

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شیبه باهنر کرمان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

شیبه سازی و بهینه سازی مصرف انرژی
فرآیند بازیابی گوگرد در پالایشگاه شیرین سازی گاز

استادان راهنما:

دکتر امیر صرافی

دکتر علی مرادی

مؤلف:

امین احمدی

شهریور ماه ۱۳۸۸



این پایان نامه به عنوان یکی از شرایط درجه کارشناسی ارشد به

گروه مهندسی شیمی
دانشکده فنی و مهندسی
دانشگاه شهید باهنر کرمان

تسلیم شده است و هیچگونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمی شود.

دانشجو:

استاد راهنما:

استاد راهنما:

داور ۱:

داور ۲:

معاونت پژوهشو تحصیلات

تقدیم به :

پدر و مادرم ، که هیچگاه از همراهی فرزندان شان در راه علم و زندگی کوتاهی نکرده اند و هرگز توانایی جبران زحمات آنان را نداریم.

تشکر و قدردانی :

با تشکر فراوان از اساتید گرانقدرم، جناب دکتر صرافی و جناب دکتر مرادی که با صبر و بردباری اینجانب را در به ثمر نشانیدن این پژوهش یاری نمودند و یک تشکر ویژه از دوست مهربانم، مهندس کمالی که در تمام این دوران از هیچ کمکی دریغ نورزیدند.

چکیده:

نیاز روز افزون صنایع به گوگرد همراه با توجه به قوانین زیست محیطی جهت حذف آلاینده‌ها باعث شده است که توجه بیشتری به واحدهای بازیافت گوگرد در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی گردد تا بتوان راندمان واحدهای فوق را به حداکثر رساند. در این پروژه در ابتدا سعی شده است فرآیندهای مربوط به بازیافت گوگرد گاز ترش حاصل از واحد شیرین‌سازی پالایشگاه گازی مورد بررسی قرار گیرند و در این میان فرآیند اصلی که واکنش کلز است بصورت مشروح بیان و مورد بررسی قرار گرفته است. کوره واکنش که در واقع قلب تپنده واحدهای بازیافت کلز است مورد بررسی و مدل‌سازی قرار گرفته است تا بتوان در آن دما و درصد واکنش را بدست آورد. در ادامه با نرم افزار HYSYS به شبیه‌سازی فرآیند پرداخته شده تا بتوان از طریق آن بهینه‌سازی مصرف انرژی را انجام داد. برای استفاده از این شبیه‌ساز باید یکسری فرضیات ساده شونده در نظر گرفت زیرا اطلاعات سنتتیک واکنش کلز بطور کامل در دسترس نیست. پس از شبیه‌سازی فرآیند با استفاده از نرم افزار MATLAB همراه با برنامه الگوریتم ژنتیک بسته نرم افزاری تهیه شده است که از طریق آن میتوان به بهینه‌سازی انرژی واحد فوق پرداخت و از جریان‌های فرآیندی برای سرمایش و گرمایش یکدیگر استفاده کرد و در مصرف انرژی صرفه جویی نمود.

کلید واژه: بازیافت گوگرد - بهینه‌سازی مصرف انرژی - کوره واکنش - فرآیند واکنش کلز - شبیه‌سازی.

صفحه	موضوع	فهرست :
۱	۱- فصل اول: مقدمه	
۲	۱-۱- ضرورت تحقیق	
۳	۲-۱- روش کار انجام شده	
۳	۳-۱- خواص و کاربرد گوگرد	
۸	۲- فصل دوم: اصول فرآیند کلاز و تئوری بهره‌وری انرژی	
۹	۱-۲- شرح و توضیح فرآیند کلاز	
۱۳	۲-۲- ملاحظات فرآیندی کلاز	
۱۳	۳-۲- تفاوت‌های فرآیندی	
۱۵	۴-۲- عملیات احتراق	
۱۷	۵-۲- عملیات بازیابی اتلاف حرارتی	
۱۸	۶-۲- عملیات کندانسور گوگرد	
۱۸	۷-۲- عملیات گرمایش مجدد یا بازگرمایش	
۲۰	۸-۲- عملیات تبدیل کننده کاتالیستی	
۲۰	۹-۲- فرآیند گاز باقیمانده	
۲۱	۱۰-۲- اهمیت نسبت سولفید هیدروژن به هوا	
۲۳	۱۱-۲- فرایندهای بازیابی SO_2	
۲۴	۱۲-۲- فرایند بازیابی H_2S	
۲۵	۱۳-۲- فرایند اکسیداسیون مستقیم	
۲۵	۱۴-۲- کاهش مایع	
۲۶	۱۵-۲- ذخیره گوگرد	
۲۹	۱۶-۲- تئوری بهره‌وری انرژی	

