



دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

## مدلسازی و شبیه سازی حذف ترکیبات BTX از گازهای اسیدی پالایشگاه

پایان نامه کارشناسی ارشد جداسازی و پدیده های انتقال

شهلا خدابخش اقدام

استاد راهنما

دکتر اکبر شاهسونند

۱۳۹۰

## چکیده

بر روی فرآیند کلاوس مورد بررسی قرار گرفته است. فرآیند مورد نظر برای BTX در این تحقیق تاثیر ترکیبات حذف این ترکیبات در این پروژه فرایند جذب سطحی می باشد. برای شروع ابتدا مدلسازی فرایند جذب سطحی در بستر جذب صورت گرفته است تا بدین ترتیب بتوان توزیع دما و غلظت را در نقاط مختلف داخل بستر در شرایط همدمای و غیر همدمای بدست آورد. روشهای عددی نظیر اختلاف محدود، کرانک نیکلسون، رانگ کاتای مطلب، ترکیب رانگ کاتای مرتبه‌ی چهار و اختلاف محدود و مجموعه‌ی متعامد برای حل مدل پیشنهاد می شود. برای شروع مدل با فرضیاتی ساده شده و سپس با استفاده از روش‌های عددی با نرم افزار مطلب شبیه سازی جهت انتخاب بهترین روش برای حل مدل در Aspen Adsorber شده و نتایج با نتیجه‌ی شبیه سازی حاصل از حالت غیر همدمای مقایسه شده است. در انتها از بین روش‌های عددی، ترکیب روش کرانک نیکلسون و اختلاف محدود برای حل مدل در حالت غیر همدمای استفاده شده است.

کلمات کلیدی: کلاوس، ترکیبات

پیش گفتار

ترکیبات آروماتیکی سنگینی هستند که به طور طبیعی در نفت خام وجود دارند. حدود ۱۰ تا BTX ترکیبات موجود در گاز ترش، به گاز ورودی واحد بازیافت گوگرد منتقل می‌شوند که این ترکیبات BTX ۱۵٪ ترکیبات به دلیل عدم تجزیه در کوره‌ی کلاوس باعث مسموم شدن کاتالیست‌های واحد کلاوس می‌شوند. این پدیده باعث کاهش بازیافت گوگرد به زیر ۸۵٪ می‌شود و بدین ترتیب روزانه مقدار عظیمی از گوگرد به صورت دی-اکسید گوگرد و یا سولفید هیدروژن وارد محیط زیست می‌شود. این گازها از مهمترین گازهای آلوده کننده‌ی هستند که بسیار سمی می‌باشند و در تشکیل مه دود BTX محیط زیست هستند و مسئله‌ی دیگر خود ترکیبات و ذرات ثانویه در جو شرکت می‌کنند.

در فصل اول مروری کلی بر روش‌های بازیافت گوگرد داریم که بیشتر بحث اختصاص به فرآیند کلاوس که فرآیند مورد بحث در این تحقیق می‌باشد، دارد.

در فصل دوم به بیان مشکلات موجود در بسترهای کاتالیستی فرآیند کلاوس پرداخته شده است و در انتها بر عملکرد فرآیند کلاوس مورد بررسی قرار می‌گیرد. BTX تاثیرات ترکیبات

از گازهای آلوده به این ترکیبات بیان شده است که BTX در فصل سوم روش‌های مختلف برای حذف ترکیبات به ترکیبات ساده و سازگار BTX به دو دسته‌ی تخریب و بازیافت طبقه بندی می‌شوند. در روش تخریب ترکیبات با محیط زیست تبدیل می‌شوند. از آنجائیکه این ترکیبات مصارف زیادی در صنعت پتروشیمی دارد، بنابراین در بیشتر موارد بازیافت آن‌ها ترجیح داده می‌شود.

در فصل چهارم به بیان اصول اولیه در مورد جذب سطحی پرداخته شده است و مکانسیم‌های انتقال جرم در بستر جذب سطحی بیان شده است.

در فصل پنجم به مدلسازی فرآیند جذب سطحی با استفاده از موازنه‌ی جرم و انرژی پرداخته شده است که در فصل ششم با انجام فرضیاتی این مدل ساده شده است، سپس مدل ساده شده با استفاده از روش‌های عددی مختلف حل گردیده است.

انجام شده است که این روش - در فصل هفتم شبیه سازی روش‌های مختلف عددی با استفاده از نرم افزار مطلب ها برای انتخاب بهترین روش با نتایج آزمایشگاهی مورد مقایسه قرار گرفته است که در نهایت بهترین روش با مقایسه شده است. Aspen Adsorber شبیه سازی حاصل از نرم افزار

در فصل هشتم مدل ارائه شده در حالت غیر همدم با استفاده از روش انتخاب شده در فصل هفتم حل گردیده و نتایج با داده‌های آزمایشی مقایسه شده است. سپس در ادامه تاثیر پارامترهای عملیاتی مختلف (سرعت ورودی گاز، غلظت ورودی، ضریب پراکنندگی و مقاومت انتقال جرم و...) در میزان جذب مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل نهم برای بدست آوردن نتایج تجربی به طراحی واحد آزمایشگاهی برای انجام جذب سطحی پرداخته شده است.

و در فصل دهم نتایج و پیشنهادات مربوطه ارائه گردیده است.

