شبیه سازی شده است. در مرحله بعدی، بدلیل وجود نمک های معدنی در خوراک فرآیند، بخش نمک زدایی از خوراک به فرآیند افزوده شده است. در گام نهایی، روشی کارآمد برای حذف بهتر مرکاپتان های سنگین طراحی و پارامترهای آن بهینه سازی شده است. در ادامه هر یک از این بخش ها شرح داده خواهد شد.

۲-۱. شبیه سازی فرآیند

شبیه سازی فرآیند مرکاپتان زدایی واحد ۱۱۲ پالایشگاه میعانات گازی پارس جنوبی در نرم افزار Aspen Plus V14 انجام شده است. در این شبیه سازی معادله ترمودینامیکی NRTL-PR برای تخمین خواص ترمودینامیکی انتخاب شده است. این فرآیند مرکاپتان زدایی از ۴ مرحله اصلی تشکیل شده است:

۱- استخراج H_2S و مرکاپتان های C_1-C_2
۲- استخراج مرکاپتان های C_3-C_4
۳- اکسیداسیون مرکاپتان های سنگین
۴- بازیابی محلول کاستیک

۱-۱-۲. استخراج H_2S و مرکاپتـان هـای C1-C2

میعانات گازی حاوی سولفید هیدروژن و مرکاپتان ها، از واحد تثبیت میعانات وارد درام D-115 شده و با استفاده از پمپ P 101 به واحد مرکاپتان زدایی هدایت می شود. مشخصات خوراک میعانات گازی در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱). مشخصات خوراک میعانات گازی.

Specific gravity	0.7232
Viscosity	0.38 mPa-s
H_2S	1 ppm wt.
C_1-C_4 mercaptan	2906 ppm wt. as sulfur
Total mercaptan	3620 ppm wt. as sulfur
Reid Vapor pressure	max. 10 Psia at Summer and max. 12 Psia at Winter.

استخراج H_2S و مرکاپتان ها در دمای ^oC 70-50 انجام می شود. واکنش مرکاپتان ها با محلول سدیم هیدروکسید برگشت پذیر و گرمازا بوده و در دمای ^oC 100 و بالاتر تعادل واکنش به سمت چپ تغییر می کند. بنابراین، میعانات گازی از دو مبدل حرارتی E-102 (خوراک در این مبدل از طریق تبادل حرارت با محصول پیش گرم می شود) و E-101 عبور کرده و دمای آن به ^oC 50 افزایش می یابد. سپس جریان میعانات گازی به میکسر استاتیک M-101 فرستاده شده و در آن با محلول سدیم هیدروکسید ۵-۱۰٪ مخلوط می شود. محلول کاستیک با استفاده از پمپ P-102 از مرحله دوم استخراج تامین می شود. حذف انتخابی سولفید هیدروژن، متیل و اتیل مرکاپتان ها در این میکسر با توجه به واکنش های زیر انجام می شود:

$$H_2S + 2NAOH \longrightarrow NA_2S + 2H_2O \quad (۱)$$

$$RSH + NAOH \longrightarrow RSNA + H_2O \quad (۲)$$

سپس مخلوط میعانات گازی و محلول کاستیک از میکسر M-101 به مخزن جداکننده D-101 فرستاده می شود. محلول کاستیک حاوی سولفید سدیم و مرکاپتیدها از قسمت بوت این مخزن به مخزن گاز زدایی از محلول کاستیک (D-108) واقع در مرحله بازسازی محلول کاستیک ارسال می شود.

۲-۱-۲. استخراج مرکاپتان های C_2-C_3

از بالای جداکننده D-101 میعانات مرحله اول استخراج به میکسر M-102 در مرحله دوم استخراج فرستاده می شود و در آنجا با محلول کاستیک احیا شده ای که در جداکننده D-110 تهیه شده است، با استفاده از پمپ P-108 و به صورت دوره ای از مخزن T-103 با استفاده از پمپ P-110 مخلوط می شود. سپس مخلوط میعانات گازی و محلول کاستیک از M-102 به جداکننده D-102 فرستاده می شود. محلول کاستیک از پایین D-102 با استفاده از پمپ P-102 به میکسر M-101 ارسال می شود و میعانات گازی نیمه تصفیه شده از بالای جداکننده به میکسر M-103 ارسال می شود.

۳-۱-۲. اکسیداسیون مرکاپتان های سنگین

مرکاپتان‌های با وزن مولکولی بالا به سختی با محلول آبی کاستیک استخراج می‌شوند، اما در حضور کاتالیزور IVKAZ و محلول کاستیک ۵٪ به راحتی اکسید می‌شوند و به دی سولفید تبدیل می‌شوند:

$$2RSH + 0.5O_2 \xrightarrow{IVKAZ,NAOH} RSSR + H_2O \quad (۳)$$

دی سولفیدهای تولید شده در این حالت در محصول باقی می مانند.

مرکاپتان زدایی اکسیداتیو مواد اولیه در میکسر M-103 آغاز می شود که به طور همزمان با موارد زیر شارژ می شود:

- میعانات گازی از مخزن D-۱۰۲؛
- هوا از کمپرسور U-۱۰۲ پس از غنی‌سازی O_2 تا ۶۰ درصد وزنی
- محلول کاستیک ۵٪ از پمپ های P-۱۰۳ و P-۱۱۰ به صورت متناوب.

محلول کاتالیست به طور پیوسته از مخزن D-111 به میکسر M-103 و با استفاده از پمپ P-112 فرستاده می شود. جریان هوای فرآیند به میکسر M-103 متناسب با نرخ جریان مواد اولیه تعیین می شود و بسته به محتوای مرکاپتان در خوراک ممکن است اصلاح شود. مخلوط حاصل از میکسر M-103 به بخش پایینی راکتور مرکاپتان زدایی R-101 فرستاده می شود. اکسیداسیون مرکاپتان های سمی به دی سولفیدهای بی اثر در راکتور در فشار barg 9-11 و دمای ^oC 70-55 انجام می شود. واکنش اکسیداسیون مرکاپتان های سنگین برگشت ناپذیر و گرمازا بوده و با افزایش دما و فشار تسریع می شود.