۳۰	۲-۱۶-۱- جریان‌های فرآیندی
۳۱	۲-۱۶-۲- منابع حرارتی خارجی
۳۲	۳- فصل سوم: مروری بر کارهای گذشته
۳۳	۳-۱- مقدمه
۳۳	۳-۱-۱- جذب روی جامدات
۳۳	۳-۱-۲- تبدیل مستقیم
۳۳	۳-۱-۳- جذب برگشت پذیر
۳۴	۳-۲- روش کلاز
۳۵	۳-۳- روشهای بازیابی گوگرد مطروحه در مقالات علمی
۳۶	۳-۳-۱- فرآیندهای ارتلوف
۵۰	۳-۳-۲- فرآیندهای پارسون ای و سی
۵۱	۳-۳-۳- فرآیند پروکلاز
۵۳	۳-۳-۴- آخرین توسعه گروه پارسون ای و سی
۶۱	۳-۴- انتخاب بهترین فرآیند بازیابی گوگرد
۶۳	۴- فصل چهارم: مدلسازی کوره واکنش
۶۴	۴-۱- مقدمه
۶۶	۴-۲- محاسبات مربوط به موازنه جرم
۶۷	۴-۲-۱- محاسبه اکسیژن مورد نیاز و کافی جهت احتراق کامل
۶۸	۴-۲-۲- موازنه جرم بخش احتراق و واکنش
۶۹	۴-۳- محاسبه دمای تعادلی شعله با استفاده از رابطه ثابت تعادل
۷۰	۴-۴- محاسبه دمای شعله توسط موازنه انرژی
۷۱	۴-۴-۱- محاسبه کل انرژی ورودی به کوره
۷۱	۴-۴-۲- محاسبه انرژی حاصل از محصولات واکنش
۷۱	۴-۴-۳- محاسبه دمای شعله
۷۳	۴-۵- محاسبات مربوط به کوره فرآیند بازیابی گوگرد پارس جنوبی
۷۳	۴-۵-۱- وضعیت گاز اسیدی و هوای ورودی

۷۴	۴-۵-۲- موازنه جرم
۷۶	۴-۵-۳- محاسبه دمای شعله از طریق موازنه انرژی
۷۷	۴-۵-۴- محاسبه انرژی حاصل از محصولات واکنش
۸۰	۴-۶- مقایسه
۸۲	۵- فصل پنجم: شبیه سازی و بهینه سازی مصرف انرژی در واحد بازیابی گوگرد
۸۳	۵-۱- مقدمه
۸۳	۵-۲- مدل ریاضی HYSYS
۸۳	۵-۲-۱- سیستم خطی
۸۵	۵-۲-۲- روابط مربوط به موازنه جرم
۸۵	۵-۲-۳- موازنه انرژی سیستم واکنشی
۸۶	۵-۳- شبیه سازی حالت استاتیک
۸۷	۵-۳-۱- شبیه سازی کوره واکنشی
۸۸	۵-۳-۲- شبیه سازی راکتورهای کاتالیستی
۹۰	۵-۳-۳- شبیه سازی دودکش
۹۱	۵-۳-۴- مشخصه های شبیه سازی
۹۳	۵-۴- بررسی اثر پارامترها روی نتایج حاصل از شبیه سازی
۹۳	۵-۴-۱- دمای گاز اسیدی ورودی به کوره
۹۳	۵-۴-۲- رطوبت نسبی هوای محیط
۹۴	۵-۴-۳- میزان H_2S موجود در گاز اسیدی
۹۵	۵-۴-۴- دمای هوای ورودی به کوره
۹۵	۵-۵- بهینه سازی مصرف انرژی در واحد باز یافت گوگرد
۹۵	۵-۵-۱- ضرورت بهینه سازی
۹۶	۵-۵-۲- روش بهینه سازی
۹۸	۵-۵-۳- نتایج بهینه سازی
۱۰۳	۶- فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۰۴	۶-۱- نتیجه نهایی

