

بررسی بازدهی واحدهای بازیافت گوگرد در حضور ترکیب‌های سنگین آروماتیک

کوروش اسفندیاری⁺، اکبر شاهسونند

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده: واحدهای بازیافت گوگرد بر پایه فرایند کلاوس، در زمره‌ی پرکاربردترین فرایندهای بازیافت گوگرد در مقیاس صنعتی به شمار می‌آیند. با وجود بازدهی مناسب این واحدها، به دلیل وجود برخی مشکل‌های فرایندی، فراردهای نهایی و همچنین راندمان آن‌ها از کیفیت و کمیت مناسبی برخوردار نمی‌باشد. حضور ترکیب‌های سنگین آروماتیک بنزن، تولوئن و زایلین (BTX) از جمله مشکلاتی است که به کاهش راندمان این واحدها می‌انجامد. این ترکیب‌ها در صورت سوختن کامل در محفظه احتراق که به دلیل دمای نامناسب این محفظه رخ می‌دهد، می‌توانند منجر به غیرفعال شدن کاتالیست‌های موجود در بسترهای کاتالیستی به ویژه بستر اول شوند. از این رو، در این پژوهش ضمن شبیه‌سازی فرایند بازیافت گوگرد به روش کلاوس در مقیاس صنعتی توسط نرم‌افزار پرومکس، به بررسی تأثیر حضور BTX بر شدت غیرفعال شدن بستر کاتالیستی اول و نقش آن بر راندمان واحد بازیافت گوگرد و همچنین ارایه سناریوهای برای کاهش محتوای BTX در جریان ورودی به بسترهای کاتالیستی پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: واحد بازیافت گوگرد، فرایند کلاوس، عملکرد واحد، هیدروکربن‌های آروماتیک.

KEY WORDS: Sulfur recovery units, Claus process, Unit efficiency, Heavy aromatic compounds.

مقدمه

گوگرد یکی از مهم‌ترین فراورده‌های جانبی فرآورش نفت خام و گاز طبیعی به شمار می‌آید که در صنایع گوناگون از جمله تولید سولفوریک اسید و کودهای کشاورزی کاربرد فراوانی دارد. با توجه به کاهش روزافزون ذخایر هیدروکربنی شیرین و استخراج نفت و گاز از مخازن ترش، افزایش تولید گوگرد در مقیاس صنعتی امری اجتناب ناپذیر خواهد بود.

امروزه بازیافت گوگرد از هیدروژن سولفید در مقیاس صنعتی به‌طور عمده توسط فرایند کلاوس^(۱) و فرایندهای جداسازنده از آن (مانند

کلاوس بهبود یافته^(۲) و سوپر کلاوس^(۳)) صورت می‌پذیرد [۱]. یک واحد متداول بازیافت گوگرد به روش کلاوس با ۲ الی ۴ مرحله‌ی کاتالیستی، به طور معمول دارای راندمانی در حدود ۹۵ تا ۹۸ درصد است [۲] که این میزان با به کارگیری واحدهای تکمیلی می‌تواند تا ۹۹٫۹ درصد بهبود یابد [۳].

در کشور ما، وجود مشکل‌های فرایندی همچون استفاده از کاتالیست نامرغوب، وجود گازهای غیرقابل اشتعال و ناخالصی‌های هیدروکربنی در خوراک گاز اسیدی و میعان گوگرد بر روی

⁺E-mail: kourosh.esfandiari@gmail.com

*عهده دار مکاتبات

(۱) Claus process

(۳) Super Claus

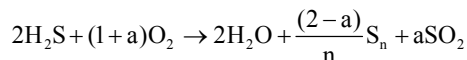
(۲) Modified Claus

با مرور منابع مطالعاتی چنین دیده می‌شود که در شبیه‌سازی‌های صورت پذیرفته، از تأثیر حضور ترکیب‌های BTX بر میزان غیرفعال شدن بسترهای کاتالیستی و بازدهی کلی بازیافت گوگرد چشم پوشی شده است [۱۵ - ۱۲]. با توجه به اهمیت بسترهای کاتالیستی بر راندمان کلی بازیافت گوگرد به روش کلاوس و تأثیر حضور ترکیب‌های BTX بر میزان غیرفعال شدن این بسترها، در این پژوهش، ضمن شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران (به عنوان مطالعه موردی) توسط نرم افزار پروماکس (ProMax)، نسبت به بررسی تأثیر محتوای ترکیب‌های BTX در گاز ورودی به بسترهای کاتالیستی بر فعالیت این بسترها (به ویژه بستر اول) و راندمان کلی واحد بازیافت گوگرد اقدام می‌شود.

شرح واحد بازیافت گوگرد

واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران، شامل یک مرحله غیر کاتالیستی دما بالا (محفظه احتراق) و ۳ مرحله کاتالیستی دما پایین بوده (شکل ۱) و راندمان طراحی این واحد در حدود ۹۷ درصد می‌باشد.

خوراک گاز اسیدی با آنالیز ارایه شده در جدول ۱ به همراه هوا درون محفظه‌ی احتراق تزریق می‌شود و ابتدا یک سوم از هیدروژن سولفید موجود در آن طبق واکنش زیر با مقدار استوکیومتری از اکسیژن سوخته و منجر به تولید گوگرد دی‌اکسید می‌شود.



که در آن a از صفر تا ۲ بوده و n می‌تواند از ۲ تا ۸ و یا بیشتر تغییر کند [۲]. مقدار پارامتر $a=0$ مربوط فقط به انجام واکنش تجزیه حرارتی هیدروژن سولفید بوده و $a=2$ مربوط به انجام نشدن واکنش تجزیه حرارتی می‌باشد.

در مرحله‌ی دوم، گوگرد دی‌اکسید تولیدی با هیدروژن سولفید باقی‌مانده، وارد واکنش شده و تولید گوگرد می‌نماید. افزون بر واکنش‌های اصلی، تعدادی واکنش‌های جانبی نیز در محفظه احتراق رخ می‌دهد که منجر به تولید فراورده‌های نامطلوب COS و CS₂ می‌شود.

گازهای داغ خروجی از محفظه احتراق وارد دیگ بازیافت گرمای اتلافی شده و ضمن سرد شدن، آب ورودی به پوسته مبدل گرمایی را به بخار بیش داغ تبدیل می‌کند. این دیگ

بسترهای کاتالیستی، به کاهش چشمگیری بازیافت گوگرد در ماه‌های اولیه راه‌اندازی واحدهای بازیافت گوگرد منجر می‌شود. از جمله ناخالصی‌های هیدروکربنی موجود در گازهای اسیدی، ترکیب‌های سنگین آروماتیک دارای بنزن، تولوئن و زایلین (BTX) می‌باشد که وجود مقدار اندک آن‌ها نیز می‌تواند تأثیرهای مخربی بر عملکرد واحدهای بازیافت گوگرد (SRU)^(۱) بگذارد [۵، ۴]. ترکیب‌های BTX افزون بر مسموم کردن کاتالیست مصرفی واحد کلاوس (گاما آلومینا)، به عنوان یکی از عوامل اصلی تغییر رنگ گوگرد تولیدی^(۲) نیز شناخته می‌شوند [۶]. از این رو، برای افزایش راندمان این واحد و بهبود کیفیت گوگرد تولیدی، حذف این ترکیب‌ها از جریان گازی اجتناب‌ناپذیر می‌باشد.

کاهش میزان ترکیب‌های BTX در گاز اسیدی، به طور عموم به دو روش صورت می‌پذیرد: اول جداسازی ترکیب‌های BTX از گاز اسیدی پیش از ورود به واحد بازیافت گوگرد و دوم حذف این ترکیب‌ها به کمک احتراق آن‌ها در محفظه احتراق واحد بازیافت گوگرد.