۱	فصل اول : مروری بر فرآیند بازیافت گوگرد
۱-۱	فرآیند کلاوس
۱-۱-۱	مرحله ی گرمایی کلاوس
۱-۱-۲	مرحله ی کاتالیستی کلاوس
۲-۱	کلاوس اصلاح یافته
۳-۱	سوپر کلاوس
۶	فصل دوم: مشکلات عملیاتی ترکیبات BTX در عملکرد واحد کلاوس
۱-۲	مشکلات بسترهای کاتالیستی
۱-۱-۲	جذب ترکیبات CS <sub>2</sub>
۲-۱-۲	سولفیشن
۳-۱-۲	میعان گوگرد
۴-۱-۲	ترکیبات BTX
۱۱	فصل سوم: مروری بر روش های مختلف جداسازی ترکیبات BTX از گازها
۳-۱	اصلاح فرآیند و تجهیزات
۲-۳	افزودن روشهای کنترل
۱-۲-۳	روشهای تخریب ترکیبات BTX
۱-۱-۲-۳	اکسیداسیون گرمایی
۲-۱-۲-۳	اکسیداسیون کاتالیستی
۳-۱-۲-۳	راکتور جریان معکوس
۴-۱-۲-۳	عملیات بیولوژیکی
۲-۲-۳	بازیافت ترکیبات BTX
۱-۲-۲-۳	مابع کردن
۲-۲-۳	جذب
۳-۲-۲-۳	بازیافت با غشا
۴-۲-۲-۳	جذب سطحی ترکیبات BTX
۳-۳	انتخاب راه حل مناسب برای حل مشکل وجود ترکیبات BTX در واحد کلاوس
۲۴	فصل چهارم: مروری بر فرآیند جذب سطحی گاز
۱-۴	فرآیند جذب سطحی گاز

۲۵	۴-۱-۱- جذب شیمیایی
۲۵	۴-۱-۲- جذب فیزیکی
۲۶	۴-۲- مکانیسم جذب فیزیکی گازها
۲۷	۴-۳- ایزوترم های محلی جذب
۲۷	۴-۳-۱- معادله لانگمویر
۲۸	۴-۳-۲- معادله BET
۲۹	۴-۴- مکانیسمهای مختلف جداسازی مخلوطهای گازی با استفاده از جذب سطحی
۳۰	۴-۵- مقاومت‌های کنترل کننده انتقال جرم در جذب سطحی
۳۱	<b>فصل پنجم: مدلسازی فرآیند جذب سطحی ترکیبات BTX از گازها</b>
۳۱	۵-۱- مروری بر پژوهشهای انجام شده پیرامون مدلسازی فرآیند جذب سطحی ترکیبات BTX از گازها
۳۴	۵-۲-۱- معادله موازنه‌ی جرم
۳۶	۵-۲-۲- معادله موازنه‌ی انرژی
۳۸	<b>فصل ششم: تشریح روشهای مختلف عددی برای حل مدل ریاضی فرآیند</b>
۳۸	۶-۱- مدل کلاینکنبرگ
۳۹	۶-۱-۱- حل تحلیلی معادله کلاینکنبرگ
۴۰	۶-۲- حل به روشهای عددی مختلف
۴۰	۶-۲-۱- روش حل عددی اختلاف محدود (FTCS)
۴۱	۶-۲-۲- روش عددی کرانک-نیکلسون
۴۳	۶-۲-۳- روش حل عددی ترکیبی مجموعه‌ی متعامد با رانگ - کاتا
۴۶	۶-۲-۴- روش عددی رانگ-کاتا ی مرتبه ی ۴
۴۷	۶-۳- شبیه سازی فرآیند جذب سطحی توسط نرم افزار Aspen Adsim
۴۷	۶-۳-۱- نرم افزار Aspen Adsim
۵۲	۶-۳-۲- مدل ریاضی مورد استفاده در این نرم افزار
۵۲	۶-۳-۳- پارامترهای مورد نیاز نرم افزار Aspen Adsim
۵۴	<b>فصل هفتم: مقایسه نتایج شبیه سازی با مقادیر تجربی برای مدل ساده شده</b>
۵۶	۷-۱- نتایج شبیه سازی با روشهای عددی و مقایسه ی روشها
۶۳	۷-۲- تعیین پارامترهای مورد نیاز جهت شبیه سازی با Aspen Adsim
۶۳	۷-۲-۱- تعیین ضرایب ایزوترم
۶۴	۷-۲-۲- تعیین ضرایب کلی انتقال جرم

فصل هشتم: حل مدل غیر ایزوترم و بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر منحنی رخنه	۶۹
۸-۱- حل مدل در حالت غیر ایزوترم با استفاده از ترکیب روش کرانک نیکلسون و FTBS	۷۰
۸-۲- بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر روی توزیع غلظت و دما در بستر جذب	۷۴
۸-۲-۱- مقاومت انتقال جرم	۷۴
۸-۲-۲- ضریب پراکندگی	۷۶
۸-۲-۴- دمای گاز ورودی به بستر	۸۰
۸-۲-۵- دمای اولیه‌ی بستر	۸۱
۸-۲-۶- تاثیر دبی ورودی به بستر جذب	۸۱
۸-۲-۷- گرمای آزاد شده‌ی مولی جذب سطحی	۸۲
فصل نهم: طراحی واحد آزمایشگاهی جهت بررسی تجربی فرآیند جذب سطحی	۸۴
۹-۱- توضیح و طراحی وسایل و تجهیزات واحد آزمایشگاهی جداسازی جذب سطحی	۸۴
۹-۱-۱- کمپرسور هوا	۸۵
۹-۱-۲- شیرآلات و لوله‌های رابط	۸۵
۹-۱-۳- دبی سنج	۸۶
۹-۱-۴- فیلتر هوا	۸۶
۹-۱-۵- گرمکن	۸۷
۹-۱-۶- حباب ساز	۸۷
۹-۱-۷- گرمکن مخزن تولوئن	۹۳
۹-۱-۸- ستون جذب سطحی	۹۵
۹-۱-۹- وسایل اندازه‌گیری دما و فشار	۹۵
فصل دهم: نتیجه‌گیری و ارائه پیشنهادات برای پژوهش‌های آتی	۹۶
مراجع	۱۰۱
ضمیمه	۱۰۴



## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): شماتیک دیاگرام پالایشگاه گاز..... ۱
- شکل (۲-۱): شماتیک دیاگرام واحد فرایند کلاوس معمولی..... ۲
- شکل (۳-۱): شماتیکی از جریان فرایند کلاوس همراه با دماهای تقریبی گاز..... ۵
- شکل (۱-۲): تاثیر هریک از ترکیبات بنزن، تولوئن وزایلن بر روی کاتالیست تازه..... ۹
- شکل (۲-۲): رابطه بین غلظت ترکیبات BTX با سرعت غیر فعال شدن کاتالیست..... ۱۰
- شکل (۱-۳): شماتیکی از فرایند اکسیداسیون گرمایی..... ۱۳
- شکل (۲-۳): شماتیکی از فرایند اکسیداسیون کاتالیستی..... ۱۴
- شکل (۳-۳): شماتیکی از راکتور جریان معکوس..... ۱۵
- شکل (۴-۳): شماتیکی از فرایند بیوفیلتراسیون برای تخریب ترکیبات BTX..... ۱۶
- شکل (۵-۳): شماتیک فرایند شیرین سازی در حال معمول..... ۱۸
- شکل (۶-۳): شماتیک فرایند شیرین سازی همراه با Hot Flash..... ۱۹
- شکل (۷-۳): شماتیک فرایند شیرین سازی همراه با برج دفع ترکیبات BTX..... ۱۹
- شکل (۸-۳): شماتیکی از فرایند غشایی برای بازیافت ترکیبات BTX..... ۲۰
- شکل (۹-۳): نتایج آزمایشگاهی بازیافت ترکیبات BTX توسط غشا..... ۲۱
- شکل (۱۰-۳): شماتیکی از فرایند جذب سطحی برای بازیافت ترکیبات BTX..... ۲۲
- شکل (۱-۴): انواع مختلف ایزوترم های جذب..... ۲۸
- شکل (۱-۵): المان جزئی در نظر گرفته به طول dz و شعاع r در داخل بستر..... ۳۷
- شکل (۱-۷): حل تحلیلی مدل کلاینکنبرگ..... ۵۷
- شکل (۲-۷): حل عددی مدل کلاینکنبرگ با استفاده از روش تفاضل محدود..... ۵۸
- شکل (۳-۷): حل عددی مدل کلاینکنبرگ با استفاده از روش کرانک نیکلسون..... ۵۹

- شکل (۷-۴): حل عددی مدل کلاینکنبرگ با استفاده از روش رانگ کاتای مطلب ..... ۵۹
- شکل (۷-۵): حل عددی مدل کلاینکنبرگ با استفاده از روش مجموعه‌ی متعامد ..... ۶۰
- شکل (۷-۶): منحنی رخنه روش کرانک نیکلسون  $dt=52.63; dz=0.002; elapsed\ time=0.0177s$  ..... ۶۱
- شکل (۷-۷): منحنی رخنه روش کرانک نیکلسون  $dt=5.02; dz=0.002; elapsed\ time=0.052$  ..... ۶۱
- شکل (۷-۸): منحنی رخنه روش کرانک نیکلسون  $dt=52.63; dz=4.008; elapsed\ time=1.07s$  ..... ۶۲
- شکل (۷-۹): منحنی رخنه روش کرانک نیکلسون  $dt=52.63; dz=0.01; elapsed\ time=0.011$  ..... ۶۲
- شکل (۷-۱۰): منحنی رخنه روش مجموعه‌ی متعامد  $Np=2; elapsed\ time=55.78s$  ..... ۶۳
- شکل (۷-۱۱): منحنی رخنه روش مجموعه‌ی متعامد  $Np=3; elapsed\ time=67.38s$  ..... ۶۴
- شکل (۷-۱۲): منحنی رخنه روش مجموعه‌ی متعامد  $Np=5; elapsed\ time=90.3$  ..... ۶۴
- شکل (۷-۱۳): ایزوترم داده‌های آزمایشی مربوط به جذب بنزن از نیتروژن در دمای ۳۰۳ کلوین ..... ۶۶
- شکل (۷-۱۴): منحنی حاصل از شبیه‌سازی با نرم افزار Aspen Adsim ..... ۶۷
- شکل (۷-۱۵): منحنی رخنه مربوط به حل تحلیلی مدل کلاینکنبرگ بر حسب زمان ..... ۶۸
- شکل (۷-۱۶): منحنی رخنه مربوط به حل تحلیلی مدل کلاینکنبرگ بر حسب طول بستر ..... ۶۹
- شکل (۷-۱۷): منحنی رخنه مربوط به روش کرانک نیکلسون بر حسب طول بستر ..... ۶۹
- شکل (۸-۱): توزیع غلظت بنزن در بستر جذب در حالت غیر ایزوترم ..... ۷۵
- شکل (۸-۲): توزیع دمای توده‌ی گاز در بستر جذب در حالت غیر ایزوترم ..... ۷۵
- شکل (۸-۳): توزیع دمای توده‌ی گاز در ۰/۲ سانتی متر از طول بستر ..... ۷۶
- شکل (۸-۴): تاثیر مقاومت انتقال جرم بر توزیع غلظت در بستر جذب بر حسب زمان ..... ۷۷
- شکل (۸-۵): تاثیر مقاومت انتقال جرم بر توزیع غلظت در بستر جذب در طول بستر ..... ۷۷
- شکل (۸-۶): تاثیر مقاومت انتقال جرم بر توزیع دما در بستر جذب ..... ۷۸
- شکل (۸-۷): تاثیر ضریب پراکندگی بر توزیع غلظت بر حسب زمان ..... ۷۸
- شکل (۸-۸): تاثیر ضریب پراکندگی بر توزیع غلظت بر حسب طول بستر ..... ۷۹