۱۰۵

۱۰۷

۱۱۱

۶-۲- ارائه پیشنهادات

فهرست منابع

پیوست ها

فصل اول

مقدمه

۱-۱) ضرورت تحقیق:

گاز حاصل از منابع و صنایع نفت، گاز و پتروشیمی شامل مقادیری از H_2S و CO_2 است که به آن گاز ترش گویند. H_2S یک ماده بسیار سمی است که باید حذف شود، ضمناً این گاز به شدت خورنده است و هنگام سوختن تولید SO_2 می کند که هم سمی است و هم خورنده [1]. بنابراین تبدیل H_2S به گوگرد و بازیابی گوگرد موجود در گاز ترش یک فرآیند بسیار مهم است چون یک ماده سمی و خورنده را تبدیل به یک ماده قابل فروش و با ارزش (گوگرد) می کند. مشخصات گوگرد در زیر آمده است.

یکی از فرآیندهای موجود در صنایع پالایشگاهی، فرآیند بازیابی گوگرد از جریان گاز اسیدی می باشد. در سطح دنیا تلاش های وسیعی جهت افزایش راندمان این فرآیند و کاهش هزینه های سرمایه گذاری انجام شده است. نرم افزارهای شبیه ساز به مهندسين فرآیند کمک بسیار بزرگی می کند چون مهندس فرآیند با استفاده از نرم افزارها می تواند اثر کلیه 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 فرآیند معرفی کند. همچنین می تواند با مطرح کردن فرضیهایی در مورد تغییر تجهیزات به منظور بهتر کردن شرایط فرآیندی و یا حذف قسمتهای فرآیندی اضافی و اعمال آنها در نرم افزارهای شبیه ساز، هزینه های مربوط به سرمایه گذاری را بهینه کند. بنابر این در شرایط امروزی نرم افزارهای شبیه ساز جهت توسعه فرآیندهای بزرگ لازم و ضروری می باشند.

امروزه نرم افزارهایی جهت مدل کردن و شبیه سازی فرآیندهای شیمیایی تولید شده- اند که از جمله می توان به نرم افزارهای اختصاصی جهت مدل سازی و شبیه سازی فرآیند بازیابی گوگرد اشاره کرد.

استفاده از این نرم افزارها یا هزینه زیادی را می طلبد و یا اینکه بدلیل مسایلی از قبیل تحریم قابل دستیابی نیستند. بنابراین شبیه سازی باید متناسب با امکانات موجود انجام شود. با استفاده از نرم افزار HYSYS، ASPEN و یا با استفاده از زبانهای برنامه نویسی عمل شبیه سازی انجام می شود. با توجه به آنکه سینتیک شیمیایی واکنشهای اصلی و جانبی فرآیند به طور دقیق مشخص نیست از برنامه نویسی نمی توان استفاده کرد. از

طرف دیگر چون این قسمت با استفاده از نرم افزار HYSYS شبیه سازی شده است و بهینه سازی انرژی به کمک نرم افزار MATLAB انجام شده است.