کالی و همکاران [۷] ضمن بررسی روش‌های کاهش ترکیب‌های BTEX خروجی از واحدهای شیرین‌سازی با آمین و نم‌زدایی توسط گلایکول به این نتیجه رسیدند که کاهش آمین در چرخش در واحدهای شیرین‌سازی و گلایکول در چرخش در واحدهای نم‌زدایی و همچنین کمینه کردن دمای آمین فقیر و تغییر حلال، مهم‌ترین عوامل کاهش محتوای ترکیب‌های BTEX در جریان خروجی می‌باشند. **شاهسوند و همکاران** [۸] با مدل‌سازی فرایند جذب سطحی تولوئن توسط کربن فعال به این نتیجه رسیدند که یک بستر جاذب کربن فعال با یک سطح مقطع مناسب می‌تواند در جداسازی ترکیب‌های BTX از گاز اسیدی مفید واقع شود. همچنین **ادب و همکاران** [۹] با انجام آزمایش‌هایی به بررسی تأثیر حضور ترکیب‌های BTX بر میزان غیرفعال شدن کاتالیست کلاوس پرداختند و سرانجام با ساخت یک واحد جذب سطحی حاوی کربن فعال سعی بر حذف این ترکیب‌ها در واحدهای عملیاتی شرکت آرامکو عربستان نمودند. **رامش‌نی و همکاران** [۱۰] ضمن بررسی‌هایی به این نتیجه رسیدند که غنی‌سازی هوای ورودی از اکسیژن و افزایش دمای محفظه‌ی احتراق، تأثیر چشمگیری بر تجزیه‌ی ترکیب‌های سنگین هیدروکربنی از جمله BTX دارد.

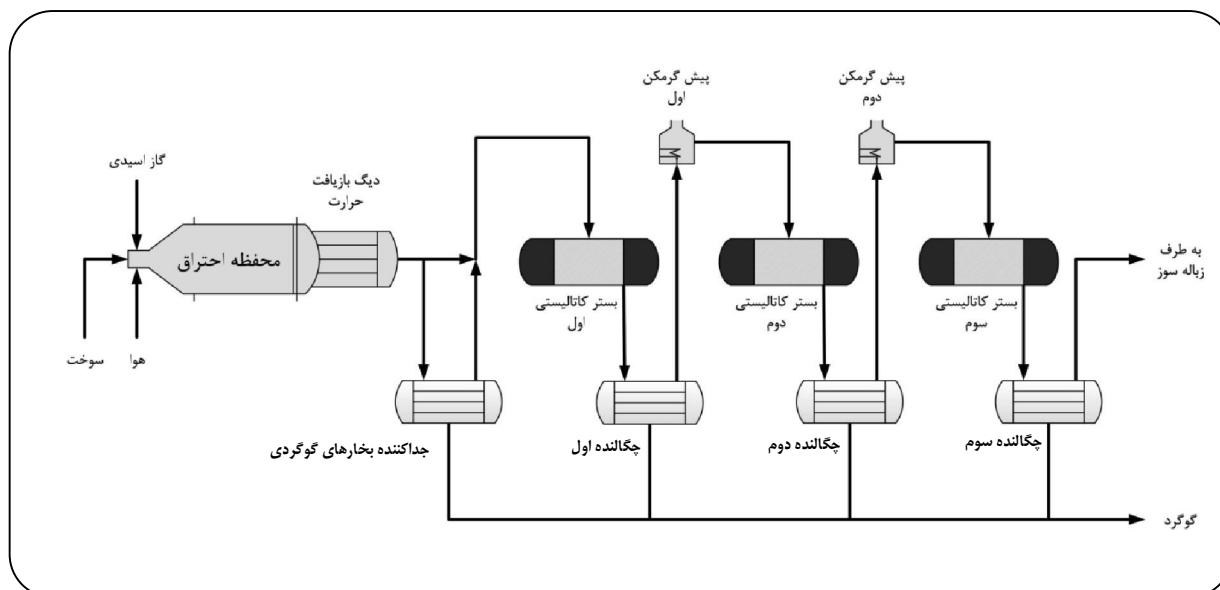
اگرچه تاثیرهای مخرب ترکیب‌های BTX بر غیرفعال شدن بسترهای کاتالیستی کلاوس به صورت تجربی به اثبات رسیده است [۱۱]،

(۱) Sulfur recovery unit ss

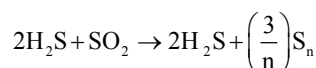
(۲) Sulfur off color

جدول ۱- آنالیز گاز اسیدی ورودی به واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه خانگیران.

دما = ۵۲ درجه سلسیوس		فشار = ۲۱/۹ پوند بر اینچ مربع	
شدت جریان مولی (کیلو مول بر ساعت)	ترکیب	شدت جریان مولی (کیلو مول بر ساعت)	ترکیب
ترکیبات آروماتیک گاز اسیدی		۱۵۱۰/۴	کربن دی‌اکسید
۰/۱۵۹	بنزن	۹۰۱/۵	هیدروژن سولفید
۰/۰۵۳	تولون	۲۸/۲	متان
۰/۰۲۲	زایلین	۲۴۲/۵۶۶	بخار آب



شکل ۱- شمایی از یک واحد بازیافت گوگرد متداول با سه بستر کاتالیستی.



جریان‌های ورودی به مراحل کاتالیستی اول تا سوم با استفاده از گاز ۶۰۰ درجه لوله ۲۴ اینچ (برای بستر کاتالیستی اول) و مشعل‌های درون خطی (برای سایر بسترها) به ترتیب تا دماهای حدود ۲۵۰، ۲۰۰ و ۱۹۰ درجه سلسیوس پیش گرم می‌شوند.

گوگرد تولیدی در تمامی مراحل و پس از سردسازی از جریان گاز اسیدی جداسازی شده و سرانجام گازهای واکنش نداده خروجی از آخرین جداکننده گوگرد، پس از سوختن در زباله‌سوز و تبدیل ترکیب‌های گوگردی آن به گوگرد دی‌اکسید در هوا رها می‌شوند.

دارای دو مسیر مجزا است. بیشتر حجم گاز، ضمن عبور از ۱۹۴۱ لوله ۲ اینچی تا دمای ۲۴۰ درجه سلسیوس سرد شده و بقیه جریان گاز پس از عبور از لوله ۲۴ اینچی که در مرکز مبدل حرارتی قرار دارد تا دمای حدود ۶۰۰ درجه سلسیوس سرد می‌شود. با توجه به اینکه نقطه جوش گوگرد در شرایط فرایند حدود ۴۴۴ درجه سلسیوس می‌باشد بنابراین مقدار زیادی از گوگرد تولید شده به صورت مایع در خروجی مبدل حرارتی قابل بازیافت است. پس از جداسازی گوگرد مایع، باقیمانده هیدروژن سولفید و گوگرد دی‌اکسید واکنش نداده، پس از پیش گرم شدن و رسیدن به دمای دلخواه، با واکنش کاتالیستی زیر در حضور کاتالیست گاما آلومینا به گوگرد عنصری تبدیل می‌شوند.

از جمله راهکارهای پیشنهادی برای حذف ترکیب‌های BTX، می‌توان به استفاده از بسترهای جذب سطحی دارای کربن فعال [۱۱] و یا افزایش دمای محفظه‌ی احتراق جهت تجزیه‌ی کامل این ترکیب‌ها اشاره نمود.