- شکل (۸-۹): تاثیر ضریب پراکندگی بر توزیع دما بر حسب زمان در بستر جذب..... ۷۹
- شکل (۸-۱۰): نمودار توزیع دمای گاز بر حسب زمان با تغییر غلظت بنزن در گاز ورودی به بستر..... ۸۰
- شکل (۸-۱۱): نمودار تاثیر غلظت بخار بنزن ورودی در توزیع غلظت در فاز جامد بر حسب زمان..... ۸۱
- شکل (۸-۱۲): نمودار تاثیر غلظت بنزن ورودی در توزیع غلظت در فاز گاز بر حسب زمان..... ۸۱
- شکل (۸-۱۳): نمودار توزیع دمای توده ی گاز بر حسب زمان با تغییر دمای گاز ورودی به بستر..... ۸۲
- شکل (۸-۱۴): تاثیر جریان ورودی بر توزیع غلظت در بستر جذب..... ۸۳
- شکل (۸-۱۵): تاثیر جریان ورودی بر توزیع دما در بستر جذب..... ۸۳
- شکل (۸-۱۶): تاثیر گرمای آزاد شده ی مولی بر توزیع دما در بستر جذب..... ۸۴
- شکل (۹-۱): تجهیزات مورد نیاز برای ساخت واحد آزمایشگاهی جداسازی جذب سطحی..... ۸۶
- شکل (۹-۲): نمایی از مخزن تولوئن..... ۹۵

## فهرست جداول

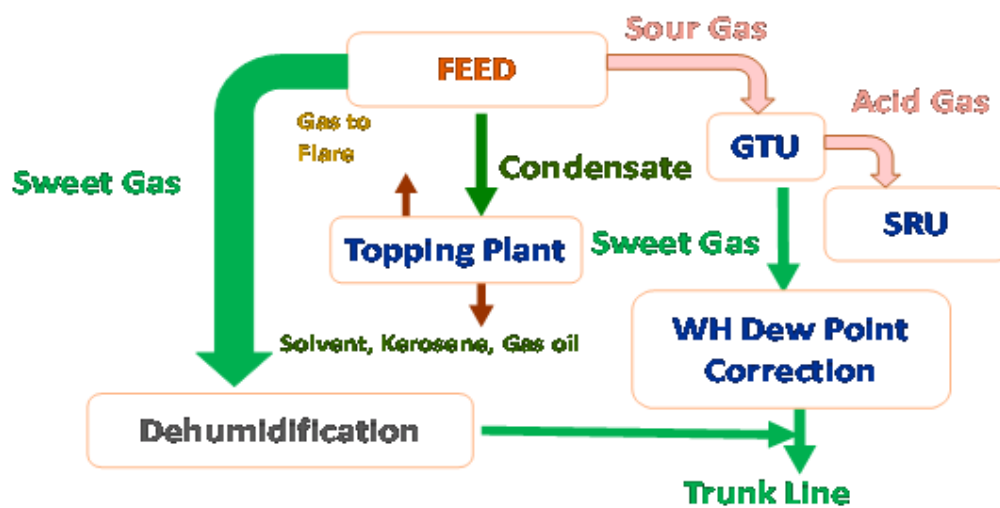
- جدول (۱-۳) : دسته بندی ترکیبات VOC.....۱۲
- جدول(۱-۷): پارامترهای مورد نیاز برای شبیه سازی فرایند جذب در حالت ایزوترم.....۵۷
- جدول(۱-۸): پارامترهای مورد نیاز برای شبیه سازی فرایند جذب در حالت غیر ایزوترم .....۷۴

## فصل اول

### مروری بر فرآیند بازیافت گوگرد

ترکیبات گوگرددار ترکیبات مضر برای محیط زیست و تجهیزات فرآیندهای صنعتی هستند که در جداسازی و فرآیندهای گرمایی سوخت‌های گوگرددار نظیر زغال، نفت خام و گاز طبیعی تشکیل می‌شوند که دو ترکیب سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد به توجه خاصی نیاز دارند.

شکل (۱-۱) شماتیکی از یک پالایشگاه گاز را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱): دیاگرام پالایشگاه گاز

سولفید هیدروژن یک گاز بسیار خورنده می‌باشد و به مقدار زیادی در گازهای واحد گاز طبیعی، پالایش نفت، عملیات تصفیه‌ی فاضلاب وجود دارد که روش‌هایی برای بازیافت گوگرد از این ترکیبات گوگردی وجود دارد که در ادامه بیان خواهد شد [۴].

