





مؤسسه آموزش عالی انرژی
دانشکده فنی و مهندسی
پایان نامه دوره کارشناسی ارشد
مهندسی مکانیک - تبدیل انرژی

عنوان

شبیه سازی و بهینه سازی واحد تولید گوگرد با استفاده از نرم افزار Aspen HYSYS

استاد راهنما:

دکتر آرزو غفاری

استاد مشاور:

دکتر محمدرضا عظیمی

پژوهشگر:

میلاد نجفی

زمستان ۱۳۹۷

تقدیم به:

✓ تمامی پویندگان طریق علم و معرفت.

تشکر و قدردانی:

حمد و سپاس خدای را که توفیق کسب دانش و معرفت را به ما عطا فرمود. در اینجا بر خود لازم می‌دانم از تمامی اساتید بزرگوار، به ویژه اساتید دوره‌ی کارشناسی ارشد که در طول سالیان گذشته مرا در تحصیل علم و معرفت و فضائل اخلاقی یاری نموده‌اند تقدیر و تشکر نمایم.

از استاد گرامی و بزرگوار سرکار خانم **دکتر آرزو غفاری** که راهنمایی اینجانب را در انجام تحقیق، پژوهش و نگارش این پایان نامه تقبل نموده‌اند، نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم.

از جناب آقای **دکتر محمدرضا عظیمی** به عنوان مشاور که با راهنمایی خود مرا مورد لطف قرار داده‌اند کمال تشکر را دارم.

چکیده:

یکی از فرایندهای موجود در صنایع پالایشگاهی، فرایند بازیابی گوگرد از جریان گاز اسیدی می‌باشد. در سطح دنیا تلاش‌های وسیعی جهت افزایش راندمان این فرایند و کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری انجام شده است. نرم‌افزارهای شبیه ساز به مهندسين فرایند کمک بسیار بزرگی می‌کند چون مهندس فرایند با استفاده از این نرم‌افزارها می‌تواند اثر کلیه پارامترها را در شرایط خاص منطقه بر روی جریان‌های خروجی بررسی و با اندازه‌گیری مقادیر مهم جریان‌های خروجی، یک حالت بهینه برای انجام فرایند معرفی کند. بهتر است با استفاده از نرم‌افزار Aspen Hysys و یا با استفاده از زبان‌های برنامه نویسی عمل شبیه سازی انجام شود. نتایج شبیه سازی نشان می‌دهد تولید گوگرد برای خوراک گازی با دبی 1542.5216 kg/h حدود 698.9309 kg/h گوگرد به گونه‌ی S، مقدار 0.1008 kg/h از نوع S₂، مقدار 0.0121 kg/h از نوع S₃، مقدار 0.0104 kg/h از نوع S₄، 0.7338 kg/h از نوع S₅، مقدار 21.4887 kg/h از نوع S₆، مقدار 14.2223 kg/h از نوع S₇ و 119.7722 kg/h از نوع S₈ می‌باشد.

کلمات کلیدی: گوگرد، خوراک، بازیافت، گاز، شبیه سازی، کلاوس، نتایج

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول کلیات تحقیق
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ روش کار انجام شده
۴	۳-۱ خواص و کاربرد گوگرد
۷	فصل دوم مروری بر کارهای گذشته
۸	۱-۲ مقدمه
۸	۱-۱-۲ جذب روی جامدات
۸	۲-۱-۲ تبدیل مستقیم
۸	۳-۱-۲ جذب برگشت پذیر
۹	۲-۲ روش کلاوس
۱۰	۳-۲ روش‌های بازیابی گوگرد مطرح شده در مقالات علمی
۱۲	۱-۳-۲ فرایندهای ارتلوف
۲۶	۲-۳-۲ فرایندهای گروه پارسون ای و سی
۲۷	۳-۳-۲ پرو کلاوس
۲۹	۴-۳-۲ آخرین توسعه‌ی گروه پارسون ای و سی
۳۷	۴-۲ انتخاب بهترین فرایند بازیابی گوگرد
۳۹	فصل سوم شبیه سازی شیرین سازی
۴۰	۱-۳ مقدمه
۴۰	۲-۳ شبیه سازی فرایند شیرین سازی گاز طبیعی توسط محلول آمین DEA
۴۶	فصل چهارم شبیه سازی و تحلیل نتایج واحد بازیافت گوگرد (SRU)
۴۷	۱-۴ مقدمه
۴۸	۲-۴ شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد (SRU)
۵۹	نتیجه گیری
۵۹	پیشنهادهای
۶۰	فهرست منابع

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ مشخصات گوگرد.....	۴
جدول ۱-۲ نوآوری‌های تکنولوژی گوگرد در دهه‌های اخیر توسط گروه پارسون ای و سی.....	۱۱
جدول ۱-۳ مشخصات فرایندی خوراک ورودی واحد تصفیه‌ی گاز.....	۴۲
جدول ۲-۳ ترکیب درصد مواد درخوراک ورودی پالایشگاه تصفیه‌ی گاز.....	۴۲
جدول ۳-۳ مشخصات حلال MDEA.....	۴۲
جدول ۴-۳ نتایج حاصل از شبیه سازی گاز تصفیه شده.....	۴۴
جدول ۵-۳ ترکیب درصد مواد در جریان غنی از گازهای اسیدی.....	۴۵
جدول ۱-۴ مشخصات خوراک ورودی به واحد SRU.....	۴۸
جدول ۲-۴ مشخصات جریان هوای ورودی به واحد SRU.....	۴۹
جدول ۳-۴ استوکیومتری واکنش در Reaction Furnace.....	۴۹
جدول ۴-۴ مشخصات ترکیبات در جریان خروجی از Reaction Furnace.....	۵۱
جدول ۵-۴ مشخصات شرایط فرایندی راکتور واکنشی Reaction Furnace.....	۵۱
جدول ۶-۴ نتایج شبیه سازی راکتور اول.....	۵۲
جدول ۷-۴ نتایج شبیه سازی راکتور دوم در واحد SRU با Aspen Hysys.....	۵۳
جدول ۸-۴ ترکیب درصد گوگرد و گونه‌های مختلف گوگردی تولید شده.....	۵۳
جدول ۹-۴ بررسی اقتصادی Utility های واحد SRU.....	۵۵
جدول ۱۰-۴ استاندارد درصد ترکیبات رها شده توسط واحد SRU در محیط.....	۵۷
جدول ۱۱-۴ نتایج شبیه سازی برای خوراک واحد زباله سوز.....	۵۸

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ اثر سولفید هیدروژن بر ویسکوزیته‌ی مایع مذاب گوگرد و رابطه‌ی آن با دما	۵
شکل ۱-۲ توزیع گونه‌های بخار گوگرد بر اساس دما	۶
شکل ۱-۲-۱ نمایشی از فرایند کلاوس اصلاح شده‌ی ارتلوف	۱۳
شکل ۱-۲-۲ نمایشی از فرایند جذب سطحی بستر سرد	۱۶
شکل ۱-۲-۳ نمایشی از فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده	۱۸
شکل ۱-۲-۴ نمایشی از بخش هیدرولیز/هیدروژناسیون فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده	۲۰
شکل ۱-۲-۵ نمایشی از بخش quench فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده‌ی ارتلوف	۲۲
شکل ۱-۲-۶ نمایشی از بخش تماس فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده‌ی ارتلوف	۲۳
شکل ۱-۲-۷ نمایشی از بخش احیای فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده‌ی ارتلوف	۲۵
شکل ۱-۲-۸ الف دیاگرام جریان فرایندی ساده شده‌ی فرایند پرو کلاوس سه مرحله‌ای	۳۲
شکل ۱-۲-۸ ب دیاگرام جریان فرایندی ساده شده‌ی فرایند پرو کلاوس چهار مرحله‌ای	۳۵
شکل ۱-۳ شماتیک شبیه سازی شده‌ی واحد تصفیه‌ی گاز جزیره‌ی سیری با نرم افزار Aspen Hysys	۴۳
شکل ۱-۴ شماتیک کلی واحد بازیافت گوگرد	۴۷
شکل ۱-۴-۲ شماتیک شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد با Aspen Hysys	۵۰
شکل ۱-۴-۳ شماتیک شبیه سازی واحد SRU با Aspen Energy Analyzer	۵۴
شکل ۱-۴-۴ نسبت تغییرات آنتالپی و دمای واحد SRU	۵۵
شکل ۱-۴-۵ شماتیک شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد با Aspen Economics Ananlyzer	۵۶

فصل اول

کلیات تحقیق

۱-۱ مقدمه:

واحد NGL به عنوان اولین پالایشگاه گاز-گازمایع شرکت نفت فلات قاره می باشد که در جنوب غربی جزیره ی سیری و در خلیج فارس در زمینی به مساحت ۱۸ هکتار واقع شده است. هدف از این طرح جمع آوری گازهای همراه جزیره ی سیری و استحصال میعانات گازی با ظرفیت طراحی ۴ میلیون متر مکعب (۱۴۲ میلیون فوت مکعب) گاز همراه و ۱۰۶ متر مکعب در روز (۶۶۵ بشکه در روز) میعانات گازی در منطقه می باشد که با بهره برداری از این پروژه، علاوه بر جلوگیری از آلودگی محیط زیست، ایجاد فرصت های شغلی و بهره برداری از پتانسیل های انرژی موجود در کشور، باعث درآمد ارزی حدوداً ۱۵۰ میلیون دلار در سال خواهد شد. گاز حاصل از منابع و صنایع نفت، گاز و پتروشیمی شامل مقادیری از CO_2 و H_2S است که به آن گاز ترش می گویند. H_2S یک ماده ی سمی است که باید حذف شود، ضمناً این گاز به شدت خورنده است و هنگام سوختن تولید SO_2 می کند که هم سمی و هم خورنده است [۱]. بنابراین تبدیل H_2S به گوگرد و بازیابی گوگرد موجود در گاز ترش یک فرایند بسیار مهم است چون یک ماده سمی و خورنده را تبدیل به یک ماده قابل فروش و با ارزش مانند گوگرد می کند.

یکی از فرایندهای موجود در صنایع پالایشگاهی، فرایند بازیابی گوگرد از جریان گاز اسیدی می باشد. در سطح دنیا تلاش های وسیعی جهت افزایش راندمان این فرایند و کاهش هزینه های سرمایه گذاری انجام شده است. نرم افزارهای شبیه ساز به مهندسين فرایند کمک بسیار بزرگی می کند چون مهندس فرایند با استفاده از این نرم افزارها می تواند اثر کلیه ی پارامترها را در شرایط خاص منطقه بر روی جریان های خروجی بررسی و با اندازه گیری مقادیر مهم جریان های خروجی، یک حالت بهینه برای انجام فرایند معرفی کند؛ همچنین می تواند با مطرح کردن فرض هایی در مورد تغییر تجهیزات به منظور بهتر کردن شرایط فرایندی و یا حذف قسمت های فرایندی اضافی و اعمال آنها در نرم افزارهای شبیه ساز، هزینه های مربوط به سرمایه گذاری را بهینه کند. بنابراین در شرایط امروزی نرم افزارهای شبیه ساز جهت توسعه فرایندهای بزرگ لازم و ضروری می باشند. امروزه نرم افزارهایی جهت

مدل کردن و شبیه سازی فرایندهای شیمیایی تولید شده‌اند که از جمله می‌توان به نرم‌افزارهای اختصاصی جهت مدل‌سازی فرایند بازیابی گوگرد اشاره کرد.

استفاده از این نرم‌افزارها یا هزینه زیادی را می‌طلبد و یا اینکه به دلیل مسائلی از قبیل تحریم قابل دستیابی نیستند. بنابراین شبیه سازی باید متناسب با امکانات موجود انجام شود. با استفاده از نرم افزار Aspen Hysys و یا با استفاده از زبان‌های برنامه نویسی عمل شبیه سازی انجام شود. با توجه به آنکه سینتیک واکنش‌های اصلی و جانبی فرایند به طور دقیق مشخص نیست از برنامه نویسی نمی‌توان استفاده کرد. از طرف دیگر چون این قسمت با استفاده از نرم‌افزار Aspen Hysys شبیه سازی شده است بهینه سازی نیز با همان نرم‌افزار انجام می‌گردد.

۲-۱ روش کار انجام شده:

در ابتدای پروژه به طور مختصر به مشخصات فیزیکی و کاربرد محصول این فرایند یعنی گوگرد پرداخته شده است. در فصل دوم اصول فرایند کلاوس به طور جزئی و دقیق بیان شده است. نتیجه‌ای که از این فصل استنباط می‌شود این است که اساس همه‌ی توسعه‌ها و تغییرات جدید، روش قدیمی کلاوس می‌باشد و مروری جزئی به مسئله بهره‌وری انرژی نیز گردیده است. در فصل سوم پس از ذکر تاریخچه‌ی انواع فرایندهای بازیابی گوگرد، آخرین و جدیدترین تکنولوژی‌ها در جهت توسعه و بهینه سازی فرایند بازیابی گوگرد در سطح دنیا مطرح شده است. نتایج ذکر شده در این بخش با کاوش و جستجو در مقالات علمی به دست آمده است. با توجه به مطالب مندرج در فصل دوم و سوم این نکته مشخص می‌شود که مهمترین مرحله و قسمت فرایند کلاوس مرحله احتراق یا کوره‌ی واکنشی فرایند می‌باشد. با توجه به مشخص نبودن سینتیک واکنش‌ها و زمان عمر گونه‌های رادیکالی، در فصل چهارم مدل‌سازی کوره به طور ماکروسکوپی انجام شده است. در ادامه‌ی کار با استفاده از نرم‌افزار Aspen Hysys کل فرایند در حالت استاتیک شبیه سازی شده و نتایج حاصل از شبیه سازی با نتایج واقعی مقایسه شده است و بهینه سازی مصرف انرژی در این واحد انجام شده است.

۱-۳ خواص و کاربرد گوگرد:

گوگرد یک عنصر شیمیایی غیر فلزی می باشد که علامت شیمیایی آن S است. مشخصات آن در جدول ۱-۱ آمده است. گوگرد یک عنصر قدیمی است و اولین بار توسط لاوزیه کشف شد. گوگرد به طور وسیعی در طبیعت پراکنده است. برای مثال در معادن و سنگ های معدنی، پیریت های آهنی، آلیاژهای روی، باریت و غیره به طور وسیعی وجود دارد که البته به فرم ترکیب نشده در مناطق آتشفشانی، ترکیبات زیر زمینی سیسیل، تگزاس و لوئیزیانا نیز وجود دارد. گوگرد اغلب از ذغال سنگ، نفت و گاز طبیعی حاصل می شود. این ماده ی شیمیایی در شهاب سنگ ها و خطوط کمرنگ آتشفشانی وجود دارد. این اعتقاد وجود دارد که رنگ های مجازی سیاره ی ژوپیتر در نتیجه ی ترکیبات مذاب، جامد و یا گازی گوگرد است [۱].

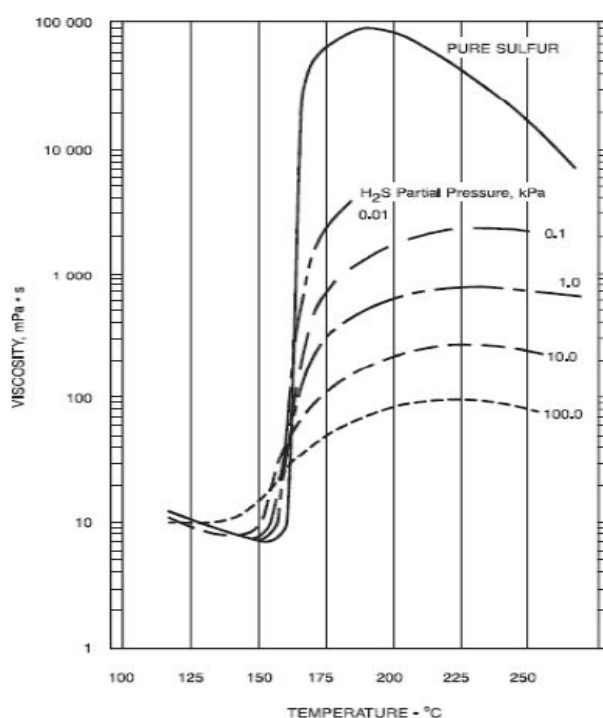
گوگرد یکی از اجزای سلول زنده است. اسیدهای آمونیاکی، سیستئین، متیونین، هموسیستئین و تورین که به عنوان آنزیم عمل می کنند حاوی گوگرد هستند. گوگرد در بیشتر پروتئین ها وجود دارد و همچنین توسط گیاهان از خاک به فرم یون های سولفات جذب می شود [۲].

جدول (۱-۱) مشخصات گوگرد [۱]

شماره در جول تناوبی	16
جرم مولکولی	32.06 g/mol
نقطه ذوب	
رومبیک	112.8 °C
مونوکلینیک	119 °C
آمورف	120 °C
نقطه جوش	444.479 °C
چگالی در 20 °C	
رومبیک	2.07
مونوکلینیک	1.957
آمورف	1.29
ظرفیت	+2 , +4 , +6

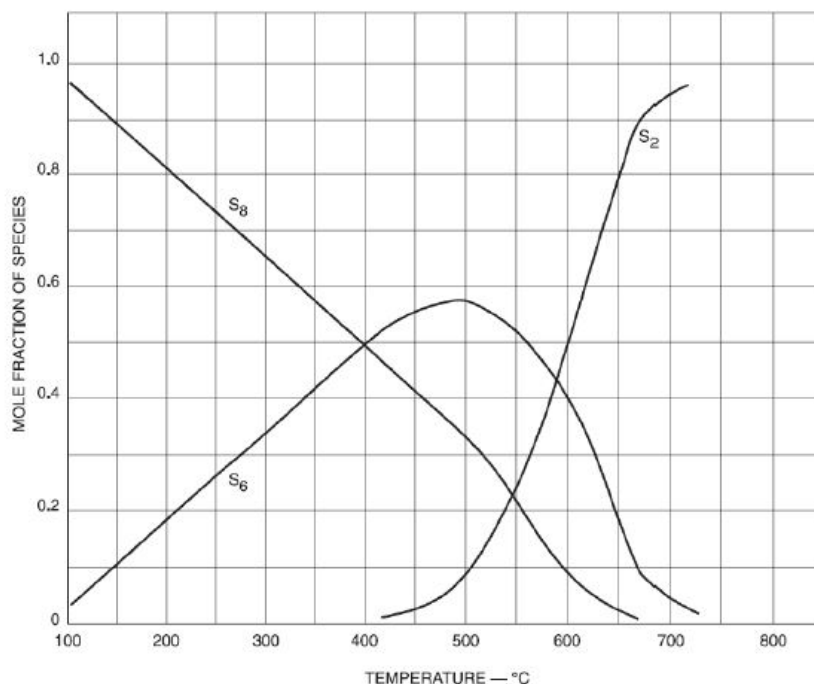
گوگرد در گروه ۶ اصلی جدول تناوبی است و به سه فرم رومبیک، آمورف و مونوکلینیک تولید می‌شود. مشخصات ظاهری این عنصر شکنندگی، زرد روشن، بی‌بو، بی‌مزه و غیر قابل انحلال در آب می‌باشد. دو فرم آن حالت کریستالی دارد و از مولکول‌های هشت ضلعی اتم گوگرد ساخته شده است. گوگرد رومبیک ساختمان کریستالی دارد و تا دمای کمتر از ۹۹/۵ درجه‌ی سانتی‌گراد پایدار است. بیشتر گوگرد موجود، به فرم رومبیک است. گوگرد مونوکلینیک یا منشوری، فرم طویل شبیه سوزن و کریستال‌های شفاف دارد. در دمای بین ۹۹/۵ درجه‌ی سانتی‌گراد و نقطه‌ی ذوب پایدار است اما در دمای اتاق به فرم رومبیک برمی‌گردد [۳].

