

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی حلالیت گوگرد عنصری در مخلوط‌های دوتایی و سه‌تایی از گازهای ترش

عباس حلوائی^۱، پویا حسینی فر^{۱*}، نادیه صالحی^۲

^۱ - دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز، گروه مهندسی گاز، اهواز، ایران

^۲ - دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت اهواز، گروه مهندسی نفت، اهواز، ایران

p.hosseinfar@put.ac.ir

چکیده

رسوب گوگرد عنصری یکی از چالش‌های مهم در بهره‌برداری از مخازن گاز ترش و عملکرد تجهیزات تولید، انتقال و فرآورش گاز است. کاهش حلالیت گوگرد در شرایط عملیاتی می‌تواند منجر به انسداد خطوط، افت تولید، افزایش خوردگی و ایجاد اختلال‌های جدی در تضمین جریان شود. بنابراین، پیش‌بینی دقیق حلالیت گوگرد عنصری در دماها، فشارها و ترکیب‌های مختلف گازی از اهمیت عملیاتی و صنعتی بالایی برخوردار است. در این پژوهش، از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی با استفاده از نرم‌افزار LAMMPS برای پیش‌بینی حلالیت گوگرد در هشت مخلوط گازی شامل شش مخلوط دوتایی و دو مخلوط سه‌تایی گاز ترش استفاده شد. مدل‌سازی مولکولی بر پایه میدان‌های نیروی معتبر شامل مدل Ballone برای S₈، پتانسیل سه‌مرکزی برای CO₂ و مدل‌های Lennard-Jones و OPLS-AA برای گونه‌های گازی انجام گرفت. شبیه‌سازی‌ها در هنگرد NPT، طی ۲۱ نانوثانیه و پس از حذف ناحیه گذرا، بر اساس معیارهای انرژی پتانسیل، انرژی جنبشی و تعداد مولکول‌های S₈ آزاد، در شرایط تعادلی پایدار تحلیل شدند. به منظور تعیین حلالیت، تعداد مولکول‌های S₈ جدا شده از فاز جامد و وارد شده به فاز گاز با استفاده از تحلیل خوشه‌بندی استخراج و به واحدهای مهندسی تبدیل شد. نتایج حاصل برای تمامی مخلوط‌ها با داده‌های آزمایشگاهی معتبر مقایسه گردید. مقایسه‌ها نشان داد که شبیه‌سازی‌ها قادر به بازتولید دقیق حلالیت گوگرد بوده و مقدار خطای نسبی کل مجموعه داده‌ها کمتر از ۱٪ به دست آمد. همچنین تحلیل حساسیت پارامترها نشان داد که انتخاب شعاع برش مناسب و بهینه نقش قابل توجهی در پایداری عددی و افزایش دقت مدل دارد. به‌طور کلی، یافته‌ها نشان می‌دهد که روش دینامیک مولکولی قادر است رفتار تعادلی حلالیت گوگرد عنصری در مخلوط‌های دوتایی و سه‌تایی گازهای ترش را با دقتی بالا پیش‌بینی کند. این رویکرد می‌تواند به‌عنوان ابزاری قابل‌اعتماد برای تحلیل رسوب گوگرد در مخازن گاز ترش، طراحی واحدهای فرآورشی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی خطوط انتقال مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، گوگرد عنصری، گاز ترش، LAMMPS، حلالیت

مقدمه

رسوب گوگرد عنصری یکی از چالش‌های مهم در فرآوری، انتقال و بهره‌برداری از گاز طبیعی، به‌ویژه در حضور هیدروژن سولفید، به شمار می‌رود [1]. تشکیل رسوب در مخازن گازی موجب کاهش تولید شده و در تجهیزات سرچاهی، خطوط لوله، شیرآلات و نازل‌ها مشکلاتی نظیر انسداد، خوردگی و کاهش راندمان را ایجاد می‌کند [2]. تجمع گوگرد در شرایط عملیاتی می‌تواند احتمال وقوع حوادث صنعتی و اختلال‌های جدی در فرآیندهای انتقال و کنترل جریان را افزایش دهد. به همین دلیل، تعیین و پیش‌بینی میزان حلالیت گوگرد عنصری در گازهای ترش تحت دما و فشارهای عملیاتی برای جلوگیری از رسوب و مدیریت صحیح تولید ضروری است [3]. به‌طور کلی حلالیت گوگرد با دو رویکرد روش‌های آزمایشگاهی و روش‌های مدل‌سازی مورد بررسی قرار می‌گیرد. در حوزه آزمایشگاهی، مطالعات گوناگونی برای اندازه‌گیری حلالیت گوگرد در هیدروژن سولفید خالص و مخلوط‌های دوتایی و سه‌تایی گازهای ترش انجام شده است. رووف و همکاران، و نیز برانر و ول، حلالیت گوگرد را در گازهای غنی از H_2S در دماهای بالاتر از $373/15$ کلوین گزارش کرده‌اند [4]. اهمیت دسترسی به داده‌ها در دماهای پایین‌تر، به دلیل کاهش دمای مخازن گازی در شرایط واقعی، سبب انجام پژوهش‌های بیشتری توسط کندی و همکاران [5] و نیز سان و چن [6] شده است. با این حال، ماهیت بسیار سمی و خورنده هیدروژن سولفید سبب می‌شود انجام آزمایش‌های مستقیم با ریسک بالایی همراه بوده و نیازمند تجهیزات ویژه باشد، از این‌رو توسعه روش‌های مدل‌سازی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در میان روش‌های مدل‌سازی، روابط تجربی نظیر مدل کراستیل که در سال ۱۹۸۲ ارائه شد [7] و نسخه‌های توسعه‌یافته آن توسط لوو و آداجی [8]، دل‌ویل و آگویرو [۹] و نیز سندیکو و تاجا [۱۰]، از اولین تلاش‌ها برای پیش‌بینی حلالیت گوگرد بودند. همچنین فرمول نظری رابرتز [11] علی‌رغم کاربرد گسترده، به دلیل کمبود داده‌های آزمایشگاهی برای ترکیب‌های مختلف گاز ترش، در شرایط عملیاتی متنوع دقت کافی را ندارد. اسلامی‌منش نیز در سال ۲۰۱۱ چهار رابطه‌ی توسعه‌یافته از مدل کراستیل را ارائه کرد که اگرچه دامنه‌ی کاربرد را تا حدی افزایش می‌دادند، اما از نظر دقت در پیش‌بینی همچنان محدودیت‌هایی داشتند [12]. به‌طور کلی روابط تجربی به دلیل محدود بودن دامنه‌ی کارکردشان به بازه‌های فشاری و دمایی خاص، و همچنین وابستگی این معادلات به داده‌های تجربی برای تنظیم برخی از پارامترهای قابل تنظیم آن‌ها، فاقد دقت بالا در پیش‌بینی نتایج هستند. معادلات حالت مکعبی نیز یکی دیگر از رویکردهای رایج در پیش‌بینی حلالیت گوگرد هستند. تامسج و همکاران [13] از معادله حالت پنگ-رابینسون برای مدل‌سازی حلالیت در گازهای ترش استفاده کردند و کاران و همکاران [14] پارامترهای مربوط به نیروهای جاذبه گوگرد را اصلاح کرده و رابطه‌ای برای محاسبه فوگاسیته گوگرد جامد ارائه دادند. هایدمن و همکارانش [15] نیز یک رویکرد مبتنی بر ارتباط شیمیایی گونه‌های مختلف گوگرد پیشنهاد کردند. علاوه بر این، سان و چن نسخه‌ای اصلاح‌شده از معادله پنگ-رابینسون به همراه یک عامل تصحیحی جدید معرفی کردند که دقت مدل را در محدوده‌های خاصی بهبود می‌دهد [16]. اخیراً، حسینی‌فر و جمشیدی [17] برای معادلات حالت مکعبی پنگ-رابینسون و سو-ردلیچ-کوانگ یک تابع اصلاح‌کننده پیشنهاد دادند که سبب کاهش قابل ملاحظه‌ی خطا در پیش‌بینی حلالیت گوگرد عنصری در مخلوط گازهای ترش می‌شد.