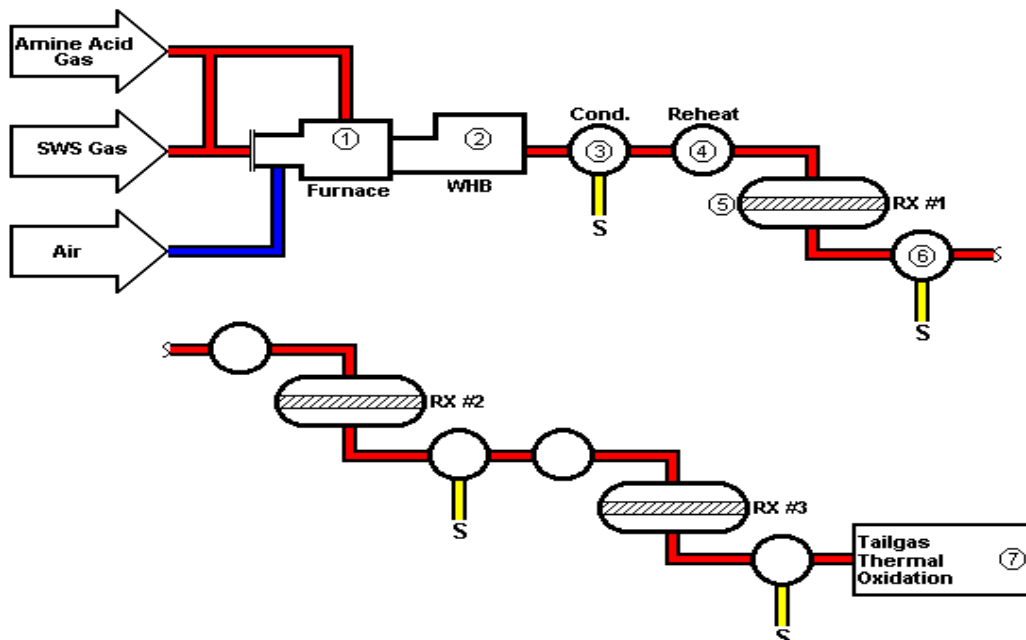
روش‌های مختلف بازیافت گوگرد عبارت است از:

۱. فرآیند کلاوس
۲. فرآیند سوپر کلاوس
۳. فرآیند کلاوس اصلاح یافته
۴. ترمولیز حرارتی
۵. روش میکروبی

از آنجائیکه موضوع مورد بحث مربوط به فرآیند کلاوس می‌باشد، لذا در ادامه به توضیح سه فرآیند ابتدایی اکتفا می‌کنیم.

### ۱-۱- فرآیند کلاوس

فرآیند کلاوس به عنوان فرآیند شناخته شده در صنعت می‌باشد که بالغ بر صد سال است که در بازیافت گوگرد از گازهای ترش مورد استفاده قرار می‌گیرد. در شکل (۱-۲) دیاگرام واحد کلاوس معمولی نشان داده شده است.



شکل (۱-۲): شماتیک واحد کلاوس معمولی

فرآیند کلاوس دارای دو مرحله‌ی گرمایی و کاتالیستی می‌باشد. در این فرآیند ابتدا گاز اسیدی به همراه هوا وارد کوره می‌شود. درون کوره دو واکنش اصلی (۱-۱) و (۲-۱) اتفاق می‌افتد.



سپس گازهای احتراق یافته در بویلر (WHB<sup>۱</sup>) تا دمای حدود ۵۰۰°C سرد می‌شوند. گازهای خروجی از بویلر وارد کندانسور شده و دمای آن‌ها تا حدود ۱۸۰-۱۵۰°C کاهش یافته و حدود ۵۰ درصد گوگرد که در این مرحله کندانس شده، جدا می‌گردد. سپس گازهای باقیمانده دوباره گرم شده و با دمای حدود ۳۰۰°C وارد راکتور کاتالیستی می‌شود و پس از انجام واکنش (۳-۱) مجدداً وارد کندانسور شده و بعد از کندانس شدن حدود ۳۰ درصد از گوگرد که مایع شده است در این مرحله از کندانسور خارج می‌گردد و گاز اسیدی باقیمانده دوباره وارد پیش گرم کن شده و تا دمای حدود ۲۵۰°C گرم شده و وارد راکتور کاتالیستی گردیده و بعد از انجام واکنش (۳-۱) وارد کندانسور شده و گوگرد مایع شده از کندانسور خارج می‌گردد. بعد از چهار مرحله، گاز خروجی از کندانسور وارد واحد تصفیه گاز باقیمانده<sup>۲</sup> شده و در آن جا گاز سولفید هیدروژن باقیمانده جدا شده و به کوره برگردانده می‌شود [۱].



### ۱-۱-۱- مرحله‌ی گرمایی کلاوس

مخلوط گاز اسیدی و هوا وارد کوره ای با دمای حدود ۸۰۰-۱۳۰۰ K می‌شود و در کوره یک سوم سولفید هیدروژن با هوا اکسید شده و تبدیل به دی اکسید گوگرد می‌شود. در کوره زمان کافی برای رسیدن به تعادل وجود دارد. خروجی کوره شامل دی اکسید گوگرد، آب، سولفید هیدروژن و بخار گوگرد و واکنش نداده می‌باشد. مقداری از دی اکسید گوگرد تولید شده با سولفید هیدروژن در داخل کوره طبق واکنش (۱-۲) تولید گوگرد می‌کند. محصولات کوره برای مایع کردن سولفور و تولید بخار فشار بالا برای مراحل کاتالیستی کلاوس به بویلر فرستاده می‌شوند. بسته به ارزش گرمایی گاز اسیدی روشهای متنوعی برای سوختن پایدار در کوره واکنش وجود دارد. اگر گاز اسیدی خیلی رقیق باشد در این صورت سوخت کمکی، تغلیظ اکسیژن و یا برگشت جریان به کار برده می‌شود [۱].