۲-۱) روش کار انجام شده :

در ابتدای پروژه به طور مختصر به مشخصات فیزیکی و کاربرد محصول این فرآیند (گوگرد) پرداخته شده است. در فصل دوم اصول فرآیند کلازبه طور جزئی و دقیق بیان شده است نتیجه ای که از این فصل استنباط می شود این است که اساس همه توسعه و تغییرات جدید، روش قدیمی کلاز می باشد و مروری جزئی به مسئله بهره‌وری انرژی نیز گردیده است. در فصل سوم پس از ذکر تاریخچه انواع فرآیندهای بازیابی گوگرد، آخرین و جدیدترین تکنولوژیها در جهت توسعه و بهینه سازی فرآیند بازیابی گوگرد در سطح دنیا مطرح شده است. نتایج ذکر شده در این بخش با کاوش و جست و جو در مقالات علمی بدست آمده است.

با توجه به مطالب مندرج در فصل دوم و سوم این نکته مشخص می شود که مهمترین مرحله و قسمت فرآیند کلاز مرحله احتراق و یا کوره واکنشی می باشد. با توجه به مشخص نبودن سینتیک واکنشها و زمان عمر گونه های رادیکالی در فصل چهارم مدل سازی کوره به طور ماکروسکوپی انجام شده است. در ادامه کار با استفاده از نرم افزار HYSYS کل فرآیند 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.

۳-۱) خواص و کاربرد گوگرد^۱:

گوگرد یک عنصر شیمیایی غیر فلزی می باشد که علامت شیمیایی آن S می باشد و مشخصات آن در جدول ۱-۱ آمده است.

گوگرد یک عنصر قدیمی است و اولین بار توسط لاوزاویه کشف شد. گوگرد به طور وسیعی در طبیعت پراکنده است. به طور مثال در معادن و سنگهای معدنی، پیریت های

^۱ - Sulphur, Sulfur

آهنی، آلیاژها، 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 زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی حاصل می شود. این ماده شیمیایی در شهاب سنگ ها و خطوط کمرنگ آتشفشانی وجود دارد. این اعتقاد وجود دارد که رنگهای مجازی سیاره ژوپیتر در نتیجه ترکیبات مذاب، جامد و یا گازی گوگرد است [۱].

گوگرد یکی از اجزای سلول زنده است. اسیدهای آمونیاکی، سیستین، موتوئین، هموسیستین و تورئین که به عنوان آنزیم عمل می کنند حاوی گوگرد می باشند. گوگرد در بیشتر پروتئین ها وجود دارد و همچنین توسط گیاهان از خاک به فرم یونهای سولفات جذب می شود [۲].

جدول ۱-۱) مشخصات گوگرد [۱]

شماره در جدول تناوبی	۱۶
جرم ملکولی	۳۲/۰۶
نقطه ذوب	
رومبیک	۱۱۲/۸ °C
مونو کلینیک	۱۱۹ °C
آمورف	۱۲۰ °C
نقطه جوش	۴۴۴/۴۷۹ °C
چگالی در ۲۰ °C	
رومبیک	۲/۰۷
مونو کلینیک	۱/۹۵۷
آمورف	۱/۲۹
ظرفیت	۲, + ۴, + ۶

گوگرد در گروه ۶ اصلی جدول تناوبی است و به سه فرم رومبیک، آمورف و مونو کلینیک تولید می شود. مشخصات ظاهری این عنصر شکنندگی، زرد رنگ، بی