مخلوط حاصل از واکنش که از راکتور خارج می شود، برای جداسازی محلول کاستیک، وارد جداکننده ته نشینی D-103 می شود. سپس این مخلوط برای خنک کردن محصول و پیش گرمایش خوراک فرآیند به مبدل حرارتی E-102 فرستاده می شود و سپس به جداکننده-گاززدا D-104 هدایت می شود. در این جداکننده میعانات تصفیه شده از محلول کاستیک همراه جدا می شود. مبدل E-104 برای خنک کردن جریان خروجی از مبدل E-102 تا دمای ^oC 40 با آب دریا استفاده می شود.

محلول کاستیک از جداکننده D-103 با استفاده از پمپ P-103 به میکسر M-103 ارسال می شود.

هوای مصرف شده و هیدروکربن های سبک پس از تزریق سوخت گازی و تنظیم غلظت اکسیژن از جداکننده D-104 به سمت مشعل فرستاده می شود.

میعانات گازی از جداکننده D-104 با استفاده از پمپ P-104 به مخزن محصول D-105 ارسال می شود. در نهایت، میعانات تصفیه شده از مخزن D-105 به مخزن T-101-143 (در واحد ۱۴۳) فرستاده می شود. محصول فرآیند، میعانات گازی گوگرد زدایی شده است که باید مشخصاتی مطابق با جدول (۲) داشته باشد.

جدول (۲). حد مجاز مرکاپتان در محصول فرآیند.

H_2S	1 ppm wt. max.
C_1-C_2 mercaptan	<5 ppm wt. max.
C_3 & higher mercaptan	<50 ppm wt. max.
HC loss	Max. 0.1 %

بخشی از میعانات تصفیه شده در صورت لزوم می تواند برای بهبود جداسازی دی سولفیدها از محلول کاستیک احیا شده از طریق P-125 به بخش احیای محلول کاستیک ارسال شود.

۴-۱-۲. بازیابی محلول کاستیک

محلول کاستیک اشباع شده با مرکاپتیدهای سدیم و سولفید سدیم از بخش پایینی جداکننده D-101 به منظور گاززدایی از محلول کاستیک به جداکننده D-108 فرستاده می شود و در آنجا هیدروکربن های سبک محلول به دلیل کاهش فشار به حدود 2 barg از محلول کاستیک جدا می شوند.

سپس محلول کاستیک جدا شده با استفاده از پمپ کاستیک P-123 به بخش پایینی احیاگرهای کاستیک R-102 فرستاده می شود. احیا کننده ها موازی هستند و با پکینگ های حلقه ای پال پر شده اند. مقدار هوای مورد نیاز توسط کمپرسور هوا U-102 با فشار 7 barg تامین می شود.

اکسیداسیون مرکاپتیدهای سدیم و سولفیدهای سدیم در احیاگر R-102 به ترتیب در دما و فشار 50-60 °C و 6-7 barg انجام می شود. این واکنش برگشت ناپذیر، گرمازا و با افزایش دما و فشار تسریع می شود. واکنش بر روی کاتالیزور همگن IVKAZ به شرح معادله های (۴) و (۵) انجام می شود.

مخلوط محلول کاستیک، دی سولفیدها و هوای مصرف شده از قسمت بالایی دستگاه احیا کننده به جداکننده هوا از محلول کاستیک D-114 ارسال می شود. هوای مصرف شده از بالای D-114 به مکانی امن فرستاده می شود. مخلوط محلول کاستیک بازسازی شده و دی سولفیدها از پایین D-110 خارج می شود. برای جداسازی بهتر دی سولفیدها از محلول کاستیک احیا شده، قبل از ورود به جداکننده دی سولفید D-110، این مخلوط از دو سری میکسر استاتیک احیاگر M-104 و M-106 عبور می کند و در آنجا با میعانات تصفیه شده که از طریق پمپ P-125 از مخزن D-105 تهیه شده است، شستشو داده می شود.

محلول کاستیک احیا شده از پایین جداکننده D-110 با پمپ P-108 به مخلوط کن استاتیک M-102 برای استخراج پمپ می شود. دی سولفیدها نیز از بالای این جداکننده به مخزن ذخیره دی سولفید T-104 فرستاده می شوند و سپس از طریق پمپ P-113 به خارج از واحد و یا به مخزن خوراک D-115 بازگردانده می شوند.

از آنجایی که محلول کاستیک در طول مراحل استخراج-باززایی با آب و نمک واکنش رقیق می شود، مقداری از محلول مصرف شده را می توان بطور دوره ای از D-103,104,105، R-101 تا D-107 بدون قطع شدن گردش محلول کاستیک تخلیه کرد. مقدار تعادلی محلول کاستیک با پمپاژ محلول کاستیک غلیظ به گاز زدا D-108 و یا محلول ۱۰ درصد کاستیک به بخش استخراج (M-101,102) دوباره تامین می شود. محلول کاستیک مصرف شده و آب تولید شده که به درام D-107 وارد می شود، به صورت دوره ای به مخزن T-105 و بسته تصفیه کاستیک مصرف شده پمپ می شود.

تخلیه متناوب محلول کاستیک مصرف شده از سیستم و تامین محلول کاستیک به صورت تجربی در طول عملیات کارخانه تعیین می شود.