واکنش‌های اصلی در فرآیند کلاوس گرمازا هستند لذا طبق اصل لوشاتلیه میزان تبدیل‌های بالا مستلزم دماهای پایین می‌باشد و همچنین طبق اصل لوشاتلیه، فشار روی واکنش (۱-۱) به دلیل کامل بودن واکنش تاثیری ندارد ولی واکنش (۲-۱) تعادلی بوده و افزایش فشار باعث کاهش میزان تبدیل در واکنش‌های کلاوس می‌گردد.

<sup>1</sup> Water heat boiler

<sup>2</sup> Tail gas clean up

علاوه بر واکنش‌های اصلی، تعداد زیادی واکنش‌های جانبی در داخل کوره اتفاق می‌افتد و تولید مواد ناخواسته می‌کند که به عنوان آلاینده هستند و بازده را کاهش می‌دهند [۱].

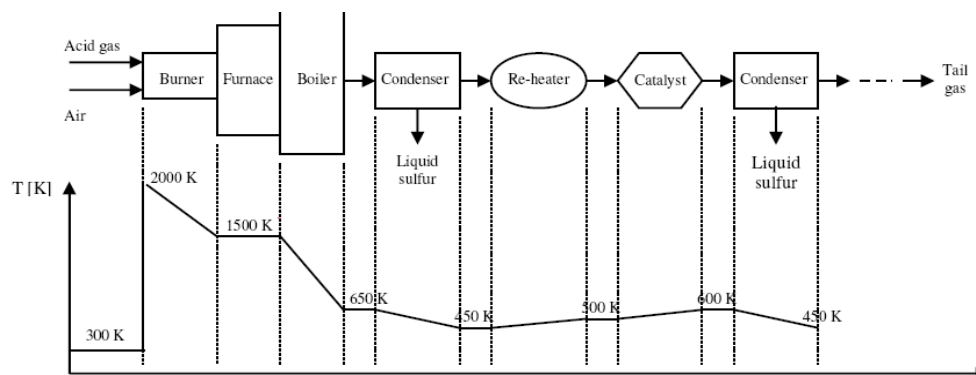
### ۲-۱-۱- مرحله ی کاتالیستی کلاوس

همان طور که در مرحله گرمایی بیان شد، میزان تبدیل‌های بالا مستلزم دماهای پایین می‌باشد که در این صورت سرعت واکنش پایین می‌آید، بنابراین نیاز به استفاده از کاتالیست دارد. تبدیل کاتالیستی در چندین مرحله در راکتورهایی با بستر ثابت برای خنثی کردن محدودیت‌های شدید تعادلی در تبدیل‌های بالا انجام می‌شود. بازده این تکنولوژی در حدود ۹۶-۹۷ درصد است. در این مرحله سولفید هیدروژن باقیمانده از کوره ی کلاوس، با دی اکسید گوگرد در دماهای پایین در حدود ۴۷۰-۶۲۰K کلون روی کاتالیست دی اکسید تیتانیوم با پایه آلومینا برای تولید گوگرد بیشتر واکنش می‌دهند (واکنش (۱-۳)) [۱]. حدود ۷۰٪ از سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد در واکنش (۱-۳) شرکت می‌کنند. باید به این نکته توجه کرد که در مرحله ی کاتالیستی بیشتر S<sub>8</sub> تولید می‌شود و واکنش گرمازا است. دیگر شکل‌های گوگرد نیز ممکن است به مقدار کم وجود داشته باشند [۱].

واکنش‌های اصلی کلاوس گرمازا هستند و به منظور مایع کردن گوگرد تولید شده، مرحله ی خنک کردن مورد نیاز است. یکی از خصوصیات قابل توجه گوگرد مایع این است که ویسکوزیته ی آن با دما ممکن است افزایش یابد که این به علت پلیمریزاسیون سولفور در دمای حدود ۴۳۰K است. بنابراین دمای گوگرد مایع شده باید به گونه‌ای باشد تا از پلیمریزاسیون جلوگیری شود. باید دقت شود که گوگرد مایع شده از روی کاتالیست عبور نکند زیرا رسوب می‌کند و باعث غیر فعال شدن سایت‌های جذب شده و کارایی کاتالیست را کاهش می‌دهد. بنابراین پس از هر کندانسور، مراحل پیش گرم کردن با استفاده از بخار تولید شده در مراحل قبلی نیاز است تا بتوان گوگرد را تا زمانی که در مرحله ی کاتالیستی به سر می‌برد در فاز گاز نگه داشت. روش‌های بسیار متنوعی برای انجام پیش گرم کردن در صنعت استفاده می‌گردد [۱].

فرآیند کلاوس معمولی شامل یک مرحله ی گرمایی و چندین مرحله ی کاتالیستی است که به صورت سری قرار گرفته‌اند. مراحل کاتالیستی هزینه و پیچیدگی فرآیند کلاوس را افزایش می‌دهند. روش‌های مختلفی برای کاهش هزینه این مراحل پیشنهاد شده است. در شکل (۱-۳) شماتیکی از جریان فرآیند کلاوس همراه با دماهای تقریبی گاز نشان داده شده است [۱].





شکل (۱-۳): شماتیکی از جریان فرآیند کلاوس همراه با دماهای تقریبی گاز

### ۱-۲- کلاوس اصلاح یافته<sup>۱</sup>

در کلاوس اصلاح یافته، فرآیند کلاوس با تکنولوژی‌های تغلیظ اکسیژن برای افزایش بازده بازیافت سولفور همراه است، که در این صورت اندازه‌ی سیستم با کاهش گازهای بی اثر کاهش می‌یابد. حذف نیتروژن و تغلیظ اکسیژن برای فرآیند اثرات زیادی دارد، از جمله باعث کاهش حجم گازها و مخلوط شدن بهتر گازها می‌شود که در نتیجه باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود.