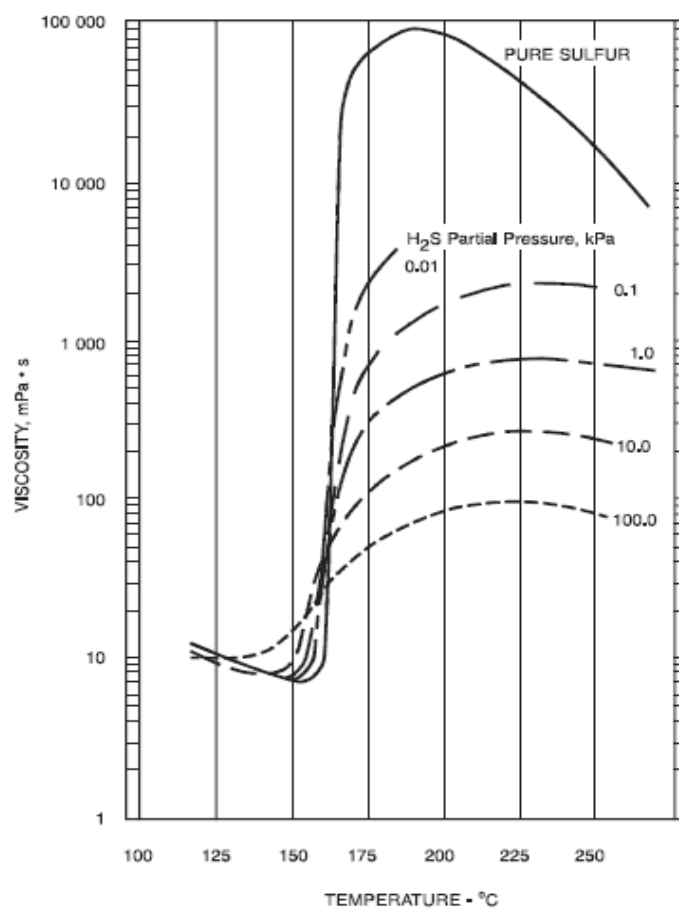
بو، بی مزه و غیر قابل انحلال در آب می باشد. دو فرم آن حالت کریستالی دارد و از مولکول‌های هشت ضلعی اتم گوگرد ساخته شده است. گوگرد رومبیک ساختمان کریستالی دارد و تادمای زیر $95/5^{\circ}\text{C}$ پایدار است. بیشتر گوگرد موجود به فرم رومبیک است. گوگرد مونو کلینیک یا منشوری، فرم طویل شیشه سوزن و کریستال‌های شفاف دارد. در دمای بین $95/5^{\circ}\text{C}$ و نقطه ذوب پایدار است اما در دمای اتاق به فرم رومبیک برمی گردد [۳].

گوگرد آمورف تیره، غیر کریستالی و شیشه مواد صمغ می باشد. این حالت اغلب به فرم مایع زیر سرد می باشد. این گوگرد از سرمایش سریع مایع مذاب آن حاصل می شود. به طور مثال از ریختن گوگرد مذاب در داخل آب سرد حاصل می شود و این فرم به کندی به حالت رومبیک بر می گردد. فرم‌های کریستالی در دی سولفید کربن قابل حل هستند اما فرم آمورف این قابلیت را ندارد. ویسکوزیته مایع گوگرد با افزایش دما و حرارت زیاد می شود این خاصیت باعث تشکیل زنجیر پلیمری طویل مولکول‌های گوگرد می شود [۵]. منحنی ۱-۱ پیوست الف رابطه بین دما و ویسکوزیته مایع گوگرد را نشان می دهد. شکل ۱-۱ نشان می دهد که H_2S حل شده چگونه برویسیکوزیته مایع گوگرد اثر می کند.