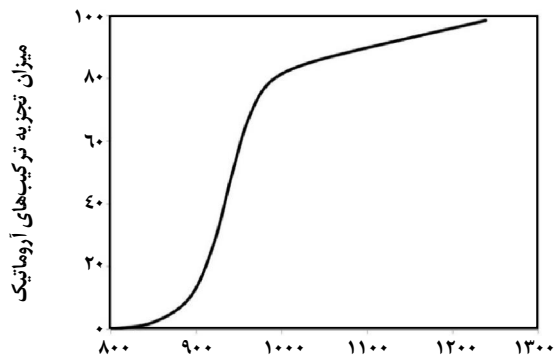
افزایش دمای محفظه احتراق، تا رسیدن به میزان دلخواه جهت حذف ترکیب‌های BTX به کمک روش‌های متفاوتی از جمله پیش‌گرم کردن و غنی‌سازی خوراک ورودی [۱۸، ۱۷] و کنار گذر نمودن بخشی از گاز اسیدی ورودی [۱۰] امکان پذیر است. شایان یادآوری است که افزایش دمای محفظه‌ی احتراق، از یک سو با پیشرفت واکنش کلاوس در این بستر و از سوی دیگر با تجزیه‌ی ترکیب‌های BTX و کاهش میزان غیرفعال شدن کاتالیست در بسترهای کاتالیستی، منجر به افزایش راندمان بازیافت گوگرد می‌شود.

بخش تجربی

شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد با توجه به مکانیسم پیچیده‌ی واکنش‌های موجود در آن دشوار است. نرم افزار پروماکس یکی از نرم افزارهای تخصصی در دسترس جهت شبیه‌سازی واحدهای بازیافت گوگرد به شمار می‌آید. شبیه‌سازی صورت گرفته از واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران توسط نرم‌افزار پروماکس در شکل ۳ نمایش داده شده است.

در این پژوهش ابتدا به شبیه‌سازی یکی از چهار واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران در شرایط طراحی (راندمان کلی بازیافت ۹۷ درصد) پرداخته شده است. پس از این مرحله و مقایسه‌ی نتیجه‌های شبیه‌سازی با برخی داده‌های واقعی عملیاتی موجود، صحت نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی مورد راستی آزمایی قرار گرفت. جدول ۲ شامل مقایسه‌ی صورت پذیرفته میان نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی و داده‌های واقعی عملیاتی می‌باشد.

همان‌گونه که در جدول ۲ دیده می‌شود، نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی با داده‌های واقعی عملیاتی تشابه بسیاری داشته و این امر صحت شبیه‌سازی‌های صورت پذیرفته را تأیید می‌نماید. در مرحله بعد به منظور بررسی تأثیر حضور ترکیب‌های BTX بر میزان غیرفعال شدن بسترهای کاتالیستی، یک جریان جانبی از ترکیب‌های BTX به خوراک گاز اسیدی خروجی از محفظه‌ی احتراق افزوده و محتوای BTX این جریان (جریان خروجی از محفظه‌ی احتراق و ورودی به بسترهای کاتالیستی) متناسب با دمای



دمای محفظه احتراق (درجه سلسیوس)

شکل ۲- میزان کاهش ترکیب‌های آروماتیک در محفظه احتراق به واسطه افزایش دما [۱۶]

مشکل‌های ناشی از وجود ترکیب‌های آروماتیک

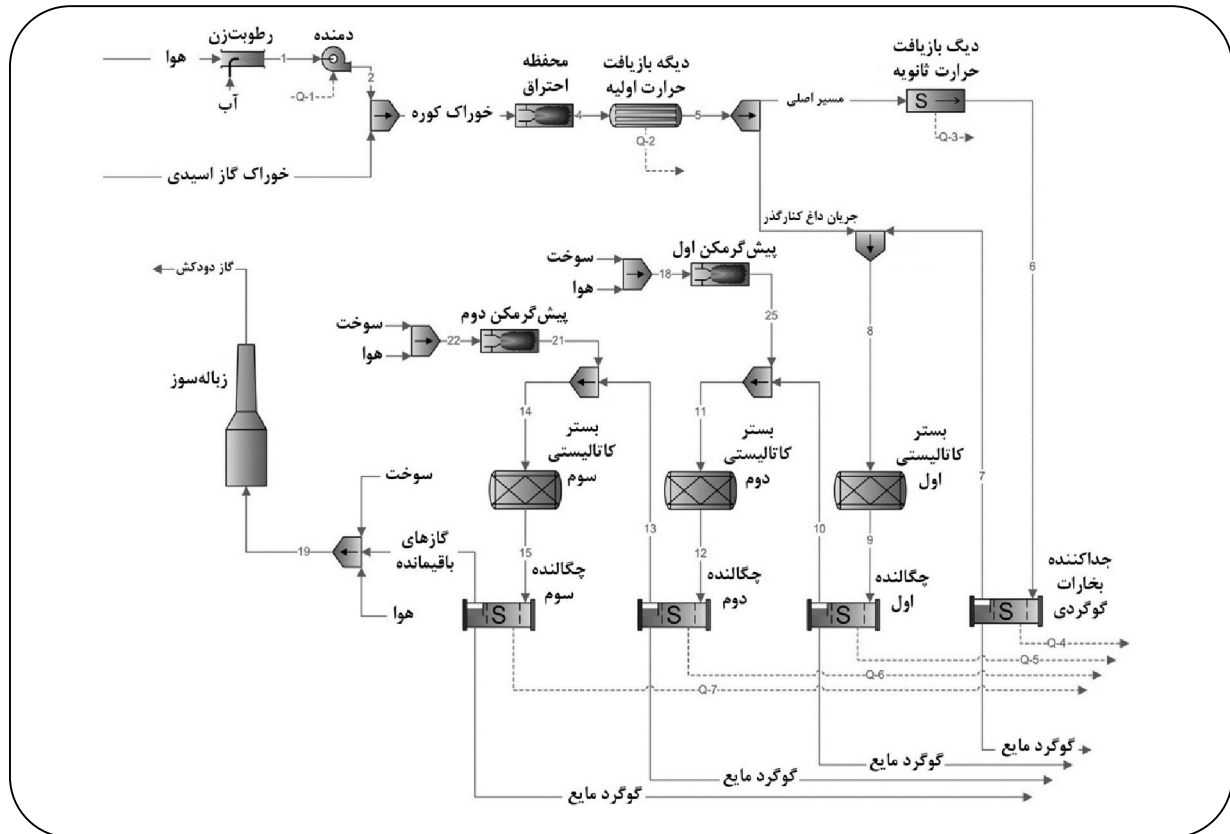
به طور معمول حدود ۸۵ درصد از ترکیب‌های BTX موجود در گاز ترش ورودی به واحدهای شیرین‌سازی گاز به کمک شستشو با آمین، همراه با گاز فراوری شده از این واحد خارج شده و باقی مانده آن همراه با گاز اسیدی به واحد بازیافت گوگرد راه می‌یابد [۸].

در واحدهای بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران، با توجه به وجود مقدرهای فراوانی از گازهای غیرقابل احتراق در خوراک ورودی (به تقریب ۵۶ درصد CO_2 در گاز اسیدی و ۷۹ درصد N_2 در هوای احتراق)، دمای محفظه احتراق به میزان دلخواه برای تجزیه‌ی کامل ترکیب‌های BTX (۱۲۵۰ درجه سلسیوس) نرسیده و این دما تنها تا حدود ۸۴۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. در این دما، همان‌گونه که در شکل ۲ دیده می‌شود [۱۶]، به تقریب تمامی BTX ورودی به محفظه احتراق یا تجزیه نمی‌شود و یا همراه با احتراق ناقص منجر به تولید دوده (عامل اصلی تغییر رنگ گوگرد) می‌شود.

شدت غیرفعال شدن بسترهای کاتالیستی به ویژه بستر اول به وسیله‌ی ترکیب‌های BTX، به حدی است که گاهی کاتالیست مورد استفاده در این بستر پس از گذشت چند ماه از شروع به کار واحد، به طور کامل با کاتالیست جدید تعویض می‌شود. افت فعالیت بسترهای کاتالیستی (به ویژه بستر اول) منجر به کاهش راندمان بازیافت گوگرد در این بسترها و در نتیجه در کل واحد می‌شود. از این رو، می‌بایست با به کار بردن روش‌هایی منجر به کاهش محتوای ترکیب‌های BTX در گاز اسیدی ورودی به بسترهای کاتالیستی شد.