گوگرد آمورف تیره، غیر کریستالی و شبیه مواد صمغ می‌باشد. این گوگرد از سرمایش سریع مایع مذاب گوگرد حاصل می‌شود. به طور مثال از ریختن گوگرد مذاب در داخل آب سرد حاصل می‌شود و این فرم به کندی به حالت رومبیک برمی‌گردد. فرم‌های کریستالی در دی سولفید کربن قابل حل هستند اما فرم آمورف این قابلیت را ندارد. ویسکوزیته‌ی مایع گوگرد با افزایش دما و حرارت زیاد می‌شود. این خاصیت باعث تشکیل زنجیر پلیمری طویل مولکول‌های گوگرد می‌شود [۵]. شکل ۱-۱ نشان می‌دهد که H_2S حل شده چگونه بر ویسکوزیته‌ی مایع گوگرد اثر می‌کند.



شکل (۱-۱) اثر سولفید هیدروژن بر ویسکوزیته‌ی مایع مذاب گوگرد و رابطه‌ی آن با دما [۶]

هنگامی که دما تا بالاتر از ۱۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد افزایش می‌یابد رنگ مایع گوگرد تیره می‌شود. در دمای ۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به قهوه‌ای تیره/مشکی می‌رسد و در نقطه جوش ۴۴۴ درجه‌ی سانتی‌گراد تیره می‌شود. شکل ۱-۲ نشانگر توزیع اجزای گوگرد S_8 ، S_6 ، S_2 می‌باشد. گوگرد یک عنصر به طور شیمیایی فعال است، ترکیبات زیادی را تشکیل می‌دهد و همچنین در ترکیبات آلی از قبیل مرکاپتان‌ها و تیول‌ها شرکت دارد. گوگرد در هوا با شعله‌ی آبی می‌سوزد و SO_2 را تشکیل می‌دهد [۶].



شکل (۱-۲) توزیع گونه‌های بخار گوگرد بر اساس دما [۶]

گوگرد عنصری در باروت سیاه، کبریت‌ها و کارهای آتشی کاربرد دارد. در لاستیک، حشره‌کش‌ها و تولید کودهای فسفاتی نیز کاربرد دارد. کاربرد اصلی گوگرد در تولید ترکیبات آن است. مهمترین ترکیب گوگرد، اسید سولفوریک است که کاربردهای زیادی دارد. ترکیب دیگر SO_2 است که به عنوان عامل تمیز کننده، گند زدا و عامل سرد کننده استفاده می‌شود. سدیم بی‌سولفیت در تولید کاغذ، CS_2 یک حلال آلی مهم، H_2S و SO_2 به عنوان عامل فعال شیمیایی استفاده می‌شوند [۵].

فصل دوم

مروری بر کارهای گذشته

۲-۱ مقدمه:

در فصل اول اشاره به گازهای ترش و روش کلاوس شد. تا کنون جهت حذف H_2S از جریان گاز ترش فرایندهای متعددی مورد استفاده قرار گرفته است.

فرایندهای متعدد شامل موارد زیر می‌باشند:

(۱) جذب روی جامدات (۲) تبدیل مستقیم (۳) جذب برگشت پذیر

۲-۱-۱ جذب روی جامدات:

از یک جاذب کربنی با غربال مولکولی استفاده می‌شود. H_2S از جریان گاز اسیدی توسط بخار یا گازهای گرم تحت خلأ جدا می‌شود که این یک حالت فیزیکی است. به طور شیمیایی ماده‌ی فعالی نظیر اکسید آهن یا اکسید روی با H_2S واکنش می‌دهد یا اینکه سطح کاتالیستی نظیر کربن فعال یا آلومین، H_2S را به گوگرد تبدیل می‌کند [۷].

۲-۱-۲ تبدیل مستقیم:

در این روش سولفید هیدروژن موجود در جریان گازهای ترش توسط یک محلول آبی همگن وارد واکنش شیمیایی شده و به طور مستقیم به گوگرد تبدیل می‌شود. محلول حاصل به حالت اولیه‌ی خود احیا می‌شود و گوگرد موجود در آن به طرق مختلف جدا می‌شود. این روش برای جریان‌های کم فشار و غلظت‌های کم H_2S استفاده می‌شود.

۲-۱-۳ جذب برگشت پذیر:

این روش نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد. در این روش از یک حلال استفاده می‌شود. که به طور انتخابی H_2S را از گاز اسیدی جذب می‌کند. اساس این روش واکنش شیمیایی

برگشت پذیر بین H_2S و یک محلول آلی قلیایی ضعیف است که کمپلکس یا نمک ضعیف حاصل، در اثر حرارت به مواد اولیه تجزیه می شود [۲۰].

آلکانو آمین ها به فرمول RNH_2 دسته ای از مشتقات آلی آمونیاکی هستند که دارای خاصیت بازی و حلالیت آلی خوبی می باشند. معمول ترین آمینی که تا کنون مورد استفاده قرار گرفته است مونو اتانول آمین یا MEA است که در بین آمین ها قویترین باز بوده و به آسانی با H_2S و CO_2 به صورت انتخابی ترکیب می شود. علت انتخاب MEA دو موضوع است. اول اینکه دارای پایین ترین وزن مولکولی است و دوم اینکه از لحاظ وزن و حجم بیشترین پتانسیل جدا سازی را دارا می باشد و ضمناً از نظر شیمیایی پایدار بوده و به آسانی تحت عمل دفع با بخار قرار می گیرد [۹].

البته این روش معایبی نظیر بالا بودن فشار بخار MEA در مقایسه با سایر آمین ها که منجر به از دست رفتن محلول می گردد را دارد. به همین جهت آمین های دیگری مانند دی اتانول آمین، تری اتانول آمین، دی گلیکول آمین، دی ایزو پروپانول آمین و متیل دی اتانول آمین هم استفاده شده اند.

۲-۲ روش کلاوس:

اگرچه واکنش کلاوس در سال ۱۸۸۳ شناسایی شده است اما تولید گوگرد از این طریق در یک واحد مجزا مقرون به صرفه نبود. از اواسط قرن بیستم به دلیل نیاز روز افزون صنایع مختلف به گوگرد راه اندازی واحدهای بازیابی گوگرد رو به رشد نهاد. به طور کلی در این روش یک سوم سولفید هیدروژن با هوا در کوره سوزانده می شود و تولید SO_2 می کند. SO_2 تولید شده با باقیمانده H_2S در واکنش کلاوس شرکت می کند [۲۱].



این روش دارای چندین مرحله کاتالیستی و گرمایی است که نهایتاً گوگرد مذاب تهیه و انبار می شود؛ اما از آنجایی که مقدار بازدهی ۹۵-۹۸ درصد می باشد، ضروری است که از

دستگاه‌های کنترل آلودگی محیط زیست نیز استفاده شود که البته مخارج زیادی را می‌طلبد. اغلب واحدهای کلاوس برای ظرفیت‌های بسیار بالا بین ده تا صدها تن در روز طراحی شده‌اند چون در ظرفیت پایین دچار مشکل می‌شوند. ضمناً انعطاف‌پذیری آن‌ها نسبت به تغییرات جریان و غلظت گاز بسیار کم است. به همین دلیل طراحی آن‌ها برای گازهایی مثل گازهای پالایشگاهی که جریان و ترکیب آن‌ها دائماً متغیر است مشکل بوده و اغلب به خاطر همین عدم توانایی در مقابل تغییرات خوراک دائماً مجبور به توقف اضطراری می‌گردند [۸-۹].

۲-۳ روش‌های بازیابی گوگرد مطرح شده در مقالات علمی:

کمپانی‌های پالایش و شرکت‌های گروه‌های مهندسين فرایندهای شیمیایی در مورد نحوه‌ی عملیات بازیابی گوگرد به طور مداوم در رقابت هستند [۱۰]. کمپانی‌هایی که در رابطه با انواع فرایندهای بازیابی گوگرد فعال هستند را می‌توان به دو گروه تقسیم‌بندی کرد.

۱) **گروه مهندسين ارتلوف:** طرح‌های بازیابی گوگرد مطرح شده توسط این گروه از لحاظ مشخصه‌هایی نظیر آسانی عملیات، زمان سرویس‌کاری خوب و عمر طولانی ممتاز می‌باشند.

فعالیت این گروه را می‌توان به این صورت تقسیم‌بندی نمود:

- فاصله‌ی سال‌های ۱۹۸۵-۱۹۶۰: در این بازه‌ی زمانی ۱۹ تجهیز فرایندی گاز ترش و ۵۱ واحد بازیابی گوگرد راه اندازی شد.

- بعد از ۱۹۸۵ تا کنون: ۱۴۱ واحد بازیابی گوگرد از قبیل کلاوس قراردادی، جذب سطحی بستر سرد آماکو و تکنولوژی‌های شل-اسکات راه اندازی شد.

علاوه بر این، گروه مذکور نرم‌افزار تجارتي و شبیه سازی برای فرایند بازیابی گوگرد طراحی کرده‌اند. نرم‌افزار شبیه سازی بازیابی گوگرد این گروه با عنوان سولفور مشهور است [۹-۱۰]. این نرم‌افزار قادر به شبیه سازی فرایندهای مختلف و همچنین قادر به دریافت جزئیات مکانیک واقعی و مدل کردن فرایندها به طور واقعی است.

(۲) گروه مهندسين پارسون ای و سی: مدت فعاليت اين گروه در زمينه‌ی بازیابی گوگرد پنجاه سال است و در این زمینه شهرت خوبی کسب کرده‌اند. این گروه از سال ۱۹۴۹ در جهت توسعه‌ی عملکرد عملیاتی و تجهیزات بازیابی گوگرد در کالیفرنیا شروع به کار کرده است. البته این گروه در مورد فرایندهای دیگر نیز مدارک مجاز مربوطه را کسب کرده است. این گروه ۵۰۰ طرح بازیابی گوگرد در جهان را طراحی کرده که ۶۰ درصد کل فرایندهای بازیابی گوگرد می‌باشد. از جمله روش‌هایی که با قابلیت قوانین محیط زیست امروزه مطابقت دارند می‌توان به بی اون سولفور ریموال با قابلیت بازیابی بیش از ۹۹/۹ درصد اشاره کرد. البته پارسون ای و سی در زمینه‌ی مدرک این فرایند با یو ا پی مشترک می‌باشد [۱]. جدول ۱-۲ خلاصه‌ای از نوآوری‌های تکنولوژی گوگرد در دهه‌ی اخیر توسط این گروه می‌باشد.

جدول (۱-۲) نوآوری‌های تکنولوژی گوگرد در دهه‌های اخیر توسط گروه پارسون ای و سی [۹]

1950	کلاوس اصلاح شده
1960	High Load DEA
1975	تکنولوژی احتراق آمونیاک
1975	BSR Tech
1975	BSR/Sterford
1985	Selectox Tech
1985	Sure Oxygen Enrichment
1985	BSR/Amine
2003	کاهش (Pro Clause)
2003	ER Clause
2003	Hi-Activity
2003	Sulfur Degassing
2003	Superox

علاوه بر این، این گروه دارای سایر فرایندهای بازیابی گوگرد مجاز از قبیل فلکسورب (اکسون موبیل)، اکارسول (انیون کاربید)، ام دی ای آ (بسف) و کلاوسپول (ای اف پی) می‌باشد [۱۲]. با توجه به اینکه دو گروه مطرح شده در بالا عمده‌ترین فعالان بخش گوگرد و فرایندهای مربوط به آن می‌باشند، در ادامه به بیان فرایندهای آن‌ها می‌پردازیم.

۲-۳-۱ فرایندهای ارتلوف:

- فرایند کلاوس اصلاح شده:

فرایند کلاوس اصلاح شده نسبت به سایر فرایندهای بازیابی گوگرد بیشتر مورد استفاده قرار دارد. این فرایند به این ترتیب است که خوراک گاز اسیدی به طور جزئی اکسید می‌شود. SO_2 تولید شده و با سولفید هیدروژن باقیمانده بر روی کاتالیست برای تولید گوگرد واکنش می‌دهد. این طرح شامل دو یا سه مرحله کاتالیستی است. بازده بازیابی گوگرد این فرایند بین ۹۴-۹۷ درصد می‌باشد [۹-۲۱].

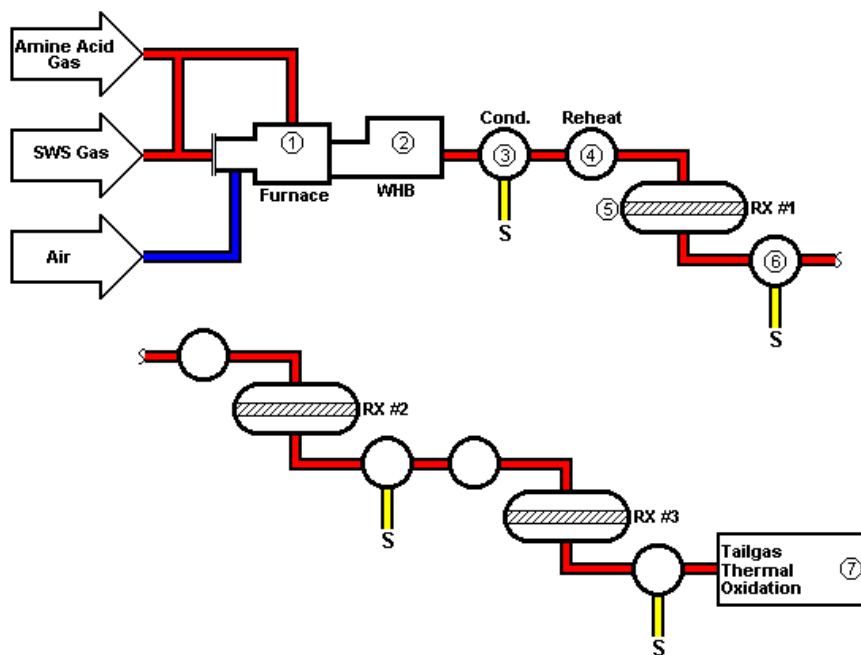
در فرایند کلاوس این واکنش‌ها برای تبدیل سولفید هیدروژن به عنصر گوگرد انجام می‌شود:



واکنش کلی فرایند به صورت زیر است:



بیشتر طرح‌های گوگرد شامل یک مرحله‌ی تبدیل غیر کاتالیستی (کوره‌ی واکنش) و دو یا بیشتر از دو مرحله‌ی کاتالیستی می‌باشد. واکنش کلاوس گرمازا است و مقدار زیادی گرما آزاد می‌کند که از این گرما می‌توان در جهت تولید بخار در مبدل‌ها استفاده کرد. در شکل ۲-۱ نمایی از فرایند کلاوس اصلاح شده‌ی ارتلوف آمده است که به توضیح بخش‌های مختلف آن پرداخته خواهد شد.



شکل (۱-۲) نمایی از فرایند کلاوس اصلاح شده‌ی ارتلوف [۶]

۱- برای طرح‌های پالایش گوگرد، گاز دفع کننده‌ی آب ترش همراه با قسمتی از گاز اسیدی آمینی همراه با مقدار کنترل شده‌ی هوا جهت احتراق یک سوم سولفید هیدروژن و تولید اکسید گوگرد از طریق واکنش به محل احتراق می‌رود. بقیه‌ی گاز اسیدی آمینی نیز به طور مستقیم به کوره می‌رود [۳].

محصولات احتراق از محل سوختن به کوره‌ی واکنش می‌روند و در آنجا جهت افزایش دمای گاز اسیدی و رساندن دمای آن به دمای احتراق با جریان گاز اسیدی مخلوط می‌شوند. کوره به عنوان یک مرحله‌ی غیر کاتالیستی عمل می‌کند. دمای بالای کوره باعث می‌شود که H_2S و SO_2 مطابق با واکنش (۲-۴) واکنش دهند.

۲- محصولات داغ حاصل از احتراق در دیگ بخار حرارت زدایی به طور مرحله به مرحله سرد می‌شوند تا به دمای ۷۰۰-۵۸۵ کلوین برسند. در نتیجه بخار با فشار ۴۱۲۲ kpa(ga) یا بالاتر از آن تولید می‌شود.

۳- محصولات احتراق مجدداً تا دمای ۶۶۳-۴۴۴ کلوین در کندانسور گوگرد سرد می‌شوند تا بخار با فشار متوسط ۲۷۴.۸۲-۴۴۶.۵۶ kpa(ga) تولید شود. در این قسمت گاز

آنقدر سرد می شود که قسمتی از گوگرد، مایع می شود. گوگرد مایع شده از گاز جدا می شود و در ظرف مربوطه جمع آوری می شود.

۴- جریان خروجی از اولین کندانسور گوگرد وارد راکتور بسترهای کاتالیستی شده اما برای اجتناب از تشکیل گوگرد مایع در قسمت های پایین بسترهای کاتالیستی، جریان گاز خروجی از کندانسور گرم شده و بعد وارد بستر کاتالیستی می شود. این مبدل ها جریان گاز را تا دمای ۵۰۵-۴۸۸ کلوین گرم می کنند. این گرما از طریق بخار فشار بالا یا گرم کننده ی برقی تأمین می شود [۱۳].

۵- جریان گرم شده وارد اولین راکتور کاتالیستی، شامل بستر عمیق "۴۸-۳۶" از ذرات کاتالیستی می شود. بیشتر تبدیل گوگرد بر روی راکتور آلومینیوم اتفاق می افتد. مشخصاً ۷۰ درصد H_2S و SO_2 از طریق واکنش (۲-۴) برای تشکیل گوگرد واکنش می دهند.

