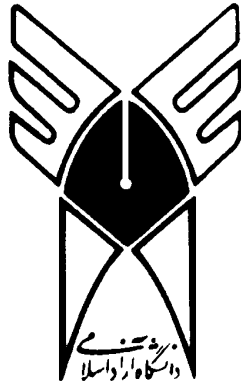


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



## دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی  
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
گرایش محیط زیست

عنوان :

بازنگری واحدهای بازیافت گوگرد کلاوس خانگیران با هدف کاهش انتشار گازهای  
آلاینده

استاد راهنما :

دکتر حسین میقانی

نگارش :

سید حسن حسینی مقدم

تابستان ۱۳۹۳

## **تشکر و قدر دانی:**

با تشکر فراوان از استاد گرانقدرم، جناب آقای دکتر میقانی که با صبر و بردباری اینجانب را در به ثمر نشانیدن این پروژه یاری نمود.

## **تقدیم به :**

پدر و مادر، که هیچ گاه از همراهی فرزندان‌شان در راه علم و زندگی کوتاهی نکرده اند و هرگز توانایی جبران زحمات آنان را نداریم

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۲	مقدمه
۶	<b>فصل اول : مفاهیم کلی</b>
۷	۳-۱ : تاریخچه
۷	۱-۳-۱ : مختصری در مورد گوگرد و خواص آن
۷	۱-۳-۲ : پیدایش
۸	۱-۳-۳ : خصوصیات قابل توجه
۸	۱-۳-۴ : کاربردها
۹	۱-۴ : فرآیند کلاوس ( CLAUS )
۱۰	۱-۵ : روشهای مختلف فرآیند کلاوس ( Claus Process Variation )
۱۲	۱-۶ : فرآیند کلاوس اصلاح شده
۱۷	۱-۷ : مسیر حرکت گاز ترش در واحد بازیافت گوگرد
۱۸	۱-۷-۱ : دمنده ( Air Blower )
۱۹	۱-۷-۲ : مخزن جداسازی مایعات همراه گاز اسیدی
۲۰	۱-۷-۳ : کوره واکنش ( Reactor Furnace )
۲۱	۱-۷-۴ : کوالیسر ( COALESCER )
۲۳	۱-۷-۵ : کانورتور ( CONVERTOR )
۲۵	۱-۷-۶ : کندانسور ( CONDENSER )
۲۶	۱-۷-۷ : زباله سوز ( INCINERATOR )
۲۷	۱-۷-۸ : مخزن گوگرد مذاب ( SULPHUR PIT )
۲۹	۱-۸ : مطالعات کوره واکنش
۳۰	۱-۸-۱ : مطالعات تعادلی
۳۱	۱-۸-۲ : روابط و مطالعات تجربی
۳۲	۱-۹ : واکنش های انجام شده در کوره واکنش کلاوس
۳۲	۱-۹-۱ : واکنش کراکینگ حرارتی سولفید هیدروژن
۳۳	۱-۹-۲ : واکنش کلاوس
۳۴	۱-۹-۳ : اکسیداسیون $H_2S$
۳۵	۱-۹-۴ : بخش دوم واکنش کلاوس
۳۵	۱-۹-۵ : تجزیه آمونیاک
۳۵	۱-۹-۶ : اکسیداسیون آمونیاک
۳۶	۱-۹-۷ : اکسیداسیون رقابتی
	<b>فصل دوم: مطالعات انجام شده در مورد مشکلات واحد بازیافت گوگرد</b>
۳۹	۱-۲ ؛ دلایل کاهش فعالیت کاتالیزورهای آلومینا
۴۲	۲-۲ : روش های جلوگیری از کاهش فعالیت کاتالیزورها

- ۴۲ : ۳-۲ : روش احیاء کاتالیست آلومینا:
- ۴۴ : ۴-۲ : روش های مختلف افزایش دمای کوره و اکنش جهت حذف ناخالصی ها :

### فصل سوم: شبیه سازی کوره و اکنش

- ۵۰ : ۱-۳ : روش سینتیک تجربی
- ۵۰ : ۲-۳ : روش ترمودینامیکی
- ۵۱ : ۳-۴ : روش خروجی معلوم
- ۵۵ : ۵-۳ : مقایسه نتایج حاصل از شبیه سازی کوره و اکنش واحد کلاوس پالایشگاه خانگیران با مقادیر واقع

### فصل چهارم : بررسی نتایج شبیه سازی شده و نتیجه گیری

- ۶۱ : ۱-۴ : پیش بینی تغییرات نتایج حاصل از شبیه سازی با تغییر شرایط ورودی برای کوره و اکنش
- ۷۰ : ۲-۴ : تأثیر پیش گرم نمودن جریان خوراک گاز اسیدی بر روی دما
- ۷۲ : ۳-۴ : تأثیر پیش گرم نمودن جریان هوای ورودی بر روی دما و درصد تبدیل در کوره و اکنش :
- ۷۴ : ۴-۴ : تأثیر پیش گرم نمودن جریان های خوراک و هوای ورودی بر روی دما و درصد تبدیل در کوره و اکنش :
- ۷۷ : ۵-۴ : پیش بینی دما و درصد تبدیل کوره و اکنش با تغییر فشار کوره
- ۷۸ : ۶-۴ : پیش بینی دما کوره و اکنش با تغییر غلظت اکسیژن
- ۷۹ : ۷-۴ : پیش بینی دما کوره و اکنش با تزریق گاز متان
- ۸۰ : ۸-۴ : نتایج افزایش دمای کوره و اکنش با تزریق  $CH_4$
- ۸۲ : ۹-۴ : مزایای افزایش دمای کوره و اکنش
- ۸۳ : ۱۰-۴ : معایب افزایش دمای کوره و اکنش
- ۸۴ : ۱۱-۴ : پیشنهادات

