



بررسی موردکاوی نقش کاتالیست TiO_2 با درصد بالا در جداسازی گوگرد و Ratio Analyzer در واحد بازیافت گوگرد

رامین محمدی پور^۱، پیمان عباسی خوشکار^{۲*}، محمدحسن فیروزبخت^۲، سید فرزانه تاجبخش^۳، غلامرضا کافی^۲
^۱ دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
^۲ کارمند پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد، سرخس، ایران.
^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

نوع مقاله: پژوهشی

دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۲۴ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۲۶

چکیده

در واحدهای بازیافت گوگرد (SRU) توجه به مسائل زیست محیطی، افزایش راندمان و کاهش آلاینده‌ها در اولویت بوده و مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر آن‌ها، طراحی فرآیند و استفاده از کاتالیست مناسب است. در این پژوهش به جهت افزایش راندمان فرآیند، حلقه‌های کنترلی پس‌خور و پیش‌خور به همراه کاتالیست تیتانیوم اکساید با درصد بالا (۸۵ درصد) به کار گرفته شده و جنبه‌های اقتصادی آن ارزیابی شده است. نتایج به‌دست آمده از واحد SRU شماره ۴ پالایشگاه شهید هاشمی نژاد نشان می‌دهد که کاتالیست جدید باعث افزایش اختلاف دمایی بخش‌های مختلف بستر در مقایسه با کاتالیست معمول شده که نشان دهنده افزایش هیدرولیز ترکیبات گوگردی و راندمان تبدیل است. بهینه‌ترین حالت و کم‌ترین میزان خطا، در حالت استفاده هم‌زمان از هر دو حلقه کنترلی بوده و در مجموع با توجه به نتایج به‌دست آمده، بازگشت سرمایه حداکثر یک ماهه بوده و در نتیجه این طرح دارای صرفه اقتصادی است.

کلمات کلیدی: پالایش گاز، بازیافت گوگرد، کاتالیست تیتانیوم اکساید، برآورد اقتصادی، پالایشگاه شهید هاشمی نژاد

* peyman.0898@gmail.com

مقدمه

در دهه‌های اخیر گاز طبیعی به‌عنوان مهم‌ترین منبع انرژی بوده و نیاز به آن رشد روزافزونی داشته است. گاز طبیعی از چاه‌های گاز به‌صورت مخلوطی از هیدروکربن‌ها و سایر ناخالصی‌ها از جمله گازهای اسیدی سولفید هیدروژن^۱ و دی‌اکسیدکربن^۲، آب و جیوه استخراج می‌شود [۱-۲]. به دلیل سمیت سولفید هیدروژن، حتی در غلظت‌های کم برای انسان‌ها و حیوانات، باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی شده و خاصیت خوردندگی گازهای سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن که باعث بروز مشکل‌های عملیات واحدی از جمله آسیب رساندن به خطوط لوله انتقال و تجهیزات مرتبط می‌شود و همچنین بی اثر بودن گاز دی‌اکسیدکربن و عدم صرفه اقتصادی در فروش، از دلایل موجود برای جداسازی گازهای اسیدی قبل از ورود به خطوط توزیع از گاز طبیعی می‌باشند [۳].

پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد (خانگیران) در شمال شرقی ایران و در ۴۰ کیلومتری شهرستان سرخس واقع شده و در اوایل دهه ۶۰ به بهره‌برداری رسید. گاز خوراک پالایشگاه شهید هاشمی نژاد، گاز ترش بوده و شامل ۱۰ درصد گازهای اسیدی است و بر همین اساس در طراحی واحدهای پالایشی تأسیسات پیچیده‌ای که شامل پنج واحد تصفیه گاز^۳ بوده نصب گردیده تا جداسازی گازهای اسیدی به‌طور کامل صورت گیرد، در نتیجه گاز ارسالی به مناطق مصرفی عاری از هرگونه گازهای سمی است [۴].