۶- گاز خروجی از اولین راکتور با دمای ۶۱۶-۵۶۰ کلوین در دومین کندانسور گوگرد سرد می شود و بخار با فشار متوسط و دمای ۴۴۹-۴۳۳ کلوین تولید می شود. گوگرد تشکیل شده ی مایع شده جدا می شود. این فرایند معمولاً به وسیله ی یک یا دو مرحله واکنش حرارتی-کاتالیستی و چگالش دنبال می شود. گوگرد با دمای بین ۴۲۱-۳۹۴ کلوین از آخرین کندانسور خارج می شود. این دما به فشار بخار موجود در آخرین کندانسور بستگی دارد [۱۳].

۷- گاز باقیمانده ی طرح گوگرد به واحد تصفیه ی گاز باقیمانده می رود و با انجام فرایندهای بیشتری دامنه ی بازیابی گوگرد افزایش می یابد. در غیر این صورت گاز باقیمانده به یک قسمت اکسید کننده می رود و تمام ترکیبات گوگرد به SO_2 تبدیل شده و بعد به اتمسفر می رود. بازده بازیابی فرایند کلاوس اصلاح شده نهایتاً تا ۹۷ درصد می رسد. با توجه به میزان غلظت H_2S در گاز اسیدی و مراحل استفاده شده و همچنین با افزایش مراحل واکنشی کاتالیستی و در نظر گرفتن ملاحظات تعادلی واکنشی می توان به بازده بیشتری رسید.

- فرایند جذب سطحی بستر سرد:

برای رسیدن به بازده بازیابی ۹۷-۹۹/۵ درصد از فرایند جذب سطحی بستر سرد استفاده می‌شود. در این فرایند واکنش کلاوس در دمایی پایین‌تر انجام می‌شود. بنابراین گوگرد تولید شده مایع می‌شود [۱۴]. با توجه به انجام واکنش کلاوس در فاز گاز، مایع گوگرد شبیه بخار گوگرد از انجام واکنش تعادلی جلوگیری نمی‌کند و نهایتاً میزان تبدیل به گوگرد افزایش می‌یابد. در این فرایند یک بخش کلاوس قرار دارد که در کوره‌ی واکنشی یک سوم سولفید هیدروژن مطابق واکنش (۲-۳) اکسید می‌شود و بخش دیگر جهت انجام واکنش (۲-۴) شامل یک یا دو مرحله‌ی کاتالیستی می‌باشد. در بخش کلاوس عموماً ۸۰-۹۰ درصد از گوگرد موجود در خوراک بازیابی شده و به صورت عنصر گوگرد قابل دستیابی است. اما در فرایند کلاوس به بازده بیشتر از این نمی‌توان رسید چون واکنش (۲-۴) که منجر به تولید گوگرد می‌شود یک واکنش تعادلی است و محدود کننده‌ی این واکنش غلظت‌های آب و بخار گوگرد است از طرف دیگر محصول مطلوب گوگرد است اما این مسأله با استفاده از فرایند جذب سطحی بستر سرد حل شده است.

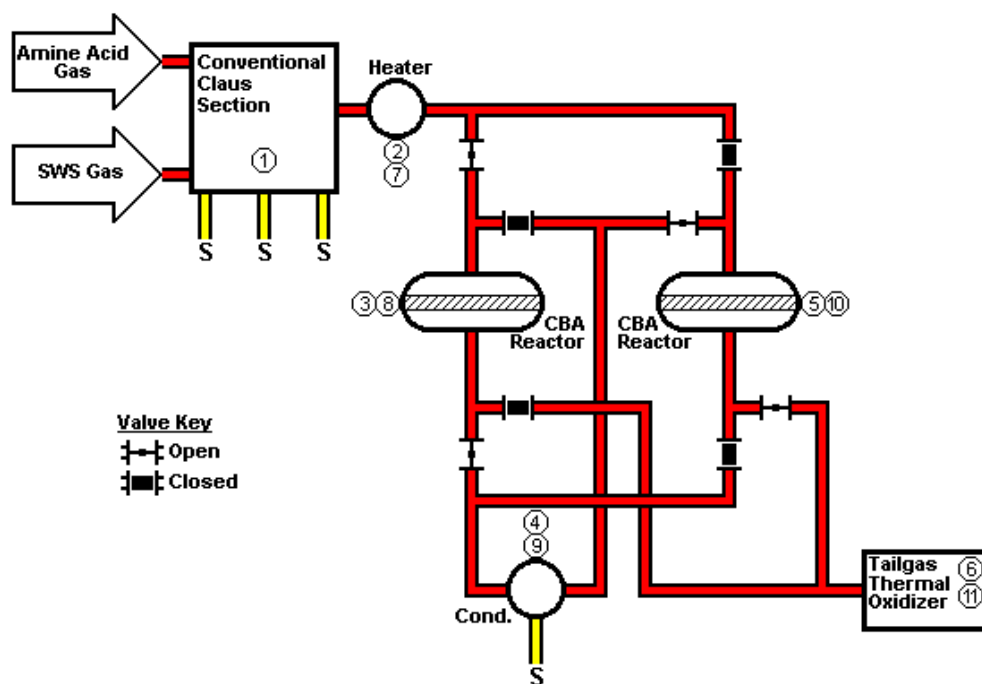
چون واکنش (۲-۴) یک واکنش گرمازا است دمای پایین باعث پیشرفت واکنش به سمت تولید گوگرد می‌شود اما دما در راکتورهای کلاوس برای جلوگیری از مایع شدن گوگرد بسیار بالاست. گوگرد مایع داخل تخلخل کاتالیست جذب می‌شود این مسأله باعث بلوکه شدن سایت فعال کاتالیزور می‌شود. اگر دمای راکتور کلاوس خیلی کم باشد غلظت گوگرد در بخار بیشتر از مقدار آن در نقطه شبنم می‌شود. این حالت باعث تشکیل گوگرد مایع می‌شود. اما این مایع گوگرد تمام نقاط فعال کاتالیزور را اشغال می‌کند و باعث غیر فعال شدن کاتالیست می‌شود. جهت حل این مسأله راکتور فرایند جذب سطحی بستر سرد در یک سیکل گردش عمل می‌کند و سیکل گردش از کاهش فعالیت کاتالیزور در اثر بلوکه شدن توسط مایع گوگرد جلوگیری می‌کند [۱۵]. واکنش (۲-۴) یک واکنش فاز گاز است و چگالش گوگرد باعث خروج گوگرد از فاز گاز واکنش و جابجایی تعادل مربوط به واکنش (۲-۴) در جهت تبدیل و تولید بیشتر گوگرد می‌شود. به همین جهت در این فرایند دامنه بازیابی، به مقدار ۹۷/۵-۹۹ درصد افزایش می‌یابد [۱۶].

راکتور فرایند جذب سطحی بستر سرد در دمای زیر نقطه شبنم گوگرد (۴۲۱-۳۹۴ کلوین) عمل می‌کند. در این شرایط گوگرد مایع شده جذب کاتالیست می‌شود. بعد از یک دوره‌ی زمانی راکتور جذب سطحی بستر سرد به وسیله‌ی یک جریان گاز داغ خروجی از طرح کلاوس احیا می‌شود. در این فرایند از دو راکتور استفاده می‌شود. در حالی که یکی از آن‌ها در حال احیاست دیگری کار میکند.

این فرایند به طور کلی دارای دو مزیت است:

- (۱) انجام واکنش و عملیات راکتور در دمایی پایین‌تر از راکتور کلاوس
- (۲) به علت میعان گوگرد جابجایی تعادل اتفاق می‌افتد و کسر تبدیل افزایش می‌یابد [۲۶]

در شکل ۲-۲ نمایی از فرایند جذب سطحی بستر سرد آمده است که به توضیح بخش‌های مختلف آن پرداخته خواهد شد.



شکل (۲-۲) نمایی از فرایند جذب سطحی بستر سرد [۹]

۱- بخش فرایند کلاوس اصلاح شده شامل یک کوره‌ی راکتوری گاز اسیدی و یک یا دو مرحله‌ی کاتالیستی برای واکنش بیشتر H_2S و SO_2 می‌باشد. کندانسور این بخش در دمای پایین (۴۲۱-۳۹۴ کلوین) عمل می‌کند [۱۶].

۲- خوراک قبل از ورود به راکتور فرایند جذب سطحی بستر سرد، گرم می‌شود.

۳- هر راکتور فرایند شامل یک بستر عمیق آلومینیوم است که تولید گوگرد در آن اتفاق می‌افتد. با واکنش H_2S و SO_2 گوگرد تشکیل می‌شود. اما به علت دمای پایین، گوگرد مایع شده و جذب کاتالیست می‌شود.

۴- جریان خروجی از اولین راکتور برای تولید بخار با فشار پایین در کندانسور گوگرد تا دمای ۳۹۴-۴۰۸ کلوین سرد می‌شود. گوگرد در این کندانسور مایع نمی‌شود چون تقریباً همه‌ی گوگرد تشکیل شده جذب بستر کاتالیستی شده است [۱۶].

۵- گازی که از کندانسور خارج می‌شود به طور مستقیم به راکتور بعدی می‌رود. در آنجا مجدداً با واکنش H_2S و SO_2 گوگرد تشکیل می‌شود، مایع شده و جذب کاتالیست می‌شود.

۶- گاز باقیمانده از دومین راکتور به قسمت اکسید کننده‌ی گاز باقیمانده می‌رود تا تمام ترکیبات گوگرد اکسید شوند و بعد به اتمسفر پراکنده شوند.

۷- بعد از یک دوره‌ی زمانی که به این نحو عمل شد، اولین راکتور فرایند احیا می‌شود تا گوگرد جذب شده خارج و عمل احیا توسط گاز داغ خروجی از بخش کلاوس انجام شود. به همین جهت گاز داغ خروجی از بخش کلاوس در گرمکن تا دمای ۱۶۱-۵۶۰ کلوین گرم و بعد وارد اولین راکتور فرایند جذب سطحی بستر سرد می‌گردد. گرمایش در مبدل گرمایی به طور غیر مستقیم یا از طریق برق انجام می‌شود.

۸- گاز داغ، مایع گوگرد نگه داشته شده در بستر کاتالیستی را تبخیر می‌کند.

۹- بخار گوگرد در کندانسور گوگرد مایع می‌شود و جدا می‌شود.

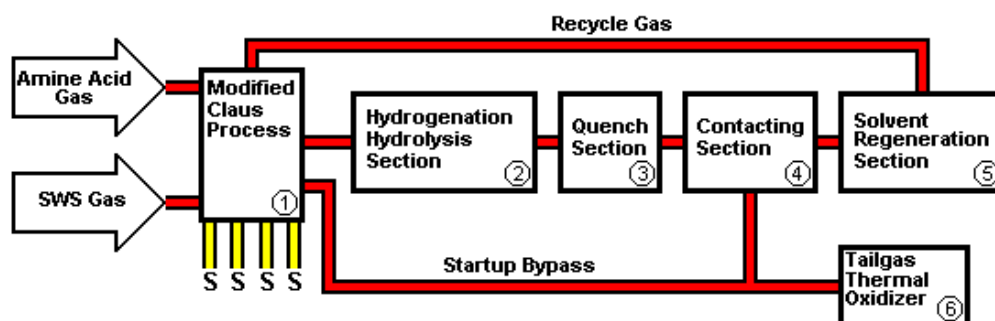
۱۰- گاز باقیمانده به دومین راکتور فرایند جریان می‌یابد. در آنجا جذب مداوم است و تبدیل بیشتر H_2S و SO_2 ورودی و جذب سطحی گوگرد تولید شده نیز اتفاق می‌افتد.

۱۱- گاز باقیمانده از راکتور دوم خارج می‌شود و به قسمت اکسید کننده‌ی گاز باقیمانده جریان می‌یابد. در این فرایند با توجه به غلظت H_2S و گاز اسیدی و تعداد مرحله‌ی کاتالیستی، دامنه‌ی بازیابی گوگرد بین ۹۷-۹۹/۵ درصد می‌باشد.

- فرایند کلاوس اصلاح شده با تصفیه‌ی گاز باقیمانده:

در مواردی که نیاز به سطح بازیابی بیشتری می‌باشد (بیشتر از ۹۹/۹ درصد) از فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه گاز باقیمانده استفاده می‌شود. عقیده بر این است که بازده بازیابی این فرایند خیلی خوب است [۱۸]. در این فرایند تمام ترکیبات گوگردی موجود در گاز باقیمانده طی واکنش‌های کاهش به H_2S تبدیل می‌شوند، سپس کلیه‌ی مقادیر H_2S موجود در گاز باقیمانده همراه با CO_2 جذب یک حلال آمینی می‌شود. در مراحل بعدی H_2S و CO_2 از حلال دفع شده و به بخش کلاوس عقب زده می‌شوند و مجدداً عملیات کلاوس انجام می‌شود. این موضوع سبب می‌شود که بازده بازیابی تا ۹۹/۵ درصد برسد [۱۸]. در این حالت گاز باقیمانده کمتر از ۱۰ ppm سولفید هیدروژن دارد که قبل از ورود به اتمسفر به SO_2 اکسید می‌شود.

در شکل ۳-۲ نمایی از فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده آمده است که به توضیح بخش‌های مختلف آن پرداخته خواهد شد.



شکل (۳-۲) نمایی از فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده [۹]

۱- از ابتدا تا انتهای بخش کلاوس اصلاح شده تنها ۹۳ درصد از گوگرد موجود در جریان خوراک بازیابی می‌گردد. خوراکی که علاوه بر گاز اسیدی، شامل گاز اسیدی آمینی برگشتی از واحد تصفیه گاز باقیمانده (TGCU) هم می‌باشد. اما با برگشت گاز مقدار بازده بازیابی به حدود ۹۶ درصد می‌رسد.

۲- در بخش هیدرولیز/هیدروژناسیون کلیه ترکیبات گوگردی طی واکنش‌های کاهشی به H_2S تبدیل می‌شود.

۳- در بخش quench گاز داغ که بخش هیدرولیز/هیدروژناسیون را ترک می‌کنند سرد می‌شود.

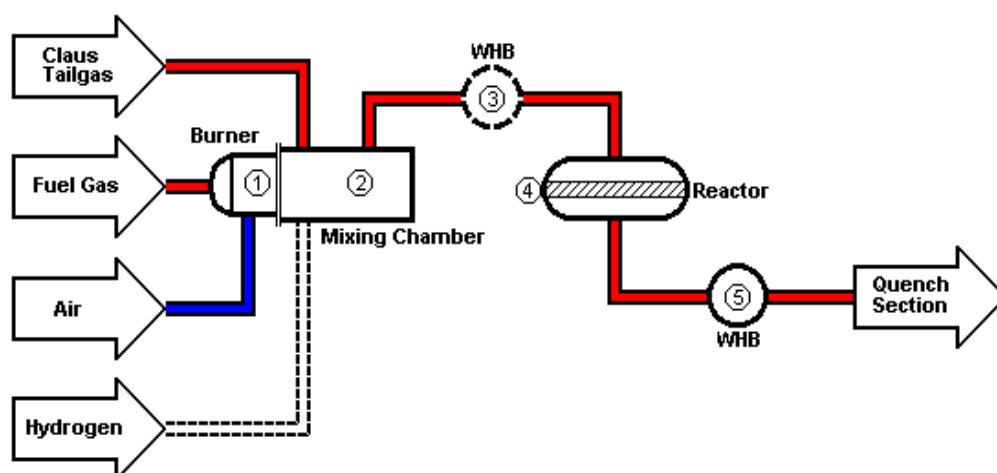
۴- بخش تماس از یک حلال آمینی برای خارج کردن H_2S موجود در جریان گاز استفاده می‌کند در حالیکه بیشتر CO_2 به صورت لغزشی وارد حلال آمینی می‌شود.

۵- بخش احیای حلال، H_2S و CO_2 را از آمین دفع می‌کند و به جریان گاز اسیدی برمی‌گرداند تا مجدداً در بخش کلاوس تحت عملیات بازیابی قرار گیرد.

۶- گاز جدا شده از بخش تماس به قسمت اکسید کننده‌ی گاز باقیمانده می‌رود تا H_2S و کلیه ترکیبات گوگردی اکسید شوند و تنها SO_2 به اتمسفر پراکنده می‌شود.

برای خارج کردن ترکیبات گوگرد از گاز باقیمانده‌ی طرح، ترکیبات گوگردی ابتدا به H_2S تبدیل شده که این امر با واکنش کاتالیستی بین هیدروژن یا بخار آب و ترکیبات گوگردی انجام می‌شود.

در شکل ۲-۴ نمایی از بخش هیدرولیز/هیدروژناسیون فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده آمده است که به توضیح بخش‌های مختلف آن پرداخته خواهد شد.



شکل (۲-۴) نمای بخش هیدرولیز/هیدروژناسیون فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده [۹]

۱- گاز باقیمانده‌ی طرح گوگرد در دمای 394-421 کلوین وارد واحد تصفیه‌ی گاز باقیمانده می‌گردد اما دمای مورد نیاز جهت واکنش هیدرولیز و هیدروژناسیون 477 کلوین است. بنابراین گاز باقیمانده قبل از آن باید گرم شود. گرمایش از طریق احتراق گاز سوختنی قابل احتراق با مقدار هوای استوکیومتری (در محل احتراق) و تولید گاز داغ انجام می‌شود. چون هوای استوکیومتری استفاده می‌شود جریان پایین بستر کاتالیستی تخریب نمی‌شود.

۲- در محفظه‌ی اختلاط گاز حاصل از احتراق با گاز باقیمانده مخلوط می‌شود تا دمای گاز باقیمانده به دمای مورد نظر برسد. هیدروژن خارجی نیز به محفظه اختلاط به عنوان گاز کاهنده وارد می‌شود. البته اگر هیدروژن خارجی موجود نبود در محل احتراق باید یک گاز کاهنده تولید شود [۱۸]. بدیهی است که اگر احتراق در محل با مقدار هوایی کمتر از مقدار استوکیومتری انجام شود گاز سوختنی به طور ناقص می‌سوزد و گاز CO که یک گاز کاهنده‌ی مؤثر است تولید می‌شود.

۳- در محل احتراق یک گاز کاهنده تولید می‌شود، خروجی از محفظه‌ی اختلاط قبل از ورود به راکتور باید سرد شود. این عمل توسط یک دیگ بخار و تولید بخار با فشار متوسط انجام می‌شود.