تمام هیدروکربن های حاصل از زهکش های هیدروکربنی واحد به مخزن هیدروکربنی D-109 تخلیه شده و سپس از طریق پمپ P-107 به خارج از واحد هدایت می شود.

$$3NA_2S + 4O_2 + H_2O \xrightarrow{IVKAZ} NA_2SO_4 + NA_2S_2O_3 + 2NAOH \quad (۴)$$

$$2RSNA + 0.5O_2 + H_2O \longrightarrow RSSR + 2NAOH \quad (۵)$$

۲-۲. نمک زدایی از خوراک

نمک زدایی یک عملیات شستشوی آب است که در ابتدا در میدان تولید و متعاقباً در سایت پالایشگاه برای پاکسازی اضافی مواد نفتی انجام می شود. هدف از فرآیند نمک زدایی، حذف نمک کلرید و سایر مواد معدنی از نفت خام با شستشوی آب است [۶]. این فرآیند برای میعانات گازی که مخلوطی از هیدروکربن های سبک متراکم شده از جریان گاز در طول تولید و تصفیه است، به همان اندازه مهم است و کیفیت و ارزش این منبع ارزشمند را تضمین می کند. حذف نمک ها و ناخالصی ها از

میعانات گازی برای جلوگیری از خوردگی، آسیب تجهیزات و آلودگی محصول ضروری است.

بر اساس مشاهدات تجربی، خوراک ورودی به واحد مرکاپتان زدایی حاوی ۰،۱ درصد وزنی از نمک کلسیم کلرید است. این نمک در میعانات گازی به صورت نامحلول است و علاوه بر کاهش کیفیت خوراک و محصول، بدلیل ساینده‌گی سبب آسیب رسیدن به تجهیزات موجود در فرآیند می شود. به همین دلیل در این بخش از پژوهش، به منظور جداسازی این نمک، تغییراتی در فرآیند ایجاد شده است. این تغییرات در ادامه شرح داده خواهد شد.

روش مرسوم حذف نمک های نامحلول از ترکیبات هیدروکربوری بدین صورت است که ابتدا دمای خوراک حاوی نمک تا ۱۰۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد افزایش می یابد. سپس ۴-۱۰ درصد از نرخ جریان جرمی خوراک به آن آب اضافه می شود. جریان حاصل وارد یک همزن استاتیکی شده و بدین ترتیب نمک های نامحلول در میعانات گازی در آب حل می شوند. سپس امولسیون آب – میعانات گازی وارد یک مخزن ته نشینی شده و با استفاده از میدان الکترواستاتیکی قوی، میعانات گازی از آب جداسازی می شود. بدین ترتیب جریان میعانات گازی تصفیه شده از درگاه خروجی بالای مخزن ته نشینی وارد فرآیند مرکاپتان زدایی می شود. جریان آب شستشو نیز از بخش پایینی مخزن خارج شده و پس از تصفیه، مجدداً مورد استفاده قرار می گیرد.

۳-۲. روشی کارآمد برای حذف مرکاپتان‌های سنگین

با توجه به جدول (۲) که مشخصات محصول واحد مرکاپتان زدایی را نشان می دهد، محصول مورد نظر باید شامل حداکثر 50 ppm وزنی از مرکاپتان های سبک باشد. در این فرآیند مرکاپتان ها با استفاده از واکنش ذکر شده در معادله (۳) به دی‌سولفید متناظر تبدیل می شوند. با توجه به مشخصات محصول تولید شده در این روش، پس از حذف مرکاپتان همچنان 184 ppm مرکاپتان سنگین در جریان خروجی وجود دارد. بنابراین، واکنش ذکر شده در معادله (۳) برای حذف مرکاپتان از خوراک این واحد فرآیندی کارایی لازم را نداشته و باید روش جدیدی برای حذف مرکاپتان بکار گرفت.

امروزه سولفونیل هالوآمین های حلقوی بسیار مهم شده اند و به دلیل تطبیق پذیری آن ها در واکنش های ردوکس توجه شیمیدان ها را به خود جلب کرده اند. رفتار شیمیایی متنوع نرمال-هالوآمین ها به طور کلی به توانایی آن ها در عمل به عنوان کاتیون هالونیوم، هیپوهالیت ها، نرمال-آنیون ها که هم به عنوان باز و هم نوکلئوفیل و هم در موارد محدود کننده بعنوان نیترنوئید عمل می کنند، نسبت داده شده است [۷]. در نتیجه، این ترکیبات با طیف گسترده ای از گروه های عاملی واکنش می دهند و بر انواع تغییرات مولکولی تأثیر می گذارند. عضو برجسته این دسته از ترکیبات، سدیم نرمال کلرو پارا تولوئن سولفونامید یا کلرامین-T است که یک محصول جانبی از تولید ساخارین است و جنبه های مکانیکی واکنش های آن به خوبی مستند شده است [۷-۱۳].

تیول ها حاوی گروه سولفیدریل (SH-) هستند که نقش حیاتی در صنایع سنتزی و همچنین در شیمی مولکول های زیستی ایفا می کند. مکانیسم اکسیداسیون تیول ها به دی سولفیدها توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۴, ۱۵]. گروه سولفیدریل در این ترکیبات با اکسیدان های ملایم به دی سولفید مربوطه تبدیل می شود، در حالی که، با اکسیدان های قوی تر یا تحت شرایط تجربی مطلوب، اکسیداسیون بیشتر می تواند اسید سولفونیک تولید کند [۱۵, ۱۶]. دی سولفیدها معرف های مهم در سنتز آلی هستند و برای تهیه ترکیبات سوفینیل و سولفنیل استفاده می شوند. آزمایشات اولیه انجام شده در آزمایشگاه های شامل چندین هالوآمین نشان داده است که CAT یک اکسید کننده عالی است که امکان تبدیل کنترل شده گروه سولفیدریل آلکانتیول های انتخاب شده به محصولات دی سولفید متقارن را در یک محیط قلیایی فراهم می کند. این دی سولفیدها عمدتاً در سنتز آلی به عنوان منابع آلی گوگرد برای هدف قرار دادن مولکول‌های آلی برای تولید داروها، چسب‌ها، بیوسیدها و کشاورزی استفاده می‌شوند و همچنین کاربردهای گسترده‌ای در صنایع شیمیایی دارند. به دلیل مزایای قابل توجه این دی سولفیدها، این سیستم ردوکس را می توان تا عملیات صنعتی گسترش داد [۱۷].