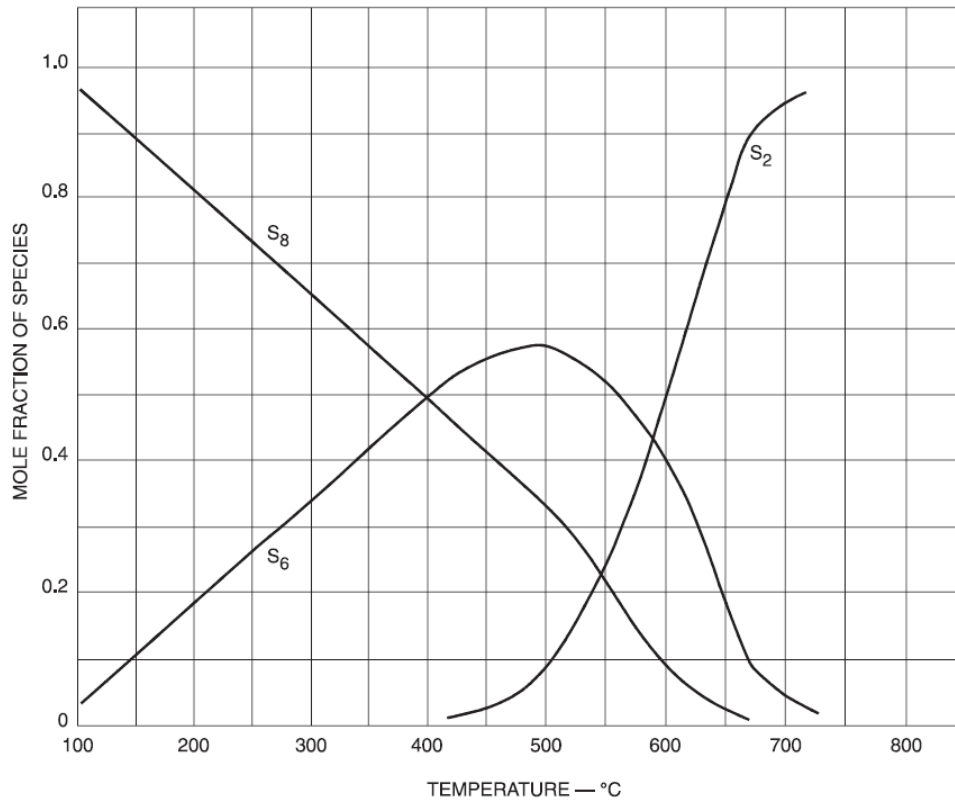
هنگامیکه دما تا بالاتر از 160°C افزایش می یابد رنگ مایع گوگرد تیره می شود. در دمای 250°C به قهوه ای تیره/مشکی می رسد و در نقطه جوش 444°C تیره می شود. منحنی ۲ و ۳ پیوست الف نشان می دهد که چطور دانستیه و ظرفیت گرمایی با دما تغییر می کند. در ادامه پیوست الف تغییرات فشار بخار، گرمای نهان تبخیر گوگرد، ویسکوزیته و ظرفیت گرمایی تعادلی بخار گوگرد با دما نشان داده شده. شکل ۲-۱ نشانگر توزیع اجزاء گوگرد S_2 ، S_6 و S_8 می باشد گوگرد یک عنصر به طور شیمیایی فعال است. ترکیبات زیادی را تشکیل می دهد و همچنین در ترکیبات آلی از قبیل مرکاپتان‌ها و تیول‌ها شرکت دارد. گوگرد در هوا با شعله آبی می سوزد و SO_2 را تشکیل می دهد [6].

گوگرد عنصری در باروت سیاه، کبریت‌ها و کارهای آتشی کاربرد دارد. در لاستیک، حشره کش‌ها و تولید کودهای فسفاتی نیز کاربرد دارد. کاربرد اصلی گوگرد در تولید

ترکیبات آن است. مهمترین ترکیب گوگرد، اسید سولفوریک است که کاربردهای بسیاری دارد. ترکیب دیگر SO_2 است که به عنوان عامل تمیز کننده، گند زدا و عامل سرد کننده استفاده می شود. سدیم بی سولفیت در تولید کاغذ، CS_2 یک حلال آلی مهم H_2S و SO_2 به عنوان عامل فعال شیمیایی استفاده می شود [5].



شکل ۱-۱) اثر سولفید هیدروژن بر ویسکوزیته مایع مذاب گوگرد و رابطه آن با دما [6]



شکل ۱-۲) توزیع گونه های بخار گوگرد بر اساس دما [6]

فصل دوم

اصول فرآیند کلاز و تئوری بهره‌وری انرژی

۱-۲) شرح و توضیح فرآیند کلاز

فرآیند کلاز اولین بار در سال ۱۸۸۳ به صورت واکنش کاتالیستی بین H_2S و هوا (اکسیژن) به صورت زیر مطرح شد:



اما کنترل این واکنش به شدت گرم‌آزای بسیار مشکل بود و بازده بازیابی گوگرد نیز بسیار پایین بود. برای حل کردن این نقص فرآیندی یک اصلاحیه جهت توسعه این فرآیند در سال ۱۹۳۶ معرفی شد. به این ترتیب بخش واکنش را به دو قسمت تقسیم کردند:

(۱) یک بخش شامل واکنش حرارتی به شدت گرم‌آزای بخش واکنشی احتراقی که بیشتر گرمای نهایی واکنش (از سوختن یک سوم H_2S و نهایتاً صد در صد هیدروکربن‌های موجود و سایر ترکیبات قابل احتراق در خوراک (۱) آزاد می‌شود و سپس خارج می‌شود [۶].