۴- راکتور یک بستر کاتالیستی عمیق حاوی ذرات کبالت مولیبدن می‌باشد که اجازه می‌دهد ترکیبات گوگرد از طریق هیدروژن یا بخار آب کاهش یابند:

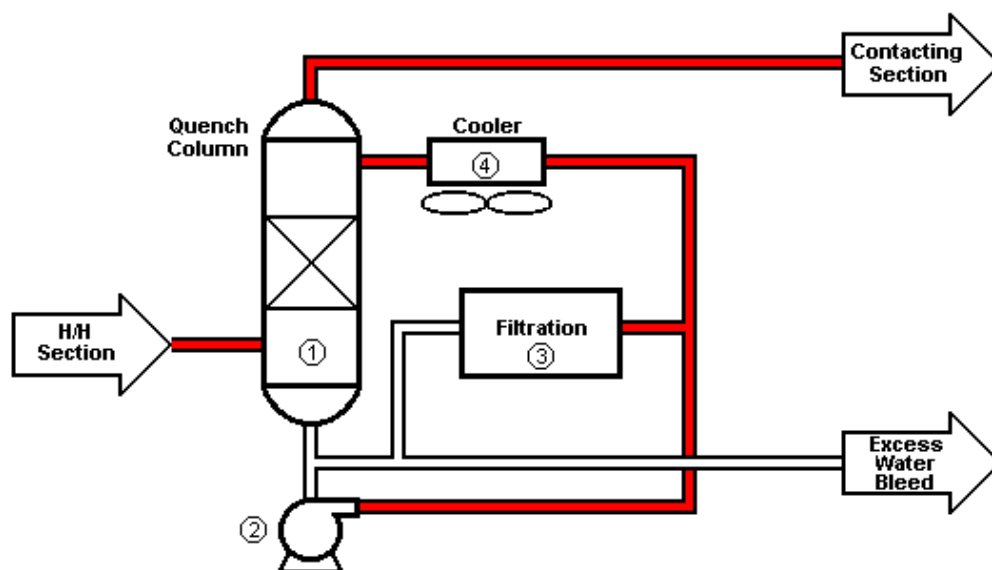


مونوکسید کربن در گاز فرایندی نیز با بخار آب واکنش می‌دهد و هیدروژن جهت عمل کاهش (واکنش‌های بالا) تولید می‌شود. به این واکنش، واکنش شیفت گاز آب گفته می‌شود [۱۹].



۵- یک دیگ بخار استفاده می‌شود تا گاز ورودی به بخش quench را سرد کند. قبل از آنکه حلال آمینی استفاده شود تا H_2S را از گاز فرایندی خارج کند این گاز باید سرد شود تا به دمای مطلوب جهت مرحله‌ی جذب برسد. این عمل از طریق تماس جریان گاز با جریان چرخشی آب انجام می‌شود [۱۸].

در شکل ۵-۲ نمایی از بخش quench فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده‌ی ارتلوف آمده است که به توضیح بخش‌های مختلف آن پرداخته خواهد شد.



شکل (۵-۲) نمایی از بخش **quench** فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده‌ی ارتلوف [۹]

۱- گاز سرد شده وارد انتهای ستون **quench** شده و در تماس مستقیم با یک جریان چرخشی آب قرار می‌گیرد. گاز تا دمای 310-320 کلوین سرد می‌گردد. ضمناً جریان گاز ممکن است حاوی مقدار کمی SO_2 باشد. اگر این SO_2 در مقابل حلال آمینی قرار گیرد با هم واکنش داده و تولید نمک‌های پایدار می‌کنند که ایجاد رسوب می‌کند. برای اجتناب از این مسأله SO_2 در همین قسمت جذب آب می‌شود و جریان گاز سرد شده نیز به بخش تماس می‌رود [۱۹].

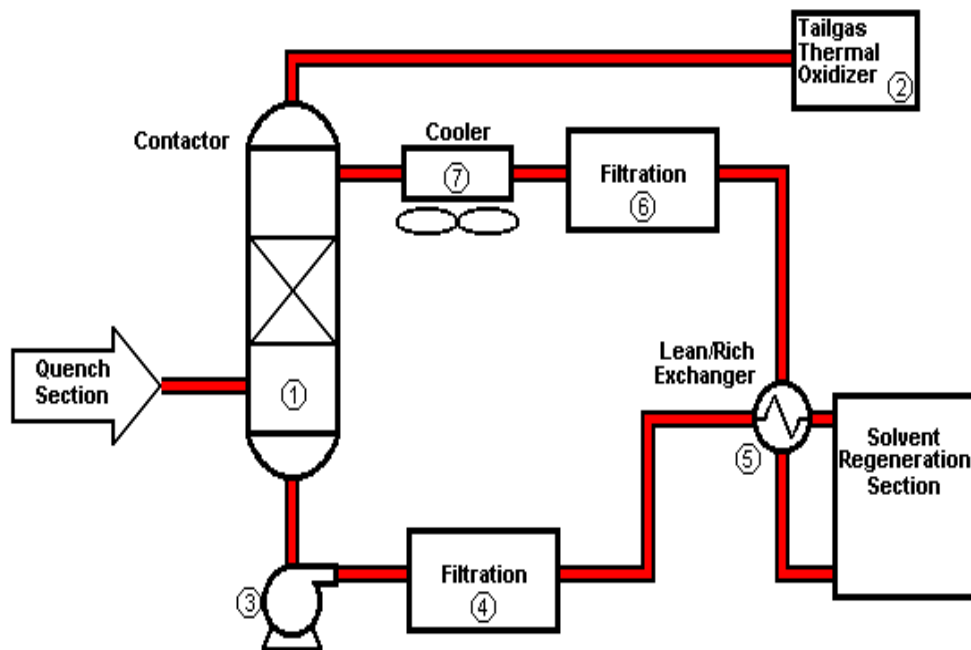
۲- آب انتهایی ستون به بخش فیلتراسیون پمپ می‌گردد.

۳- یک جریان جانبی آب، فیلتر شده تا مواد جامد از آن خارج شود. قسمتی از آب فیلتر شده به ستون بر می‌گردد و قسمت دیگر نیز به پمپ می‌رود.

۴- قبل از آنکه آب به ستون برود باید سرد شود.

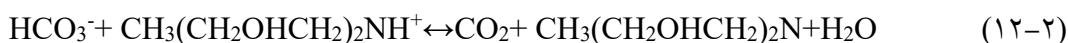
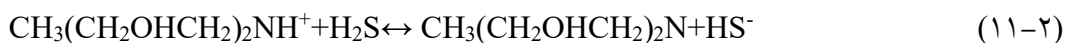
در بخش تماس، برای خارج کردن H_2S و SO_2 موجود در جریان گاز، از یک حلال آمینی گزینش پذیر استفاده می‌گردد.

در شکل ۶-۲ نمایی از بخش تماس فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده‌ی ارتلوف آمده است که به توضیح بخش‌های مختلف آن پرداخته خواهد شد.



شکل (۶-۲) نمایی از بخش تماس فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده‌ی ارتلوف [۹]

۱- در حالیکه گاز سرد شده در ستون پر شده یا سینی‌دار جریان می‌یابد با حلال آمینی تماس می‌یابد تا به طور گزینش پذیر تقریباً تمام H_2S و CO_2 جذب حلال آمینی شوند. محلول آمینی که استفاده می‌شود محلول ۵۰-۲۵ درصد وزنی متیل دی اتانول آمین می‌باشد که اغلب با مقادیر کم از آمین‌های دیگر یا موارد بازدارنده مخلوط شده است. واکنش‌های بین گازهای اسیدی و محلول آمینی اصلی به این ترتیب است:



۲- گاز خروجی از تماس دهنده، به قسمت اکسید کننده‌ی حرارتی گاز باقیمانده می‌رود، در آنجا همه‌ی ترکیبات گوگردی از جمله مقدار کم H_2S موجود در جریان گاز، اکسید می‌شود و به فرم SO_2 در اتمسفر پراکنده می‌شود.

۳- حلال غنی انتهای ستون را ترک می‌کند و به قسمت فیلتراسیون پمپ می‌شود.

۴- حلال غنی، قبل از آنکه به مبدل حرارتی برود به جهت آنکه ذرات جامد موجود در حلال غنی کاهش یابد و گرفتگی مبدل کم شود، فیلتر می‌شود.

۵- مبدل از حلال فقیر داغ برای پیش گرم کردن حلال غنی استفاده می‌کند که این حالت به طور جزئی حلال فقیر را سرد و بار روی جریانات سرد کننده‌ی پایینی را کاهش می‌دهد. مبدل‌های قاب و صفحه‌ای یک انتخاب مؤثر می‌باشند [۱۸].

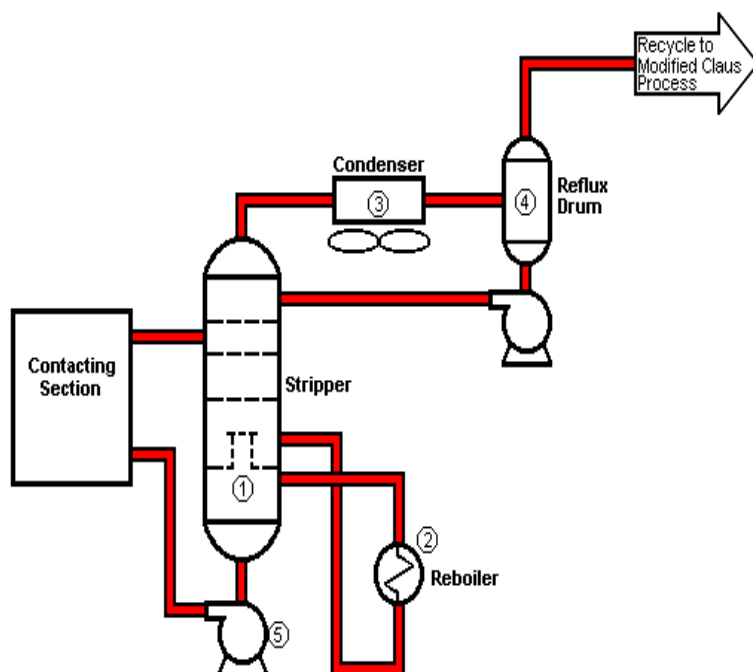
۶- یک جریان لغزشی حلال فقیر معمولاً فیلتر می‌شود. معمولاً از یک فیلتر کربنی برای خارج کردن ذرات بی ارزش آمینی استفاده می‌شود چون این ذرات باعث کف کردن و خوردگی می‌شوند.

۷- قبل از برگشت به تماس دهنده حلال سرد می‌شود و به دمای 305-320 کلوین می‌رسد.

دماهای کمتر، گزینش پذیری حلال جهت جذب بیشتر H_2S را افزایش می‌دهد. آب یا هوای سرد کننده در این قسمت استفاده می‌شود [۲۰].

بخش احیای حلال H_2S و CO_2 را از حلال آمینی دفع می‌کند و آن‌ها را به صورت جریان گاز اسیدی به قسمت طرح کلاوس برمی‌گرداند.

در شکل ۲-۷ نمایی از بخش احیای فرایند کلاوس اصلاح شده همراه تصفیه‌ی گاز باقیمانده‌ی ارتلوف آمده است که به توضیح بخش‌های مختلف آن پرداخته خواهد شد.



شکل (۷-۲) نمایی از بخش احیای فرایند کلاوس اصلاح شده همراه با تصفیه‌ی گاز باقیمانده‌ی
ارتلوف [۹]

۱- در حالیکه حلال غنی به قسمت دفع کننده جریان می‌یابد، H_2S و CO_2 جذب شده از متیل دی اتانول آمین (MDEA) بر اثر تماس متقابل با بخار دفع کننده دفع می‌شود.

۲- بخار از ری‌بویلر وارد ستون می‌شود (عموماً بخار متوسط).

۳- بخار دفع کننده، گرمای لازم جهت انجام عکس واکنش (۲-۱۱) را فراهم می‌کند و بخار H_2S و CO_2 را به سمت کندانسور برده و در آنجا مایع شده و تا دمای ۳۲۰-۳۱۰ کلوین سرد می‌شود. آب یا هوای سرد کننده در این قسمت استفاده می‌شود.

۴- آب به دست آمده توسط رفلاکس درام (ستون بازگشت) به ستون، پمپ می‌شود اما H_2S و CO_2 به همراه مقدار کمی آب که مایع نشده، مخزن را ترک و به طرح کلاوس برمی‌گردند.

۵- حلالی که احیا شده از انتهای ستون به قسمت تماس می‌رود.

۲-۳-۲ فرایندهای گروه پارسون ای و سی:

مقدمه‌ای در رابطه با تکنولوژی‌های گروه پارسون ای و سی در ابتدا مطرح شد. در طی سال‌های اخیر، گروه پارسون ای و سی اطلاعات مهندسی خود را در رابطه با انواع تکنولوژی‌های گوگرد توسعه داده است. گروه پارسون ای و سی در جهت بهبود تکنولوژی‌های شراکت‌های مجاز خود را نیز توسعه داده است. اطلاعات این گروه در مورد طرح‌های بازیابی گوگرد با کیفیت بالا همراه با محاسبات مهندسی و عددی دقیق بسیار وسیع است. طرح کلاوس عموماً هسته‌ی هر طرح بازیابی گوگرد است. اما با توجه به نکاتی از قبیل عملیات پایداری، زمان ماند حداقل، راه‌اندازی سریع و نگهداری، عملکرد خوب و مطمئن و جزئیات روش‌های مختلف، متفاوت است.

تعدادی از نکات کلیدی طراحی در زیر آمده است:

- خطوط اصلی فرایند خیلی کوتاه هستند، بنابراین به جز برای خطوط گاز باقیمانده، نیاز به گرمایش زیادی نیست.
- تخریب و تجزیه‌ی آمونیاک بخش جلوی کوره را داغ می‌کند. این کار تولید تری اکسید گوگرد و اکسیدهای نیتروژن را به حداقل می‌رساند. حداقل شدن تشکیل تری اکسید گوگرد و اکسید نیتروژن باعث جلوگیری از انسداد، خوردگی و خرابی کاتالیست می‌شود.
- کوره‌ی واکنش بازیابی گوگرد (SRU¹) از نوع داخلی است.
- سیستم حفاظت ابزاری، باعث راه اندازی مطمئن و جلوگیری از آشفته‌گی فرایند می‌شود.
- در مشعل طراحی شده که ضمیمه گردیده، مقدار افت فشار، پایین و مؤثر است.
- تکنیک‌های مدل کردن کارآمد که شرایط فرایندی را بهینه می‌کند.
- دستگاه سرمایشی جهت سرد کردن محصولات حاصل از واکنش، با مشخصات مکانیکی بسیار دقیق ساخته شده است. بخار با فشار مناسب، جهت گرما دادن در تجهیزات گرمایشی تولید می‌شود.

¹ Sulfur Recovery Unit

- طراحی مکانیکی تجهیزات در راستای حداقل کردن هزینه‌های نگهداری توسعه یافته است.

علاوه بر این به تکنیک‌های توسعه یافته‌ای که استاندارد صنعتی شده‌اند، از قبیل صفحات محافظ لوله، صفحه‌های لوله‌ای قابل انعطاف برای دیگ بخار و کندانسورهای گوگرد که همه‌ی این‌ها توزیع دمایی خوبی تولید می‌کنند و از میعان اسید جلوگیری می‌کند، باید توجه کرد [۱۶]. در ادامه به یکی دیگر از فرایندهای گروه پارسون ای و سی با نام پرو کلاوس اشاره می‌شود.

۲-۳-۳ پرو کلاوس:

مأمورین قوانین محیط زیست، استانداردهای سختی را جهت نشر گوگرد از فرایندهای شیمیایی وضع کرده‌اند [۱۹]. به همین جهت با توسعه و تکمیل این فرایندها تکنولوژی‌هایی ایجاد شده‌اند که این استانداردهای سخت را اجرا کردند. گروه‌هایی در مسیر تکامل این فرایند با ایجاد فرایند تصفیه‌ی گاز باقیمانده و متصل به فرایند کلاوس اصلاح شده‌ی اصلی در جهت غلبه بر ترمودینامیک تعادلی واکنش کلاوس و افزایش بازیابی گوگرد نهایی قدم برداشته‌اند.

فرایندهای تصفیه‌ی گاز باقیمانده‌ی استفاده شده، شامل این موارد است:

(۱) هیدروژن دهی (هیدرولیز) گاز باقیمانده

(۲) اکسیداسیون مستقیم H_2S به عنصر گوگرد

(۳) کلاوس زیر نقطه‌ی شبنم

فرایند پرو کلاوس مناسب شامل سه مرحله‌ی فرایندی مجزا می‌باشد: واکنش کلاوس معمول، کاهش گزینش پذیر SO_2 و اکسیداسیون گزینش پذیر H_2S . به عبارت دیگر مرحله‌ی کلاوس با یک مرحله‌ی کاهش گزینش پذیر و یک مرحله‌ی اکسیداسیون گزینش پذیر دنبال می‌شود. یک ترکیب سه یا چهار مرحله‌ای فرایند پرو کلاوس می‌تواند به ۹۹/۵ درصد بازیابی برسد، البته این میزان بازیابی به ترکیب درصد گاز اسیدی بستگی دارد. چون دو مرحله‌ی فرایندی پرو کلاوس (کلاوس و اکسیداسیون گزینش پذیر) از لحاظ تجاری توسعه پیدا کرده‌اند، بیشتر تلاش این گروه بر روی توسعه و بهبود مرحله‌ی کاهش گزینش پذیر متمرکز

شده است [۱۴]. مهمترین نکته در مرحله‌ی کاهش SO_2 به گوگرد، نوع کاتالیزور مورد استفاده و گزینش پذیری آن می‌باشد.

برای افزایش بازیابی گوگرد و برقراری شرایط جدید قوانین محیط زیست، تکنولوژی پرو کلاوس از لحاظ هزینه، تکنولوژی مؤثرتری است. از طرف دیگر اصلاحات کمی، جهت اصلاح فرایند کلاوس (اصلاح شده) و تبدیل به فرایند پرو کلاوس لازم است [۱۵].

جهت مقایسه، ابتدا مختصری در مورد انواع فرایندهای تصفیه‌ی گاز باقیمانده شامل هیدروژناسیون گاز باقیمانده، اکسیداسیون گاز باقیمانده و کلاوس زیر نقطه شبنم ارائه می‌شود.