رسیدن به استانداردهای لازم نیازمند انجام مراحل جداسازی مختلفی است، یکی از معروف‌ترین آن‌ها واحد بازیافت گوگرد^۴ است [۲]. در حال حاضر در این واحد از فرآیندهای شیمی- فیزیکی همچون کلاوس^۵ و استرتفورد^۶ بهره گرفته می‌شود که نیاز به دما و فشار بسیار بالایی دارند [۲]. فرآیند کلاوس در پالایشگاه‌های نفتی، گازی از جمله پالایشگاه شهید هاشمی نژاد و دیگر صنایع مانند گازگیری از زغال سنگ نسبت به فرآیندهای دیگر برای تولید گوگرد عنصری بیش‌تر به کار گرفته می‌شود. این فرآیند توسط سی.اف. کلاوس^۷ در ۱۸۸۳ طراحی شد و در طول زمان برای افزایش کارایی، اصلاحاتی بر روی آن صورت گرفته است. این فناوری اکنون به مرحله‌ای رسیده که بازیابی کلی به سطح ۹۸-۹۹ درصد گوگرد ورودی افزایش یافته است. فرآیند کلاوس اصلاح شده فناوری اصلی تبدیل سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدگوگرد^۸ به گوگرد عنصری است. کوره کلاوس و دیگ بخار حرارتی ضایعات^۹ معمولاً به‌عنوان یک واحد در نظر گرفته شده و تبدیل اولیه گوگرد در آنجا رخ می‌دهد. تولید دی‌اکسیدگوگرد مورد نیاز راکتورهای کاتالیزوری پایین‌دست و تخریب آلاینده‌ها نیز در این واحد صورت می‌گیرد. با این حال، بسیاری از واکنش‌های جانبی نیز رخ داده و باعث کاهش بازیابی گوگرد و تولید مواد ناخواسته می‌شود. در دماهای زیر ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مانند زیر ۵/۰ ثانیه، نرخ شکستن سولفید هیدروژن ناچیز است. در دمای زیر ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد حتی با زمان ماند طولانی تبدیل کلی سولفید هیدروژن کم است؛ بنابراین، هدف اصلی کوره واکنش فراهم کردن دما و

^۱ H₂S

^۲ CO₂

^۳ Gas Treating Unit (GTU)

^۴ Sulphur Recovery Unit (SRU)

^۵ Claus

^۶ Stretford

^۷ C.F. Claus

^۸ SO₂

^۹ Waste Heat Boiler WHB



زمان ماند بهینه بوده، به طوری که نسبت خروجی سولفید هیدروژن به دی اکسید گوگرد ۲ به ۱ باشد و تبدیل کاتالیزوری را به حداکثر برساند. واکنش های اصلی کلاوس به شکل زیر هستند [۵-۶]:



در واکنش ۲، n متوسط گونه های مولکولی گوگرد بوده و از ۲ تا ۸ یا بیش تر متغیر است. در واکنش ۱، یک سوم سولفید هیدروژن در کوره واکنش داده و سوخته تا دی اکسید گوگرد به میزان استوکیومتری تولید شود و در ادامه طبق واکنش ۲ با بقیه سولفید هیدروژن باقی مانده واکنش داده تا گوگرد عنصری و آب تولید شوند. واکنش ۱ در کوره و دمای حدود ۱۱۸۸ درجه سانتی گراد و اکسیداسیون جزئی^{۱۰} انجام می شود. لیکن واکنش ۲، یک واکنش تعادلی بوده و در حضور کاتالیست و در دماهای پایین تر نسبت به واکنش ۱ در WHB انجام می شود [۵-۶].

همان طور که گفته شد، در فرآیند کلاوس محصولات جانبی از جمله سولفید کربنیل^{۱۱} و دی سولفید کربن^{۱۲} تولید می شود که به عنوان آلاینده به شمار می آیند. به منظور بازیافت گوگرد از این دو ترکیب راکتورهای کاتالیستی با کاتالیست مناسب باید در نظر گرفته شود تا هیدرولیز سولفید کربنیل و دی سولفید کربن در آن مطابق واکنش های ۳ و ۴ انجام گیرد [۵ و ۷].