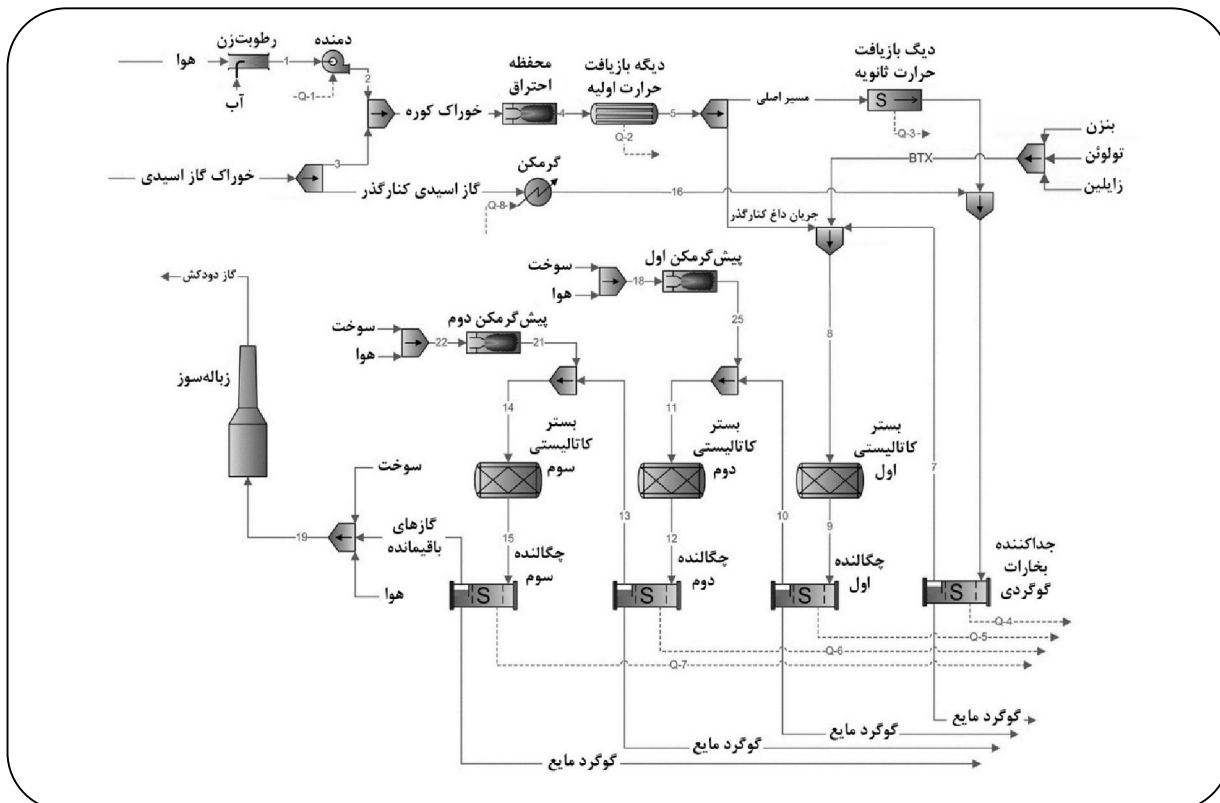
جدول ۲- مقایسه داده‌های عملیاتی و داده‌های حاصل از شبیه‌سازی با فرض بازدهی کلی بازیافت ۹۷ درصد.

عملیاتی	شبیه‌سازی	عملیاتی	شبیه‌سازی
دمای محفظه احتراق (درجه سلسیوس)	۸۴۰	دمای خروجی از راکتور دوم (درجه سلسیوس)	۲۲۷
دمای خروجی از راکتور اول (درجه سلسیوس)	۳۱۸	دمای خروجی از راکتور سوم (درجه سلسیوس)	۱۹۳



شکل ۳- شبیه‌سازی اولیه واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه خانگیران توسط نرم افزار ProMax.

- **اول:** استفاده از جریان کنارگذر گاز اسیدی،
 - **دوم:** پیش‌گرم کردن خوراک گاز اسیدی و (یا) هوا،
 - **سوم:** غنی‌سازی خوراک گاز اسیدی و (یا) هوا،
 - **چهارم:** استفاده همزمان از پیش‌گرم کردن گاز اسیدی و جریان کنارگذر،
 - **پنجم:** استفاده همزمان از پیش‌گرم کردن و غنی‌سازی خوراک‌های ورودی.
- محفظه‌ی احتراق تنظیم شد. شرح روش شبیه‌سازی صورت پذیرفته در حضور ترکیب‌های BTX پیش‌تر مورد پذیرش و در مرجع [۱۹] ارائه شده است.
- با ایجاد جریان جانبی اشاره شده و وابسته نمودن میزان غیرفعال شدن بستری‌های کاتالیستی متناسب با میزان ترکیب‌های BTX ورودی به آن‌ها، در گام بعدی سناریوهای متفاوتی (پنج سناریو) جهت افزایش دمای محفظه‌ی احتراق در راستای تجزیه‌ی بیشتر ترکیب‌های BTX بررسی شد که این پنج سناریو به صورت زیر می‌باشند:



شکل ۴- شبیه‌سازی واحد باز یافت گوگرد پالایشگاه خانگیران به همراه جریان کنارگذر گاز اسیدی (جریان جانبی دارای ترکیبات BTX در این شکل قابل دیدن است).

نتیجه‌ها و بحث

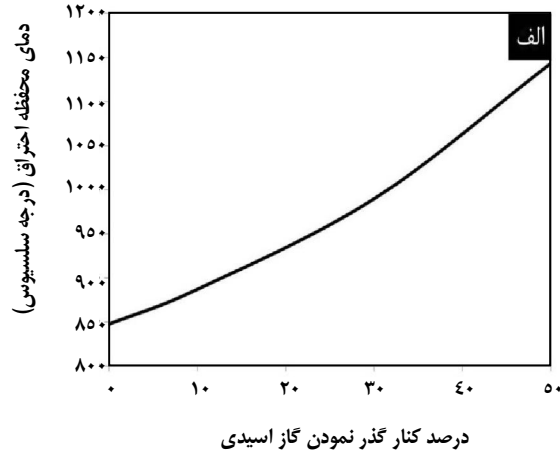
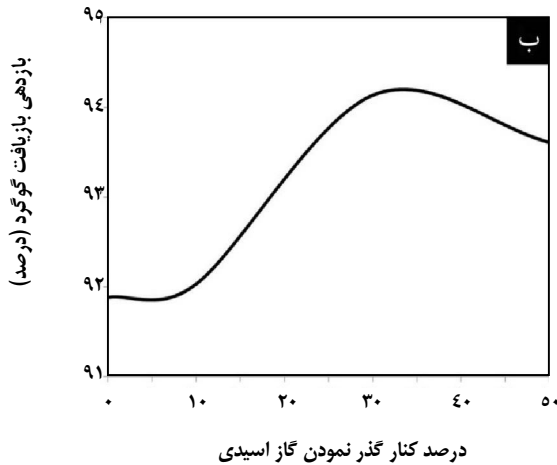
در تمامی سناریوهای اشاره شده، شرایط عملیاتی واقعی فرایند (شبیه‌سازی مندرج در جدول ۲) مد نظر قرار گرفت تا بتوان به صورت عملی تأثیر هر یک از این سناریوها را بر راندمان واحد باز یافت گوگرد به دست آورد.

استفاده از جریان کنارگذر گاز اسیدی

یکی از روش‌های معمول برای افزایش دمای محفظه احتراق استفاده از جریان کنار گذر بخشی از گاز اسیدی ورودی به محفظه احتراق می‌باشد. این امر در شرایطی است که گاز اسیدی ورودی حاوی ۳۰ الی ۴۰ درصد هیدروژن سولفید باشد [۱]. در این روش، بخشی از گاز اسیدی پیش از ورود به محفظه احتراق جدا شده و پس از پیش گرم شدن تا حدود ۱۰۰ درجه سلسیوس، با گازهای خروجی از دیگ باز یافت گرما (WHB)^(۱) مخلوط می‌شود.