- هیدروژناسیون گاز باقیمانده: یکی از راه‌های مطرح شده شامل یک مرحله هیدروژن دهی/هیدرولیز گاز باقیمانده می‌باشد. مشخصاً این فرایندها شامل دو مرحله‌ی کلاوس و یک مرحله‌ی هیدروژن دهی/هیدرولیز هستند که همه‌ی اجزای گوگرد شامل SO_2 و COS و CS_2 و بخار گوگرد موجود در گاز باقیمانده را به H_2S کاهش می‌دهند. بعد از مرحله‌ی هیدروژن دهی یا هیدرولیز، اگر یک مرحله‌ی کاتالیستی اکسیداسیون گزینش پذیر اضافه شود بازده به دامنه‌ی ۹۸-۹۹ درصد می‌رسد. اگر میزان بازیابی گوگرد نهایی بیشتر از ۹۹/۸ درصد مورد نظر باشد یک مرحله آمینی گزینش پذیر به عنوان آخرین مرحله افزوده می‌شود. از آمین‌های گزینش پذیر نظیر متیل دی اتانول آمین، دی ایزو پروپانول آمین به منظور جذب H_2S موجود در گاز باقیمانده استفاده می‌گردد. H_2S جذب شده به طور حرارتی احیا می‌شود و به بخش کلاوس برمی‌گردد تا بازده بازیابی گوگرد افزایش یابد.

- اکسیداسیون مستقیم: راه دیگر برای افزایش بازیابی گوگرد نهایی یک فرایند گوگرد اصلاح شده، استفاده از مرحله‌ی اکسیداسیون کاتالیستی گزینش پذیر به عنوان آخرین مرحله، در اتصال با یکی از راکتورهای دو یا سه مرحله‌ای کلاوس می‌باشد. کلیه‌ی مقادیر SO_2 خروجی از آخرین مرحله‌ی کلاوس در آخرین مرحله‌ی اکسایش پذیر به عنصر گوگرد تبدیل می‌شود. به جای آنکه نسبت $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ در گاز باقیمانده در نسبت دو به یک (اکسیداسیون مستقیم) کنترل شود، غلظت H_2S در ورودی آخرین مرحله‌ی اکسایش گزینش پذیر کنترل می‌شود [۲۱].

- کلاوس زیر نقطه‌ی شبنم: راه دیگر استفاده از کلاوس زیر نقطه‌ی شبنم است. برخلاف تبدیل کننده‌های کاتالیستی کلاوس معمول که گوگرد تولیدی به صورت بخار است،

در کلاوس زیر نقطه‌ی شبنم تبدیل کننده‌های کلاوس در دمای زیر نقطه‌ی شبنم عمل می‌کنند. مشخص شده که اگر دمای منطقه‌ی عملیاتی کاتالیستی را کاهش دهیم تبدیل تعادلی H_2S به گوگرد افزایش می‌یابد. در این عملیات گوگرد تولید شده مایع می‌شود، و بر روی کاتالیزور جذب می‌گردد سپس در حالت جریان عادی بستر احیا می‌شود. در طرح زیر نقطه‌ی شبنم سه مرحله‌ای، به حدود ۹۹ درصد بازیابی می‌توان رسید.

۲-۳-۴ آخرین توسعه‌ی گروه پارسون ای و سی:

ایده‌ی تصفیه‌ی گاز باقیمانده به صورت تجارتي در مقایسه با فرایند کلاوس اصلاح شده‌ی معمول نیاز به مراحل فرایندی اضافی دارد. تغییرات عملیات کلاوس اصلاح شده مداوم به عملیات حالت چرخشی یا حساس‌تر (برای هیدروژناسیون گاز باقیمانده) و واحدهای فرایندی اضافی شامل یک مرحله هیدروژن دهی، خنک کردن گاز باقیمانده‌ی هیدروژن داده شده، مرحله‌ی خروجی آب، یک مرحله‌ی فرایندی نهایی، یک مرحله کاتالیستی گزینش پذیر و یک واحد آمینی گزینش پذیر نیاز دارد. این واحدهای فرایندی اضافی نسبت به واحدهای کلاوس اصلاح شده هزینه‌ی بیشتری می‌طلبد.

طرح اکسیداسیون مستقیم نیاز به یک عملیات کلاوس شیفت H_2S همراه با کاهش مقدار هوای ورودی به کوره‌ی واکنش کلاوس دارد. در طرح اکسیداسیون مستقیم به جای کنترل نسبت H_2S/SO_2 در گاز باقیمانده در دو به یک، نیاز است که نسبت عملیاتی H_2S/SO_2 از دو به یک بیشتر باشد و غلظت H_2S ورودی به آخرین مرحله اکسیداسیون گزینش پذیر کنترل شود. کنترل غلظت H_2S و هوای فرایندی و جریان کنارگذر راکتور اکسیداسیون مستقیم، برای طرح اکسیداسیون مستقیم لازم است. طرح‌های کلاوس زیر نقطه‌ی شبنم، به شیرهای سوئیچی اضافی نیاز دارد و ضمناً تبدیل کننده‌ها بزرگتر از حالت کلاوس معمول هستند. همه‌ی این عوامل باعث هزینه‌ی سرمایه گذاری بیشتر می‌شود. علاوه بر این تشکیل مایع گوگرد در بستر کاتالیستی، به عملیات گردشی نیاز دارد.

فرایند پرو کلاوس یک بهبود پویای تکاملی، در طرح‌های گاز باقیمانده همراه با حذف واحدهای فرایندی اضافی یا حذف تعویض عملیات کلاوس مداوم معمول به عملیات شیفتی یا گردشی می‌باشد. فرایند پرو کلاوس یک فرایند کاتالیستی مداوم است که واکنش کلاوس را

با کاهش گزینش پذیر SO_2 به گوگرد و اکسیداسیون گزینش پذیر H_2S به گوگرد ترکیب می‌کند. در کوره‌ی واکنش یک سوم سولفید هیدروژن ورودی به کوره مطابق واکنش (۱-۲) به صورت حرارتی به SO_2 تبدیل می‌شود. بقیه‌ی سولفید هیدروژن با SO_2 در مرحله‌ی کاتالیستی بعدی برای تشکیل گوگرد واکنش می‌دهد.

کاهش گزینش پذیر SO_2 به گوگرد به وسیله‌ی گازهای کاهنده از قبیل H_2 و CO با واکنش‌های زیر نمایش داده می‌شود.



واکنش (۱۳-۲) و (۱۴-۲) از لحاظ ترمودینامیکی خیلی مساعد هستند و پایداری خیلی زیادی دارند (در محدوده‌ی دمایی عملیاتی کاتالیستی). به هر حال ممکن است تعدادی واکنش نامطلوب و ناخواسته نیز بین SO_2 و H_2 و CO رخ دهد که این واکنش‌ها در زیر آمده‌اند.



چون تولید گوگرد هدف فرایندی است بنابراین کاتالیزور باید به گونه‌ای باشد که تبدیل بالاتر به سمت تولید گوگرد اتفاق بیافتد. تعداد کمی از تحقیقات روی این مسأله متمرکز شده‌اند (مسأله‌ی کاتالیزوری که با حالت گزینش پذیری بیشتر باعث کاهش SO_2 به عنصر گوگرد به وسیله‌ی گاز H_2 یا CO شود). تلاش‌های محققین برای بهبود گزینش پذیری و بازده تبدیل، برای تولید عنصر گوگرد در سرعت خلأ بسیار بالا (بیش از 15000 hr^{-1}) و دامنه‌ی دمایی ۳۰۰-۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد متمرکز شده است. به هر حال توسعه‌ی کاهش گزینش پذیر SO_2 به عنصر گوگرد تحت وضعیت‌های عملیاتی کاتالیزوری، توسط گروه پارسونز و لابر اتوار ملی لارنس برکلی شروع شده است [۱۴].

اکسیداسیون گزینش پذیر H_2S به گوگرد بعد از سال ۱۹۸۰ به صورت عملیات تجارتي درآمده است. عملیات اکسایش گزینش پذیر/هیدروژناسیون ترکیبی از اواسط ۱۹۹۰ تجاری شده است.

اکسایش گزینش پذیر H_2S با واکنش‌های زیر نشان داده می‌شود.



مراحل فرایندی پرو کلاوس شامل سه مرحله‌ی فرایندی است:

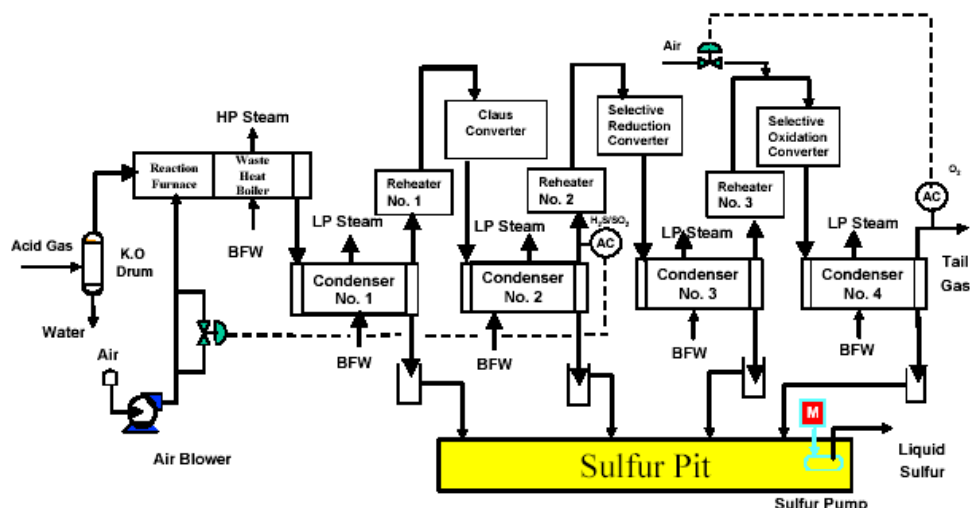
مرحله ۱: مرحله‌ی حرارتی کلاوس معمول و نهایتاً یک مرحله‌ی کاتالیستی کلاوس است.

مرحله ۲: یک مرحله‌ی کاهش گزینش پذیر که SO_2 را به گوگرد تبدیل می‌کند.

مرحله ۳: یک مرحله‌ی اکسایش گزینش پذیر که H_2S را به گوگرد تبدیل می‌کند.

کلیدهای این فرایند جدید به این ترتیب است: ترکیب سه مرحله‌ی فرایندی مجزا، توجه به این نکته که H_2 و CO تولید شده در کوره‌ی واکنش کلاوس به عنوان گاز کاهنده هستند، بنابراین در مرحله‌ی کاهش لازم به گاز کاهنده‌ی خارجی نیست و توسعه‌ی یک کاتالیزور کاهش SO_2 با گزینش پذیری بالاتر.

شکل ۸-۲ الف و ۸-۲ ب یک دیاگرام جریان فرایندی ساده شده‌ی فرایند پرو کلاوس سه مرحله‌ای و چهار مرحله‌ای را نشان می‌دهند که به توضیح الف پرداخته خواهد شد.



شکل (۲-۸) الف: دیاگرام جریان فرایندی ساده شده‌ی فرایند پرو کلاوس سه مرحله‌ای [۱۶]

گاز اسیدی همراه با مقدار کنترل شده و مشخص هوا یا اکسیژن، به مرحله‌ی حرارتی کلاوس، خورانده می‌شود. یک سوم سولفید هیدروژن جهت تولید SO_2 به صورت حرارتی، در واکنش (۲-۱) شرکت می‌کند. دو سوم سولفید هیدروژن باقیمانده با SO_2 در واکنش (۲-۲) شرکت می‌کند. به علت تعادل ترمودینامیکی کلاوس ۶۰ درصد گوگرد در مرحله‌ی حرارتی تولید می‌شود. بعد از بازیابی اتلاف حرارتی و مایع شدن گوگرد، H_2S باقیمانده و SO_2 در یک تبدیل کاتالیستی کلاوس واکنش می‌دهند. جریان خروجی از اولین تبدیل کننده‌ی کاتالیستی در یک کندانسور گوگرد برای تولید گوگرد محصول سرد می‌شود. یک دستگاه آنالیز کننده برای کنترل نسبت $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ (مرحله‌ی حرارتی) در محل خروجی از دومین کندانسور گوگرد قرار داده شده است. همچنین گاز فرایندی قبل از ورود به دومین تبدیل کننده‌ی کاهش گزینش پذیر گرم می‌شود. در دومین مبدل بیش از ۹۰ درصد SO_2 باقیمانده به عنصر گوگرد کاهش می‌یابد. کاهش در حضور کاتالیزور، به صورت گزینش پذیر و به وسیله‌ی گازهای کاهنده‌ی تولید شده در کوره‌ی واکنش انجام می‌شود. تبدیل H_2S ، در تبدیل کننده‌ی کاهشی گزینش پذیر با تعادل کلاوس هم ارز است [۹]. جریان خروجی از دومین مبدل در کندانسور گوگرد سرد می‌شود و گوگرد تولیدی، مایع شده و بازیابی می‌شود. سپس تا دمای مورد نیاز جهت واکنش اکسیداسیون گزینش پذیر گرم می‌شود. گاز فرایندی گرم شده با هوای فرایندی مخلوط می‌شود و سپس به آخرین تبدیل کننده وارد می‌شود.

در سومین تبدیل کننده بیش از ۹۰ درصد H_2S باقیمانده با O_2 جهت تشکیل عنصر گوگرد واکنش می‌دهد (در حضور کاتالیزور اکسیداسیون واکنش پذیر). جریان خروجی از این مبدل سرد می‌شود (کندانسور) سپس گاز به اکساینده حرارتی می‌رود. یک آنالیز کننده‌ی اکسیژن، در خروجی آخرین کندانسور گوگرد، استفاده می‌شود تا هوای فرایندی اضافه شده در اکسید کننده‌ی گزینش پذیر را کنترل کند. با یک ساختار سه مرحله‌ای میزان بازیابی گوگرد قابل دستیابی بالای ۹۹/۵ درصد است.

بر طبق واکنش‌های (۲-۱۳) و (۲-۱۴)، دو مول گاز کاهنده برای هر مول SO_2 کافیست. علاوه بر این SO_2 به وسیله‌ی H_2S نیز کاهش می‌یابد که مشابه تعادل کلاوس در حضور کاتالیزور ال بی ان ال می‌باشد [۲۱]. بر طبق استوکیومتری واکنش (۲-۲) دو مول H_2S برای هر مول SO_2 لازم است. به این ترتیب در مرحله‌ی حرارتی کلاوس، گازهای کاهنده به میزان کافی جهت انجام واکنش‌های کاهشی گزینش پذیر تولید می‌شوند [۲۱].

در حقیقت با تبدیل واحد بازیابی گوگرد کلاوس سه مرحله‌ای به پرو کلاوس، هم بازده بازیابی گوگرد بهتر می‌شود و هم اینکه قوانین جدید محیط زیست اجرا می‌شود. خوراک گاز اسیدی شامل ۶۷ درصد سولفید هیدروژن و باقی آن CO_2 و H_2O و هیدرو کربن‌های متفاوت می‌باشد. تغییرات کمی برای تبدیل واحد سه مرحله‌ای کلاوس به پرو کلاوس لازم است. بخش حرارتی، کندانسورهای گوگرد و گرمکن‌های گوگرد نیاز به تغییری ندارند.

اصلاحات بزرگ به این ترتیب است: جایگزینی دومین و سومین مرحله‌ی بسترهای کاتالیستی با کاتالیزورهای کاهش و اکسایش مستقیم، جابجایی آنالیزور نسبت H_2S/SO_2 موجود در گاز باقیمانده با کنترل جریان برای مرحله‌ی اکسایش مستقیم، یک مخلوط کن استاتیک برای اختلاط هوا و گاز فرایندی برای راکتور اکسیداسیون مستقیم، آنالیزور اکسیژن روی خروجی مرحله‌ی اکسایش مستقیم، آنالیزور نسبت H_2/CO یا H_2S/SO_2 در ورودی مبدل کاهشی برای نمایش عملکرد کاتالیزور کاهشی، آنالیزور H_2/CO برای ارزیابی و ضبط عملکرد کاتالیزور کاهشی.

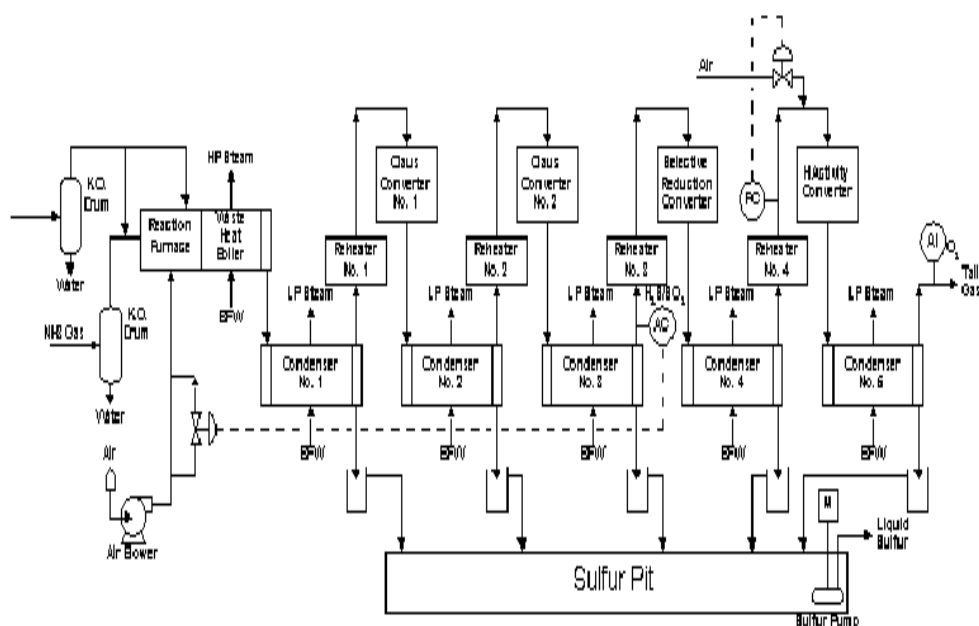
بخش کاهش مستقیم، دومین مرحله‌ی کاتالیستی واحد بازیابی گوگرد پرو کلاوس است. در بخش کاهش مستقیم، با استفاده از کاتالیزور گزینش پذیر، SO_2 به طور مستقیم به عنصر

گوگرد تبدیل می‌شود. گوگرد تولید شده در یک کندانسور گوگرد بازیابی می‌شود. بخش Hi-Activity سومین مرحله‌ی کاتالیستی پرو کلاوس است. در این بخش H_2S به طور مستقیم و با استفاده از کاتالیزور گزینش پذیر به گوگرد تبدیل می‌شود. بازده فعالیت کاتالیزور Hi-Activity حدود ۹۰ درصد است. گوگرد تولید شده در کندانسور بازیابی می‌شود. طرح‌های گوگرد در سراسر جهان متناسب با میزان بازیابی گوگرد مورد نیاز و قوانین جدید محیط زیست، ساخته می‌شود. هدف کلی در این است که پالایشگاه‌های فراورده‌های گاز به سمت افزایش میزان بازده بازیابی گوگرد و کاهش انتشار ذرات آلاینده سوق داده شوند [۸].

برای انتخاب بهتر باید به نکات زیر توجه کرد.