### پیوست ها

- ۸۶ : پ ۱ : شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد کلاوس ( اطلاعات تغلیظ گاز اسیدی ، بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران می باشد)
- ۹۵ : پ ۲ : شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد کلاوس ( اطلاعات دمای گاز اسیدی ، بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران می باشد)
- ۱۰۳ : پ ۳ : شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد کلاوس ( اطلاعات غلظت  $O_2$  ، بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران می باشد)
- ۱۱۴ : پ ۴ : شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد کلاوس ( اطلاعات غلظت  $CH_4$  ، بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران می باشد)
- ۱۱۸ : پ ۵ : جداول مربوط به نتایج پیش بینی دما
- ۱۲۴ : پ ۶ : روش های مختلف افزایش دمای کوره و اکنش واحدهای کلاوس و معایب و مزایای هر کدام
- ۱۲۹ : منابع و مراجع
- ۱۳۲ : چکیده انگلیسی

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۱۰	جدول ۱-۳ : روشهاي مشتق شده فرآیند کلاوس اصلي جهت پوشش محدوده وسیعي از ترکیبات خوراك
۵۵	جدول ۳-۹: مقایسه نتایج شبیه سازی کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه خانگیران با مقادیر واقعی
۶۱	جدول ۴-۱: شرایط و ترکیب درصد جریان ورودی واحد بازیافت گوگرد کلاوس (پالایشگاه خانگیران)
۸۲	جدول ۴-۲۹: نتایج حاصل از افزایش دمای کوره واکنش

صفحه	عنوان	فهرست شکل ها
۶	شکل ۱-۱ : شماتیک متداول فرایند شیرین سازی گاز ترش با حلال شیمیایی ( فرایند آمینی )	
۶	شکل ۲-۱ : نمایی کلی یک واحد بازیافت گوگرد کلاوس	
۱۱	شکل ۳-۱ : روشهای مشتق شده فرایند کلاوس اصلی جهت پوشش محدوده وسیعی از ترکیبات خوراک	
۱۳	شکل ۴-۱ : شکل متداول یک واحد بازیافت گوگرد به روش کلاوس اصلاح شده	
۱۴	شکل ۵-۱ : واحد بازیافت گوگرد به روش Straight Through به همراه برنرهای خطی گاز اسیدی جهت پیش گرم نمودن جریان ورودی به مبدل های کاتالیستی	
۱۵	شکل ۶-۱ : تغییرات راندمان یک واحد بازیافت گوگرد با تعداد مبدل های کاتالیستی استفاده شده	
۱۵	شکل ۷-۱ : شرایط بازیافت و تبدیل ایده آل برای یک واحد کلاوس با سه مبدل کاتالیستی و یک واحد پالایش گاز پس ماند (TGCU) در حالت Rich Feed	
۱۵	شکل ۸-۱ : شرایط بازیافت و تبدیل ایده آل برای یک واحد کلاوس با سه مبدل کاتالیستی و یک واحد پالایش گاز پس ماند (TGCU) در حالت Lean Feed	
۱۶	شکل ۹-۱ : فرایند Sulfreen در پالایش گاز پس ماند واحدهای بازیافت گوگرد کلاوس	
۱۷	شکل ۱۰-۱ : فرایند SCOT در پالایش گاز پس ماند واحدهای بازیافت گوگرد کلاوس	
۱۹	شکل ۱۱-۱ : ناکودرام کاز اسیدی	
۲۲	شکل ۱۲-۱ : کوالیسرواحد بازیافت گوگرد	
۲۶	شکل ۱۳-۱ : خنک کننده واحد بازیافت گوگرد	
۲۸	شکل ۱۴-۱ : زباله سوز واحد بازیافت گوگرد	
	شکل ۱۵-۱ : مخزن گوگرد واحد بازیافت گوگرد	
۳۱	شکل ۱۶-۱ : نمودار تغییرات تبدیل تعادلی $H_2S$ به سولفور با دما در کوره واکنش و بسترهای کاتالیستی	
۳۳	شکل ۱۷-۱ : شبیه سازی عددی اکسیداسیون $H_2S$ در یک مخلوط $H_2S/O_2=0.04/0.03$ ، رقیق شده در آرگون در دمای $1527^\circ C$	
۳۴	شکل ۱۸-۱ : تغییرات تبدیل تعادلی $H_2S$ و $SO_2$ با دما در سیستمی شامل $H_2S/SO_2/H_2/S_2/N_2$	
۳۴	شکل ۱۹-۱ : تبدیل تعادلی $H_2S$ به عنوان تابعی از زمان اقامت در کوره واکنش و واکنش دوم کلاوس در دماهای $850^\circ C$ و $950^\circ C$	
۳۵	شکل ۲۰-۱ : تبدیل تعادلی $H_2S$ به عنوان تابعی از زمان اقامت در کوره واکنش و واکنش دوم کلاوس در دماهای $1000^\circ C$ و $1050^\circ C$ و $1100^\circ C$	
۴۷	شکل ۱-۳ : مرحله اول شبیه سازی کوره واکنش با Sulsim (محیط شبیه سازی)	
۴۸	شکل ۲-۳ : مرحله دوم شبیه سازی کوره واکنش با Sulsim (ایجاد فایل جدید جهت شبیه سازی)	
۴۸	شکل ۳-۳ : مرحله سوم شبیه سازی کوره واکنش	
۴۸	شکل ۴-۳ : وارد نمودن اطلاعات کوره واکنش	