شکل ۴، نمایشی از شبیه‌سازی صورت گرفته توسط نرم‌افزار پرومکس با در نظر گرفتن جریان کنارگذر را نشان داده و نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی در شکل ۵ ارایه شده‌اند. شکل (۵ الف) نمایشگر تغییر دمای محفظه احتراق برحسب میزان جریان کنارگذر اعمالی می‌باشد. همان‌گونه که می‌توان دید، تغییر دمای محفظه احتراق نسبت به میزان جریان کنارگذر از روندی افزایشی در تمام بازه‌ی مورد بررسی برخوردار است. از سوی دیگر، همان‌گونه که در شکل (۵ ب) دیده می‌شود، بازدهی باز یافت گوگرد در هنگام استفاده از ۳۰ درصد جریان کنار گذر بیشترین مقدار خود بوده و به همین جهت در این سیستم می‌بایست در صورت امکان از این مقدار بهینه برای نسبت جریان کنار گذر استفاده نمود. علت وجود نقطه بهینه در شکل (۵ ب) آن است که، اگرچه افزایش میزان جریان کنارگذر منجر به افزایش دمای محفظه احتراق و کاهش BTX خروجی از این محفظه می‌شود،

(1) Waste heat boiler



شکل ۵ - تأثیر نسبت جریان کنار گذر گاز اسیدی بر: (الف) دمای محفظه احتراق؛ (ب) بازده کلی بازیافت گوگرد.

احتراق تولید شود تا واکنش کلاوس با مقدار استوکیومتری لازم در بستر کاتالیستی اول به وقوع بپیوندد. افزایش تولید گوگرد دی‌اکسید در محفظه احتراق به معنای سوختن بیشتر هیدروژن سولفید در این محفظه بوده که این امر به شدت بر تعادل میان هیدروژن سولفید و گوگرد دی‌اکسید در راستای تولید گوگرد عنصری در محفظه احتراق تأثیر گذار است. به بیان دیگر، کاهش هیدروژن سولفید به اندازه‌ای می‌شود که تنها منجر به تولید مقدار اندکی گوگرد در این محفظه می‌شود. این امر به روشنی در شکل ۷ که نشانگر تغییر بازده بخش‌های گوناگون بازیافت گوگرد بر حسب میزان جریان کنار گذر می‌باشد، نشان داده شده است.

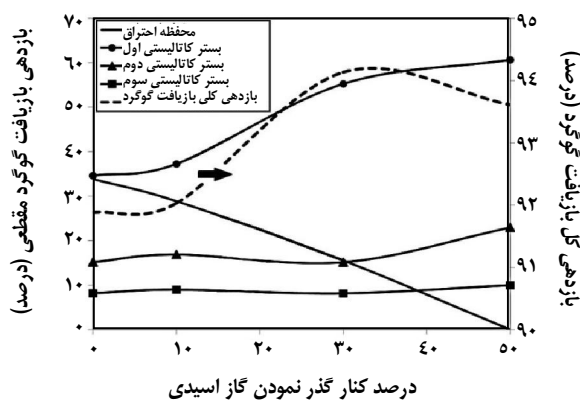
همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش میزان جریان کنار گذر، سهم محفظه احتراق در تولید گوگرد به شدت کاهش یافته و سهم بسترهای کاتالیستی به تدریج افزایش می‌یابد. سرانجام، کاهش بازدهی تولید گوگرد در محفظه احتراق به حدی می‌رسد که در عمل هیچ مقدار گوگردی در این محفظه تولید نمی‌شود و این امر موجب هدر رفت انرژی و کاهش بازدهی بازیافت کلی گوگرد می‌شود. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، دوباره بیشترین بازده بازیافت گوگرد در نسبت جریان کنار گذر حدود ۳۰ درصد رخ می‌دهد.

اگرچه سناریوی کنار گذر نمودن گاز اسیدی منجر به افزایش چند درصدی بازدهی بازیافت گوگرد شد، اما با توجه به بیشترین بازدهی قابل دستیابی در آن (۹۴/۱۳ درصد) چنین نتیجه‌گیری می‌شود

اما از سوی دیگر منجر به افزایش BTX موجود در جریان کنار گذر نیز می‌شود. از این رو، همان‌گونه که در شکل ۶ نشان داده شده است، کمترین مقدار BTX برای سیستم مورد مطالعه هنگامی می‌باشد که نسبت جریان کنار گذر حدود ۳۰ درصد باشد. به همین جهت، بهینه کردن میزان جریان کنار گذر برای کمینه کردن BTX ورودی به بسترهای کاتالیستی (مجموع BTX خروجی از محفظه احتراق و BTX موجود در جریان گاز اسیدی) امری کلیدی به شمار می‌آید.

همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، با افزایش میزان جریان کنار گذر، مقدار کل مول آورده شده زایلین توسط این جریان افزایش یافته و غلظت یا مقدار زایلین خروجی از محفظه احتراق (به دلیل افزایش دمای محفظه یاد شده) کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۶ این تغییر در مجموع منجر به روندی کاهشی-افزایشی برای میزان زایلین ورودی به بستر کاتالیستی اول می‌شود. برای کمینه کردن زایلین ورودی به بستر کاتالیستی اول که منجر به بیشتر شدن بازدهی کلی بازیافت گوگرد می‌شود، می‌بایست میزان بهینه‌ی جریان کنار گذر حدود ۳۰ درصد در نظر گرفته شود. از سوی دیگر، با افزایش بیشتر مقدار جریان کنار گذر و افزایش محتوای BTX از مقدار بهینه، اگرچه دمای محفظه احتراق افزایش می‌یابد اما BTX بیشتری وارد بستر کاتالیستی اول شده و افت فعالیت این بستر افزایش می‌یابد.

هم چنین با توجه به اینکه با افزایش میزان جریان کنار گذر، هیدروژن سولفید بیشتری از مسیر این جریان وارد بستر کاتالیستی اول می‌شود، نیاز است تا گوگرد دی‌اکسید بیشتری نیز در محفظه



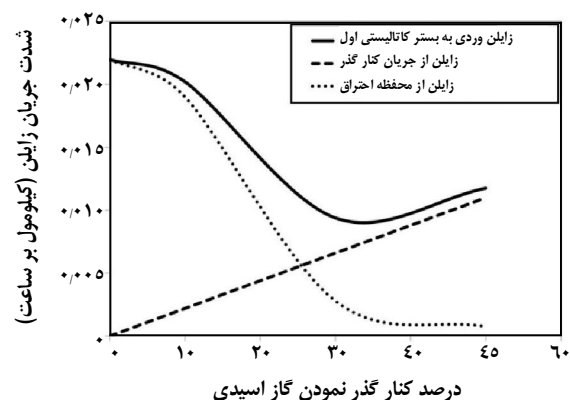
شکل ۷ - تغییر بازده بخش‌های گوناگون بازیافت گوگرد بر حسب میزان جریان کنارگذر

بازیافت گوگرد دارد. این امر به دلیل بیشتر بودن نسبی شدت جریان جرمی گاز اسیدی ورودی نسبت به هوای مصرفی می‌باشد. به منظور رسیدن به بیشترین دمای ممکن (۹۳۰ درجه سلسیوس که نزدیک‌تر به دمای بهینه فرایند کلاوس می‌باشد)، می‌بایست هر دو جریان گاز اسیدی و هوای ورودی تا دمای ۲۳۰ درجه سلسیوس پیش گرم گردند.