استفاده از روش‌های هوش مصنوعی نیز در سال‌های اخیر توسعه یافته است. محمدی و همکاران [18] یک شبکه عصبی مصنوعی برای تخمین حلالیت گوگرد در H_2S تحت دما و فشار بالا ارائه کردند. همچنین مهرپویا و همکاران [19] از شبکه عصبی پیش‌خور برای این منظور استفاده کردند. اگرچه مدل‌های یادگیری ماشین قادر به حذف نیاز به برخی پارامترهای پیچیده‌ی ترمودینامیکی هستند، اما کارایی آن‌ها به‌شدت به دامنه‌ی داده‌های آموزشی وابسته بوده و تعمیم آن‌ها به خارج از

محدوده‌ی آموزش می‌تواند با خطای زیادی همراه باشد. در کنار تمامی روش‌های فوق، مطالعات مولکولی نیز برای بررسی رفتار گوگرد اهمیت یافته‌اند. کادورا و همکاران [20] با استفاده از روش مونت کارلو، حلالیت و نفوذ گوگرد در هیدروژن سولفید را بررسی کردند. در حوزه‌ی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، پژوهش‌هایی توسط وی و وانگ [21] و نیز چنگ و لیو [22] انجام شده که در آن‌ها نرم‌افزار LAMMPS¹ برای پیش‌بینی حلالیت گوگرد در مخلوط‌های مختلف گازهای ترش مورد استفاده قرار گرفته است؛ نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که روش دینامیک مولکولی قادر است رفتار حلالیت را با دقتی قابل قبول پیش‌بینی کند، هرچند میزان خطا بسته به پارامترهای مورد استفاده و شرایط شبیه‌سازی ممکن است تفاوت داشته باشد. با توجه به اهمیت صنعتی رسوب گوگرد و محدودیت‌های روش‌های تجربی و مدل‌های ترمودینامیکی موجود، هدف اصلی این پژوهش بررسی دقت و قابلیت روش دینامیک مولکولی در پیش‌بینی حلالیت گوگرد عنصری در مخلوط‌های دوتایی و سه‌تایی گازهای ترش است. در این راستا، از داده‌های آزمایشگاهی معتبر و پارامترهای مولکولی دقیق استفاده شده است تا امکان مقایسه مستقیم و ارزیابی صحت نتایج فراهم شود. یافته‌های این مطالعه می‌تواند در مدل‌سازی مخازن گاز ترش، بهینه‌سازی شرایط عملیاتی خطوط انتقال، و توسعه‌ی مدل‌های دقیق‌تر در واحدهای شیرین‌سازی گاز کاربرد گسترده‌ای داشته باشد.

روش کار

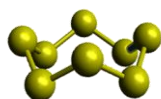
برای انجام شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، از نرم‌افزار شبیه ساز LAMMPS استفاده شد که یکی از معتبرترین ابزارهای متن‌باز² در زمینه‌ی شبیه‌سازی مولکولی است. انتخاب LAMMPS به دلیل متن‌باز بودن، قابلیت بالای آن در شبیه‌سازی سیستم‌های بزرگ و چندجزئی، عدم محدودیت در بازه‌ی زمانی و تعداد مولکول‌های موردنیاز، و پشتیبانی از طیف گسترده‌ای از میدان‌های نیرو و چندجزی، این نرم‌افزار امکان پیاده‌سازی دقیق برهم‌کنش‌های واندروالسی، پیوندی و چندقطبی را فراهم کرده و به‌طور گسترده در مطالعات معتبر پیشین برای بررسی حلالیت گوگرد و رفتار ترمودینامیکی گازهای ترش مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر این، LAMMPS از نظر پایداری عددی، مقیاس‌پذیری محاسباتی و انعطاف‌پذیری در تنظیم پارامترهای شبیه‌سازی، گزینه‌ای مناسب برای مطالعه‌ی سامانه‌های پیچیده‌ی گاز-جامد در شرایط دما و فشار بالا محسوب می‌شود. سیستم‌های مورد مطالعه شامل شش مخلوط دوتایی $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2$ ، $\text{H}_2\text{S} - \text{CH}_4$ ، و $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ و دو مخلوط سه جزئی از گاز ترش واقعی بودند. در این شبیه‌سازی با تغییر دادن میدان نیروی مربوط به گاز کربن دی‌اکسید نسبت به سایر شبیه‌سازی‌های انجام شده در این زمینه، تغییر دادن شعاع برش برای شبیه‌سازی‌های مختلف و یافتن شعاع برش بهینه سعی شد تا درصد خطای شبیه‌سازی نسبت به آزمایشگاه کاهش یابد و داده‌های دقیق‌تری ارائه شود.

مدل‌سازی مولکولی و میدان نیروها

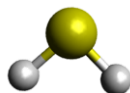
همانطور که در شکل ۱ مشخص است، مولکول‌های گوگرد عنصری (S₈) به صورت حلقه‌های هشت اتمی مدل‌سازی شدند که ساختار آنها از داده‌های تجربی کریستالوگرافی استخراج گردیده است [۲۳-۲۵]. برای گوگرد از میدان نیروی Ballone [۲۶، ۲۷] برای H_2S از Lennard-Jones [28, 29] و برای متان از OPLS-AA [۳۰] استفاده شد تا برهم‌کنش‌های واندروالسی و پیوندی به‌دقت لحاظ شوند. در مدل CO_2 ، از پتانسیل سه مرکزی برای شرایط فوق بحرانی [۳۱، ۳۲] بهره گرفته شد تا تأثیر نیروهای دوقطبی و چهارقطبی بهتر بازنمایی گردد. ساختار مولکولی گازهای ذکر شده در شکل ۱ آمده است.