روشی که برای اکسیداسیون تیول ها به دی سولفیدها استفاده می شود چندین مزیت از جمله بازده عالی محصولات، زمان واکنش کوتاه، سهولت جداسازی محصولات، و معرف های پایدار، ارزان و نسبتا غیر سمی را ارائه می دهد که فرآیند اکسیداسیون را ساده، روان و از نظر محیطی بی خطر می کند [۱۷].

واکنش کلرامین-T با آلکانتیول ها دارای استوکیومتری به فرم معادله (۷) است. محصول این واکنش، پارا تولوئن سولفونامید (P-TS) است. در این واکنش RSH و RSSR به ترتیب آلکانتیول و دی سولفید متناظر با آن است [۱۷].

$$2RSH + CAT \longrightarrow RSSR + PTS + NACL \quad (۷)$$

این واکنش از مرتبه ۲ و به فرم معادله (۸) است. pH محیط قلیایی بر سرعت انجام این واکنش تاثیر زیادی دارد، بنابراین از سدیم هیدروکسید برای تنظیم pH در این واکنش استفاده می شود. با توجه به معادله (۸)، واکنش نسبت به غلظت کلرامین-T و آلکانتیول از درجه اول است. در این معادله k ضریب ثابت سرعت واکنش بوده و به فرم آرنیوسی (معادله (۹)) تعریف شده است. در این معادله k_0 و E به ترتیب ضریب پیش نمایی و انرژی فعال سازی واکنش هستند. علاوه بر این، ضریب ثابت سرعت (k) در این واکنش تابع مستقیم غلظت سدیم هیدروکسید است. تابعیت این ضریب نسبت به غلظت سدیم هیدروکسید در مقدار

ضریب پیش نمایی گنجانده شده است و فرم این تابع مطابق معادله (۱۰) است [۱۷].

$$-\frac{d[CAT]}{dt} = k[CAT][RSH] \quad (۸)$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (۹)$$

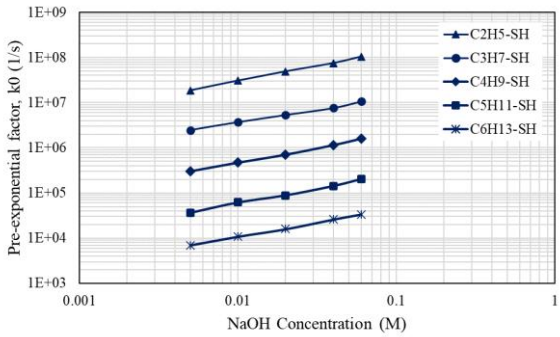
$$Ln(K_0) = A.Ln([NAOH]) + B \quad (۱۰)$$

ضرایب A و B و انرژی فعال سازی واکنش مرکاپتان های مورد نظر با CAT در جدول (۳) نشان داده شده است. همچنین نمودار لگاریتمی تغییرات ضریب k_0 بر حسب غلظت سدیم هیدروکسید در شکل (۱) نشان داده شده است.

بدین ترتیب می توان با استفاده از مکانیسم مذکور برای حذف مرکاپتان از میعانات گازی تا مقادیر کمتر از ppm 50 اقدام نمود. همانطور که پیش تر گفته شد، اکسیداسیون تیول‌ها به دی سولفیدهای متناظر در این روش چندین مزیت از جمله بازده عالی محصولات، زمان واکنش کوتاه، سهولت جداسازی محصولات، و معرف های پایدار، ارزان و نسبتا غیر سمی را نتیجه می دهد که فرآیند اکسیداسیون را ساده، روان و از نظر محیطی بی خطر می کند. علاوه بر موارد مذکور، بر خلاف روش سنتی، در این روش از کاتالیزور IVKAZ در راکتور استفاده نمی شود. تهیه این کاتالیزور بدلیل مشکلاتی نظیر قیمت گران، تحریم های ظالمانه و... دشوار است. بنابراین در این روش مشکلات ناشی از تهیه کاتالیزور وجود نداشته و می توان بدون استفاده از هیچگونه کاتالیزوری به حذف مرکاپتان ها پرداخت.

جدول (۳). ضرایب مربوط به معادله (۹) و (۱۰) [۱۷].

نوع مرکاپتان	A	B	E(kJ/mol)
C_2H_5-SH	0.6782	20.346	60.2
C_3H_7-SH	0.5687	17.73	54.4
C_4H_9-SH	0.6557	16.08	49.2
C_5H_{11}-SH	0.6643	14.039	43.9
C_6H_{13}-SH	0.6293	12.18	39.5



شکل (۱). نمودار تغییرات k_0 بر حسب غلظت سدیم هیدروکسید برگرفته از [۱۷].

در این پژوهش پس از یافتن روش جدید جهت حذف مرکاپتان در فرآیند مرکاپتان زدایی از میعانات گازی، سعی شد تا با استفاده از بهینه سازی سیستماتیک فرآیند، شرایط عملیاتی بهینه یافت شود. هدف از ارائه این قسمت، یافتن مقادیر بهینه پارامترهای عملیاتی فرآیند در بخش اکسیداسیون مرکاپتان های سنگین با استفاده از اتصال دو نرم افزار Aspen Plus و Matlab و بهره گیری از جعبه ابزار بهینه سازی الگوریتم ژنتیک در نرم افزار Matlab است. در ادامه جزئیات مربوط به تابع هدف بهینه سازی، متغیرهای تصمیم گیری و قیود مسئله بهینه سازی ارائه خواهد شد.

۲-۳-۱. تابع هدف

هر مسئله بهینه سازی نیاز به یک یا چند تابع هدف دارد که معیار حرکت به سوی نقطه بهینه است. در مسئله بهینه سازی واکنش حذف مرکاپتان، هزینه عملیاتی بخش راکتور حذف مرکاپتان بعنوان تابع هدف در نظر گرفته شده است و کمینه شدن آن در دستور کار قرار دارد. نحوه محاسبه این تابع هذف به فرم معادله (۱۱) است.