شکل ۸ - ب، افزایش راندمان کلی بازیافت گوگرد متناسب با میزان پیش گرم کردن هر یک از جریان‌های گاز اسیدی و هوای احتراق و سرانجام پیش گرم کردن هم‌زمان این دو جریان را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل می‌توان دید، چنانچه هر دو جریان گاز اسیدی و هوای ورودی تا دمای ۲۳۰ درجه سلسیوس پیش گرم شوند، میزان بازدهی کلی بازیافت گوگرد تا حدود ۹۳/۴۱ درصد افزایش می‌یابد. شایان یادآوری است که افزایش دمای محفظه‌ی احتراق (مشابه روندی که برای کنارگذر نمودن گاز اسیدی دیده شد) از یک سو با پیشرفت بازدهی بازیافت گوگرد در محفظه‌ی احتراق و از سوی دیگر با کاهش غیرفعال شدن بسترهای کاتالیستی به دلیل تجزیه‌ی بیشتر ترکیب‌های BTX، منجر به افزایش بازدهی واحد می‌شود. با وجود افزایش بازدهی بازیافت گوگرد توسط این روش، دیده می‌شود که تنها با پیش گرم کردن گازهای ورودی به فرایند نمی‌توان به راندمان استاندارد مورد نظر (۹۷ درصد) دست یافت و می‌بایست روش‌های دیگر نیز مورد بررسی قرار گیرند.

غنی‌سازی گاز اسیدی و (یا) هوا

گاز اسیدی و هوای احتراق ورودی به واحد بازیافت گوگرد



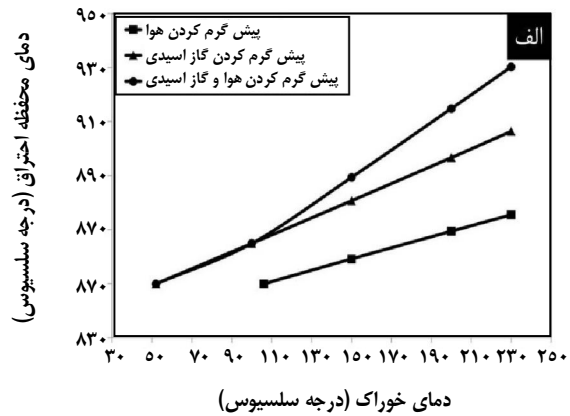
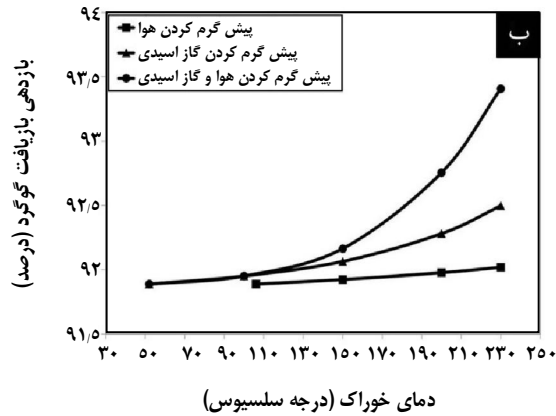
شکل ۶ - تغییر شدت جریان مولی زایلین متناسب با میزان کنارگذر شدن گاز اسیدی

که این سناریو به تنهایی قادر به افزایش راندمان کلی بازیافت گوگرد تا رسیدن به حد دلخواه و استاندارد (۹۷ درصد) نبوده و از این رو می‌بایست از روش‌های دیگری به صورت منفرد و یا ترکیبی با سناریوی کنارگذر نمودن گاز اسیدی استفاده شود.

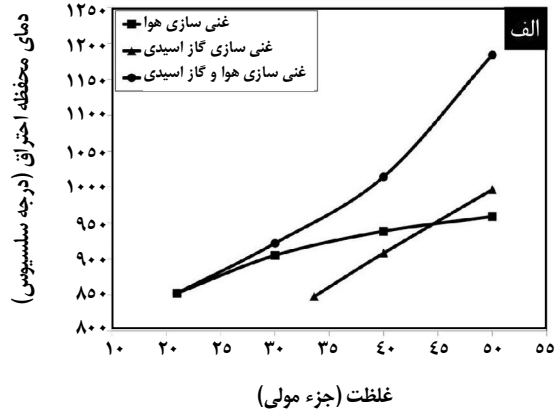
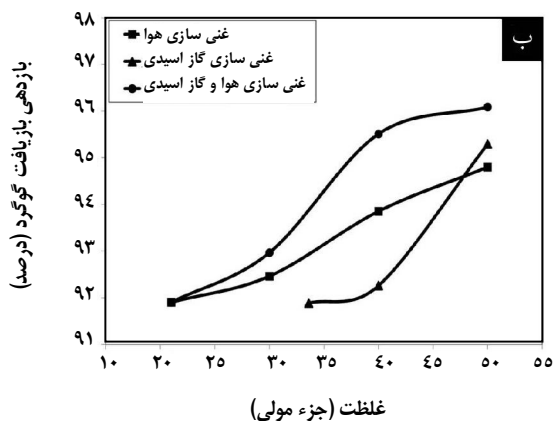
پیش گرم کردن خوراک گاز اسیدی و (یا) هوا

پیش گرم کردن گاز اسیدی و هوای ورودی به واحد بازیافت گوگرد، یکی از متداول‌ترین روش‌های افزایش دمای محفظه احتراق هستند [۱۰]. از لحاظ نظری محدودیتی برای پیش گرم کردن هوای احتراق وجود ندارد، با این وجود هوا تا ۴۰۰ درجه سلسیوس و ترجیحاً تا ۲۳۰ درجه سلسیوس پیش گرم می‌شود [۲۰]. از سوی دیگر، به دلیل برخی مشکل‌های فنی از جمله گوگرد دار شدن کربن استیل و افزایش خوردگی مبدل‌های حرارتی و لوله‌ها، به طور معمول گاز اسیدی حداکثر تا حدود ۲۳۰ درجه سلسیوس پیش گرم می‌شود [۲۰].

همان‌گونه که در شکل ۸ - الف دیده می‌شود، دماهای متوسط گاز اسیدی و هوای ورودی به محفظه احتراق واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران به ترتیب حدود ۵۰ و ۱۱۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شده‌اند. این شکل نشانگر چگونگی تغییر دمای محفظه احتراق نسبت به پیش گرم کردن خوراک ورودی (گاز اسیدی (AG) و هوا) و پیش گرم کردن هم‌زمان این دو جریان می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود، پیش گرم کردن گاز اسیدی تا رسیدن به دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد تأثیر بیشتری بر افزایش دمای محفظه احتراق و سرانجام بهبود بازدهی کلی



شکل ۸ - تأثیر پیش گرم کردن خوراک ورودی بر: (الف) دمای محفظه احتراق؛ (ب) بازده کلی بازیافت گوگرد.



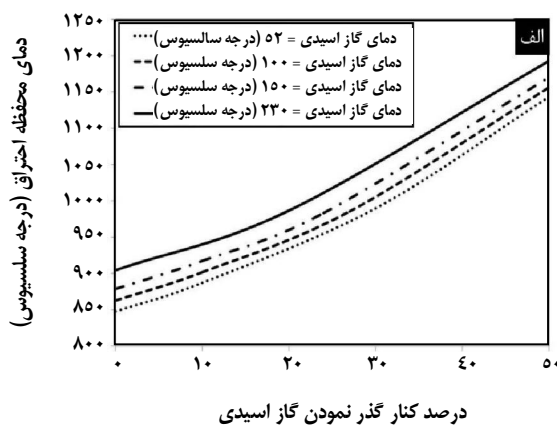
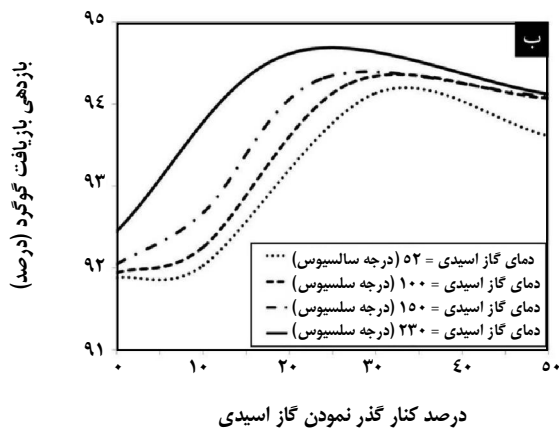
شکل ۹ - تأثیر غنی سازی هوا و گاز اسیدی بر: (الف) دمای محفظه احتراق؛ (ب) بازده کلی بازیافت گوگرد.