- (۱) وضعیت ترکیب درصد خوراک گازی شامل H_2S ، NH_3 و CO_2 ، هیدرو کربن‌ها و سایر مواد و همچنین دما و فشار گازی.
- (۲) حداقل اصلاحات و بهینه کردن تجهیزات موجود.
- (۳) حداقل خاموشی در طول اصلاحات.
- (۴) مشخصه‌ی محصول از قبیل H_2S ، NH_3 و H_2O ، هیدرو کربن‌ها و مرکاپتان‌ها.
- (۵) بازده بازیابی مورد نیاز.
- (۶) غلظت اجزای گوگرد در گاز دودکش.
- (۷) آسانی عملیات.
- (۸) مکان دور دست.
- (۹) کیفیت محصول گوگرد.
- (۱۰) هزینه‌ها (سرمایه گذاری و عملیاتی).

فرایند پرو کلاوس سه یا چهار مرحله‌ای می‌تواند با توجه به قوانین جدید محیط زیست انتخاب شود.



شکل (۸-۲) ب: دیاگرام جریان فرایندی ساده شده‌ی فرایند پرو کلاوس چهار مرحله‌ای [۱۶]

فرایند پرو کلاوس چهار مرحله‌ای شامل سه مرحله‌ی فرایند زیر است:

- مرحله‌ی حرارتی و کاتالیستی کلاوس دو مرحله‌ای معمول.
- یک مرحله‌ی کاهش گزینش پذیر که SO_2 را به گوگرد تبدیل کند.
- یک مرحله‌ی اکسایش گزینش پذیر که H_2S را به گوگرد تبدیل کند.

مزایای کلیدی فرایند پرو کلاوس:

- عملکرد فرایند پرو کلاوس به علت نوسان مقدار تجربی نسبت $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ در قسمت کلاوس مشخص نیست و انتهای بخش جلویی کلاوس در فرایند پرو کلاوس، شبیه یک واحد کلاوس معمول عمل می‌کند. در این بخش نسبت $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ در مقدار ۲:۱ کنترل می‌شود تا به بازه‌ی بازیابی گوگرد بهینه دست یابیم؛ اما اگر بخش کلاوس این نسبت را بیشتر یا کمتر از ۲ نگه دارد مقدار اضافی H_2S یا SO_2 ، در کاهش یا اکسایش گزینش پذیر به عناصر گوگرد تبدیل می‌شود [۲۰]. بنابراین این طرح فرایندی نسبت به فرایند کلاوس معمول که حتماً این نسبت باید ۲ باشد کنترل آسانتر را فراهم می‌کند. ضمناً در راکتور اکسایش گزینش پذیر، غلظت H_2S ورودی باید کنترل شود که با این عمل کنترل هم انجام می‌شود.

- هیچگونه هیدروژناسیون خارجی لازم نیست، چون SO_2 باقیمانده از آخرین مرحله‌ی کاتالیستی کلاوس به طور مستقیم در مرحله‌ی کاهش گزینش پذیر به عنصر گوگرد تبدیل می‌شود [۱۹].

- برای تولید گوگرد به جای هیدروژن از گازهای کاهنده نیز استفاده می‌شود که این عمل فرایندی باعث کاهش هزینه‌های سرمایه گذاری می‌شود.

- مرحله‌ی خارج کردن آب لازم نیست، چون هر دو کاتالیست‌های کاهش و اکسایش گزینش پذیر اساساً به حضور بخار آب در گاز باقیمانده‌ی کلاوس حساس نیست. این حالت نیز عاملی دیگر برای کاهش هزینه‌های سرمایه گذاری است [۱۶].

- در محدوده‌ی وضعیت عملیاتی نرمال در مرحله‌ی حرارتی کلاوس گازهای کاهنده بیشتر از مقدار استوکیومتری جهت واکنش‌های احیای گزینش پذیر SO_2 به عنصر گوگرد تولید می‌شوند. به همین جهت گازهای کاهنده‌ی خارجی لازم نیست.

- یک واحد پرو کلاوس سه یا چهار مرحله‌ای نهایتاً به بازیابی ۹۹/۵ درصد می‌رسد. این میزان بازیابی از سایر فرایندها بیشتر است.

- طرح‌های کلاوس سه مرحله‌ای موجود به آسانی به طرح‌های پرو کلاوس سه مرحله‌ای اصلاح می‌شوند. به این ترتیب که کاتالیست موجود در دومین و سومین تبدیل کننده با کاتالیست‌های گزینش پذیر جایگزین می‌شود و اصلاحات لوله‌کشی در آخرین مرحله‌ی اکسایش گزینش پذیر اتفاق می‌افتد [۲۱].

- بازده نهایی گوگرد از ۹۷-۹۵ درصد به ۹۹/۵ درصد بهبود می‌یابد. طرح‌های اکسایش مستقیم سه مرحله‌ای موجود با تغییر ساده‌ی کاتالیزور کلاوس در دومین تبدیل کننده با کاتالیزور کاهش گزینش پذیر به پرو کلاوس تبدیل می‌شود [۱۷].

- فرایند زیر نقطه‌ی شبنم به شیرهای دکمه‌ای، احیای بستر کاتالیستی و عملیات سیکلی نیاز دارد. برخلاف عملیات زیر نقطه‌ی شبنم، فرایند پرو کلاوس یک فرایند کاتالیستی خشک پایا و مداوم است.

فرایند پرو کلاوس مناسب گروه پارسونز، مرحله‌ی کلاوس را با دو مرحله‌ی واکنشی گزینش پذیر در یک ساختار ۳ یا ۴ مرحله‌ای ترکیب می‌کند (متناسب با ساختمان گاز اسیدی). بازده بازیابی نهایی تا ۹۹/۵ درصد بالا می‌رود. فرایند پرو کلاوس از دو کاتالیست با گزینش پذیری بالا، جهت کاهش مستقیم SO_2 و اکسایش مستقیم H_2S به عنصر گوگرد بهره می‌برد [۲۰]. این طرح فرایندی محدودیت‌های تعادل ترمودینامیکی واکنش‌ها را ندارد. منافع این تکنولوژی در مقایسه با سایر تکنولوژی‌ها شامل موارد زیر است:

- هیچ نیازی نیست که شبیه بستر سرد عمل شود چون نیاز به شیرهای سوئیچی و احیای بستر نیست.
- نیازی به مرحله‌ی احیا نیست چون SO_2 به طور مستقیم به عنصر گوگرد در حضور کاتالیزور ال بی ان ال با گزینش پذیری بالا تبدیل می‌شود.
- با افزایش مقدار اکسیژن، مقدار بازیابی گوگرد و ظرفیت طرح افزایش می‌یابد.
- تکنولوژی‌های فرایند پرو کلاوس عملی و اقتصادی است.

۲-۴ انتخاب بهترین فرایند بازیابی گوگرد:

انتخاب مناسب فرایند بازیابی گوگرد متناسب با کم هزینه‌ترین فرایند است و در عین حال فرایندی که به بالاترین بازده برسد [۱۷-۱۸]. بحث زیر در حقیقت یک نظر کلی در رابطه با توانایی بازیابی فرایندهای مختلف ارائه می‌دهد:

فرایند کلاوس اصلاح شده: فرایند کلاوس اصلاح شده نسبت به سایر فرایندهای بازیابی گوگرد بیشتر استفاده می‌شود. در فرایند کلاوس اصلاح شده خوراک گاز اسیدی به طور جزئی اکسید می‌شود تا SO_2 تولید کند. سپس SO_2 با باقیمانده‌ی H_2S به روی کاتالیست جهت تولید گوگرد واکنش می‌دهد. بیشتر طرح‌های گوگرد کلاوس شامل دو یا سه مرحله‌ی کاتالیستی است و به حدود ۹۴-۹۷ درصد بازیابی می‌رسد. فرایند کلاوس به طور معمول در انتها شامل

یک اکسید کننده است که تمام ترکیبات حاوی گوگرد را به صورت SO_2 در جو پراکنده می‌کند. گوگردی که در این فرایند تولید می‌شود کیفیت بالایی دارد و خالص است [۱۴].

فرایند جذب سطحی بستر سرد: در این فرایند به علت جابجایی محدودیت‌های تعادلی واکنش‌های مورد نظر، دامنه‌ی بازده بازیابی بالاتری (۹۷-۹۴ درصد) قابل دستیابی است. در مواردی که نیاز به سطح میانی بازده است این فرایند مناسب است. در این فرایند از توانایی انجام واکنش کلاوس در دمای پایین استفاده می‌گردد و با توجه به مایع شدن گوگرد تعادلی واکنش به سمت تولید بیشتر گوگرد جابجا می‌شود. این یک فرایند گردش است و به همین جهت در طول فرایند به شیرهای سوئیچی بیشتری نیاز است [۱۶].

فرایند کلاوس اصلاح شده با تصفیه‌ی گاز باقیمانده: در کاربردهایی که سطح بالایی از بازیابی لازم باشد از این فرایند استفاده می‌شود. این فرایند در صنعت بهترین تکنولوژی برای رسیدن به بازیابی بالا می‌باشد. فرایند تصفیه‌ی گاز باقیمانده، همه‌ی ترکیبات گوگرد را به H_2S کاهش می‌دهد و آن را به همراه CO_2 جذب حلال آمینی می‌کند سپس به وسیله‌ی بخار، H_2S و CO_2 را از حلال آمینی دفع کرده و به واحد کلاوس برمی‌گرداند [۱۴-۵].

فرایند پرو کلاوس: در فرایند پرو کلاوس مناسب، مرحله‌ی کلاوس اصلاح شده با دو مرحله‌ی اکسایش و کاهش گزینش پذیر در یک ساختار سه یا چهار مرحله‌ای ترکیب می‌شود و بازده بازیابی نهایی تا ۹۹/۵ درصد بالا می‌رود. فرایند پرو کلاوس دو کاتالیست با گزینش پذیری بالا برای کاهش مستقیم SO_2 و اکسایش مستقیم H_2S به عنصر گوگرد را مورد استفاده قرار می‌دهد. این طرح فرایندی محدودیت‌های تعادل ترمودینامیکی واکنش‌ها را ندارد. از طرف دیگر انطباق خوبی با قوانین زیست محیطی دارد [۲۱].

فصل سوم

شبه سازی شیرین سازی

۳-۱ مقدمه:

تصفیه‌ی گاز در پتروشیمی خارگ به وسیله‌ی نرم‌افزار HYSYS مورد شبیه سازی قرار گرفته شده و نتایج آن با داده‌های میدانی صحت سنجی می‌گردد. در ابتدای این بخش تأکید می‌گردد از آنجایی که نرم‌افزار قفل شکسته بوده بنابراین وجود تا حدودی خطا در فرایند قابل پیش‌بینی می‌باشد. در واحد شیرین سازی پتروشیمی خارگ از DEA به عنوان حلال استفاده می‌شود.

۳-۲ شبیه سازی فرایند شیرین سازی گاز طبیعی توسط محلول آمین

:DEA

فرایند شیرین سازی گاز طبیعی توسط محلول آبی الکانول آمین‌ها، یک فرایند پیچیده‌ی جذب و دفع به همراه واکنش‌های شیمیایی است. این فرایند در حالت کلی به دو برج جذب و دفع نیاز دارد که در هر کدام از آن‌ها مجموعه‌ای از واکنش‌ها انجام می‌شوند. علاوه بر برج‌ها تجهیزات فراوانی وجود دارند که در مسیر گردش سیال بین دو برج نقش مهمی در فرایند ایفا می‌کنند. یک جریان برگشتی کلی نیز از انتهای فرایند به ابتدای آن کشیده می‌شود که خود پیچیدگی محاسبات را مضاعف می‌نماید.

نرم افزار HYSYS از یک مدل بر اساس روش Kent and Eisenberg برای بررسی انحلال پذیری تعادلی گازهای اسیدی در آمین استفاده می‌کند [۱]. بسته‌ی نرم‌افزاری آمین مورد استفاده‌ی این شبیه ساز دارای قابلیت محاسبه‌ی راندمان جدا سازی برای هر ماده بر روی سینی‌های مختلف به صورت جداگانه و بر اساس مشخصات و طراحی هیدرولیکی و مکانیکی دقیق سینی‌ها و ضریب انتقال روی آن‌ها است.

همچنین در بسته‌ی نرم‌افزاری آمین مورد استفاده‌ی این شبیه ساز، علاوه بر تعادل ترمودینامیکی بین فازها، تأثیر سینتیکی واکنش‌ها را در فاز آبی در نظر می‌گیرد و این

ویژگی‌های متمایز باعث می‌گردد تا نتایج به دست آمده بسیار به نتایج واقعی نزدیک باشند. در نظر گرفتن تعادل فاز، تعادل شیمیایی، تعادل بار الکتریکی و موازنه‌ی جرم و انرژی منجر به دسته‌ای از معادلات غیر خطی می‌شود که حل هم‌زمان آن‌ها، نسبت‌های تعادلی K یا ضرایب توزیع را برای هر ماده روی سینی تعیین می‌نماید. لازم به ذکر است که سیستم‌های ترمودینامیکی استفاده شده در این نرم‌افزار امکان بارگیری از 0.0001 تا $1/2$ را شبیه سازی می‌کند. برای مواد بی اثر موجود در جریان، مانند هیدرو کربن‌ها نیز از ثابت هنری برای مدل کردن قدرت یونی استفاده می‌شود.

در این نرم‌افزار ضریب فوگاسیته با استفاده از Peng – Robinsan محاسبه می‌شود. همچنین معادلات غیر خطی با استفاده از روش اصلاح شده‌ی نیوتن – رافسون حل و محاسبه می‌شود. در این نرم‌افزار فرض شده است که گاز و مایع روی سینی‌ها دارای دمای یکسان هستند.

جریان گاز و مایع به صورت Mixed کامل در برج‌های سینی‌دار می‌باشد. در برج‌های پر شده جریان گاز و مایع به صورت plug یا قالبی می‌باشد. همچنین دمای جوشاننده نباید بیش از 280 درجه‌ی فارنهایت باشد، چون موجب تجزیه و تخریب آمین می‌شود.

شبیه سازی:

خوراک واحد تصفیه‌ی گاز پالایشگاه سیری حاوی ناخالصی‌هایی از جمله دی اکسید کربن (CO_2) و سولفید هیدروژن (H_2S) می‌باشد که برای رسیدن به مشخصات استاندارد گاز تصفیه شده باید جدا سازی گردند. هم اکنون در واحد تصفیه‌ی گاز پالایشگاه سیری، برای تصفیه‌ی گاز طبیعی (جداول ۱-۳ و ۲-۳) از سیستم آمینی (حلال آبی MDEA) استفاده می‌شود که مشخصات حلال در جدول ۳-۳ ارائه شده است. در این پژوهش ابتدا با داده‌های صنعتی، واحد تصفیه‌ی گاز با بسته‌ی Amine و نسخه‌ی 7.3 مجموعه نرم‌افزار Aspen Hysys شبیه سازی و پس از اعتبار سنجی نتایج، تحلیل انرژی پالایشگاه تصفیه‌ی گاز نیز مورد بررسی قرار خواهد گرفت. نمای کلی شبیه سازی واحد تصفیه‌ی گاز منطقه‌ی سیری با نرم‌افزار Aspen Hysys در شکل ۱-۳ قابل مشاهده می‌باشد.

جدول (۱-۳) مشخصات فرایندی خوراک ورودی واحد تصفیه‌ی گاز

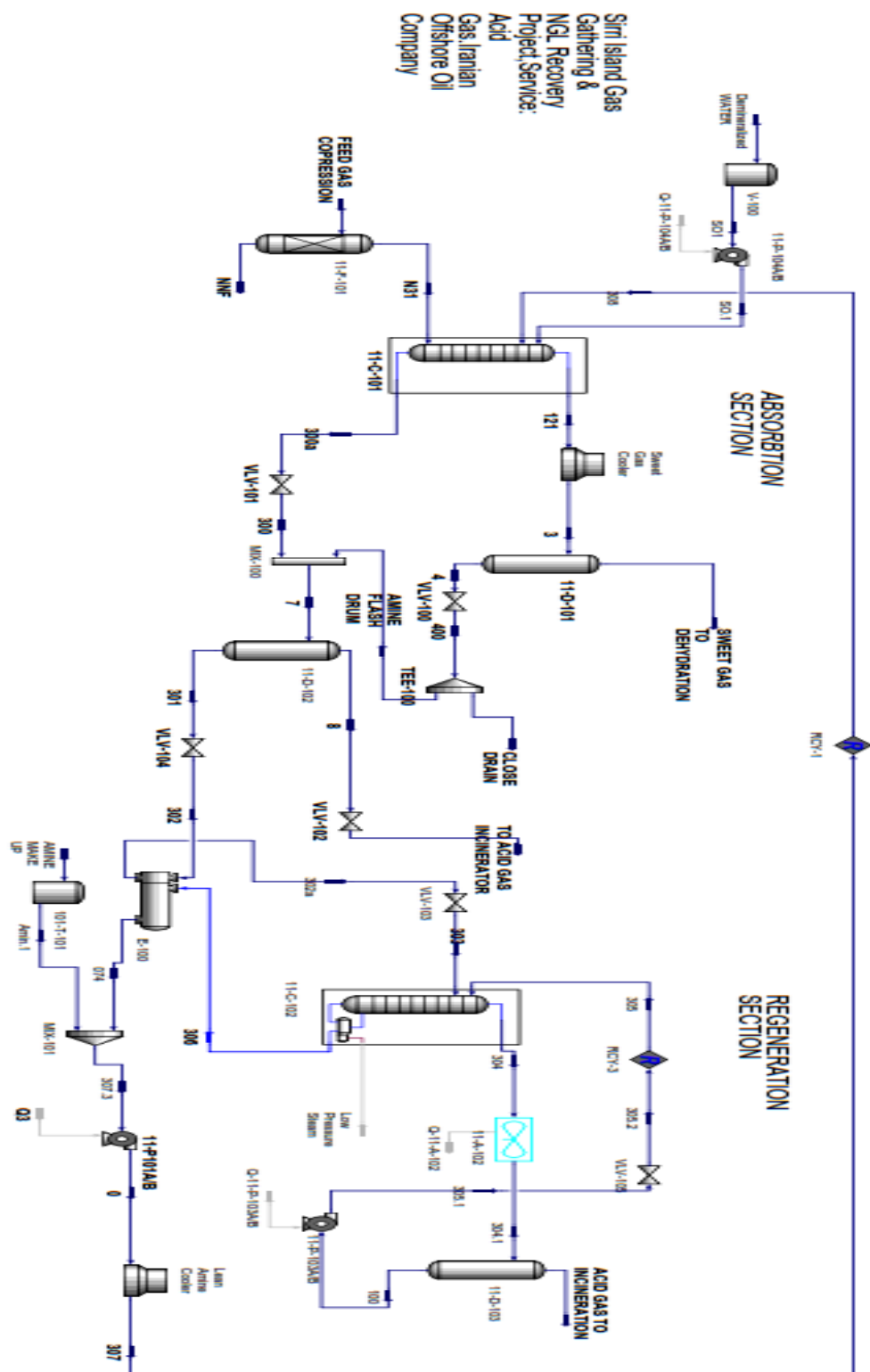
Vapour / Phase Fraction	1.0000
Temperature: (C)	52.00
Pressure: (kPa)	5402
Molar Flow (kgmole/h)	8640
Mass Flow (kg/h)	1.671e+005
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	486.3
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	1.502e+004
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	195.4
Heat Flow (kJ/h)	1.298e+008