¹ Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

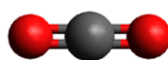
² Open Source



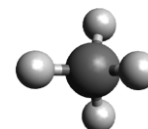
د



ج



ب



الف

شکل ۱ ساختار مولکولی، الف) متان (خاکستری کربن، نقره ای هیدروژن) ب) کربن دی اکسید (قرمز اکسیژن) ج) هیدروژن سولفید (زرد سولفور) د) گوگرد عنصری

همانگونه که ذکر شد، ۸ نوع مخلوط گاز با ترکیب درصدهای مختلف برای شبیه سازی حلالیت گوگرد عنصری در گازهای ترش مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای انجام این شبیه سازی ابتدا ساختار مولکولی با استفاده از نرم افزار آوگادرو^۳ ساخته شد و سپس تعداد مشخصی مولکول با استفاده از نرم افزار پکمول^۴ در جعبه شبیه سازی مکعب مربع با ابعاد $45/05 \times 45/05 \times 45/05$ نانومتر قرار داده شد. ترکیب درصدهای مربوط به گازهای مختلف در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ ترکیب درصد و جرم مولکولی مخلوط گازهای ترش استفاده شده در شبیه سازی

شماره	نوع ترکیب	درصد CH_4	درصد H_2S	درصد CO_2	جرم مولی ترکیب (g/mol)	منابع
۱	دوتایی	۰	۲۶/۴	۷۳/۶	۴۱/۴	[۵]
۲	دوتایی	۰	۷۳/۳	۲۶/۷	۳۶/۷	[۵]
۳	دوتایی	۱۹	۸۱	۰	۳۰/۶	[۵]
۴	دوتایی	۴۶/۲	۵۳/۸	۰	۲۵/۷	[۵]
۵	دوتایی	۷۶/۷	۰	۲۳/۳	۲۲/۵	[۵]
۶	دوتایی	۵۳/۱	۰	۴۶/۹	۲۹/۱	[۵]
۷	سه تایی	۲۰/۹	۵۶/۸	۲۲/۳	۳۲/۵	[۵]
۸	سه تایی	۷۹/۶	۱۰	۱۰/۴	۲۰/۷	[۶]

پارامترهای شبیه سازی

کلیدی شبیه سازی ها در مجموعه ی آماری NPT و با استفاده از ترموستات و باروستات Nose-Hoover انجام گرفت تا نوسانات دما و فشار با زمان همبستگی مناسب کنترل شود. گام زمانی محاسبات ۱ فمتوثانیه^۵ انتخاب شد که برای توصیف صحیح دینامیک پیوندهای S-S و برهم کنش های بین مولکول های گازی کافی است. برای هر شرایط عملیاتی، شبیه سازی به مدت ۲۱ نانوثانیه (معادل 21×10^6 گام زمانی) اجرا شد. به منظور حذف اثرات گذرا و رسیدن به تعادل ترمودینامیکی، یک نانوثانیه ی ابتدایی (10^6 گام زمانی اول) به عنوان مرحله ی پایدارسازی کنار گذاشته شد و تنها داده های مربوط به ۲۰ نانوثانیه ی انتهایی برای محاسبات ساختار، چگالی و استخراج حلالیت مورد استفاده قرار گرفتند. انتخاب این طول زمانی بر اساس آزمون های همگرایی بر روی انرژی پتانسیل، چگالی مخلوط گازی و تعداد مولکول های S₈ آزاد انجام شد تا اطمینان حاصل شود که سامانه به تعادل پایدار رسیده است. تمامی شبیه سازی ها در دما و فشارهایی انجام شدند که داده های آزمایشگاهی معتبر برای حلالیت گوگرد در آن ها موجود بود. بدین ترتیب امکان مقایسه ی مستقیم نتایج شبیه سازی با داده های تجربی و ارزیابی دقت مدل فراهم

³ Avogadro Molecule Builder

⁴ Packmol

⁵ Femtosecond

گردید. برای بهبود پایایی نتایج، هر سیستم تحت سه شبیه‌سازی مستقل با شرایط اولیه متفاوت قرار گرفت و میانگین آماری آن‌ها به‌عنوان مقدار نهایی گزارش شد. هم‌چنین، به‌منظور تضمین شفافیت روش‌شناسی و افزایش قابلیت بازتولیدپذیری نتایج، کلیه پارامترهای تنظیمی و کنترلی شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در جدول ۲ به صورت خلاصه ارائه شده‌اند. این پارامترها شامل هنگرد آماری، الگوریتم‌های کنترل دما و فشار، گام زمانی، مدت زمان شبیه‌سازی، شعاع برش و تعداد تکرارها هستند که همگی نقش تعیین‌کننده‌ای در پایداری عددی، هزینه محاسباتی و دقت نتایج نهایی دارند. مقادیر این پارامترها بر اساس مطالعات معتبر پیشین و آزمون‌های حساسیت انجام‌شده در این پژوهش انتخاب شده‌اند تا ضمن دستیابی به تعادل ترمودینامیکی پایدار، نوسانات آماری به حداقل برسد. ارائه این تنظیمات به‌صورت منسجم امکان بازتولید مستقل شبیه‌سازی‌ها و ارزیابی دقیق نتایج را برای سایر پژوهشگران فراهم می‌کند.

جدول ۲ خلاصه‌ی پارامترهای کنترلی و تنظیمات شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

پارامتر	مقدار
نرم‌افزار	LAMMPS
هنگرد آماری	NPT
ترموستات	Nose-Hoover
باروستات	Nose-Hoover / Parrinello-Rahman
گام زمانی	1 fs
زمان کل شبیه‌سازی	21 ns
زمان حذف گذرا	1 ns
شعاع برش (Binary)	16 Å
شعاع برش (Ternary)	15 Å
میدان نیروی S ₈	Ballone
میدان نیروی CO ₂	Three-center (supercritical)
میدان نیروی CH ₄	OPLS-AA
میدان نیروی H ₂ S	Lennard-Jones
تعداد تکرار	3

محاسبه‌ی حلالیت گوگرد

به منظور تعیین حلالیت تعادلی گوگرد عنصری (S₈) در مخلوط گازهای ترش، ابتدا یک بلور پایدار از S₈ به عنوان فاز جامد ساخته شد و مخلوط گازهای H₂S، CO₂ و CH₄ در فضای اطراف آن قرار گرفت. در این روش، حلالیت می‌بایست از طریق تعیین تعداد مولکول‌های S₈ که در شرایط تعادل از فاز جامد جدا شده و وارد فاز گاز شده‌اند، محاسبه گردد [33]. برای این منظور، در ابتدا یک ساختار بلوری پایدار از گوگرد عنصری (حلقه‌های S₈) ایجاد و در یک جعبه‌ی شبیه‌سازی قرار داده شد تا نقش فاز جامد را ایفا کند. سپس تعداد مناسبی از مولکول‌های گاز ترش (CH₄ و CO₂، H₂S) بر اساس نسبت‌های موردنظر در فضای باقیمانده‌ی جعبه توزیع گردید. برای جلوگیری از ایجاد فشارهای اضافی در لحظه‌های ابتدایی، ساختار اولیه با حداقل‌سازی انرژی و سپس یک مرحله پیش‌گرمایش کوتاه تثبیت شد. شبیه‌سازی‌ها در دما و فشارهای تعیین شده در جداول ۳ و ۴ اجرا شدند. کنترل دما و فشار به ترتیب با استفاده از ترموستات Nose-Hoover و باروستات Parrinello-Rahman انجام گرفت. مدت زمان شبیه‌سازی به گونه‌ای انتخاب شد که سامانه به تعادل فازی جامد-گاز برسد. معیارهای رسیدن به تعادل شامل پایدار

شدن انرژی پتانسیل، تراکم گاز، و تعداد مولکول‌های S* آزاد در فضای گاز بود. برای تشخیص مولکول‌های گوگردی که واقعا در فاز گاز حل شده بودند، از تحلیل خوشه‌بندی^۶ استفاده شد. به‌طوری‌که مولکول‌های S* جدا شده از توده‌ی جامد که در فاصله‌ی بیشتر از یک آستانه‌ی مشخص قرار داشتند، به‌عنوان گونه‌ی محلول در فاز گاز شناخته شدند. تعداد این مولکول‌ها در بازه‌ی نمونه‌برداری تعادل ثبت و با تقسیم بر حجم موثر فاز گاز، چگالی مولکولی گوگرد محاسبه گردید. سپس این چگالی با استفاده از عدد آووگادرو و وزن مولی S* به واحدهای مهندسی برای حلالیت (mol/sm^3) و (g/sm^3) تبدیل شد. به منظور آگاهی بیشتر از تئوری‌های مربوط به حلالیت گوگرد عنصری در مخلوط گازهای ترش می‌توان به سایر منابع و یا مقالات چاپ شده در این زمینه مراجعه نمود [17]. برای افزایش اطمینان، هر شبیه‌سازی سه بار تکرار گردید و برای هر سیستم، میانگین سه اجرای مستقل محاسبه و مقدار نهایی حلالیت همراه با انحراف معیار گزارش شد، تا اثر نوسانات آماری کاهش یافته و مقدار به‌دست‌آمده نمایانگر رفتار واقعی تعادل جامد-گاز باشد.