که در معادله مذکور،

Cost مقدار کل هزینه های عملیاتی بخش راکتور مرکاپتان زدایی،

CAT_{cost} هزینه مصرف CAT،

$SODA_{cost}$ هزینه مصرف سدیم هیدروکسید،

PW_{cost} هزینه مصرف آب فرآیند،

UT_{cost} هزینه مصرف تاسیسات جانبی (بخار، آب خنک کننده و آب سرد) و

$Prod_{sale}$ درآمد حاصل از فروش محصولات واکنش (P-TS و NaCl) است. مقادیر واحد موارد فوق در جدول (۴) ذکر شده است.

جدول (۴). قیمت واحد مواد اولیه، تاسیسات جانبی و محصولات.

نام ماده	واحد	قیمت
CAT	USD/kg	2.0
NaOH	USD/kg	0.5
Process water	USD/m^3	1.18
NaCl	USD/kg	0.07
P-TS	USD/kg	5.0
LP Steam	USD/kJ	1.90E-6
Cooling water	USD/kJ	2.12E-7
Chilled water	USD/kJ	7.05E-6

$$\text{Min.} \quad \text{Cost} = \text{CAT}_{\text{Cost}} + \text{SODA}_{\text{Cost}} + \text{PW}_{\text{Cost}} - \text{UT}_{\text{Cost}} - \text{PROD}_{\text{Sale}} \qquad (۱۱)$$

۲-۳-۲. متغیرهای تصمیم گیری

در هر مسئله بهینه سازی، پارامترهایی وجود دارند که بر مقدار تابع هدف تاثیر گذار هستند. تنظیم کردن این پارامترها منجر به بهینه شدن مقدار تابع هدف می شود. در مسئله بهینه سازی موجود که هدف حذف مرکاپتان از میعانات گازی در راکتور مرکاپتان زدایی است، مهم ترین پارامترهای تاثیرگذار بر واکنش نرخ جریان مولی CAT ورودی به راکتور، غلظت سدیم هیدروکسید در راکتور و دمای راکتور هستند، زیرا این پارامترها هم بر سرعت واکنش و هم بر اقتصاد بخش راکتور تاثیرگذار هستند، بنابراین این پارامترها بعنوان متغیرهای تصمیم گیری انتخاب شدند.

۳-۳-۲. قیود مسئله بهینه سازی

مسئله بهینه سازی مذکور دارای قیودی است که در ادامه شرح داده خواهند شد.

أ. اولین قید مربوط به کران بالا و پایین متغیر "نرخ جریان مولی CAT ورودی به راکتور" است. کران پایین این متغیر 12.7 و کران بالای آن 63.6 کیلومول بر ساعت تعیین شده است. بازه تغییرات این متغیر طوری تعیین شده است که هم با محدودیت های فرآیند سازگار باشد و هم بتوان اثر تغییرات این پارامتر را به طور کامل ملاحظه کرد.

ب. دومین قید مربوط به کران بالا و پایین متغیر "غلظت سدیم هیدروکسید در راکتور" است. کران پایین این متغیر 0.001 و کران بالای آن 0.2 مولار تعیین شده است. بازه تغییرات این متغیر طوری تعیین شده است که بازه گسترده ای را شامل شده و به توان به طور کامل اثر این پارامتر را بررسی کرد.

ت. سومین قید مربوط به کران بالا و پایین متغیر "دمای راکتور میرکاپتان زدایی" است. کران پایین این متغیر 30 و کران بالای آن ^{o}C 75 تعیین شده است. بازه تغییرات این متغیر طوری تعیین شده است که بازه گسترده ای را شامل شده و به توان به طور کامل اثر این پارامتر را بررسی کرد. قید کران بالا مربوط به دمای طراحی راکتور بوده و نمی توان در دمای بالاتر از آن فرآیند را اجرا کرد.

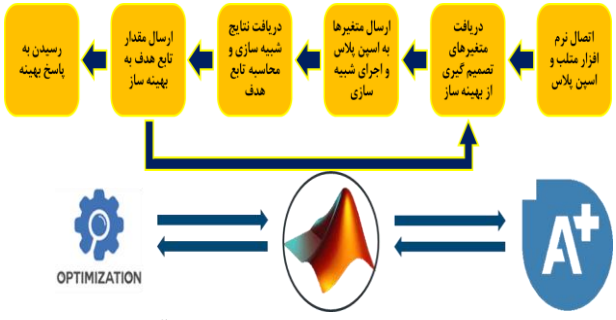
ث. قید چهارم مربوط به حذف مرکاپتان است. همانطور که پیش تر ذکر شد، برای این واحد عملیاتی مقرر شده است که میزان کل مرکاپتان در محصول خروجی کمتر از 50 ppm باشد. این قید به صورت شرط نابرابری در نظر گرفته شده است.

ج. قید پنجم مربوط به معادلات جرم و انرژی در فرآیند است. در بهینه سازی توأم با شبیه‌سازی، هر مجموعه‌ای از متغیرهای تصمیم گیری که منجر به واگرا شدن شبیه سازی شود، به این معنا است که این مجموعه از متغیرها سبب عدم برقراری تساوی های مربوط به معادلات جرم و انرژی فرآیند می شود و بلعکس. بنابراین لازم است که معادلات موازنه جرم و انرژی به ازای تمام نقاط کاندیدا برای حل برقرار باشند. در نتیجه، معادلات موازنه جرم و انرژی در دسته قیود تساوی مسئله بهینه‌سازی قرار می‌گیرند.