- شکل ۳-۵ : وارد نمودن اطلاعات جریان خوراك ورودی و رودی
- شکل ۳-۶ : وارد نمودن نسبت دبی هوا به خوراك
- شکل ۳-۷: داده ها ورودی در نرم افزار شبیه سازی
- شکل ۳-۸: نمای کلی شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد
- شکل ۴-۲: پیش بینی تغییرات دمای کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت  $H_2S$  در جریان خوراك ورودی، با استفاده از مدل بدست آمده در این پروژه
- شکل ۴-۳: پیش بینی تغییرات درصد تبدیل  $H_2S$  در کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت  $H_2S$  در جریان خوراك ورودی، با استفاده از مدل بدست آمده در این پروژه
- شکل ۴-۴ : پیش بینی تغییرات Sulfur Conversion در کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران
- شکل ۴-۵ : پیش بینی تغییرات غلظت  $S_2$  در جریان خروجی از کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت  $H_2S$
- شکل ۴-۶ : پیش بینی تغییرات غلظت  $H_2S$  در جریان خروجی از کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت  $H_2S$  در جریان خوراك ورودی
- شکل ۴-۷: پیش بینی تغییرات غلظت  $CO_2$  در جریان خروجی و ورودی کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت  $H_2S$  در جریان خوراك ورودی
- شکل ۴-۸: پیش بینی تغییرات غلظت  $H_2$  در جریان خروجی از کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت  $H_2S$  در جریان خوراك ورودی
- شکل ۴-۹ : پیش بینی تغییرات غلظت  $SO_2$  در جریان خروجی از کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت  $H_2S$  در جریان خوراك ورودی (ایجاد فایل جدید جهت شبیه سازی)
- شکل ۴-۱۰ : پیش بینی تغییرات غلظت  $CO$  در جریان خروجی از کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت  $H_2S$  در جریان خوراك ورودی
- شکل ۴-۱۱ : پیش بینی تغییرات غلظت  $COS$  در جریان خروجی از کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت  $H_2S$  در جریان خوراك ورودی
- شکل ۴-۱۲: پیش بینی تغییرات غلظت  $CS_2$  در جریان خروجی از کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت  $H_2S$  در جریان خوراك ورودی
- شکل ۴-۱۳: تغییر غلظت  $H_2S$  in در واحد بازیافت گوگرد خانگیران و افزایش راندمان
- شکل ۴-۱۴ : پیش بینی دمای کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر دمای جریان خوراك ورودی
- شکل ۴-۱۵: پیش بینی درصد تبدیل  $H_2S$  در کوره واکنش
- شکل ۴-۱۶ پیش بینی درصد تبدیل گوگرد در کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر دمای جریان خوراك ورودی
- شکل ۴-۱۷: پیش بینی دمای کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر دمای جریان هوای ورودی
- شکل ۴-۱۸: پیش بینی درصد تبدیل  $H_2S$  واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر دمای

- جریان هوای ورودی)
- ۷۳ شکل ۴-۱۹: پیش بینی درصد تبدیل گوگرد در کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر دمای جریان هوای ورودی
- ۷۴ شکل ۴-۲۰: پیش بینی دمای کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر دمای جریان های همدماي هوا و خوراك ورودی
- ۷۵ شکل ۴-۲۱: پیش بینی درصد تبدیل هیدروژن سولفور ه واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر دمای جریان های همدماي هوا و خوراك
- ۷۵ شکل ۴-۲۲: پیش بینی درصد تبدیل گوگرد در کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر دمای جریان های همدماي هوا و خوراك ورودی
- ۷۶ شکل ۴-۲۳: پیش بینی افزایش دمای کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر فشار کوره
- ۷۷ شکل ۴-۲۴: پیش بینی درصد تبدیل  $H_2S$  در کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر فشار کوره
- ۷۷ شکل ۴-۲۵: پیش بینی درصد تبدیل گوگرد در کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر فشار کوره
- ۷۸ شکل ۴-۲۶: پیش بینی افزایش دمای کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تغییر غلظت اکسیژن
- ۷۸ شکل ۴-۲۷: پیش بینی افزایش دمای کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد خانگیران با تزریق  $CH_4$
- ۸۰ شکل ۴-۲۸: تاثیر افزایش دمای کوره واکنش بر رايز دمایی کنورتور اول
- ۸۲ شکل ۴-۳۰: نمونه های گوگرد در زمان افزایش دمای کوره واکنش و مقایسه آن با واحد دیگر