نتایج و بحث

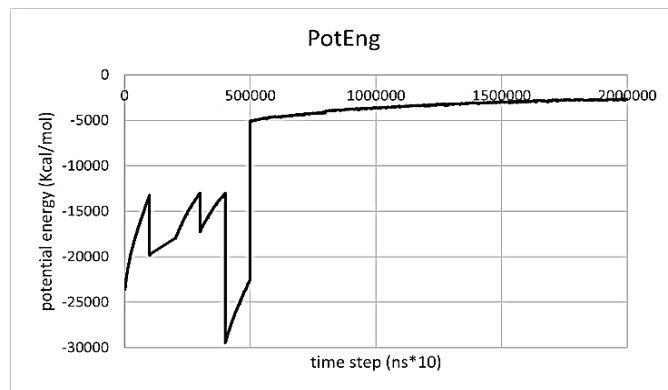
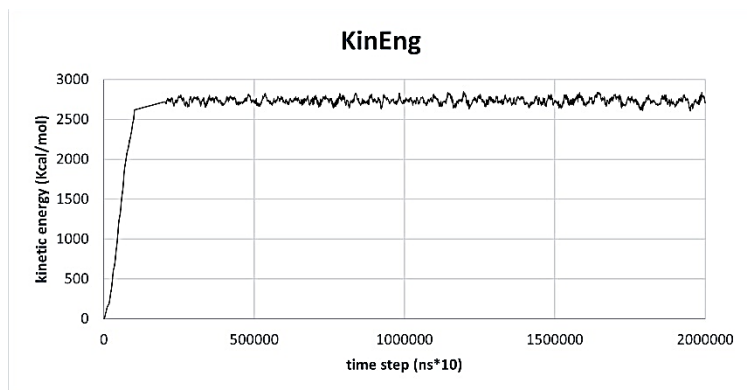
در این بخش با تحلیل داده‌های شبیه‌سازی شده و مقایسه‌ی آن‌ها با داده‌های آزمایشگاهی در مورد دقت و صحت شبیه‌سازی و حساسیت نتایج آن به پارامترهای مختلف بحث خواهد شد. یکی از جنبه‌های نوآورانه‌ی این پژوهش، بررسی سیستماتیک و تعیین شعاع برش بهینه به‌عنوان یکی از پارامترهای کلیدی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی است. شعاع برش نه‌تنها بر دقت پیش‌بینی حلالیت گوگرد تاثیرگذار است، بلکه نقش مستقیم در زمان اجرا و هزینه‌ی محاسبات شبیه‌سازی‌ها دارد. با بهینه‌سازی این پارامتر، تلاش شد تا ضمن افزایش دقت نتایج، چارچوبی کارآمدتر برای مطالعات آینده در این حوزه ارائه شود. علاوه بر این، در این مطالعه به‌جای میدان نیروی متداول EPM2، از میدان نیروی سه‌مرکزی توسعه‌یافته برای گاز CO₂ در شرایط فوق‌بحرانی استفاده شد که امکان توصیف دقیق‌تر برهم‌کنش‌های چندقطبی این گاز را فراهم می‌کند. این انتخاب، در کنار تنظیم بهینه پارامترهای عددی، منجر به کاهش محسوس خطای شبیه‌سازی نسبت به داده‌های آزمایشگاهی و بهبود عملکرد مدل در پیش‌بینی حلالیت گوگرد عنصری شد.

تحلیل انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی کل سیستم

برای اطمینان از دستیابی سامانه به تعادل ترمودینامیکی، روند تغییرات انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل کل، طی فرآیند شبیه‌سازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که پس از حدود 5×10^5 گام زمانی، نوسانات گذرای اولیه در هر دو کمیت کاهش یافته و مقادیر آن‌ها حول یک میانگین ثابت و بدون مشاهده‌ی هرگونه رانش بلند مدت پایدار می‌شوند. انرژی جنبشی کل سامانه پس از مرحله‌ی گرمایش اولیه به مقدار میانگین حدود 2500 kcal/mol رسیده و با نوسانی محدود پیرامون این مقدار حرکت می‌کند که بیانگر تثبیت سرعت‌های انتقالی و پایداری دمای سیستم است. انرژی پتانسیل نیز پس از ناپایداری‌های اولیه، روند یکنواختی یافته و در محدوده‌ای ثابت نوسان می‌کند که نشان‌دهنده‌ی تثبیت ساختار فضایی و برهم‌کنش‌های مولکولی است. مقایسه‌ی این دو نمودار و نبود هرگونه رانش^۷ در انرژی کل نشان می‌دهد که سامانه به تعادل ترمودینامیکی قابل قبول رسیده و شرایط عددی آن برای نمونه‌برداری از کمیت‌های تعادلی و محاسبه‌ی حلالیت گوگرد کاملاً مناسب است.

^۶ Cluster Analysis

^۷ Drift



ب

الف

شکل ۲ نمودار الف، تغییرات انرژی پتانسیل برحسب گام‌های زمانی مختلف و نمودار ب، تغییرات انرژی جنبشی را برحسب گام‌های زمانی برای سیستم سه جزئی شماره ۸ در دمای ۳۶۳/۲ کلوین و فشار ۴۰ مگاپاسکال

مقایسه نتایج با داده‌های تجربی

به منظور ارزیابی دقت و قابلیت اطمینان روش شبیه‌سازی، مقادیر حلالیت گوگرد عنصری به دست آمده از دینامیک مولکولی با داده‌های تجربی منتشر شده در مقالات، برای طیف گسترده‌ای از مخلوط‌های دوتایی و سه‌تایی از گازهای ترش، مقایسه شد. نتایج این مقایسه در دو جدول مجزا ارائه شده است. جدول ۲ داده‌های مربوط به مخلوط‌های دوتایی و جدول ۳ داده‌های مربوط به مخلوط‌های سه‌تایی را نشان می‌دهد. در هر دو جدول، برای تمامی شرایط دما، فشار و ترکیب درصدهایی که داده‌های آزمایشگاهی معتبر در دسترس بوده‌اند، شبیه‌سازی‌ها تکرار شد و مقدار خطای نسبی با استفاده از داده‌های شبیه‌سازی و آزمایشگاهی تعیین گردید. برای محاسبه‌ی خطای نسبی از رابطه‌ی استاندارد زیر استفاده شد:

$$(۱) \quad \text{مقدار آزمایشگاهی} - \text{مقدار شبیه سازی} \times ۱۰۰ = \frac{\text{مقدار خطای نسبی}}{\text{مقدار آزمایشگاهی}}$$