بنابر آنچه گفته شد، مسئله بهینه سازی مذکور به فرم معادله (۱۲) خواهد بود. به منظور حل مسئله بهینه سازی مذکور، دو نرم Aspen Plus و Matlab به یکدیگر متصل شده و بهینه سازی توأم با شبیه سازی فرآیند انجام شد. الگوریتم نحوه انجام بهینه سازی فرآیند در شکل (۲) نشان داده شده است. با توجه به این شکل پس از اتصال دو نرم افزار مذکور، مقادیر مربوط به متغیرهای تصمیم گیری از بهینه ساز (الگوریتم ژنتیک) به نرم افزار شبیه سازی ارسال می شود. شبیه سازی با داده های حاصل اجرا شده و نتایج آن به منظور محاسبه تابع هدف به نرم افزار Matlab فرستاده می شود. سپس مقدار تابع هدف به الگوریتم ژنتیک فرستاده می شود. مراحل ذکر شده تا رسیدن به کمترین مقدار تابع هدف ادامه می یابد.

$$\text{Min.} \quad \text{Cost} = \text{CAT}_{\text{Cost}} + \text{SODA}_{\text{Cost}} + \text{PW}_{\text{Cost}} - \text{UT}_{\text{Cost}} - \text{PROD}_{\text{Sale}}$$

$$\text{S.T.} \quad \begin{cases} 12.7 \le \dot{n}_{CAT} \le 63.6 \ \dfrac{kmol}{hr} \\ 0.001 \le [NAOH] \le 0.2M \\ 30 \le T \le 75^{\circ}C \\ \sum \text{Totalmercaptans} < 50\,ppm \\ \text{Heat \& material balance equations} \end{cases} \qquad (۱۲)$$



شکل (۲). الگوریتم نحوه انجام بهینه سازی فرآیند.

۳-۱. شبیه سازی فرآیند

همانطور که پیش تر گفته شد، برای شبیه سازی واحد مرکاپتان زدایی از میعانات گازی، از نرم افزار Aspen Plus و معادلات ترمودینامیکی NRTL-PR برای تخمین خواص مواد استفاده شده است. همانطور که در بخش ۲-۱ گفته شد، فرآیند مرکاپتان زدایی در پالایشگاه میعانات گازی پارس جنوبی از ۴ بخش اصلی تشکیل شده است. فلوشیت شبیه سازی مربوط به هر یک از این بخش ها در شکل (۳) نشان داده شده است. همچنین، میزان مرکاپتان موجود در محصول فرآیند در این روش، در جدول (۵) آورده شده است. با مقایسه این جدول با جدول (۲) می توان نتیجه گرفت که عملکرد این روش برای حذف مرکاپتان مناسب نیست، زیرا مقدار مرکاپتان های سنگین موجود در محصول فرآیند (184 ppm) بیش از مقدار مجاز (50 ppm) است. بنابراین این روش باید با روشی کارآمدتر جایگزین شود.

جدول (۵). مشخصات محصول فرآیند مرکاپتان زدایی.

H_2S	0
C_1-C_2 mercaptan	0
C_3 & higher mercaptan	184 ppm
HC loss	1.33 E-5 %

۳-۱. نمک زدایی از خوراک

توضیحات ذکر شده در بخش ۲-۲ به حالت شبیه‌سازی درآمده و به بخش شبیه سازی فرآیند مرکاپتان زدایی افزوده شده است. بدین ترتیب که خوراک میعانات گازی حاوی ۰٫۱ درصد نمک کلسیم کلرید ابتدا در مبدل حرارتی E-103 با میعانات گازی تصفیه شده (محصول این بخش از فرآیند) تبادل حرارت کرده و دمای آن تا 84 C افزایش یافته و سپس وارد مبدل حرارتی E-105 شده تا دمای آن به 100 C برسد. در گام بعدی، این جریان با ۴۰۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت آب در میکسر استاتیکی M-105 مخلوط شده و امولسیون آب - میعانات گازی تشکیل می شود. در این مرحله واکنش انحلال کلسیم کلرید در آب مطابق معادله (۶) انجام می شود.

$$CACL_2(S) \longrightarrow CA^+ + 2CL^- \qquad (۶)$$

در گام بعدی، جریان امولسیون آب - میعانات گازی وارد مخزن جداسازی D-106 شده و جریان میعانات گازی و آب از یکدیگر جدا می شوند. در مرحله آخر، جریان میعانات گازی تصفیه شده عاری از نمک پس از یک مرحله تبادل حرارت با خوراک ورودی و کاهش دمای آن تا 42 C وارد بخش مرکاپتان زدایی می شود. بدین ترتیب نمک نامحلول کلسیم کلرید از خوراک فرآیند مرکاپتان زدایی جداسازی می شود. فلوشیت بخش نمک زدایی از خوراک در شکل (۴) نشان داده شده است.

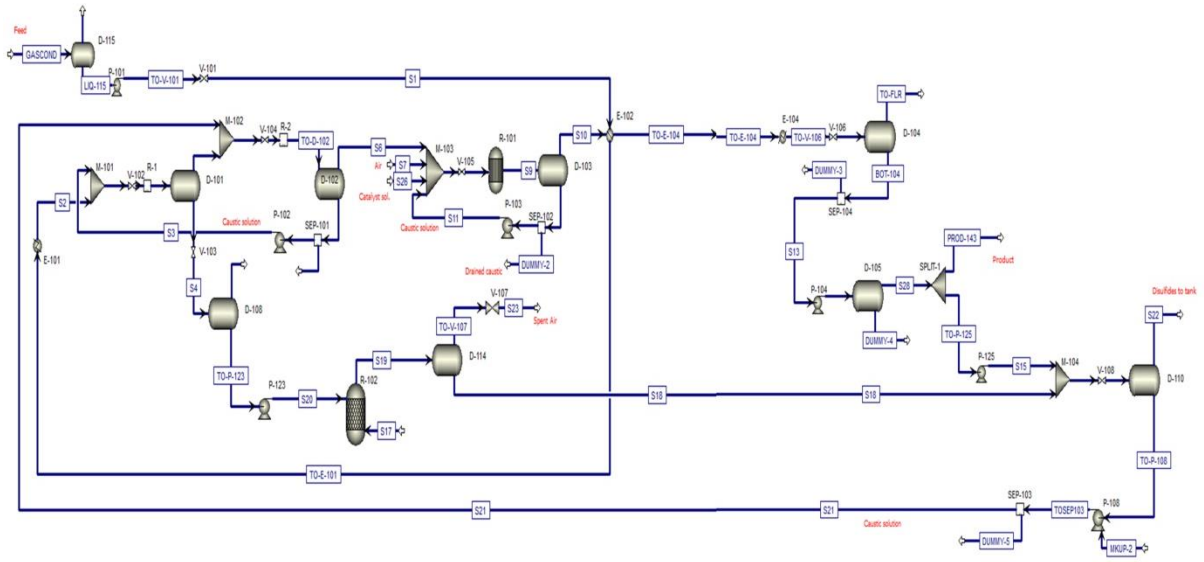
۳-۳. روشی کارآمد برای حذف مرکاپتان‌های سنگین