## چکیده

نیاز روز افزون صنایع به گوگرد، همراه با توجه به قوانین زیست محیطی جهت حذف آلاینده ها باعث شده است که توجه بیشتری به واحد های بازیافت گوگرد در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی گردد تا بتوان راندمان واحدهای فوق را به حداکثر رساند. در این پروژه سعی شده است فرآیندهای مختلف مربوط به بازیافت گوگرد گاز ترش حاصل از واحد های شیرین سازی پالایشگاه گازی مورد بررسی قرار گیرند و در این میان فرآیند اصلی که واکنش کلاس است بصورت مشروح و همچنین مشکلات آن بیان و مورد بررسی قرار گرفته است. در این پروژه سعی شده اثرات غلظت هیدروژن سولفور، غلظت اکسیژن، دمای هوای ورودی، دمای گاز اسیدی، فشار کوره و واکنش و گاز متان که مهمترین پارامتر های کوره در حالت کلاوس اصلاح شده می باشد مورد بررسی و از آنجا که عملکرد کوره نقش مهمی در بازده کلی واحد کلاوس و عملیات پایین دستی دارد و همچنین در حدود ۵۰ تا ۶۵ درصد کل گوگرد تولیدی یک واحد بازیافت در این قسمت خواهد بود مطالعات کوره حائز اهمیت بوده و شبیه سازی دقیق به عنوان یک هدف اصلی در توسعه و بهبود واحد کلاوس میتواند در نظر گرفته شود. در نهایت با نرم افزار Sulsim به شبیه سازی کل فرایند پرداخته شده تا بتوان از طریق آن مهمترین مقایسه نتایج حاصل از شبیه سازی واحد بازیافت گوگرد خانگیان با داده های واقعی انجام شده، در این مقایسه، خطا به روش AAD (Average absolute deviation) محاسبه شده، که AAD نتایج حاصل از شبیه سازی نسبت به داده های واقعی برابر با  $7/74$  درصد بوده است. بنابراین مقادیر خطای محاسبه شده بسیار اندک بوده و نشان دهنده صحت و دقت شبیه سازی انجام شده خواهد بود. در ادامه نیز منحنی پیش بینی تغییرات پارامترهای مختلف کوره و واکنش و جریان خروجی از آن بر اساس تغییر شرایط و مشخصات جریان ورودی، توسط شبیه سازی بدست آمده در این پروژه ارائه گردیده است. در انتها نیز پیشنهادات مختلفی بر اساس نتایج بدست آمده، در جهت بهبود عملکرد واحد بازیافت گوگرد داده شده است.

واژه های کلیدی: بازیافت گوگرد، کلاوس، غلظت متان ورودی، هیدروژن سولفور، کوره و واکنش

## مقدمه:

### ۱-۱؛ شیرین سازی گاز طبیعی :

جداسازی ناخالصی های گازها از نقطه نظر ایمنی، کنترل خوردگی، تنظیم ترکیب استاندارد محصولات گاز و مایع، پرهیز از تشکیل هیدرات در دماهای پایین، کاهش هزینه های تقویت فشار گاز، جلوگیری از مسمومیت کاتالیزورهای کارخانجات دریافت کننده محصولات گاز یا مایع و بالاخره حد مجاز انتشار مواد آلاینده به محیط زیست الزامی می باشد.

برخی از ناخالصی های موجود در گازها عبارت است از: نیتروژن، هیدروژن سولفور (H<sub>2</sub>S)، دی اکسید کربن، کربن دی سولفاید (CS<sub>2</sub>)، هلیوم، گوگرد، کربونیل سولفاید (COS)، مرکاپتان ها (R-SH) مانند متیل مرکاپتان و اتیل مرکاپتان، دی آلکیل سولفاید (R<sub>2</sub>S) و آب می باشد. معمولاً بیشتر از همه این ناخالصی ها گازهای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>S در گاز طبیعی یافت می شوند. ( این گاز طبیعی را به دلیل تشکیل ترکیبات اسیدی با مجاورت H<sub>2</sub>S، ترکیبات گوگردی و CO<sub>2</sub> با آب، گاز ترش می گویند). سایر ناخالصی ها معمولاً همراه H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> زدوده میشوند، مگر آنکه روش خاصی برای حذف آنها لازم باشد. نسبت  $\frac{H_2S}{CO_2} = \frac{2}{1}$  در گازها متغیر است و این باعث میشود تا روش های متفاوتی در شیرین

سازی گاز بکار رود. عوامل زدودن گازهای اسیدی دارای ویژگی های زیر می باشد:

- ۱- سرعت عمل جدا سازی
- ۲- ارزانی و مقرون به صرفه بودن آن
- ۳- قابلیت احیای حلال مورد استفاده، در صورتی که از حلال استفاده شود.
- ۴- موثر بودن و بازده بالا
- ۵- عملیات تا حد امکان ساده باشد.
- ۶- عملیات جدا سازی گازهای اسیدی مشکلات دیگری به وجود نیاورد.
- ۷- مهم تر از همه آنکه قابل بازیافت باشد.

قبل از پیدایش روش های معمول، برای حذف H<sub>2</sub>S و CO<sub>2</sub> از گاز طبیعی از آهک استفاده شده و آهک مصرفی دور ریخته می شد. در سال ۱۹۱۰ روش اکسید آهن ابتدا در انگلستان و سپس در سایر نقاط رواج یافت. در ۱۹۲۰ روش کربنات پتاسیم بوسیله کمپانی کوپر معرفی شد. روش استفاده از آمین در سال ۱۹۳۰ به ثبت رسید و در سال ۱۹۳۹ روش مخلوط آمین و گلیکول پیشنهاد شد که پالایش و خشک کردن گاز را یکجا انجام می داد. در سال ۱۹۴۸ تجارتي کردن این روشها به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت. روشهای جذب سطحی سولفینول (Solfinol) در سال ۱۹۶۵ بوجود آمد و روش فلور و استفاده از غربالهای مولکولی بتدریج جایگزین روش های قدیمی گردید.