واکنش های هیدرولیز آهسته بوده و نیاز به زمان اقامت بیش تری نسبت به واکنش کلاوس در مبدل های کاتالیستی دارند. این واکنش ها همچنین در دمای بالای ۳۱۵ °C دارای راندمان بالاتری خواهند بود که البته هیدرولیز از دمای ۲۶۰ °C شروع شده و در دمای ۴۳۰ °C در حدود ۹۰ تا ۱۰۰ درصد سولفید کربنیل و دی سولفید کربن تبدیل به سولفید هیدروژن می شود [۵].

راندمان تبدیل تعادلی سولفید کربنیل و دی سولفید کربن به ترتیب در حدود ۹۹ و ۱۰۰ درصد بوده ولی آزمون های آزمایشگاهی نشان داده اند که رسیدن به این مقادیر عملاً به دلیل محدودیت های سینتیکی امکان پذیر نیست. جهت غلبه بر این محدودیت ها معمولاً دمای بستر اول را به اندازه کافی افزایش می دهند. در دمای ۳۲۵ °C هیدرولیز دی سولفید کربن در حدود ۴۰-۶۸ درصد و هیدرولیز سولفید کربنیل در حدود ۷۸-۹۸ درصد است. عامل دوم غلبه بر این محدودیت های سینتیکی، استفاده از کاتالیست مخصوص (تیتانیوم اکساید یا کبالت مولیبدن) است. کاتالیست تیتانیوم اکساید در دمای ۳۳۰ °C در حدود ۸۵ درصد هیدرولیز این ترکیبات را پیش می برد؛ بنابراین با توجه به عدم امکان کارکرد بستر کاتالیستی اول در دمای بالا، استفاده از کاتالیست مخصوص تیتانیوم اکساید مناسب تر است [۵ و ۸].

¹⁰ Partial Oxidation

¹¹ COS

¹² CS₂

با توجه به ملاحظات گفته شده، برای جداسازی ناخالصی‌های گاز طبیعی، یکی از موارد مهم و تأثیرگذار پس از طراحی مناسب فرایند و تجهیزات، کنترل عملیات و فرایند واحد است. بهبود کنترل فرایند واحد و حفظ پارامترهای کنترلی در مقادیر بهینه مزایایی همچون افزایش عمر کاتالیست و تجهیزات، افزایش راندمان گوگرد تولیدی و کاهش سوخت مصرفی را به همراه دارد [۹]. لذا رعایت دقیق نسبت‌های هوا به گاز اسیدی و همچنین نسبت واکنش‌گرهای میانی جهت تبدیل کامل سولفید هیدروژن به گوگرد ضروری بوده است. انحراف از مقادیر استوکیومتری باعث افت راندمان تبدیل خواهد شد و همچنین در مقادیر ثابت هوای اضافی یا کمبود هوا، هراندازه راندمان واحد بالاتر باشد، میزان افت راندمان تبدیل بیش‌تر شده که این امر اهمیت رعایت نسبت‌های هوا به گاز و نسبت واکنش‌گرهای میانی را پس از تعمیرات اساسی و شارژ تازه کاتالیست نشان می‌دهد [۱۰].

لذا در این پژوهش به جهت افزایش راندمان واحد SRU و کاهش میزان ارسال ترکیبات گوگردی به زباله‌سوز که باعث ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی می‌شود، اقداماتی صورت گرفته که شامل دو مرحله است. در مرحله اول از کاتالیست‌های با درصد تیتانیوم اکساید بالاتر که مزایایی ازجمله افزایش مقاومت در برابر سولفات‌ها شدن، افزایش میزان واکنش‌های هیدرولیزی، امکان انجام واکنش‌ها در دمای پایین‌تر، افزایش عمر مفید کاتالیست و افزایش راندمان واحد را به میزان تقریبی ۲ تا ۳ درصد در سال دارا است [۱۱]. در مرحله دوم از کنترل نسبت هوا به گاز اسیدی (آنالایزر^{۱۳}) و همچنین کنترل نسبت سولفید هیدروژن به دی‌اکسیدگوگرد استفاده شده تا به مقادیر استوکیومتری نزدیک‌تر شده و راندمان واحد افزایش پیدا کند.