با توجه به توضیحات ذکر شده در بخش ۲-۳، در این بخش نتایج حاصل از شبیه سازی و بهینه سازی روش جدید حذف مرکاپتان های سنگین ارائه خواهد شد. همانطور که پیش تر گفته شد، جریان میعانات گازی پس از حذف مرکاپتان های سبک C_1-C_2 وارد بخش اکسیداسیون مرکاپتان های سنگین C_{3+} می شود. در این بخش از فرآیند، میعانات گازی عاری از مرکاپتان های سبک با جریانی از خوراک حاوی CAT، و محلول آبی کاستیک ترکیب شده و وارد راکتور R-101 می شود. در این راکتور واکنش های ذکر شده در معادله (۷) انجام شده و مرکاپتان های سنگین به دی سولفید های بی اثر تبدیل می شوند. در گام بعدی، جریان محصول خروجی از راکتور وارد جداکننده D-103 شده و ترکیبات هیدروکربوری از فاز آبی جدا می شود. بدین ترتیب جریان میعانات گازی اینبار با مرکاپتان سنگین کمتر از 50 ppm از جداکننده D-103 خارج شده و ادامه فرآیند را مشابه با بخش ۲-۱ طی می کند. جریان محلول آبی کاستیک و CAT خروجی از جداکننده D-103 نیز پس مقداری دور ریز، به منظور حذف ناخالصی ها، به ورودی راکتور R-101 بازگردانده می شود. همچنین مقداری از محلول آبی کاستیک و CAT جبرانی به راکتور R-101 افزوده می شود. فلوشیت شبیه سازی این روش جدید حذف مرکاپتان های سنگین در شکل (۵) نشان داده شده است.

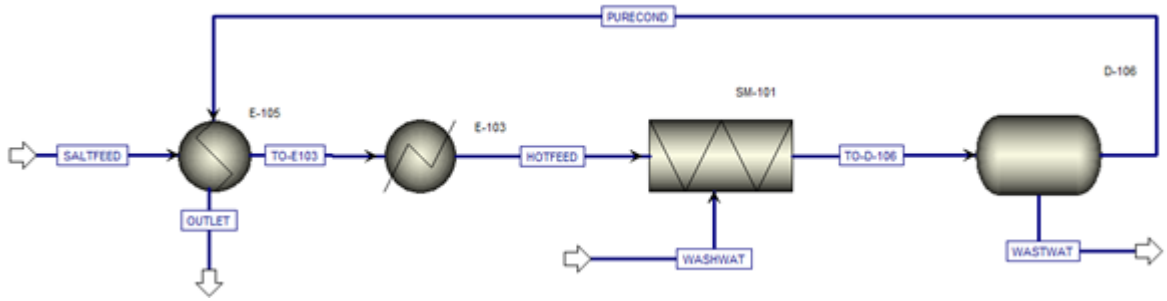
پس از شبیه سازی بخش حذف مرکاپتان های سنگین به روش جدید، بهینه سازی آن به ترتیبی که در بخش ۲-۳ گفته شد، صورت گرفت. نتایج حاصل از این بهینه سازی مطابق جدول (۶) است. با توجه به این جدول، مقدار بهینه برای خوراک CAT ورودی به راکتور، 18.95 kmol/hr است که 28 % آن توسط جریان جبرانی تأمین می شود. میزان غلظت بهینه برای محلول سود در راکتور 0.19 M بدست آمده است و سرعت واکنش در این غلظت در بهترین حالت خود قرار دارد. با توجه به گرماگیر بودن واکنش در راکتور R-101، دمای 75 °C که بالاترین دمای مجاز برای راکتور است، بعنوان مقدار بهینه تعیین شده است. در چنین شرایطی، مقدار مرکاپتان موجود در محصول فرآیند 42.27 ppm است که این مقدار مجاز است (50 ppm>). مقدار تابع هدف نیز در حالت بهینه 1629 USD/hr بدست آمده است. به عبارت دیگر، این مقدار از تابع هدف متناظر با بیشترین سود عملیاتی حاصل از این بخش از فرآیند است.

جدول (۶). مقادیر بهینه پارامتر های عملیاتی.

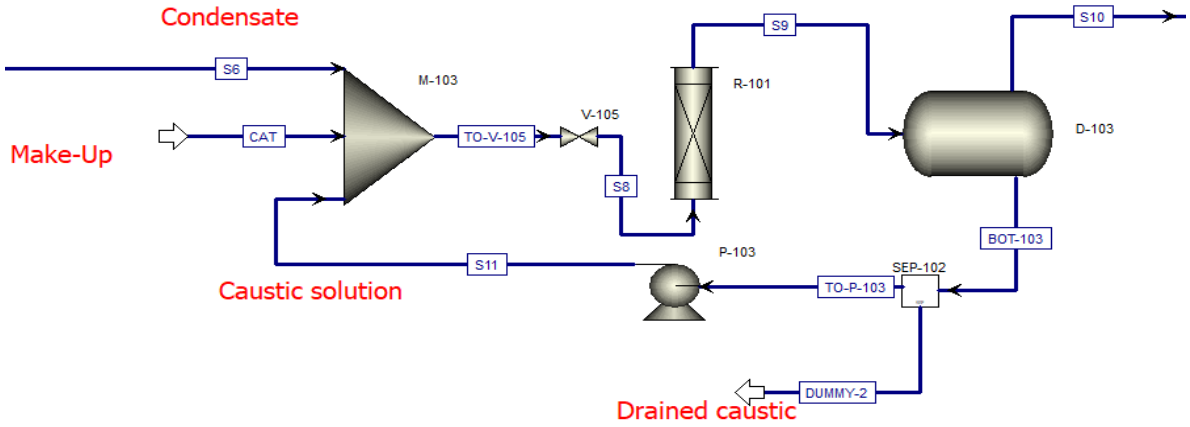
پارامتر	واحد	مقدار
نرخ جریان مولی CAT	Kmol/hr	18.95
غلظت سدیم هیدروکسید	M	0.19
دمای راکتور	°C	75
مقدار مرکاپتان در محصول	ppm	42.27
هزینه عملیاتی	USD/hr	1629.14



شکل (۳). فلوشیت شبیه سازی فرآیند مرکاپتان زدایی از میعانات گازی



شکل (۴). فلوشیت بخش نمک زدایی از خوراک.