به طور کلی روش های پالایش گاز را می توان در چهار گروه دسته بندی کرد:

۱- فرآیند های شیرین سازی در بستر های جامد

۲- فرآیندهای شیرین سازی با استفاده از حلالهای شیمیایی

۳- فرآیندهای شیرین سازی با استفاده از حلالهای فیزیکی

۴- فرآیندهای شیرین سازی به روش تبدیل مستقیم

۱-۱؛ فرآیندهای شیرین سازی در بستر های جامد:

جداسازی گازهای اسیدی در بسترهای جامد از طریق واکنش شیمیایی یا ایجاد پیوند یونی صورت می پذیرد. گاز ترش از میان بستر جامد عبور نموده و گازهای اسیدی جذب بستر می شوند. پس از اشباع بستر از گازهای اسیدی، مخزن حاوی بستر جامد از مدار خارج و برای احیاء آماده می گردد. به همین منظور مخزنی با ظرفیت مشابه، پس از خارج شدن مخزن اولی، در مدار عملیات قرار می گیرد. فرآیندهای شیرین سازی در بستر جامد شامل موارد زیر می باشد:

۱- فرآیند آهن اسفنجی

۲- فرآیند غربال مولکولی

۳- فرآیند اکسید روی

۲-۱؛ فرآیندهای شیرین سازی با حلال های شیمیایی:

عملیات شیرین سازی گازهای ترش در فرآیندهای فوق به واسطه واکنش شیمیایی محلول باز ضعیف با گازهای اسیدی صورت می پذیرد. نیروی محرکه انتقال جرم در فرآیندهای فوق در نتیجه تفاوت فشار جزئی بین فشارهای فازهای گاز و مایع پدید می آید. واکنش شیمیایی در این نوع فرآیند با تغییر دما و یا فشار سیستم برگشت پذیر است. از این رو حلال های شیمیایی با تغییر پارامترهای عملیاتی یاد شده قابل احیا بوده و در داخل یک سیستم بسته به گردش در می آید. حلالهای شیمیایی به صورت زیر دسته بندی می شوند:

۱- فرآیندهای آمینی

۲- فرآیندهای کربناتی

۳- حلالهای شیمیایی ویژه

۱-۲؛ فرآیند آمینی :

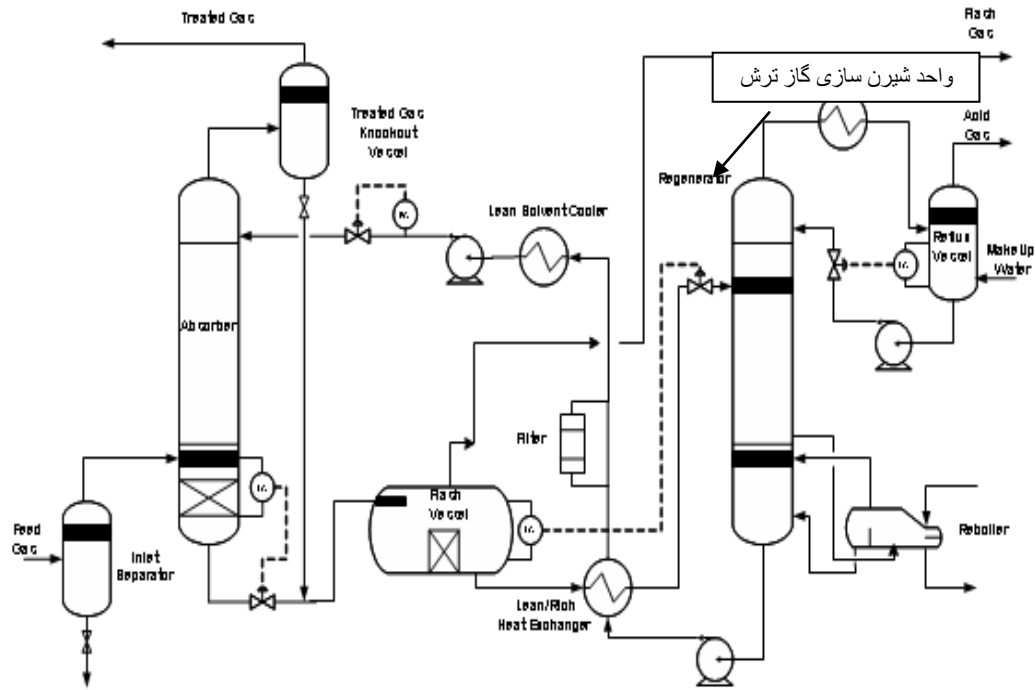
محلولهای آمین بازهای آلی ضعیفی هستند. آمین ها این خاصیت را دارند که در دمایی معمولی گازهای اسیدی را به خود جذب کرده و در دمایی بالاتر آنها را دفع نمایند.

آلكانول آمینها مواد آلي نیتروژن داری می باشند که از ترکیب مواد آلي مخصوص با آمونیاك ( $\text{NH}_3$ ) بدست می آیند. در واکنش اصلي يکي از هیدروژنها با رادیکال آزاد يك ماده شیمیایی آلي تعویض می گردد. آلكانول آلي بر اساس تعداد گروههاي آلي متصل به اتم نیتروژن طبقه بندی می شوند :