همان گونه که در این شکل ها می توان دید، اگرچه کاهش غلظت گازهای غیرقابل احتراق در هر دو حالت منجر به افزایش دمای محفظه احتراق و راندمان کلی بازیافت گوگرد می شود، اما در مجموع تأثیر غنی سازی گاز اسیدی بیش از غنی سازی هوا می باشد. در تمامی این شبیه سازی ها، شدت جریان هوا به صورتی تنظیم شده است که نسبت هیدروژن سولفید به گوگرد دی اکسید موجود در گازهای خروجی از واحد^(۱) همواره برابر با ۲ باشد.

همانند با سناریوی پیش گرم کردن خوراک، در این سناریو نیز نمی توان با غنی سازی همزمان گاز اسیدی و هوای ورودی به محفظه احتراق، به راندمان کلی بازیافت استاندارد یعنی ۹۷ درصد دست یافت و می بایست از شیوه های دیگر نیز همزمان یا به صورت جداگانه استفاده شود.

پالایشگاه خانگیران به ترتیب حاوی حدود ۵۶ و ۷۹ درصد ناخالصی های غیرقابل سوختن کربن دی اکسید و نیتروژن می باشد. این ناخالصی ها تنها با جذب انرژی به دست آمده از احتراق از افزایش دمای محفظه احتراق جلوگیری می نمایند [۲۱]. از این رو، می بایست با حذف آن ها در حد ممکن نسبت به غنی سازی گاز اسیدی و (یا) هوا جهت افزایش دمای محفظه احتراق اقدام شود. به منظور غنی سازی گاز اسیدی و هوا تا رسیدن به غلظت ۵۰ درصد از هیدروژن سولفید و اکسیژن، می توان از فرایندهای غشایی مناسب استفاده نمود [۲۲، ۲۳]. تغییر دمای محفظه احتراق و راندمان کلی بازیافت گوگرد نسبت به میزان غنی سازی گاز اسیدی و هوا به ترتیب در شکل های ۹-الف و ۹-ب نشان داده شده اند.

(۱) Tail Gas Ratio



شکل ۱۰- تأثیر همزمان پیش گرم کردن گاز اسیدی و استفاده از جریان کنار گذر بر: (الف) دمای محفظه احتراق؛ (ب) بازده کلی بازیافت گوگرد.

افزون بر این دیده می‌شود که مقدار بهینه جریان کنارگذر با افزایش دمای مرحله‌ی پیش گرمایش به سمت چپ منتقل می‌شود. به عبارت دیگر، با استفاده از مرحله‌ی پیش گرمایش نیاز به میزان جریان کنارگذر برای بیشینه شدن بازدهی کلی بازیافت گوگرد کاهش می‌یابد. این بدان معناست که در یک میزان کنارگذر شدن گاز اسیدی کمتر، دمای محفظه‌ی احتراق افزایش یافته و با کاهش محتوای ترکیب‌های BTX ورودی به بسترهای کاتالیستی، راندمان این بسترها افزایش می‌یابد.

استفاده همزمان از پیش گرم کردن و غنی‌سازی خوراک‌های ورودی

همان‌گونه که تا کنون دیده شد، اگرچه استفاده از سناریوی غنی‌سازی همزمان گاز اسیدی و هوا توانست تا حدودی به بازدهی دلخواه ۹۷ درصد نزدیک شود، اما هیچ یک از سناریوهای مورد استفاده دیگر قادر به افزایش راندمان کلی بازیافت گوگرد تا مقدار استاندارد لازم و یا عبور از آن نشدند. در سناریوی پنجم، ضمن استفاده از روش غنی‌سازی همزمان گاز اسیدی و هوا تا میزان ۵۰ درصد، نسبت به بررسی تأثیر پیش گرم کردن خوراک‌های غنی‌سازی شده تا دمای ۲۳۰ درجه سلسیوس بر دمای محفظه احتراق و بازدهی کلی بازیافت گوگرد پرداخته خواهد شد.

شکل‌های ۱۱- الف و ۱۱- ب، نشانگر تغییر دمای محفظه‌ی احتراق و راندمان کلی بازیافت گوگرد متناسب با پیش گرم نمودن گاز اسیدی و هوای غنی‌سازی شده می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود، پیش گرم کردن این گازها نسبت به حالتی که تنها از غنی‌سازی استفاده می‌شد، افزون بر افزایش دمای محفظه احتراق

استفاده همزمان از پیش گرم کردن خوراک و جریان کنارگذر

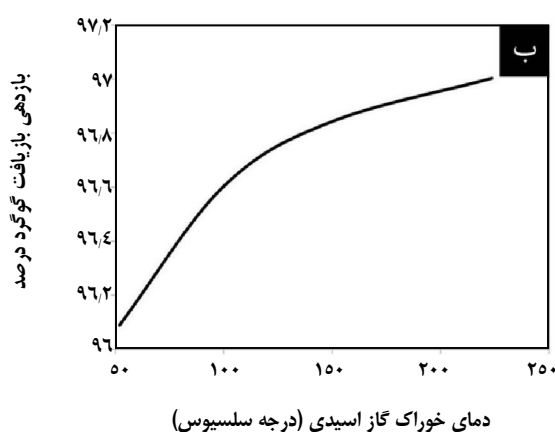
با وجود افزایش دمای محفظه احتراق با افزایش میزان جریان کنارگذر گاز اسیدی (به دلیل سوختن به نسبت بیشتر هیدروژن سولفید در رقابت با دی اکسیدکربن)، این روش به تنهایی منجر به عبور مقدار قابل توجهی از ترکیب‌های سمی BTX به دلیل وارد نشدن آنها به محفظه احتراق می‌شود. در ضمن با افزایش جریان کنارگذر، سهم محفظه احتراق در تولید گوگرد کاهش یافته و سرانجام منجر به افت راندمان کلی بازیافت واحد می‌شود.

ترکیب دو روش پیش گرم کردن گازی اسیدی و استفاده از جریان کنارگذر، روشی مناسب جهت افزایش دمای محفظه احتراق، کاهش محتوای ترکیب‌های BTX خروجی از این محفظه و در نتیجه بهبود بازدهی کلی بازیافت گوگرد در واحدهایی است که گاز اسیدی ورودی به آنها حاوی ۳۰ الی ۴۰ درصد هیدروژن سولفید می‌باشند [۱]. در این روش، ابتدا گاز اسیدی پیش گرم شده و سپس به دو بخش جریان اصلی خوراک ورودی به محفظه احتراق و جریان کنارگذر تقسیم می‌شود.

شکل ۱۰- الف، تغییرهای دمای محفظه احتراق را متناسب با پیش گرم کردن گاز اسیدی در مقدارهای گوناگون جریان کنارگذر نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش دمای گاز اسیدی، دمای محفظه احتراق در یک مقدار جریان کنارگذر مشخص، افزایش می‌یابد. در شکل ۱۰- ب، که نشانگر تغییر بازدهی کلی بازیافت گوگرد با توجه به دمای گاز ورودی و میزان جریان کنارگذر است، دیده می‌شود که پیش گرم کردن گاز اسیدی، موجب افزایش بازده کلی بهینه جهت بازیافت گوگرد می‌شود.

جدول ۳- مقایسه میان نتیجه‌های به دست آمده از شبیه‌سازی سناریوهای گوناگون.