جدول ۳ نتایج مقدار حلالیت گوگرد عنصری (g/sm^3) در مخلوط‌های دوتایی از گازهای ترش

شماره	شماره ترکیب بر اساس جدول ۱	دما (K)	فشار (MPa)	مقدار حلالیت گوگرد آزمایشگاهی (g/sm^3)	مقدار حلالیت گوگرد حاصل از شبیه سازی (g/sm^3)	مقدار خطا (%)
۱	۱	۳۳۸	۲۰/۶۸	۱/۳۰۵۵	۱/۳۰۵۶	۱/۰۰۷
۲		۳۳۸	۲۷/۵۷	۱/۶۹۱	۱/۶۹۲	۱/۰۳۳
۳		۳۳۸	۳۴/۴۶	۱/۹۵۴	۱/۹۵۵	۰/۰۳۸
۴		۳۹۴	۳۴/۴۶	۱/۹۰۶۱	۱/۹۰۶۲	۰/۰۱۳
۵		۳۹۴	۲۰/۶۸	۱/۶۹۲	۱/۶۹۱	۰/۰۰۱
۶		۳۹۴	۲۷/۵۷	۶/۳۸۸	۶/۳۸۹	۰/۰۱۳
۷		۳۳۸	۲۰/۶۸	۶۷۰/۲	۶۷۰/۱۴۳	۰/۰۰۸
۸		۳۳۸	۲۷/۵۷	۱۱۱۳/۹	۱۱۱۳/۷۶۹	۰/۰۱۲

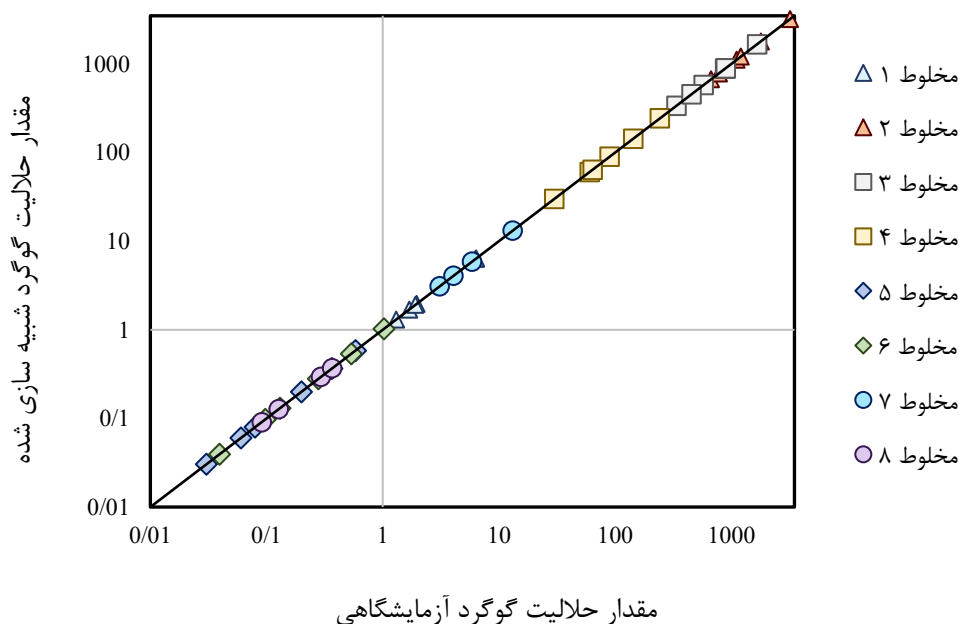
۰/۰۱۸	۱۲۱۰/۷۹	۱۲۱۱	۳۴/۴۶	۳۳۸	۲	۹
۰/۰۱۵	۷۸۳/۱۹	۷۸۳/۳	۲۰/۶۸	۳۹۴		۱۰
۰/۰۲۳	۱۷۹۶/۵۹	۱۷۹۷	۲۷/۵۷	۳۹۴		۱۱
۰/۰۱	۳۲۰۱/۰۶۴	۳۲۰۱/۴	۳۴/۴۶	۳۹۴		۱۲
۰/۰۰۳	۳۳۷/۹۹	۳۳۷/۹۸	۲۰/۶۸	۳۳۸	۳	۱۳
۰/۰۱۷	۵۷۷/۴۸	۵۷۷/۵۸	۲۷/۵۷	۳۳۸		۱۴
۰/۰۰۳	۸۸۲/۹۷	۸۸۳	۳۴/۴۶	۳۳۸		۱۵
۰/۰۱۹۷	۴۵۵/۵۱	۴۵۵/۶	۲۰/۶۸	۳۹۴		۱۶
۰/۴۹۳	۸۹۴/۷۶	۸۹۵	۲۷/۵۷	۳۹۴	۴	۱۷
۰/۰۰۳	۱۶۶۴/۷۵	۱۶۶۴/۸	۳۴/۴۶	۳۹۴		۱۸
۰/۰۶۵	۲۹/۸۹۱	۲۹/۹۱	۲۰/۶۸	۳۳۸		۱۹
۰/۰۵	۶۰/۴۴	۶۰/۴۷	۲۷/۵۷	۳۳۸		۲۰
۰/۰۲۲	۸۹/۶۶	۸۹/۶۸	۳۴/۴۶	۳۳۸	۵	۲۱
۰/۱۳۱	۶۴/۱۱۶	۶۴/۲	۲۰/۶۸	۳۹۴		۲۲
۰/۰۷۷	۱۴۳/۶۱	۱۴۳/۵	۲۷/۵۷	۳۹۴		۲۳
۰/۰۴۱	۲۴۳/۲	۲۴۳/۱	۳۴/۴۶	۳۹۴		۲۴
۰/۰۱۶	۰/۰۳۰۴۴	۰/۰۳۰۴۵	۲۰/۶۸	۳۳۸	۶	۲۵
۰/۰۰۳	۰/۰۶۰۲۲	۰/۰۶۰۲۳	۲۷/۵۷	۳۳۸		۲۶
۰/۰۳۵	۰/۰۷۹۸	۰/۰۷۹۷	۳۴/۴۶	۳۳۸		۲۷
۰/۰۳۶	۰/۱۹۹۵	۰/۱۹۹۴	۲۰/۶۸	۳۹۴		۲۸
۰/۰۱۶	۰/۳۶۵	۰/۳۶۵۱	۲۷/۵۷	۳۹۴	۷	۲۹
۰/۰۱۵	۰/۵۸۳۸	۰/۵۸۳۷	۳۴/۴۶	۳۹۴		۳۰
۰/۲۶۷	۰/۰۳۹۳	۰/۰۳۹۴	۲۰/۶۸	۳۳۸		۳۱
۰/۰۸۴	۰/۰۹۷۶	۰/۰۹۷۷	۲۷/۵۷	۳۳۸		۳۲
۰/۰۷۷	۰/۱۳۰۷	۰/۱۳۰۸	۳۴/۴۶	۳۳۸	۸	۳۳
۰/۰۱۵	۰/۲۷۹	۰/۲۷۹۱	۲۰/۶۸	۳۹۴		۳۴
۰/۰۶۴	۰/۵۳۶	۰/۵۳۵	۲۷/۵۷	۳۹۴		۳۵
۱/۰۶۷۹	۱/۰۲۷	۱/۰۲۶	۳۴/۴۶	۳۹۴		۳۶