جدول (۲-۳) ترکیب درصد مواد در خوراک ورودی پالایشگاه تصفیه‌ی گاز

COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
CO2	348.9755	0.0404	15358.3055	0.0919
H2S	2.5411	0.0003	86.5900	0.0005
Nitrogen	15.2356	0.0018	426.7943	0.0026
Methane	7702.0117	0.8914	123562.6035	0.7396
Ethane	209.3319	0.0242	6294.5896	0.0377
Propane	163.8070	0.0190	7223.3969	0.0432
i-Butane	39.4233	0.0046	2291.4404	0.0137
n-Butane	32.8491	0.0038	1909.3235	0.0114
i-Pentane	16.3929	0.0019	1182.7636	0.0071
n-Pentane	15.4000	0.0018	1111.1284	0.0067
n-Hexane	86.7877	0.0100	7479.1810	0.0448
H2O	7.5983	0.0009	136.8835	0.0008
MDEAmine	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Total	8640.3540	1.0000	167063.0000	1.0000

جدول (۳-۳) مشخصات حلال MDEA

COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
CO2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H2S	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nitrogen	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Ethane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Propane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
i-Butane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Butane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
i-Pentane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Pentane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
n-Hexane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H2O	3966.6688	0.8815	71459.9363	0.5293
MDEAmine	533.3081	0.1185	63548.9970	0.4707
Total	4499.9769	1.0000	135008.9333	1.0000



شکل (۳-۱) شماتیک شبیه سازی شده ی واحد تصفیه ی گاز جزیره ی سیری با نرم افزار Aspen Hysys

با توجه به مشخصات خوراک ورودی به واحد تصفیه‌ی گاز، میزان سولفید هیدروژن ورودی به واحد تصفیه‌ی گاز، 86.59 kg/h و دی اکسید کربن در حدود 15358.3055 kg/h می‌باشد که مطابق با استاندارد بین المللی تصفیه‌ی گاز ترش، این مقدار باید به کمتر از 5.7 mg/m^3 (4ppm) برای H_2S و ۱ تا ۲ درصد مولی برای CO_2 کاهش یابد که نتایج شبیه سازی حاکی از کاهش سولفید هیدروژن به میزان 2.3388 kg/h و دی اکسید کربن به میزان 7069.2883 kg/h در جریان گاز شیرین خروجی از بالای برج جذب (جریان ۱۲۱) می‌باشد (جدول ۴-۳).

جدول (۴-۳) نتایج حاصل از شبیه سازی گاز تصفیه شده

COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
CO2	160.6302	0.0190	7069.2883	0.0445
H2S	0.0686	0.0000	2.3388	0.0000
Nitrogen	15.2318	0.0018	426.6896	0.0027
Methane	7698.5730	0.9095	123507.4382	0.7769
Ethane	209.2571	0.0247	6292.3397	0.0396
Propane	163.7652	0.0193	7221.5551	0.0454
i-Butane	39.4226	0.0047	2291.3984	0.0144
n-Butane	32.8486	0.0039	1909.2895	0.0120
i-Pentane	16.3925	0.0019	1182.7372	0.0074
n-Pentane	15.3997	0.0018	1111.1042	0.0070
n-Hexane	86.7735	0.0103	7477.9585	0.0470
H2O	26.3698	0.0031	475.0543	0.0030
MDEAmine	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Total	8464.7327	1.0000	158967.1918	1.0000

همان‌طور که در جدول ۴-۳ مشاهده می‌گردد، H_2S و CO_2 مطابق با استاندارد گاز شیرین در جریان گاز تصفیه شده وجود دارند، همچنین گازهای با ارزش، از جمله متان به میزان کمی (در حدود 3.43 kmol/h) در حلال MDEA حل می‌گردد. جدول ۵-۳ حلالیت ترکیبات در حلال MDEA را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۵) ترکیب درصد مواد در جریان غنی از گازهای اسیدی

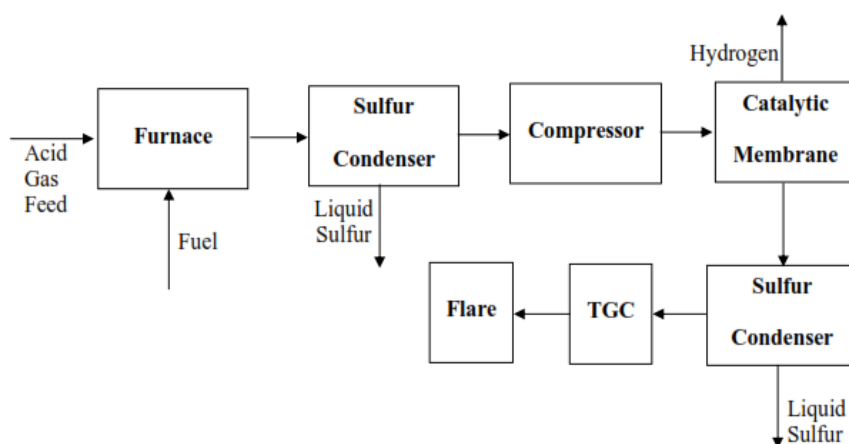
COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
CO ₂	188.3374	0.0403	8288.6710	0.0579
H ₂ S	2.4724	0.0005	84.2508	0.0006
Nitrogen	0.0037	0.0000	0.1040	0.0000
Methane	3.4180	0.0007	54.8341	0.0004
Ethane	0.0744	0.0000	2.2362	0.0000
Propane	0.0415	0.0000	1.8304	0.0000
i-Butane	0.0007	0.0000	0.0418	0.0000
n-Butane	0.0006	0.0000	0.0337	0.0000
i-Pentane	0.0004	0.0000	0.0263	0.0000
n-Pentane	0.0003	0.0000	0.0241	0.0000
n-Hexane	0.0141	0.0000	1.2170	0.0000
H ₂ O	3945.1258	0.8443	71071.8383	0.4968
MDEAmine	533.3081	0.1141	63548.9970	0.4442
Total	4672.7974	1.0000	143054.1047	1.0000

فصل چهارم

شبیه سازی و تحلیل نتایج واحد بازیافت گوگرد (SRU)

۴-۱ مقدمه:

خوراک ورودی بازیافت گوگرد (SRU) عمدتاً شامل H_2S و CO_2 می‌باشد. خوراک این واحد از واحد تصفیه‌ی گاز ترش تأمین می‌شود و تحت فرایندهای متوالی به محصول گوگرد تبدیل می‌شود. جریان خوراک بعد از پیش‌گرم شدن با جریانی از بخار در مبدل حرارتی، به همراه قسمتی از هوای گرم شده و Fuel Gas وارد Burner اصلی فرایند می‌گردد تا بخش عمده‌ای از H_2S به SO_2 تبدیل گردد. بخشی از جریان خروجی از Burner که میزان COS و CS_2 آن به نسبت سایر ترکیبات گوگردی بالاتر است و دمای بالایی نیز دارد از دو مرحله سری Waste Heat Boiler می‌گذرد تا هم دمای آن پایین آید و هم در طی این دو مرحله آلوتروپ پایین گوگرد به آلوتروپ‌های مطلوب تبدیل شود. باقیمانده‌ی جریان خروجی از Burner برای گرم کردن جریان خروجی از WHB دوم، قبل از ورود به بستر کاتالیستی (Converter)، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این بستر COS و CS_2 به علت دمای بالا هیدرولیز شده، سپس جریان خروجی وارد کندانسور گوگرد می‌گردد تا یک جریان خروجی گوگرد مایع حاصل شود و جریان گاز خروجی برای استحصال گوگرد، مجدد وارد مسیر می‌گردد. جریان گاز مذکور گرم شده و وارد بستر دوم می‌شود تا طی واکنش‌هایی، ترکیبات گوگردی به گوگرد عنصری تبدیل گردند. شکل ۴-۱ شماتیک کلی فرایند بازیافت گوگرد را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۱) شماتیک کلی واحد بازیافت گوگرد

اگر از یک converter استفاده شود، فرایند تولید گوگرد بازدهی در محدوده‌ی ۷۵-۹۰٪ خواهد داشت اما در فرایندهای جدید با افزایش تعداد converter به ۲ تا ۳ و جدا سازی گوگرد در هر مرحله، بازده افزایش یافته است. خروجی از بستر کاتالیستی برای جدا سازی گوگرد عنصری حاصل، وارد کندانسور دوم می‌گردد. فرایند گرم شدن جریان گازی خروجی از کندانسور و ورود به بستر کاتالیستی تا جمع آوری محصول گوگرد مایع از کندانسور، ۲ بار دیگر نیز تکرار می‌شود تا بازده استحصال گوگرد افزایش یابد.

۴-۲ شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد (SRU):

خوراک واحد SRU، گازهای اسیدی می‌باشد که از واحد تصفیه‌ی گاز ترش تأمین می‌گردد. جدول ۴-۱ مشخصات خوراک ورودی واحد SRU را نشان می‌دهد. در این تحقیق از مدل ترمودینامیکی IDEAL و Pneg-Robinson و مجموعه نرم‌افزار Aspen Tech نسخه‌ی V8.8 برای شبیه سازی واحد SRU استفاده شد.

جدول (۴-۱) مشخصات خوراک ورودی به واحد SRU

COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
H ₂ S	34.2635	0.7554	1167.7641	0.7570
O ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
SO ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H ₂ O	4.2004	0.0926	75.6712	0.0491
S	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S ₃	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S ₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S ₅	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S ₆	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S ₇	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S ₈	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	0.1572	0.0035	2.5225	0.0016
Carbon-Dioxide	6.7386	0.1486	296.5640	0.1923
Total	45.3597	1.0000	1542.5218	1.0000

خوراک واحد SRU با دمای ۲۲ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار 274 kPa با دبی جرمی 1542.5218 kg/h به همراه قسمتی از هوا (جدول ۴-۲) با دمای ۲۲ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار 274 kPa با دبی جرمی 3041.2920 kg/h وارد Reaction Furnace اصلی فرایند

می‌گردد تا بخش عمده‌ای از H_2S طبق استوکیومتری واکنش‌ها (جدول ۴-۳) به SO_2 تبدیل گردد.

جدول (۴-۲) مشخصات جریان هوای ورودی به واحد SRU

COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
H_2S	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O_2	22.1373	0.2100	708.3686	0.2329
SO_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H_2O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N_2	83.2786	0.7900	2332.9234	0.7671
S_2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S_3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S_4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S_5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S_6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S_7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S_8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Carbon-Dioxide	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Total	105.4159	1.0000	3041.2920	1.0000

جدول (۴-۳) استوکیومتری واکنش در Reaction Furnace

Reaction: Rxn-1		
Component	Mole Weight	Stoichiometric Coeff.
H_2S	34.08	-1.000
O_2	32.00	-0.500
H_2O	18.02	1.000
S	32.07	1.000
Reaction: Rxn-2		
Component	Mole Weight	Stoichiometric Coeff.
H_2S	34.08	-1.000
O_2	32.00	-1.500
SO_2	64.06	1.000
H_2O	18.02	1.000

شکل ۴-۲ شماتیک شبیه سازی واحد SRU با نرم افزار Aspen Hysys را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بخشی از جریان خروجی از Reaction Furnace حدود 3209 kg/h وارد کندانسور شده و گوگرد همراه آن کندانس و پس از جدا سازی توسط جدا کننده مقدار 645.91 kg/h گوگرد مایع تولید می‌شود.

مرحله‌ی احتراق گازهای اسیدی برای دستیابی به بازده مناسب در فرایند بازیافت گوگرد امری ضروری است زیرا که در شرایط نامناسب ترکیبات ناخواسته‌ی گوگرد با سایر مواد موجود مانند نیتروژن، باعث اتلاف مقدار زیادی گوگرد خواهد شد. نتایج شبیه سازی Reaction Furnace در واحد بازیافت گوگرد (جدول ۴-۵) حاکی از تبدیل H_2S به SO_2 به میزان 330.8888 kg/h در شرایط فرایندی موجود در جدول ۴-۵ می‌باشد.

جدول (۴-۵) مشخصات ترکیبات در جریان خروجی از Reaction Furnace

COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
H2S	0.3227	0.0020	10.9969	0.0024
O2	0.0020	0.0000	0.0649	0.0000
SO2	5.1649	0.0318	330.8888	0.0722
H2O	38.1412	0.2346	687.1247	0.1499
S	28.7759	0.1770	922.7286	0.2013
N2	83.2786	0.5122	2332.9234	0.5089
S2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	0.1572	0.0010	2.5225	0.0006
Carbon-Dioxide	6.7386	0.0414	296.5640	0.0647
Total	162.5812	1.0000	4583.8138	1.0000

جدول (۴-۵) مشخصات شرایط فرایندی راکتور واکنشی Reaction Furnace

Name	Air	Acid Gas	Furnace vapour
Vapour	1.0000	0.9017	1.0000
Temperature (C)	21.1111	21.1111	1148.8889
Pressure (kPa)	273.6944	273.6944	266.7996
Molar Flow (kgmole/h)	105.4159	45.3597	162.5812
Mass Flow (kg/h)	3041.2920	1542.5218	4583.8138
Std Ideal Liq Vol Flow (m3/h)	5.6458	3.2506	7.2966
Molar Enthalpy (kJ/kgmole)	-113.4	-1.008e+005	3957
Molar Entropy (kJ/kgmole-C)	-4.372	13.68	67.10
Heat Flow (kJ/h)	-1.1958e+04	-4.5716e+06	6.4330e+05

جریان خروجی از Separator.1 با 687.6 kg/h با جریان تقسیم شده‌ی خروجی از Reaction Furnace مخلوط و وارد راکتور اول می‌شود. نتایج خروجی از راکتور اول در جدول ۶-۴ نشان داده شده است.

جدول (۶-۴) نتایج شبیه سازی راکتور اول

COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
H ₂ S	0.0367	0.0003	1.2525	0.0004
O ₂	0.0017	0.0000	0.0551	0.0000
SO ₂	4.2237	0.0382	270.5885	0.0916
H ₂ O	32.6785	0.2958	588.7124	0.1992
S	1.6535	0.0150	53.0209	0.0179
N ₂	70.7859	0.6408	1982.9595	0.6710
S ₂	0.0013	0.0000	0.0826	0.0000
S ₃	0.0001	0.0000	0.0093	0.0000
S ₄	0.0001	0.0000	0.0069	0.0000
S ₅	0.0014	0.0000	0.2313	0.0001
S ₆	0.0196	0.0002	3.7766	0.0013
S ₇	0.0083	0.0001	1.8732	0.0006
S ₈	0.0271	0.0002	6.9567	0.0024
Methane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Carbon-Dioxide	1.0343	0.0094	45.5214	0.0154
Total	110.4724	1.0000	2955.0469	1.0000

نتایج شبیه سازی نشان می‌دهد، H₂S در این راکتور از 9.3474 kg/h به 1.2525 kg/h کاهش می‌یابد و تولید گوگرد و گونه‌های مختلف گوگردی می‌کند (جدول ۶-۴). جریان خروجی از بالای Separator.2 وارد کوره و تا دمای ۲۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گرم و با مخلوط شدن با 687.6 kg/h از جریان خروجی Reaction Furnace وارد راکتور دوم می‌شود. جریان خروجی از پایین این جدا کننده (مایع) به عنوان محصول، گوگرد مایع می‌باشد. نتایج شبیه سازی در جدول ۷-۴ نشان می‌دهد که گونه‌های گوگردی S₆، S₇ و S₈ بیشترین مقدار ترکیبات گوگردی را به خود اختصاص می‌دهند.