سناریوی مورد استفاده	دمای محفظه احتراق (درجه سلسیوس)	بازدهی کلی بازیافت گوگرد (%)
شرایط اولیه‌ی شبیه‌سازی	۸۴۷٫۶۸	۹۱٫۸۸
اول: پیش گرم کردن خوراک گاز اسیدی و (یا) هوا	۹۳۰٫۲۶	۹۳٫۴۱
دوم: غنی‌سازی خوراک گاز اسیدی و (یا) هوا	۱۱۸۴٫۱۰	۹۶٫۰۹
سوم: استفاده از جریان کنارگذر گاز اسیدی	۱۱۴۳٫۲۳	۹۴٫۱۳
چهارم: استفاده همزمان از پیش گرم کردن گاز اسیدی و جریان کنارگذر	۱۱۹۲٫۶۱	۹۴٫۶۱
پنجم: استفاده همزمان از پیش گرم کردن و غنی‌سازی خوراک‌های ورودی	۱۲۸۲٫۸۴	۹۷٫۰۲



شکل ۱۱- تأثیر پیش گرم کردن گاز اسیدی و هوای غنی‌سازی شده بر: (الف) دمای محفظه احتراق؛ (ب) بازده کلی بازیافت گوگرد.

سناریوهای در نظر گرفته شده از نظر تأثیر بر دمای محفظه احتراق و بازدهی کلی بازیافت گوگرد (شامل بازدهی محفظه‌ی احتراق همراه با بازدهی بسترهای کاتالیستی) می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود، پیش گرم کردن همزمان گاز اسیدی و هوای احتراق، به تنهایی کمترین میزان افزایش را در راندمان بازیافت ایجاد نموده و تنها می‌توان با ترکیبی از سناریوهای گوناگون (مانند استفاده همزمان از پیش گرم کردن و غنی‌سازی خوراک‌های ورودی) به حد بازده استاندارد (۹۷ درصد) دست یافت.

تا حدود ۱۲۸۰ درجه سلسیوس، بازدهی کلی بازیافت گوگرد را نیز تا ۹۷٫۰۲ درصد افزایش می‌دهد که بیش از مقدار استاندارد دلخواه می‌باشد.

نتیجه‌گیری

با توجه به مشکل‌های بسیاری که در تمامی واحدهای بازیافت گوگرد سراسر کشور به ویژه یکی از بزرگ‌ترین واحدهای پالایشگاهی تولید کننده گوگرد ایران یعنی پالایشگاه گاز خانگیران وجود دارد، می‌بایست با در نظر گرفتن سناریوهای گوناگون نسبت به بررسی امکان بهبود راندمان بازیافت گوگرد در این پالایشگاه اقدام نمود. در این پژوهش، پس از شبیه‌سازی سناریوهای متفاوت و بررسی شرایط عملیاتی گوناگون در هر یک از آنها، نسبت به شناسایی سناریوهای موثرتر جهت افزایش راندمان بازیافت کلی گوگرد اقدام شد. جدول ۳، نشانگر مقایسه

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۲/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۸/۵

مراجع

- [1] "Sulfur Process Technology", Linde Process Plants, Inc., (2012).
- [2] Schoofs G., Sulfur condensation in Claus catalyst., *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, **64**(2): 71-73 (1985).
- [3] Campbell J.M., "Gas Conditioning and Processing", Vol. 4, Gas and Liquid Sweetening, (1982).
- [4] Goodboy KP, Downing JC, Fleming HL., Sulfur and Carbon Deposition on Claus Catalysts Examined, *Oil Gas J.*, **83**(44):89- (1985).
- [5] Johnson A, Edwards T, Miller M., Techniques Curb Catalyst Deactivation at Sulfur Plant., *Oil Gas J.*, **85**(43):33- (1987).
- [6] Rameshni M, Santo S., Production of Elemental Sulphur from SO₂., Arcadia, California. (2005).
- [7] Collie J, Hlavinka M, Ashworth A., An analysis of BTEX Emissions from Amine Sweetening and Glycol Dehydration Facilities., "Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference", University of Oklahoma foundation, pp. 175-93, (1998).
- [8] Shahsavand A., Modeling and Simulation of BTX Removal Process from Acid Gas, "13th Iranian National Chemical Engineering Congress & 1st International Regional Chemical and Petroleum Engineering", Kermanshah, Iran, (2010).
- [9] Adab A.M., BaAqeel H.M., Crevier P.P., Hummam I.A., Al-Misfer A.S., Saudi Aramco Eliminates Claus Catalyst Deactivation Caused by Aromatics Using Activated Carbon., *Saudi Aramco J. Tech.*, 9-19 (2007).
- [10] Rameshni M., "Challenges with Thermal Combustion Stage in SRU Designs", Brimstone Sulphur Symposium, Vail, CO.
- [11] Crevier PP, Clark PD, Dowling NI, Huang M., Quantifying the Effect of Individual Aromatic Contaminants on a Claus Catalyst, *Saudi Aramco J. Tech.*, **47**: 46-54 (2001).
- [12] Asadi S., Hamed Mosavian M., Ahmadpour A., Effect of O₂ Concentration on the Reaction Furnace Temperature and Sulfur Recovery Using a TSWEET Process Simulator, *J. Chem. Eng. Process. Technol.*, **4**: 152- (2013).
- [13] Asadi S., Pakizeh M., Pourafsharichenar M., An Investigation on Effects of Catalytic Bed Temperature, Tailgas Ratio and Type of Catalytic Bed on the Sulphur Recovery Using TSWEET Process Simulator, "The Frst National Conference on Wastewater and Solid Waste Management in Oil and Energy", Iran, Tehran, (1389).
- [14] Mattsson-Bose, K. and L.G. Lyddon, "Using a Process Simulator to Improve Sulphur Recovery", Sulphur-London, pp. 37-42, Jan/Feb (1997).

[۱۵] مهدی پور، خورسندی، گنجی، حسن بروجردی، طراحی بهینه یک واحد صنعتی بازیافت گوگرد با خوراک گاز اسیدی رقیق، چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تهران، دانشگاه صنعتی شریف، (۱۳۹۱).

- [16] Flowers J., Chow T., Wong V., [Tackling Contaminants in Sulfur Recovery](#), *Sulphur*, **333**: 42-58 (2011).
- [17] ZareNezhad B., Hosseinpour N., [Evaluation of Different Alternatives for Increasing the Reaction Furnace Temperature of Claus SRU by Chemical Equilibrium Calculations](#), *Appl. Therm. Eng.*, **28**(7): 738-44 (2008).
- [18] Gupta A, Bolz S, Hasegawa T., [Effect of Air preheat Temperature and Oxygen Concentration on Flame Structure and Emission](#), *J. Energy Resour-Asme*, **121**(3): 209-16 (1999).
- [۱۹] اسفندیاری، مرادی، شاهسون، [ارایه روشی جهت بهبود شبیه‌سازی واحدهای بازیافت گوگرد توسط نرم‌افزار پرومکس در حضور ترکیبات سنگین آروماتیک، مجله فرایند نو، ۴۱: ۶۶ تا ۸۰ \(۱۳۹۲\)](#).
- [20] Parnell D., [Look at Claus Unit Design](#), *Hydrocarbon Process., Int. Ed.*, **64**(9): 114-8 (1985).
- [21] Selim H, Gupta A, Al Shohaini A., [Effect of CO₂ and N₂ Concentration in Acid Gas Stream on H₂S Combustion](#), *Appl. Energy*, **98**: 53-8 (2012).
- [22] Srinivasan V, Aiken RC., [Selective Absorption of H₂S from CO₂-Factors Controlling Selectivity Toward H₂S](#), *Fuel Process. Technol.*, **19**(2): 141-52 (1988).
- [23] Hashim SS, Mohamed AR, Bhatia S., [Oxygen Separation from Air Using Ceramic-Based Membrane Technology for Sustainable Fuel Production and Power Generation](#), *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **5**(2): 1284-93 (2011).