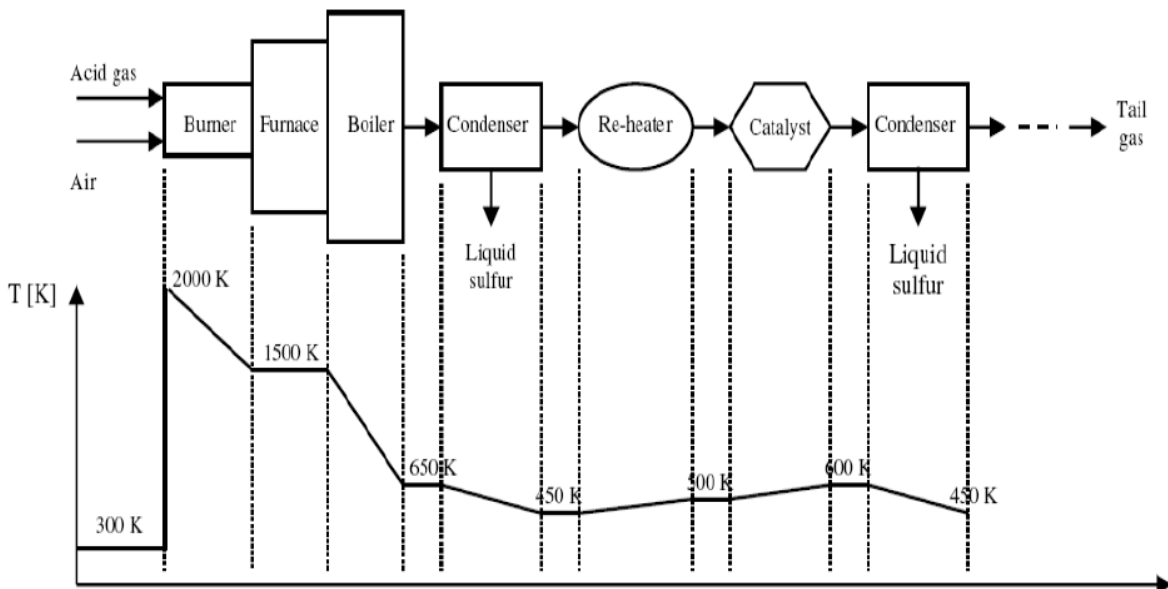
- آمین هاي نوع اول مانند مونواتانول آمین MEA و دي گلايکول آمین DGA
  - آمین هاي نوع دوم مانند دي اتانول آمین DEA و دي ایزوپروپانول آمین DIPA
  - آمین هاي نوع سوم مانند تري اتانول آمین TEA و متیل دي اتانول آمین MDEA
- آمین هاي نوع اول بازهاي قوي تري نسبت به آمین هاي نوع دوم بوده و تمایل بیشتری جهت واکنش با  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{CO}_2$  از خود نشان داده و پیوندهاي محکم تري با گازهاي اسیدی تشکیل می دهند. از این رو ، درجه واکنش پذیری آمین مستقیماً بر طراحي و عملیات برج جذب تاثیر می گذارد . به عنوان يك قاعده كلي ، خاصیت قلیایی و واکنش پذیری آمین نوع اول بیشتر از آمین نوع دوم و آمین نوع دوم بیشتر از آمین نوع سوم می باشد.

گرماي حاصل از واکنش بین گازهاي اسیدی با آمین هاي نوع اول حدود ۲۵ درصد بیشتر از آمین هاي نوع دوم است. همچنین درجه واکنش پذیری آمین بر بار آمین کثیف مستقیماً تاثیر می گذارد. از این رو آمین هاي نوع اول ظرفیت حمل بار گازهاي اسیدی بیشتری را نسبت به آمینهاي نوع دوم دارا می باشند.

شکل (۱-۱) شماتیک متداول يك فرایند آمینی را نشان می دهد. در بسیاری از پالایشگاهها ، بعد از جدا نمودن گازهای اسیدی به خاطر بازده اقتصادی و نیز جلوگیری از آلودگی محیط زیست و خطرات ناشی از سمی بودن آنها ، گازهای اسیدی بخصوص سولفید هیدروژن را در واحدهای بازیافت گوگرد ، به روشهای مختلف فرورش نموده و گوگرد تولید می نمایند<sup>[5]</sup> .



شکل (۱-۱). شماتیک متداول فرایند شیرین سازی گاز ترش با حلال شیمیایی ( فرایند آمینی )



شکل (۲-۱). نمایی کلی یک واحد بازیافت گوگرد کلاوس

در ادامه نیز به تشریح فرایند بازیافت گوگرد کلاوس و کلاوس اصلاح شده و شبیه سازی آن پرداخته خواهد شد.

# فصل اول

## مفاهيم کلی



## ۱-۱؛ تاریخچه :

گوگرد که لاتین آن Salphur می باشد از زمانهای باستان شناخته شده بود . این عنصر با نام بریمستون<sup>۱</sup> در افسار پنجگانه کتاب مقدس آمده است . هومر نیز گوگرد حشره کش را در قرن ۹ قبل از میلاد ذکر کرده بود . در سال ۴۲۴ قبل از میلاد قبیله بوتیر<sup>۲</sup> دیوارهای یک شهر را با سوزاندن مخلوطی از ذغال و گوگرد سوزانیده و خراب کردند . زمانی نیز در قرن ۱۲ در چین باروت که مخلوطی از نیترات پتاسیوم  $KNO_3$  کربن و گوگرد بود ، کشف شد . کیمیاگران اولیه برای گوگرد ، نماد مثلثی که در بالای یک خط قرار داشت در نظر گرفته بودند. این کیمیاگران از روی تجربه می دانستند که عنصر جیوه می تواند با گوگرد ترکیب شود. در اواخر دهه هفتاد میلادی آنتونی لاوزیه<sup>۳</sup> توانست مجامع علمی را متقاعد کند که گوگرد یک عنصر است نه یک ترکیب .