### ۱-۳- سوپر کلاوس

در فرآیند سوپر کلاوس، گاز خروجی از فرآیند کلاوس به طور انتخابی در حضور اکسید فلز فعال، اکسید شده و گوگرد و مقداری  $SO_2$  تولید می‌کند و بازدهی در حدود ۹۹٪ با استفاده از این روش حاصل می‌شود. بازیافت سولفور در حدود بیش از ۹۹/۵٪ با استفاده از فرآیند کلاوس پیشرفته همراه با عملیات تصفیه‌ی نهایی گاز امکان پذیر است. این فرآیند وقتی بازیافت خیلی بالای گوگرد مورد نیاز باشد استفاده می‌شود. مشکل استفاده از عملیات تصفیه‌ی نهایی گاز، هزینه زیاد آن است که با واحد کلاوس برابری می‌کند در حالیکه حدود ۲٪ به بازده کلی اضافه می‌شود [۱].

فرآیند کلاوس یک فرآیند قدیمی بازیافت گوگرد می‌باشد که به دلیل نیاز به کاتالیزورهای ویژه، نسبتاً پرهزینه می‌باشد ولی با این وجود هنوز در بیشتر جاهای دنیا از این روش برای بازیافت گوگرد استفاده می‌شود. فرآیند کلاوس با مشکلاتی مواجه است که باعث کاهش بازده فرآیند کلاوس می‌شود، در فصل بعدی به بررسی یکی از مشکلات این فرآیند می‌پردازیم.

<sup>1</sup> Modified Claus

## فصل دوم

### مشکلات عملیاتی ترکیبات BTX در عملکرد واحد کلاوس

گاز طبیعی یکی از منابع مهم انرژی می باشد که در صنایع مختلفی مانند صنعت پتروشیمی، رنگ سازی، تولید پلاستیک و... مورد استفاده قرار می گیرد. هنگامی که گاز از مخزن استخراج می شود، همراه ناخالصی های زیادی مانند ترکیبات مختلف گوگردی، ترکیبات BTX، دی اکسید کربن و آب می باشد که هر کدام از این ناخالصی ها، مشکلات متعددی را در خطوط لوله ی انتقال گاز و مصرف آن ایجاد می کنند.

BTX ترکیبات آروماتیکی سنگینی هستند که متشکل از بنزن، تولوئن و زایلن می باشند که به طور طبیعی در نفت خام وجود دارند که بوسیله ی گاز همراه یا گاز طبیعی وارد پالایشگاه گاز می شوند. این ترکیبات به دلیل پایین بودن دما در کوره ی کلاوس تجزیه نمی شوند و وارد بسترهای کاتالیستی واحد کلاوس شده و بر روی سایت های فعال کاتالیست ها قرار می گیرند و باعث غیرفعال شدن این سایت ها می شوند [۲].

بدین ترتیب BTX باعث مسموم شدن کاتالیزورهای بستر کلاوس گردیده و در نتیجه راندمان بازیافت گوگرد تا ۸۵٪ کاهش می یابد [۲]. در اثر این کاهش روزانه مقدار زیادی گوگرد وارد محیط شده و باعث آلودگی محیط زیست می شود. از طرف دیگر به دلیل مسموم شدن کاتالیست ها نیاز به تعویض مکرر کاتالیست ها خواهد بود که باعث افزایش هزینه ی فرآیند کلاوس می شود.

امروزه واحدهای بازیافت گوگرد باید در بازده بالایی عمل کنند که لزوم رسیدن به این هدف عملکرد بالای کاتالیست‌های کلاوس است. برای داشتن عملکرد بالا فاکتورهای زیادی باید مورد بررسی قرار گیرد، یک فاکتور مهم نوع و کیفیت کاتالیست در ظرف‌های واکنش می‌باشد. کاتالیست‌ها برای فعالیت بالا باید مساحت سطح بالایی داشته باشند ولی مساحت سطح بالا به تنهایی کافی نیست، زیرا واکنش‌ها توسط نفوذ محدود شده‌اند و بنابراین مولکولهای واکنش دهنده باید دسترسی خوبی به سایت‌های فعال روی سطح داشته باشند که این توسط حفرات بزرگتر<sup>۱</sup> فراهم می‌شود، قطراین حفرات بزرگتر از ۷۰ یا ۷۵ نانومتر می‌باشد. یک کاتالیست با تخلخل خوب حداقل ۱۵cc/g / ۰ تخلخل در محدوده‌ی ماکرو خواهد داشت. بنابراین کاتالیست‌هایی که دارای مساحت سطح بالا و تخلخل بالا جهت غلبه بر محدودیت‌های نفوذی هستند، کاتالیست‌های مناسبی برای فرآیند کلاوس می‌باشند. یک واحد کلاوس با سه مرحله کاتالیست تازه، دارای بازده کلی در حدود ۹۸/۵-۹۶ درصد خواهد بود [۴، ۳].

مشکلی که ترکیبات BTX برای واحد کلاوس به وجود می‌آورند مربوط به بسترهای کاتالیستی می‌باشد، بنابراین ابتدا به بیان برخی از مشکلات بسترهای کاتالیستی در فرآیند کلاوس اشاره می‌کنیم و سپس تاثیر ترکیبات BTX را بر روی بسترهای کاتالیستی مورد بررسی قرار می‌دهیم.