جدول ۴ نتایج مقدار حلالیت گوگرد عنصری (g/sm³) در مخلوط های سه جزئی از گازهای ترش

شماره	شماره ترکیب بر اساس جدول ۱	دما (K)	فشار (MPa)	مقدار حلالیت گوگرد آزمایشگاهی (g/sm ³)	مقدار حلالیت گوگرد حاصل از شبیه سازی (g/sm ³)	مقدار خطا (%)
۱	۷	۳۳۸	۲۰/۶۸	۳/۰۹۶۳	۳/۰۹۶۶	۰/۰۰۷
۲		۳۳۸	۳۴/۴۶	۵/۸۶۴	۵/۸۶۶	۰/۰۲۸
۳		۳۹۴	۲۰/۶۸	۴/۰۶۷	۴/۰۶۸	۰/۰۰۵
۴		۳۹۴	۳۴/۴۶	۱۳/۱۰۸	۱۳/۱۰۷۹	۰/۰۱۷
۵		۳۴۳/۲	۳۰	۰/۰۹۱	۰/۰۹۰۲	۰/۸۷۹

۰/۲۳۶	۰/۱۲۶۷	۰/۱۲۷	۴۰	۳۴۳/۲	۸	۶
۰/۳۴۱	۰/۲۹۴	۰/۲۹۳	۳۰	۳۶۳/۲		۷
۰/۳۰۱	۰/۳۶۷۱	۰/۳۶۶	۴۰	۳۶۳/۲		۸

بررسی جداول نشان می‌دهد که برای تمام مخلوط‌ها و در تمام شرایط عملیاتی، خطای نسبی مقادیر پیش‌بینی شده کمتر از ۱٪ بوده است. همچنین میانگین خطای نسبی کل مجموعه داده‌ها حدود ۰/۰۸۲٪ محاسبه شده که نشان‌دهنده‌ی سازگاری بسیار خوب شبیه‌سازی با داده‌های تجربی است. این مقدار خطا، با توجه به پیچیدگی رفتار ترمودینامیکی گوگرد عنصری، ساختار حلقوی گوگرد (S₈) و حساسیت شدید آن به تغییرات دما و فشار، قابل توجه و از نظر صنعتی نیز کاملاً قابل قبول است. برای ارزیابی بهتر کارایی مدل به لحاظ بصری و آماری، یک نمودار پراکندگی^۸ شامل تمامی داده‌ها ترسیم شد که در آن مقادیر به دست آمده از شبیه‌سازی در محور عمودی و مقادیر تجربی متناظر روی محور افقی قرار گرفته‌اند. خط $y = x$ ، که بیانگر تطابق کامل میان شبیه‌سازی و آزمایش است، به‌عنوان معیار ایده‌آل صحت مدل رسم گردید. بررسی نمودار نشان می‌دهد که کلیه‌ی داده‌ها در مجاورت خط $y = x$ قرار داشته و پراکندگی آن‌ها بسیار محدود است، به‌گونه‌ای که هیچ نوع الگوی رانش سیستماتیک یا انحراف جهت‌داری مشاهده نمی‌شود. این رفتار بیانگر آن است که مدل نه تنها در محدوده‌ای خاص، بلکه در کل بازه‌ی داده‌های تجربی شامل همه‌ی دماها، فشارها و ترکیب درصدها، عملکردی پایا و قابل اطمینان دارد.



شکل ۳ نمودار مقادیر شبیه‌سازی شده‌ی حلالیت گوگرد عنصری در مخلوط‌های مختلف دوتایی و سه‌تایی از گازهای ترش برحسب (g/sm³) در مقایسه با مقادیر آزمایشگاهی متناظر با آن‌ها.

تطابق مناسب نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی، همراه با خطای نسبی پایین و رفتار منظم نقاط روی نمودار پراکندگی، نشان می‌دهد که پارامترهای انتخاب شده‌ی مولکولی، میدان‌های نیرو و تنظیمات شبیه‌سازی (NPT ensemble)، ترموستات و

^۸ Scatter Plot

باروستات (Nose-Hoover) به درستی انتخاب شده‌اند و مدل قادر است رفتار ترمودینامیکی تعادل جامد-گاز گوگرد را با دقت بالا پیش‌بینی کند. هم‌چنین، این نتایج تایید می‌کند که روش دینامیک مولکولی مورد استفاده در این مطالعه می‌تواند به عنوان ابزاری مطمئن برای پیش‌بینی حلالیت گوگرد عنصری در مخلوط‌های واقعی گاز ترش مورد استفاده قرار گیرد. موضوعی که برای طراحی و تحلیل واحدهای فرآورش، جلوگیری از رسوب گوگرد و مدیریت شرایط عملیاتی خطوط انتقال گاز اهمیت حیاتی دارد.