(۲) یک بخش واکنشی کاتالیستی گرم‌آزای مناسب که شامل واکنش بین H_2S نسوخته و دی‌اکسید گوگرد می‌باشد. واکنش‌های اصلی اتفاقی (بدون در نظر گرفتن هیدروکربن‌ها و سایر ترکیبات قابل احتراق) به صورت زیر مطرح می‌شوند:

جدول (۱-۲) فهرست واکنش‌های اصلی مربوط به واحد کلاز

عنوان بخش واکنشی	گرمای واکنش در دمای $25^\circ C$ (kj)	استوکیومتری واکنش
بخش واکنشی احتراقی یا حرارتی	-۵۱۸۹۰۰	$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$
بخش‌های واکنشی کاتالیستی و احتراقی	-۹۶۱۰۰	$2H_2S + SO_2 \rightarrow \frac{3}{X}S_x + 2H_2O$
واکنش نهایی	-۶۱۵۰۰۰	$\frac{3}{X}S_x + 3H_2O \rightarrow 3H_2S + \frac{3}{2}O_2$

این یک تفسیر ساده شده از واکنش‌ها می باشد که به صورت واقعی در واحد کلاز اتفاق می افتد. تعادل واکنشی با حضور گونه‌های مختلف گوگرد گازی ($S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8$) کامل می شود. البته غلظت های تعادلی آنها در وضعیت های فرآیندی مختلف کاملاً مشخص نشده است. علاوه بر این واکنشهای جانبی شامل هیدروکربنها، H_2S و CO_2 موجود در خوراک گاز اسیدی می تواند باعث تشکیل CO, CS_2, COS و H_2 شود

الکین^۲ و گامسون^۳ تئوری اصلی فرآیند کلاز را توضیح داده اند [۷]. به هر حال آنها از تعداد زیادی واکنشهای جانبی و همچنین حضور S_3, S_4, S_5, S_7 اغماض کردند.

ترکیب درصد خوراک گازی طرح کلاز معمول، شامل آب اشباع شده، ۸۰-۳۰ درصد مولی سولفید هیدروژن، ۱/۵-۰/۵ درصد مولی هیدروکربنها و باقیمانده CO_2 می باشد. دما در بخش حرارتی (احتراق کننده) به دمای $980^\circ C$ تا $1370^\circ C$ می رسد. اجزاء مولکولی اصلی در این دامنه دمایی S_2 است (شکل ۱-۲). از طرف دیگر شرایط برای اکسایش مستقیم H_2S و تشکیل عنصر گوگرد مساعد می باشد:



$$\Delta H @ 25^\circ C = -314500 \text{ kJ}$$



$$\Delta H @ 25^\circ C = -47500 \text{ KJ}$$

با این وجود اندازه گیریهای آزمایشگاهی و طراحی نشانگر غلبه واکنش اکسایش گرمای H_2S به SO_2 می باشد. شکل ۲-۱ نمایش میزان تبدیل تعادلی سولفید هیدروژن به گوگرد در انواع خوراکیهای زیر می باشد:

(۱) یک گاز اسیدی از یک جدا کننده، شامل حدود ۳/۵ درصد مولی هیدروکربن (منحنی ۱)

(۲) یک گاز اسیدی از یک راکتور پالایشگاه، شامل حدود ۷ درصد مولی هیدروکربنها و ۱ درصد مولی مرکاپتان (منحنی ۲)

²- Elken

³- Gamson