۲- الگوسازی نظری یا تجربی

۲-۱- مواد

کاتالیست تیتانیوم اکساید ۸۵ درصد (خریداری شده از شرکت اردکان یزد - ایران)

۲-۲- استفاده از کاتالیست با درصد تیتانیوم اکساید بالا

کاتالیست تیتانیوم اکساید با درصد بالا (۸۵ درصد) در واحد SRU شماره ۴ پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد مورد استفاده قرار گرفته و با کاتالیست چینی A968 که هم‌اکنون در نیمه پایینی بسترهای کاتالیستی واحد شماره ۱ بازیافت گوگرد جهت هیدرولیز ترکیبات سولفید کربونیل و دی سولفیدکربن استفاده می‌شود، مورد مقایسه گرفته است. این مقایسه با بررسی میزان افزایش دمایی بستر کاتالیستی اول به‌عنوان شاخصی جهت پایش فعالیت کاتالیست در شرایط یکسان عملیاتی برای دو نوع کاتالیست تیتانیوم درصد بالا و تیتانیوم درصد پایین صورت گرفته است.

۲-۳- استفاده از روش‌ها کنترل فرآیندی

از ابتدای راه‌اندازی واحدهای بازیافت گوگرد در پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد تاکنون از روش‌های کنترلی جهت راهبری مناسب واحدها استفاده نمی‌شد، لذا در سال ۱۳۹۰ با توجه به افزایش قیمت گوگرد و همچنین حساسیت بیش‌تر مراجع قانونی نسبت به انتشار آلاینده‌ها، جهت افزایش راندمان واحدهای بازیافت گوگرد اقداماتی نظیر افزایش دمای کوره واکنش و ایجاد حلقه کنترلی مناسب در قالب درخواست فنی شماره ۲۵۳۳ شروع شد.

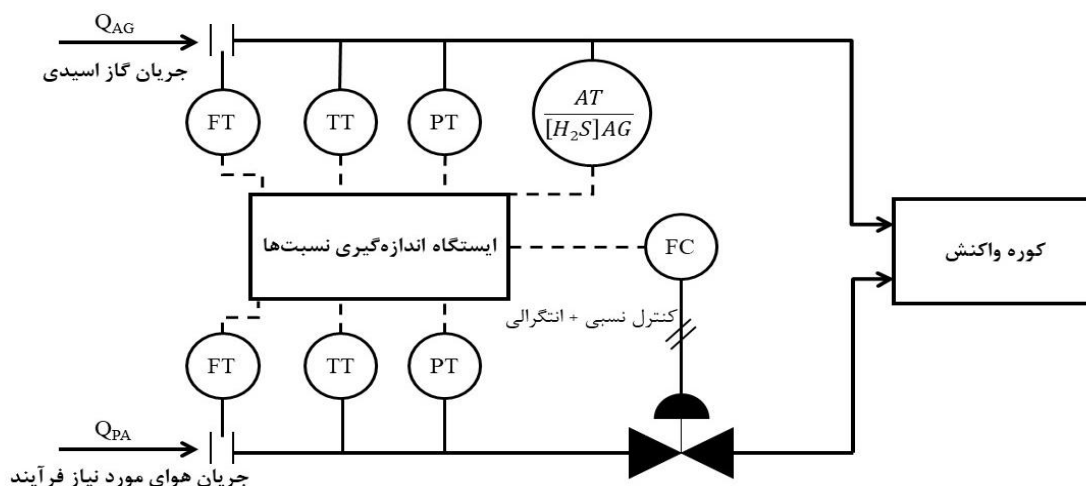
¹³ Analyser

۲-۳-۱- استفاده از روش کنترلی رو به جلو^{۱۴}

در روش FFC جهت کنترل نسبت هوا به گاز اسیدی نیاز به مشخص بودن جزئیات دقیق ترکیبات قابل سوختن در گاز اسیدی و همچنین دقت قابل قبول حسگر اندازه‌گیر هوا و گاز اسیدی بوده و با توجه به تغییراتی که در واحد بالادست وجود دارد، حداقل یک آنالایزر سولفید هیدروژن در مسیر خوراک ورودی ضروری است. در شکل ۱ حلقه کنترلی این روش نمایش داده شده است.