تحلیل حساسیت پارامترها

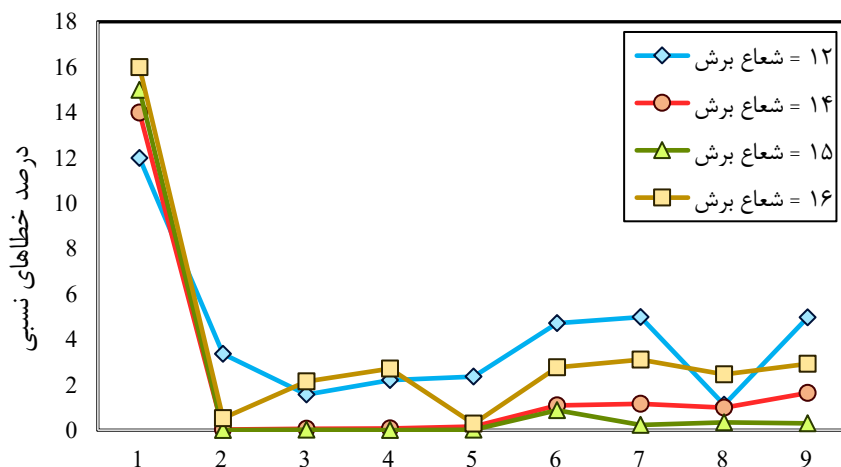
شبیه‌سازی دینامیک مولکولی همانند سایر روش‌های شبیه‌سازی به صورت ذاتی به مجموعه‌ای از پارامترهای ورودی وابسته است و دقت نتایج آن مستقیماً از کیفیت انتخاب این پارامترها تأثیر می‌پذیرد. از جمله عوامل تعیین‌کننده می‌توان به میدان نیرو، ساختار مولکولی به کاررفته برای گونه‌های گازی و گوگرد عنصری (S_8)، انتخاب هنگرد⁹ آماری، شعاع برش¹⁰ و طول بازه‌ی زمانی شبیه‌سازی اشاره کرد. به منظور کاهش اثرات ناشی از این متغیرها، در این مطالعه تمامی مدل‌های مولکولی از منابع معتبر و نسخه‌های به روز شده استخراج گردید تا اطمینان حاصل شود که ساختار هندسی و پارامترهای بین‌مولکولی هر جزء با مقادیر آزمایشگاهی و محاسباتی موجود سازگار است. از آن‌جا که تمامی شبیه‌سازی‌ها در شرایطی انجام شدند که بالاتر از دما و فشار بحرانی مخلوط‌های گازی بوده است، انتخاب میدان نیروی مناسب برای محدوده‌ی فوق‌بحرانی اهمیت ویژه‌ای داشت. در این راستا از مجموعه میدان نیروهایی استفاده شد که پایداری عددی بیشتری برای مخلوط‌های غنی از CH_4 و CO_2 ، H_2S ایجاد کرده و در مطالعات مشابه کمترین خطای گزارش شده را داشته‌اند. هم‌چنین برای تضمین پایداری شرایط ترمودینامیکی و جلوگیری از ایجاد رانش در انرژی یا حجم، هنگرد NPT با ترموستات و باروستات Nose-Hoover مورد استفاده قرار گرفت تا دما و فشار در طول شبیه‌سازی حول مقدار هدف ثابت باقی بمانند. به منظور حصول اطمینان از رسیدن سامانه به تعادل، طول کل شبیه‌سازی برابر با ۲۱ نانوثانیه انتخاب شد، مقدار ۱ نانوثانیه اولیه مربوط به مرحله‌ی پیش‌گرمایش، کاهش نوسانات، و حداقل کردن انرژی بوده و در تحلیل نهایی حذف گردید. این طولانی بودن بازه‌ی زمانی باعث شد سیستم فرصت کافی برای رسیدن به تعادل آماری و ترمودینامیکی پیدا کند و نمونه‌برداری تنها از بخش پایدار انجام شود. تجربه نشان می‌دهد که کوتاه بودن بازه زمانی می‌تواند منجر به نمونه‌برداری از داده‌های ناپایدار و غیرمتعادل شده و دقت مدل را کاهش دهد. شعاع برش یا شعاع قطع یکی از پارامترهای کلیدی و تأثیرگذار در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی است که محدوده‌ی فضای محاسبه‌ی برهم‌کنش‌های غیرپیوندی، شامل نیروهای واندروالسی و کولنی، را تعیین می‌کند. در حالت ایده‌آل، برای محاسبه‌ی نیروی وارد بر یک اتم مشخص (به عنوان مثال اتم i از مولکول j)، برهم‌کنش آن با تمامی اتم‌های موجود در جعبه شبیه‌سازی در نظر گرفته می‌شود. با این حال، در عمل ثابت شده است که در فواصل دورتر، سهم این برهم‌کنش‌ها ناچیز بوده و در نظر گرفتن کل طول جعبه شبیه‌سازی منجر به افزایش قابل توجه هزینه‌ی محاسباتی و زمان شبیه‌سازی بدون بهبود معنادار دقت نتایج می‌شود. از این‌رو، یک شعاع مشخص به عنوان شعاع برش انتخاب می‌شود تا تنها اتم‌های واقع در این محدوده به عنوان اتم‌های مؤثر در محاسبه‌ی برهم‌کنش‌های غیرپیوندی در نظر گرفته شوند. انتخاب نامناسب این پارامتر می‌تواند تأثیر مستقیمی بر دقت پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی، از جمله حلالیت گوگرد، داشته باشد. شعاع‌های برش کوچک‌تر از مقدار بهینه ممکن است منجر به حذف بخشی از برهم‌کنش‌های فیزیکی مؤثر و کاهش دقت شبیه‌سازی شوند، در حالی که افزایش شعاع برش تا رسیدن به مقدار بهینه موجب بهبود دقت نتایج می‌شود. با این حال، افزایش بیش از حد شعاع برش فراتر از مقدار بهینه، صرفاً

⁹ Ensemble

¹⁰ Cutoff Radius

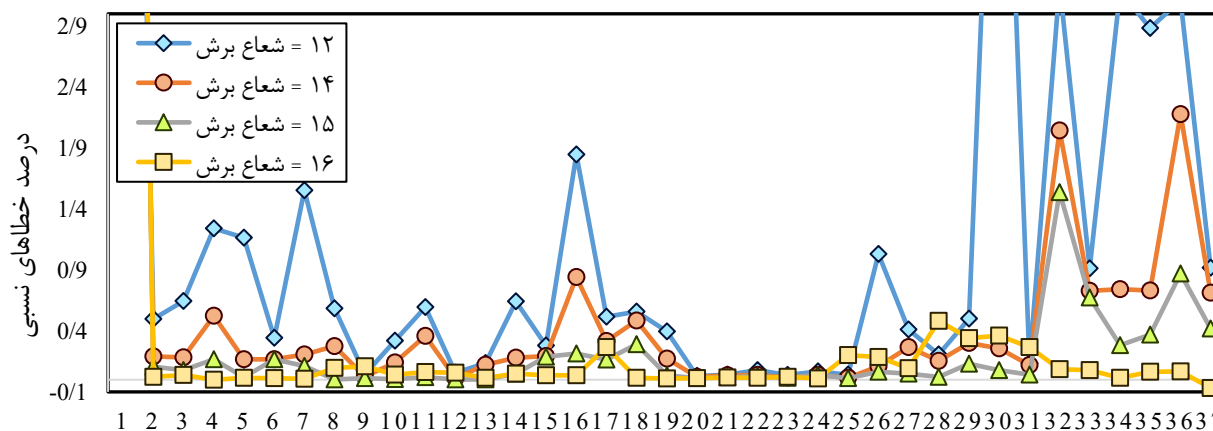
باعث افزایش حجم محاسبات و در نظر گرفتن برهم کنش‌هایی می‌شود که از نظر فیزیکی تاثیر معناداری بر سامانه ندارند. بر این اساس، در این پژوهش شعاع برش به صورت سیستماتیک مورد بررسی قرار گرفت و مقدار بهینه آن با هدف دستیابی به توازن مناسب میان دقت شبیه‌سازی و هزینه‌ی محاسباتی تعیین شد.

برای ارزیابی تاثیر این پارامتر، چندین شبیه‌سازی با شعاع‌های برش مختلف انجام شد و نتایج حاصل با داده‌های تجربی معتبر مقایسه گردید. شکل ۴ و شکل ۵ نمودارهای مربوط به درصد خطاهای نسبی محاسبه شده را به ترتیب برای مخلوط‌های سه جزیی و دو جزیی به ازای شعاع‌های برش مختلف نمایش می‌دهد. تحلیل نتایج بیانگر آن است که انتخاب شعاع برش ۱۵ آنگستروم برای مخلوط‌های سه‌تایی و ۱۶ آنگستروم برای مخلوط‌های دوتایی مقدار بهینه‌ای است.



داده های آزمایشگاهی مخلوط های سه جزیی

شکل ۴ نمودار درصد خطاهای نسبی محاسبه شده در پیش‌بینی حلالیت گوگرد عنصری برای کلیه‌ی داده‌های مربوط به مخلوط گازهای ترش سه جزیی، به ازای شعاع‌های برش مختلف.



داده های آزمایشگاهی مخلوط های دو جزیی

شکل ۵ نمودار درصد خطاهای نسبی محاسبه شده در پیش‌بینی حلالیت گوگرد عنصری برای کلیه‌ی داده‌های مربوط به مخلوط گازهای ترش دو جزیی، به ازای شعاع‌های برش مختلف.

همان گونه که در شکل های ۴ و ۵ مشخص است، مقادیر کمتر از شعاع برش بهینه باعث حذف بخشی از برهم کنش های مؤثر شده و خطای نسبی شبیه سازی را افزایش داده است، در حالی که افزایش بیش از اندازه ی شعاع برش نیز، نه تنها دقت نتایج شبیه سازی را بهبود نمی بخشد بلکه منجر به افزایش غیرضروری هزینه ی محاسبات و همچنین تشدید نوسانات آماری می گردد. سازگاری نتایج برای هر دو گروه از مخلوط های دوتایی و سه تایی نشان داد که مدل نه تنها در شرایط ساده، بلکه در ترکیب های پیچیده تر نیز رفتار پایدار و قابل اعتمادی ارائه می دهد. بنابراین، پارامترهای انتخاب شده و میدان های نیروی به کار رفته توانسته اند حلالیت گوگرد عنصری را در مخلوط های متان-هیدروژن سولفید، متان-کربن دی اکسید، و همچنین مخلوط های سه تایی با دقت قابل توجهی پیش بینی و بازتولید کنند.