## ۱-۱-۱؛ مختصری در مورد گوگرد و خواص آن :

گوگرد یکی از عناصر شیمیایی جدول تناوبی است که نماد آن S و عدد اتمی آن ۱۶ می باشد. گوگرد یک نافلز فراوان، بی بو، بی مزه و چند ظرفیتی است که بیشتر به شکل کریستالهای زرد رنگ که در کانی های سولفید و سولفات بدست می آید شناخته شده میباشد. گوگرد یک عنصر حیاتی و لازم برای تمامی موجودات زنده می باشد که مورد نیاز اسید آمینه ها و پروتئین ها می باشد. این عنصر به صورت اولیه در کودها استفاده میشود ولی بصورت گسترده تر در باروت، ملین ها، کبریت ها و حشره کش ها بکار گرفته می شود.

## ۱-۱-۲؛ پیدایش :

گوگرد به صورت طبیعی در مقادیر زیاد به صورت ترکیبی با دیگر عناصر به صورت سولفید (مانند پیریت<sup>۳</sup>) بدست می آید . این عنصر در مقادیر کم نیز از ذغال سنگ و نفت که در هنگام سوختن دی اکسید گوگرد تولید می کنند ، بدست می آید. استانداردهای سوختی بصورت فزاینده ای به گوگرد برای استخراج سوخته های فسیلی نیاز دارند . چرا که دی اکسید گوگرد با قطرات آب ترکیب شده و باعث بوجود آمدن باران اسیدی می شود. این گوگرد استخراج شده بعد از پالایش یکی از بیشترین ذخایر تولید گوگرد را به خود اختصاص می دهد. گوگرد با وجود مهمترین مشتق خود یعنی اسید سولفوریک یکی از مهمترین عناصر مواد خام صنعتی می باشد که برای هر قسمت از صنعت اهمیت بسزایی دراد. تولید اسید سولفوریک مهم ترین استفاده از گوگرد می باشد و مصرف

<sup>1</sup>. Brimstone    <sup>2</sup>. Bootier    <sup>3</sup>. Antoine Lavoaisier

<sup>3</sup>.Pyrite

اسید سولفوریک نیز به عنوان شاخصی برای جوامع توسعه یافته صنعتی در نظر گرفته می شود. رنگهای متمایز قمر سیاره مشتری به دلیل وجود گونه های مختلف گوگرد به صورت گاز جامد و گداخته شده می باشد. همچنین گوگرد در بسیاری از گونه های شهاب سنگ نیز وجود دارد .

#### ۱-۱-۳؛ خصوصیات قابل توجه :

ظاهر این نافلز به رنگ زرد کمرنگ میباشد که بسیار سبک و نرم است. این عنصر به هنگام ترکیب با هیدروژن بوی مشخصی دارد که مشابه بوی تخم مرغ فاسد شده میباشد. گوگرد با شعله آبی رنگ میسوزد و بوی عجیبی از خود ساطع میکند. گوگرد در آب حل شدنی نیست ولی در دی سولفید کربن حل میشود. حالت های معمول اکسیداسیون این عنصر ۲- و ۲+ و ۴+ و ۶+ می باشد. گوگرد در تمام حالت های مایع جامد و گاز شکل های چندگانه دارد که ارتباط بین آنها هنوز کاملاً درک نشده است. گوگرد کریستالی به صورت حلقه گوگردی  $S_8$  نشان داده میشود .

نیتريد گوگرد پلیمری خواص فلزی دارد و این در حالی است که هیچ گونه اتم فلزی در خود ندارد . این عنصر هم چنین خواص نوری و الکتریکی غیر معمولی نیز دارد . گوگرد غیر متبلور یا پلاستیک با عمل سرد کردن سریع کریستال گوگرد حاصل می شود . مطالعات در زمینه اشعه ایکس نشان می دهد که گونه غیر متبلور و بی نظم ممکن است که ۸ اتم در هر ساختار پیچشی ستاره مانند داشته باشد .

گوگرد می تواند به دو حالت کریستالی بدست آید ، اورتومبیک اوکتا هدرال<sup>۱</sup> یا بلور مونوکلینیک که اولی در دماهای معمولی پایدارتر می باشد .

#### ۱-۱-۴؛ کاربردها :

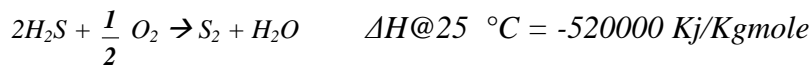
این عنصر برای استفاده های صنعتی مانند تولید (  $H_2SO_4$  ) اسید سولفوریک، برای باطری ها، تولید باروت و حرارت دادنو پخت لاستیک تولید میشود. گوگرد در فرایند تولید کودهای فسفاتی به عنوان ماده ضد قارچ عمل میکند. سولفات ها در کاغذهای شستشو و خشکبار نیز کاربرد دارند. همچنین گوگرد در ساخت کبریت و آتش بازی نیز بکار گرفته می شود. تیو سولفات آمونیوم یا سدیم به عنوان عامل ثابت کننده در عکاسی کاربرد دارد. سولفات منیزیم می تواند به عنوان ماده ضد خشکی و ملین که یک مکمل منیزیم گیاهی است به کار گرفته شود.