## ۲-۱- مشکلات بسترهای کاتالیستی

کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند کلاوس در معرض غیرفعال شدن هستند. مشکلاتی که در بسترهای کاتالیستی وجود دارد عبارتند از:

### ۲-۱-۱- جذب ترکیبات CS<sub>2</sub>

CS<sub>2</sub> به عنوان یک محصول جانبی، از هیدروکربن‌های موجود در گاز اسیدی ورودی به کوره‌ی کلاوس تشکیل می‌شود. دی سولفید کربن در جاهایی که غلظت هیدروکربن‌ها نسبتاً بالا است، یک مشکل مهم محسوب می‌شود. برای بهینه کردن بازیافت گوگرد، ترکیب CS<sub>2</sub> باید از بین برود که به وسیله کاتالیست در اولین مبدل هیدرولیز می‌شود. واکنش CS<sub>2</sub> یک واکنش کندی می‌باشد، بنابراین اگر کاتالیستی دارای فعالیت خوب برای تبدیل CS<sub>2</sub> باشد برای واکنش‌های دیگر نظیر COS که از واکنش SO<sub>2</sub> و CO تشکیل می‌شود فعالیت خوبی را خواهد داشت [۳، ۵].

### ۲-۱-۲- سولفیشن<sup>۲</sup>

یکی دیگر از مشکلات کاتالیست کلاوس فرآیند سولفیشن است. فرآیند سولفیشن بدین صورت است که سطح کاتالیست آلومینا در حضور SO<sub>2</sub> به سرعت توسط یک لایه‌ی اکسیداسیون سولفور پر می‌شود و بدین ترتیب یک لایه‌ی سولفویت قابل توجه، مقدار سطح آلومینا را کاهش می‌دهد.

<sup>1</sup>Macro pore

<sup>2</sup>Sulfation

محدوده‌ای که کاتالیست سولفویت خواهد شد بستگی به چندین فاکتور دارد. یکی از این فاکتورها دما می‌باشد. دماهای کم مطلوب سولفیشن است، بنابراین بیشترین فرصت برای سولفیشن در آخرین مبدل وجود دارد زیرا برای بهینه کردن بازیافت گوگرد دماهای کم مورد استفاده قرار می‌گیرد. فاکتور دیگر وجود اکسیژن می‌باشد که سولفیشن به طور قابل توجهی در حضور اکسیژن افزایش می‌یابد. طبیعت شیمیایی کاتالیست نیز روی فرآیند سولفیشن تاثیر دارد. برای مثال تیتانیم در مقایسه با آلومینا سولفیت کمتری دارد، که این ناشی از پیوند ضعیفی است که تیتانیم با یون سولفیت تشکیل می‌دهد. تیتانیم یک کاتالیست عالی برای فرآیند کلاوس می‌باشد اما حدود ۵ تا ۱۰ بار گرانتر از آلومینا<sup>۱</sup> فعال شده است [۵].

### ۲-۱-۳- میعان گوگرد

رسوب گوگرد مایع وقتی اتفاق می‌افتد که دمای راکتور پایین است، که منجر به پر شدن حفرات کاتالیست می‌شود. رسوب گوگرد در حفرات کاتالیست باعث کاهش مساحت سطح کاتالیست شده و بدین صورت عملکرد فرآیند کلاوس کاهش می‌یابد. رسوب در دماهای چند درجه بالاتر از نقطه ی شبنم گوگرد اتفاق می‌افتد که افزایش دما تا حدودی باعث حل این مشکل می‌شود. هر گاه مشکل انسداد حفره وجود داشته باشد استفاده از کاتالیستی با ساختار حفرات زیاد این آسیب را کمتر خواهد کرد [۵].

### ۲-۱-۴- ترکیبات BTX

BTX ترکیبات سمی برای کاتالیست‌های کلاوس می‌باشند که به ندرت اثرات تخریب این ترکیبات شناخته شده است. بر اساس بررسی‌های انجام شده، تا سال ۲۰۰۱ تحقیقاتی برای بررسی تاثیر هر یک از ترکیبات بر روی کاتالیست کلاوس انجام نشده بود. در سال ۲۰۰۱ برای اولین بار شرکت آرامکو عربستان آزمایشاتی به منظور بررسی تاثیر هر یک از ترکیبات BTX بر روی کاتالیست کلاوس با تزریق هر یک از این ترکیبات به جریان ورودی به واحد کلاوس انجام داد [۶].

آرامکو سعودی دارای دو واحد بزرگ گاز ترش می‌باشد که دارای دو مشکل عمده، گاز اسیدی رقیق و مقدار ترکیبات آروماتیکی بالا می‌باشد. شبیه این مشکل در کشور کانادا هم وجود دارد. گاز اسیدی رقیق به تنهایی مشکل ساز نیست زیرا که فرآیند کلاوس پیشرفته قابلیت عملکرد در درصدهایی حدود ۱۷٪ H<sub>2</sub>S را دارد. مشکلات وقتی افزایش می‌یابد که گاز اسیدی که می‌بایستی اطراف کوره واکنش برگردانده شود شامل هیدروکربن‌های سنگین مخصوصاً BTX باشد. از آنجایی که گاز اسیدی برگردانده شده از ناحیه ی شعله ی کوره واکنش عبور نمی‌کند لذا این ترکیبات آروماتیکی در جریان برگشت سوزانده نمی‌شوند و مستقیماً به اولین مبدل وارد می‌شوند و دستخوش واکنش‌های کراکینگ می‌شوند. تولیدات واکنش کراکینگ کک هستند که سایت‌های فعال کاتالیست را پر می‌کنند که بازیافت گوگرد به سرعت از محدوده‌ی منظم خارج می‌شود و عمر کاتالیست کوتاه می‌شود. شرکت آرامکو عربستان تحقیقات کاربردی را در مورد کراکینگ ترکیبات BTX بر

<sup>1</sup> Alomina