نتیجه گیری

در این پژوهش، به منظور بررسی رفتار تعادلی گوگرد عنصری در مخلوط های دوتایی و سه تایی گازهای ترش، از شبیه سازی دینامیک مولکولی با استفاده از نرم افزار LAMMPS بهره گرفته شد. انتخاب دقیق میدان های نیرو، مدل سازی ساختار مولکولی صحیح گونه های گازی و گوگرد (S_8)، و پیاده سازی شبیه سازی ها در هنگرد NPT با ترموستات و باروستات Nose-Hoover، امکان بازتولید معتبر رفتار تعادل جامد-گاز را فراهم ساخت. تحلیل انرژی های جنبشی و پتانسیل نشان داد که سامانه در تمامی حالت ها به تعادل ترمودینامیکی پایدار رسیده و فاقد هرگونه رانش بلند مدت بوده است، موضوعی که صحت نمونه برداری از کمیت های تعادلی را تضمین می کند.

مقایسه ی نتایج شبیه سازی با داده های آزمایشگاهی معتبر برای گستره ی وسیعی از دما، فشار و ترکیب درصدهای مخلوط های گازی، نشان داد که مدل حاضر قادر است حلالیت گوگرد عنصری را با خطای نسبی کمتر از ۱٪ پیش بینی کند. نمودار پراکندگی حلالیت شبیه سازی شده در برابر مقادیر تجربی نیز مؤید این موضوع بود، به طوری که تمامی نقاط در مجاورت خط $y = x$ قرار گرفته و هیچ گونه انحراف سیستماتیک قابل ملاحظه ای مشاهده نشد. این انطباق بالا، کارایی مدل را حتی در شرایط فوق بحرانی، که حساسیت سیستم نسبت به تغییرات دما و فشار افزایش می یابد، تایید می کند.

علاوه بر این، تحلیل حساسیت پارامترها نشان داد که انتخاب شعاع برش مناسب تاثیر بسزایی بر دقت نتایج دارد. مقادیر بهینه ی شعاع برش برابر با ۱۵ آنگستروم برای مخلوط های دوتایی و ۱۶ آنگستروم برای مخلوط های سه تایی تعیین شد. مقادیر کمتر از این محدوده منجر به حذف بخشی از برهم کنش های مؤثر و افت دقت، و مقادیر بزرگ تر موجب افزایش هزینه ی محاسباتی بدون بهبود محسوس نتایج می شدند. این رفتار سازگار نشان داد که مدل از پایداری عددی و فیزیکی قابل قبولی برخوردار بوده و قابلیت تعمیم به ترکیب های پیچیده تر را دارد. به طور کلی، یافته های این پژوهش نشان داد که شبیه سازی دینامیک مولکولی می تواند به عنوان روشی قابل اعتماد و دقیق برای پیش بینی حلالیت گوگرد عنصری در مخلوط های واقعی گاز ترش مورد استفاده قرار گیرد. این توانایی به ویژه در کاربردهای صنعتی، از جمله طراحی واحدهای فرآورش، کنترل شرایط عملیاتی خطوط انتقال، جلوگیری از رسوب گوگرد و بهبود مدل سازی مخازن گاز ترش، دارای اهمیت حیاتی است.

با توجه به نتایج به دست آمده، مسیرهای متعددی برای تکمیل و توسعه ی این پژوهش در مطالعات آینده قابل پیشنهاد است. از منظر مدل سازی، گسترش چارچوب شبیه سازی حاضر به سیستم های چندجزئی پیچیده تر شامل هیدروکربن های سنگین تر و بررسی اثر ترکیبات ناخالصی می تواند به بهبود پیش بینی حلالیت گوگرد در شرایط واقعی مخازن و خطوط انتقال منجر شود. همچنین ترکیب نتایج شبیه سازی دینامیک مولکولی با مدل های ترمودینامیکی پیوسته، نظیر معادلات حالت یا روابط تجربی اصلاح شده، این امکان را فراهم می کند تا از داده های مولکولی به عنوان ورودی یا ابزار کالیبراسیون در مدل های مهندسی استفاده شود. از منظر کاربردی نیز، نتایج این مطالعه می تواند در برآورد دقیق تر شرایط تشکیل یا رسوب گوگرد عنصری در فرآیندهای

تولید و انتقال گاز ترش، طراحی راهبردهای کنترلی و انتخاب محدوده‌های ایمن عملیاتی مورد استفاده قرار گیرد. علاوه بر این، چارچوب ارائه‌شده برای تعیین پارامترهای بهینه شبیه‌سازی، به‌ویژه شعاع برش، می‌تواند به‌عنوان یک راهنمای عملی برای کاهش هزینه‌ی محاسباتی و افزایش دقت مطالعات مشابه در حوزه مهندسی نفت و گاز به کار گرفته شود.

Molecular Dynamics Simulation of Elemental Sulfur Solubility In Binary and Ternary Mixtures of Sour Gases

Abbas Halvaei ¹, Pouya Hosseinifar ^{1,*}, Nadiieh Salehi ²

1. *Petroleum University of Technology, Ahvaz Faculty of Petroleum, Department of Gas Engineering, Ahvaz, Iran*
2. *Petroleum University of Technology, Ahvaz Faculty of Petroleum, Department of Petroleum Engineering, Ahvaz, Iran*

Abstract

Elemental sulfur deposition represents a major operational challenge in sour gas reservoirs and in gas production, transportation, and processing facilities. A decrease in sulfur solubility under operating conditions can lead to flowline blockage, production losses, intensified corrosion, and serious flow-assurance problems. Therefore, accurately predicting sulfur solubility across varying temperatures, pressures, and gas compositions is of substantial industrial relevance. In this study, molecular dynamics (MD) simulations were employed using the LAMMPS package to predict the solubility of elemental sulfur in eight sour-gas mixtures, including six binary and two ternary systems. The molecular modeling framework utilized validated force fields: the Ballone potential for S₈, a three-center model for CO₂, and Lennard-Jones and OPLS-AA models for the remaining gas components. Simulations were carried out in the NPT ensemble for 21 ns, and equilibrium states were identified after removing the transient region based on potential energy, kinetic energy, and the number of free S₈ molecules. Sulfur solubility was quantified by determining the number of S₈ molecules dissociated from the solid phase and dispersed into the gas phase using cluster-analysis techniques, followed by conversion into engineering units. The predicted values were compared against reliable experimental data for all gas mixtures. The results demonstrated that the MD approach accurately reproduced sulfur solubility, with an overall relative error below 1%. Sensitivity analysis indicated that selecting an appropriate cutoff radius significantly enhances numerical stability and model accuracy. Overall, the findings demonstrate that molecular dynamics is capable of reliably predicting the equilibrium solubility behavior of elemental sulfur in binary and ternary sour-gas mixtures. This computational approach provides a robust tool for analyzing sulfur deposition in sour-gas reservoirs and for optimizing the design and operational conditions of processing and transportation systems.

Keywords: Molecular dynamics simulation, Elemental sulfur, Sour gas, LAMMPS, Solubility