#### ۱-۲؛ فرایند کلاوس<sup>۲</sup>:

<sup>۱</sup>. Orthorhombic Octahedral

<sup>۲</sup>-Claus 2-Carl Friedrich Claus 3- I.B.Farbenindustrie 4-Modified Claus

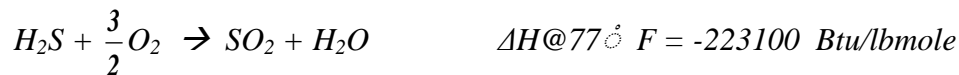
بیش از صد سال پیش ، فرایند اولیه کلاوس جهت تولید گوگرد از گاز  $H_2S$  و هوا ، به جهان صنعت معرفی گردید. اولین بار در سال ۱۸۸۳ میلادی، روش کلاوس در تولید گوگرد توسط شیمیدان انگلیسی به نام کارل فریدریش کلاوس<sup>۲</sup> پایه گذاری گردید . واکنش اصلی کلاوس بر پایه اکسیداسیون سولفید هیدروژن با هوا ( اکسیژن) در حضور کاتالیست ( بوکسیت ) در یک راکتور یک مرحله ای بود. محصولات این واکنش ، گوگرد عنصری و آب است.



کنترل واکنش به شدت گرمازای فوق ، مشکل بوده و بازده بازیافت گوگرد در محدوده ۸۰-۹۰ درصد قرار می گرفت . از طرفی ظرفیت واحدها هم محدود بود. اولین اصلاحات در روش کلاوس توسط شرکت صنایع آی.بی.فاربین<sup>۳</sup> در حدود سال ۱۹۳۷ جهت از بین بردن نواقص اصلی کلاوس آغاز شد

این روش یعنی کلاوس اصلاح شده<sup>۴</sup> شامل دو مرحله می باشد :

۱- سوزاندن یک سوم از گاز اسیدی با تمام هوای لازم جهت واکنش.



۲- ترکیب دوسوم باقیمانده گاز اسیدی با دی اکسید گوگرد تولیدی از مرحله اول.



واکنش کلی را می توان به صورت زیر نوشت :



در این واکنش ها فرض شده است هیچ ناخالصی و مواد مزاحم وجود ندارد و درصد تبدیل گوگرد تابع دما می باشد.

### ۳-۱ ؛ روشهای مختلف فرایند کلاوس ( Claus Process Variation ) :

روشهای مختلفی از فرایند کلاوس اصلی تاکنون مشتق شده اند تا محدوده وسیعی از ترکیبات گاز خوراک را پوشش دهند . انواع مختلف این فرایندها در جدول شماره (۴-۱) و شکل (۴-۱) آورده شده است .

### ۱-۳-۱ ؛ روش اصلی ( Straight Through ) :

برای گازهای اسیدی بیشتر از ۵۰ درصد مورد استفاده دارد و بیشترین بازده را در کل فرایندها دارا می باشد . تا جایی که ممکن باشد این روش توصیه میشود . در این روش جریان خوراک گاز

اسیدی ابتدا با هوای استوکیومتری جهت سوزاندن یک سوم از کل  $H_2S$  موجود و تبدیل آن به  $SO_2$  و همه هیدروکربورها به  $CO_2$  ترکیب میشود. در این روش با توجه به دمای بالای کوره واکنش، تقریباً دوسوم از کل گوگرد تولیدی را می توان در کندانسور اول جدا نمود. گازهای محفظه احتراق تقریباً  $F = 1800^\circ$  دما داشته که در این دما تقریباً تمامی ناخالصی های همراه جریان گاز

جدول (۳-۱). روشهایی که تاکنون از فرایند کلاوس اصلی مشتق شده اند تا محدوده وسیعی از ترکیبات گاز خوراک را پوشش دهند<sup>[12,5]</sup>

درصد $H_2S$ در خوراک ورودی	روش مورد استفاده
۵۵ - ۱۰۰	Straight - Through (once - through)
۳۰ - ۵۵	Straight-Through or Straight-Through with Acid Gas & Air Preheat
۱۵ - ۳۰	Split Flow or Straight Through With Feed and or Air Preheat
۱۰ - ۱۵	Split Flow With Acid Gas and or Air Preheat
۱۰-۵	Split Flow With Fuel Added or With Acid Gas and Air Preheat or Direct Oxidation or Sulfur Recycle
<۵	Sulfur Recycle or Variation of Direct Oxidation or Other Sulfur Recovery Processes.

شکسته می شوند. برای جریانهای رقیق گاز اسیدی معمولاً روشهای دیگری استفاده می شود.

### ۲-۳-۱؛ روش Split- Flow یا Split - Stream :

معمولاً برای محدوده ۲۰ - ۴۰ درصد کاربرد فراوانی دارد. در این روش تمامی یک سوم جریان گاز اسیدی با هوای استوکیومتری مورد نیاز سوخته شده و تبدیل به  $SO_2$  می گردد. دی اکسید گوگرد تولیدی پس از عبور از مرحله بازیافت دما با دوسوم باقیمانده گاز اسیدی مخلوط می شود. این روش اگر چه مشکلات فرآیندی و عملیاتی زیادی را در پی دارد، اما در محدوده وسیعی استفاده می شود.

برای جریان های خوراک ضعیف تر معمولاً بازگشت بخارات گوگرد مدنظر قرار می گیرد و یا از روش های دیگر بازیافت گوگرد که در قسمت قبلی ذکر شد، استفاده می شود. اساس کار کلیه روش های کلاوس یکی است و تمامی تغییرات جهت به حداقل رساندن مزاحمت مواد همراه جریان گاز و کنترل عملیاتی مناسب همراه با ملاحظات زیست محیطی در نظر قرار گرفته است. در روش های مختلف تولید گوگرد با فرآیند کلاوس برای استفاده بهینه از حرارت ایجاد شده در مرحله احتراق، معمولاً از جریانهای گاز داغ بصورت بای پاس استفاده میشود<sup>[5,34]</sup>.