شکل (۵). فلوشیت روش جدید حذف مرکاپتان های سنگی

۴. نتیجه گیری

براساس مطالب ذکر شده در این پژوهش، فرآیند مرکاپتان زدایی واحد ۱۱۲ پالایشگاه میعانات گازی پارس جنوبی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت و بهبودهای لازم بر آن اعمال شد. در گام اول، از آنجاکه مشکل وجود نمک های کلسیم کلرید در خوراک ورودی گزارش شده بود، بخشی تحت عنوان بخش نمک زدایی به فرآیند اضافه شد. این بخش در بالادست فرآیند قرار داشته و خوراک ورودی به فرآیند مرکاپتان زدایی را تصفیه می کند. در گام دوم، از آنجا که فرآیند حذف مرکاپتان های سنگین مطابق انتظار پیش نمی رفت، بخش مرکاپتان زدایی از میعانات گازی مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. بدین صورت که واکنش گرهای موجود در راکتور و همچنین واکنش مربوطه با روشی کارآمدتر جایگزین شده و شرایط عملیاتی بهینه نیز از طریق اتصال دو نرم افزار Matlab و Aspen Plus، بهره گیری از الگوریتم ژنتیک و استفاده از بهینه سازی توأم با شبیه سازی، تعیین شد. بدین ترتیب، فرآیند مورد نظر، پس از بهینه سازی، قادر به حذف مرکاپتان از میعانات گازی تا 42.27 ppm گردید.

۵. مراجع

[1] Sadra, R., Optimization of well location with the help of meta-heuristic algorithms (case study of Shadgan field). Construction science and techniques, 2021. **2**(1): p. 55-69 (In Persian).

[2] Tilloyeva, S.F. and K.K. Sharipov. METHODS OF EXTRACTION OF ETHYL MERCAPTAN FROM ORGANOSULFUR COMPOUNDS IN GAS CONDENSATE. in INTERNATIONAL CONFERENCES. 2023.

[3] Mullabaev, K. and S. Churakova, Optimization of Design of Liquid Redistributors in Packed Extractors by CFD-Analysis Methods Using Example of Liquefied Hydrocarbon Gas Demercaptanization Column. Chemical and Petroleum Engineering, 2023: p. 1-9.

[4] Pletneva, I., et al., Noncorrosive Metal Complex Catalysts for Oxidation of Hydrogen Sulfide and Mercaptans in Petroleum Products. Petroleum Chemistry, 2022. **62**(6): p. 628-635.

[5] Andreev, B., et al., Demercaptanization of Light Hydrocarbon Fractions with Strong Aqueous Ammonia without Producing Sulfur Caustic Wastewater. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2020. **54**: p. 1078-1082.

[6] Pereira, J., Velasquez, I., Blanco, R., Sanchez, M., Pernalete, C., & Canelón, C., Crude Oil Desalting Process. InTech., 2015.

[7] Campbell, M.M. and G. Johnson, Chloramine T and related N-halogeno-N-metallo reagents. Chemical Reviews, 1978. **78**(1): p. 65-79.

[8] Banerji, K., B. Jayaram, and D. Mahadevappa, Mechanistic Aspects of Oxidations by N□Metallo□ N□haloarylsulfonamides. ChemInform, 1988. **19**(23): p. no-no.

[9] Bremner, D., Synthesis of α-aminoaldehydes from Enamines Review. Synthesis Reagents, 1986. **6**: p. 9.

[10] Mahadevappa, D.S. and K.S. Rangappa, Oxidation of indigo carmine by N-haloarenesulfonamidates: A kinetic study. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1989. **62**(10): p. 3343-3348.

[11] Puttaswamy, et al., Oxidation of isoniazid by N□ haloarenesulfonamidates in alkaline medium: A kinetic and mechanistic study. International Journal of Chemical Kinetics, 2000. **32**(4): p. 221-230.

[12] Saldanha, R., et al., Oxidation of psychotropic drugs by Chloramine-T in acid medium: a kinetic study using spectrophotometry. Journal of molecular structure, 2002. **606**(1-3): p. 147-154.

[13] XL, A., Aqueous chemistry of N-halo-16 compounds. Chem Soc Rev, 1998. **27**: p. 453-460.

[14] Dixon, D.A., T.P. Dasgupta, and N.P. Sadler, Oxidation of Thiol-containing Substrates by the Pentaamminechromatocobalt (III) Complex Ion. BioInorganic Reaction Mechanisms, 1998. **1**(1): p. 41-56.

[15] Tarbell, D.S., Organic Sulphur Compounds. ed. 1 ed. Vol. Vol. 1. 1961, Pergamon Press: New York.

[16] Gowda, N.M., A.A. Murthy, and D. Mahadevappa, Oxidation of Cysteine with chloramine-T and dichloramine-T. Curr. Sci, 1975. 44: p. 5-6.

[17] Puttaswamy and R. Jagadeesh, Mechanistic studies of oxidation of thiols to disulfides by sodium N-chloro-p-toluenesulfonamide in an alkaline medium: A kinetic approach. Industrial & engineering chemistry research, 2006. 45(5): p. 1563-1570.