جدول (۷-۴) نتایج شبیه سازی راکتور دوم در واحد SRU با Aspen Hysys

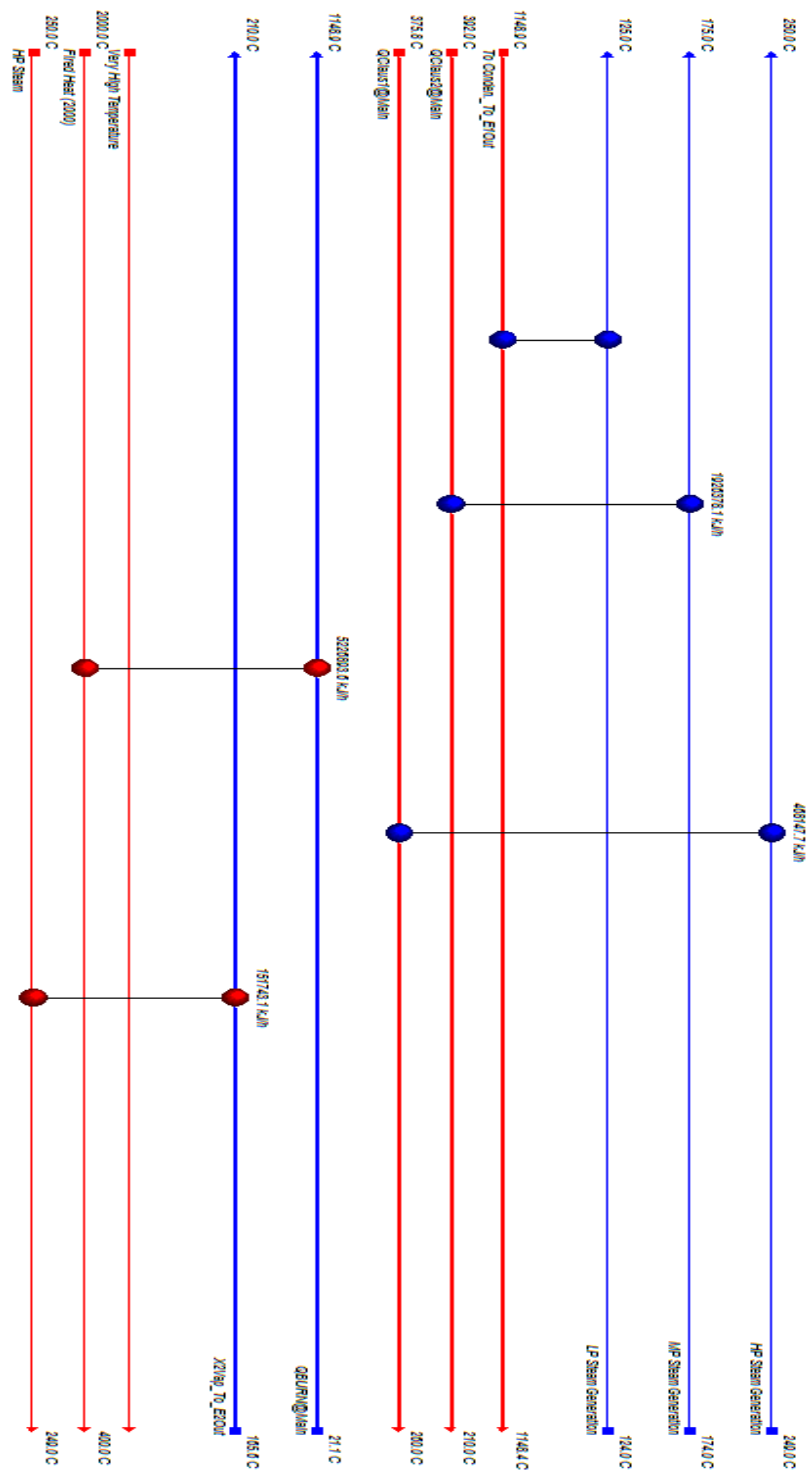
COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
H ₂ S	0.0114	0.0001	0.3889	0.0001
O ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
SO ₂	4.9164	0.0383	314.9678	0.0892
H ₂ O	38.5206	0.3001	693.9593	0.1965
S	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N ₂	83.2777	0.6488	2332.8980	0.6607
S ₂	0.0003	0.0000	0.0181	0.0000
S ₃	0.0000	0.0000	0.0028	0.0000
S ₄	0.0000	0.0000	0.0034	0.0000
S ₅	0.0031	0.0000	0.5025	0.0001
S ₆	0.0921	0.0007	17.7121	0.0050
S ₇	0.0550	0.0004	12.3491	0.0035
S ₈	0.4398	0.0034	112.8155	0.0319
Methane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Carbon-Dioxide	1.0344	0.0081	45.5226	0.0129
Total	128.3508	1.0000	3531.1400	1.0000

نتایج شبیه سازی در جدول ۸-۴ نشان می دهد که گوگرد و گونه های گوگردی تولیدی از خوراک گاز ورودی با دبی 1542.5216 kg/h (مشخصات خوراک ورودی در جدول ۱-۴) در حدود 855.2711 kg/h می باشد.

جدول (۸-۴) ترکیب درصد گوگرد و گونه های مختلف گوگردی تولید شده

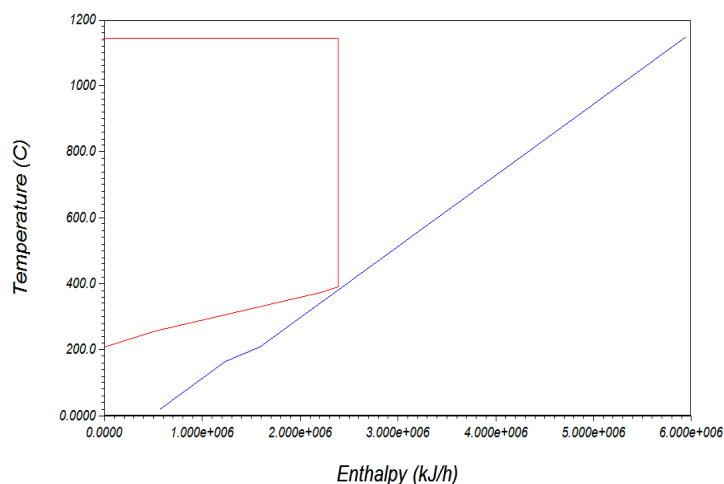
COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
H ₂ S	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
O ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
SO ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
H ₂ O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S	21.7966	0.9711	698.9309	0.8172
N ₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S ₂	0.0016	0.0001	0.1008	0.0001
S ₃	0.0001	0.0000	0.0121	0.0000
S ₄	0.0001	0.0000	0.0104	0.0000
S ₅	0.0046	0.0002	0.7338	0.0009
S ₆	0.1117	0.0050	21.4887	0.0251
S ₇	0.0634	0.0028	14.2223	0.0166
S ₈	0.4669	0.0208	119.7722	0.1400
Methane	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Carbon-Dioxide	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Total	22.4449	1.0000	855.2711	1.0000

تحلیل انرژی واحد بازیافت گوگرد با Aspen Energy Analyzer انجام شد. شکل ۳-۴ شماتیک شبیه سازی واحد SRU با Aspen Energy Analyzer را نشان می دهد.



شکل (۴-۳) شماتیک شبیه سازی واحد SRU با Aspen Energy Analyzer

نتایج شبیه سازی واحد SRU با Aspen Energy Analyzer نشان می دهد، کل انرژی واحد حدود 5.379×10^6 kJ/h است (شکل ۴-۳). تغییرات دمایی واحد SRU با آنتالپی در شکل ۴-۴ نشان داده شده است.

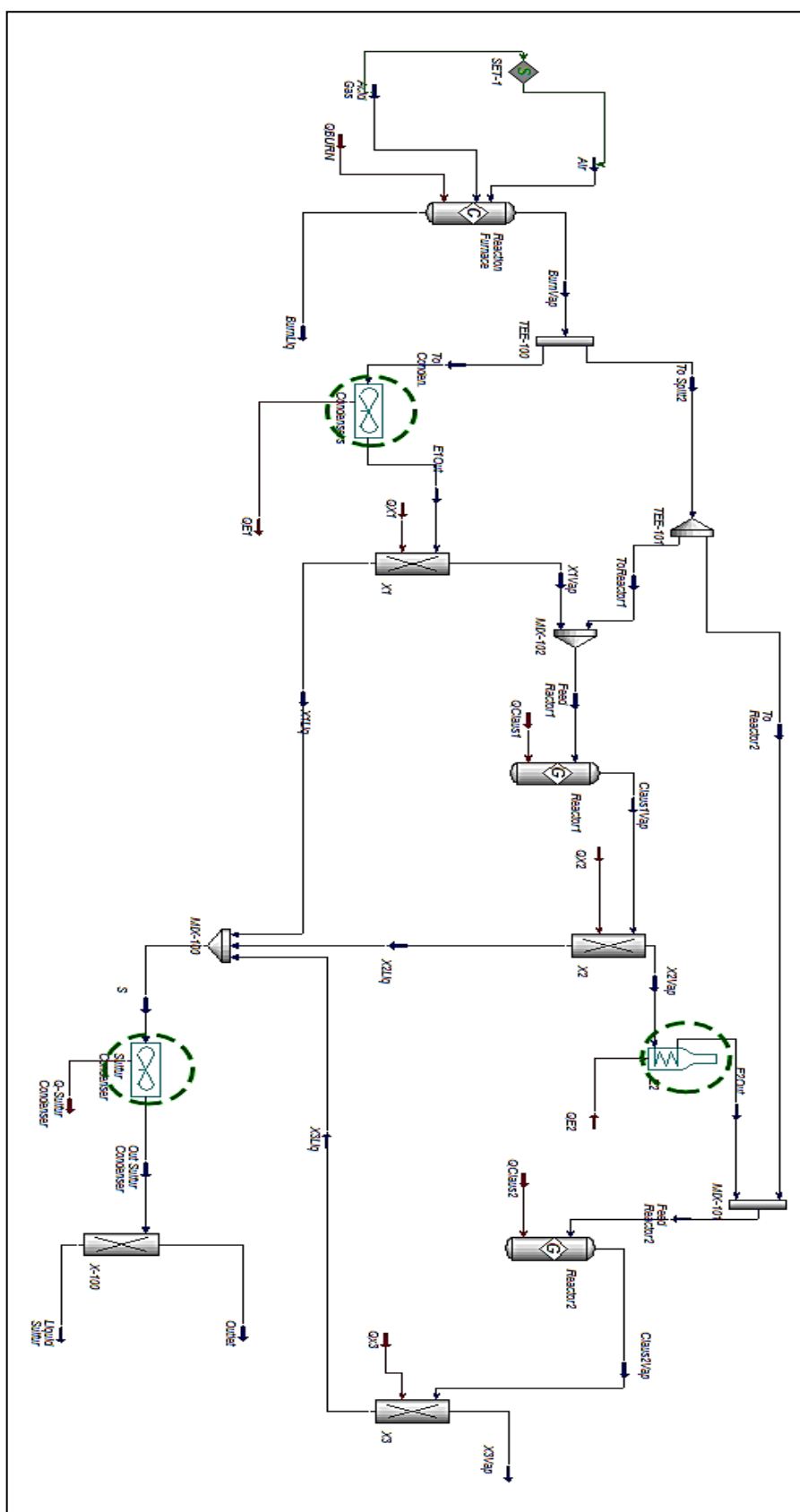


شکل (۴-۴) نسبت تغییرات آنتالپی و دمای واحد SRU

نتایج بررسی با Aspen Economics Analyzer در جدول ۴-۹ نشان می دهد که بیشترین هزینه ها مربوط به تجهیزات سرمایشی و گرمایشی در واحد بازیافت گوگرد می باشد (شکل ۴-۵). هزینه ی مربوط به Cooling water در حدود 5276.9 USD/h و Steam در حدود 2.15863 USD/h است. همچنین هزینه ها و نرخ مصرفی Utility ها در جدول ۴-۹ ارائه شده است.

جدول (۴-۹) بررسی اقتصادی Utility های واحد SRU

Name	Fluid	Rate	Rate Units	Cost per Hour	Cost Units
Electricity		52.32	KW	4.0548	USD/H
Cooling Water	Water	43.9741	MMGAL/H	5276.9	USD/H
Steam @400PSI	Steam	0.184341	KLB/H	2.15863	USD/H



شکل (۴-۵) شماتیک شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد با Aspen Economics Analyzer

جریان گاز خروجی از واحد SRU، حاوی ترکیبات مختلفی است که امکان رها سازی آنها به صورت مستقیم در محیط زیست وجود ندارد. جدول ۴-۱۰ استاندارد ترکیبات ورودی به محیط زیست را نشان می‌دهد. مرسوم‌ترین روش تخریب و خنثی سازی این مواد سمی، سوزاندن در فلرها است. چون مواد قابل سوختن در گاز خروجی از واحد SRU کم بوده و این مواد به تنهایی احتراق کامل نمی‌شوند، اضافه نمودن گاز سوخت جهت بالا بردن دمای جریان گاز و اکسیداسیون این ترکیبات ضرورت دارد. رها سازی محصولات سوخته شده در زباله سوز در دمای بالا، توسط دودکش بلند، امکان آزاد سازی ترکیبات در محیط را فراهم می‌سازد، بنابراین گام اول یعنی سوزاندن ترکیبات گوگردی و گام دوم رها سازی ایمن ترکیبات اکسید شده در محیط از وظایف اصلی زباله سوز می‌باشد. ممکن است شرط لازم برای اکسیداسیون ترکیبات گوگردی شرط کافی برای رها سازی ترکیبات گوگردی اکسید شده در محیط نباشد و بالعکس، هر دو عمل زباله سوز، به قوانین کنترل آلودگی در کشورها بستگی دارد.

جدول (۴-۱۰) استاندارد درصد ترکیبات رها شده توسط واحد SRU در محیط

Component	Typical Range (mole %)
N ₂	20-80
CO ₂	20-80
H ₂ O	10-35
Ar	0.5-1.0
CO	0.4-2.0
H ₂ S	0.2-1.0
SO ₂	0.1-0.5
H ₂	1.0-3.0
COS	0.05-0.5
CS ₂	0.05-0.5
S _v	0.01-0.1
S _l	0.01-0.1

نتایج شبیه سازی در جدول ۴-۱۱ نشان می‌دهد که ترکیب درصد گاز خروجی از واحد SRU مطابق با استانداردهای رها سازی گاز (جدول ۴-۱۰) می‌باشد.

جدول (۴-۱۱) نتایج شبیه سازی برای خوراک واحد زباله سوز

COMPONENTS	MOLAR FLOW (kgmole/h)	MOLE FRACTION	MASS FLOW (kg/h)	MASS FRACTION
H2S	0.0114	0.0001	0.3889	0.0001
O2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
SO2	4.9164	0.0368	314.9678	0.0865
H2O	38.5206	0.2883	693.9593	0.1905
S	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
N2	83.2777	0.6232	2332.8980	0.6404
S2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S7	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S8	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Methane	0.1101	0.0008	1.7657	0.0005
Carbon-Dioxide	6.7857	0.0508	298.6388	0.0820
Total	133.6219	1.0000	3642.6184	1.0000

نتیجه گیری:

نتایج شبیه سازی نشان می‌دهد، تولید گوگرد برای خوراک گازی با دبی 1542.5216 kg/h حدود 698.9309 kg/h گوگرد به گونه‌ی S، مقدار 0.1008 kg/h از نوع S₂، مقدار 0.0121 kg/h از نوع S₃، مقدار 0.0104 kg/h از نوع S₄، 0.7338 kg/h از نوع S₅، مقدار 21.4887 kg/h از نوع S₆، مقدار 14.2223 kg/h از نوع S₇ و 119.7722 kg/h از نوع S₈ می‌باشد.

پیشنهادهات:

الف- شبیه سازی واحد به کمک نرم افزار اسپن پلاس

ب- بررسی اقتصادی واحد

فهرست منابع :

- [1] R.N. Maddox, Gas Conditioning and Processing: Gas and Liquid Sweetening, CPS, fourth ed., (1998).
- [2] Andrew S. Ball, David B. Nedwell, Rupert G. Perkins, Oxidation of hydrogen sulphide in sour gas, Enzyme and Microbial Technology, 41, (2007), 702-705.
- [3] Ribhi El-Bishtawi, No'man Haimour, Claus recycle with double combustion process, Fuel Processing Technology, 86, (2004), 245-260.
- [4] V.F.C Linsa, E.M Guimara, Failure of a heat exchanger generated by an excess of SO₂ and H₂S in the Sulfur Recovery Unit of a petroleum refinery, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 20, (2007), 91-97.
- [5] Nadhir A. Al-Baghli, Steven A. Pruess, Victor F. Yesavage, M. Sami Selim, A rate-based model for the design of gas absorbers for the removal of CO₂ and H₂S using aqueous solutions of MEA and DEA, Fluid Phase Equilibria, 185, (2001), 31-43.
- [6] GPSA Engineering data book, tenth edithion, first revision, Gas Processor supplies association Tasla, OK, (1994).
- [7] Harold G. Paskall, John A. Sames, Sulphur Recovery, Western Research, eleven ed., (2008).
- [8] L.Fortuna, A.Rizzo, M.Sinatra, M.G. Xibilia, Soft analyzers for a sulfur recovery unit, Control Engineering Practice, 11, (2003), 1491-1500.
- [9] Sena Yasyerli, Gulsen Dogu, Timur Dogu, Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Ce-V mixed oxide and CeO₂ catalysts prepared by the complexation technique, Catalysis Today, 117, (2006), 271-278.
- [10] Rui Wang, Investigation on a new liquid redox method for H₂S removal and sulfur recovery with heteropoly compound, Separation and Purification Technology, 31, (2003), 111-121.
- [11] M. Dobrovolszky, T. Koltai, Z. Pail, P. T, Uptake of radioactive sulfur by supported NiW and NiMo catalysts as studied during continuous sulfidation, Applied Catalysis A: General, 166, (1998), 65-74.

- [12] Martin P. Elsner, Christoph Dittrich, David W. agar, Adsorptive reactors for enhancing equilibrium gas-phase reactions two case studies, *Chemical Engineering Science*, 57, (2002), 1607-1619.
- [13] Martin P. Elsner, Marko Menge, Carsten Muller, David W. Agar, The Claus Process: teaching an old dog new tricks, *Catalysis Today*, 79-80, (2003), 487-494.
- [14] Rafael Larraz Mora, Sulphur condensation influence in claus catalyst performance, *Journal of Hazardous Materials*, A79, (2000), 103-115.
- [15] Sung Woo Chuna, Jae Yeol Janga, Dae Won Parka, Hee Chul Woob, Jong Shik Chungc, Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over TiO₂/SiO₂ catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, (1998), 235-243.
- [16] Harold G. Paskall, Capability of Modified-Claus Process, Western Research, (2007).
- [17] Sunil K. Srivastava, Recovery of sulfur from very high ash fuel and fine distributed Pyritic sulfur containing coal using ferric sulphate, *Fuel Processing Technology*, 84, (2003), 37-46.
- [18] Colin Rhodes, Stewart A. Riddell, John West, B. Peter Williams, Graham J. Hutchings, The low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide: a review, *Catalysis Today*, 59, (2000), 443-464.
- [19] Pinch Analysis: For the Efficient use of Energy, Water and Hydrogen, Natural Resources Canada, (2003).
- [20] Marc J. Ledoux, Cuong Pham-Huua, Nicolas Keller, Jean B. Nougayrede, Sabine Savin-Poncet, Jacques Bousquet, Selective oxidation of H₂S in Claus tail gas over SiC supported NiS₂ catalysts, *Catalysis Today*, 61, (2000), 157-163.
- [21] Ngai T. Lau, Ming Fang, Chak K. Chan, The effect of H₂O on the reduction of SO₂ and NO by CO on La₂O₂S, *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, (2008), 110-116.

Abstract:

One of the processes in the refinery industry is the process of recovering sulfur from the acid gas stream. World wide efforts have been made to increase the efficiency of this process and reduce investment costs. Simulator software is very helpful to process engineers because the process engineer can use this softwares to examine the effect of all parameters in specific region conditions on output streams and by measuring the important output volumes of an optimal mode for the process introducing. Use the Aspen Hysys software or simulate the programming language using the program. The simulation results show that sulfur production for gas feed at 1542.5218 kg/h is about 698.9309 kg/h sulfur S, 0.1008 kg/h S₂, 0.0121 kg/h S₃, 0.0104 kg/h S₄ type S₃, 0.7338 kg/h of S₅ type, 21.4887 kg/h of type S₆, 14.2223 kg/h of type S₇ and 119.7722 kg/h S₈.



Energy Institute For Higher Education

Faculty Of Engineering

Department Of Mechanical Engineering-Energy Conversion

Thesis For

Degree Of Master Of Science (M.Sc)

Title:

Simulation & Optimization Of Sulfur Production Unit Using The Aspen HYSYS Software

Supervisor:

Dr.Arezoo Ghafari

Advisor:

Dr.Mohammad Reza Azimi

By:

Milad Najafi

Winter 2019