۲-۳-۲- استفاده از روش کنترلی رو به عقب^{۱۵}

در روش FBC تجزیه و تحلیل ترکیبات سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد در جریان گاز پسماند ورودی به زباله‌سوز اندازه‌گیری شده و نسبت سولفید هیدروژن به دی‌اکسید گوگرد در مقدار ۲ کنترل می‌شود. آنالایزر سیگنالی به شیر کنترلی ارسال نموده که باعث تنظیم دقیق هوای ورودی کوره واکنش می‌شود.



شکل ۱- حلقه کنترلی روش FFC

۳- نتایج و بحث

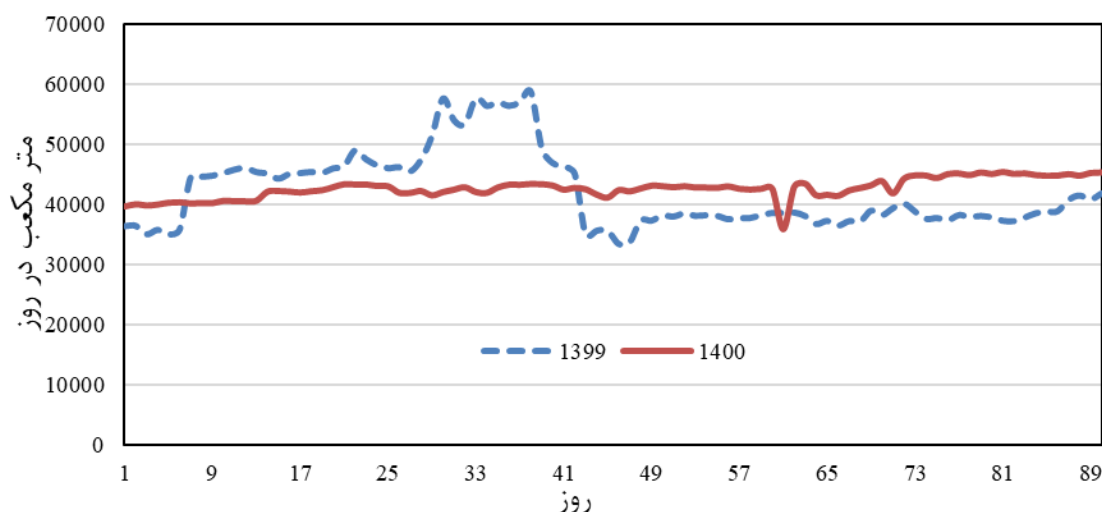
۳-۱- نتایج استفاده از کاتالیست با درصد تیتانیوم اکساید بالا

مطابق شکل‌های ۲ تا ۷ در یک دوره ۹۰ روزه پس از شارژ کاتالیست تازه، عملکرد بستر کاتالیستی اول با توجه به میزان خوراک دریافتی (شکل ۲) و دمای کوره واکنش (شکل ۳) در حضور کاتالیست هیدرولیز در دو حالت کاتالیست با اکسید تیتانیوم بالا (۸۵ درصد) و اکسید تیتانیوم پایین (۴ درصد) در قالب میزان افزایش دمایی در قسمت‌های بالایی (شکل ۴)، میانی (شکل ۵)، پایینی (شکل ۶) و در خروجی بستر اول (شکل ۷) بررسی گردیده است. در سال‌های ۱۳۹۹ و ۱۴۰۰ میانگین گاز اسیدی دریافتی واحد به‌جز یک دوره ۲۰ روزه در سال ۹۹، تقریباً ۴۲۰۰ مترمکعب در روز بوده است. میانگین دمای کوره واکنش در دوره سه‌ماهه سال ۱۳۹۹ برابر ۹۴۳ درجه سانتی‌گراد و در سال ۱۴۰۰ برابر ۹۵۶ درجه سانتی‌گراد بوده است. با توجه به اینکه کاتالیست مخصوص هیدرولیز در نیمه پایینی

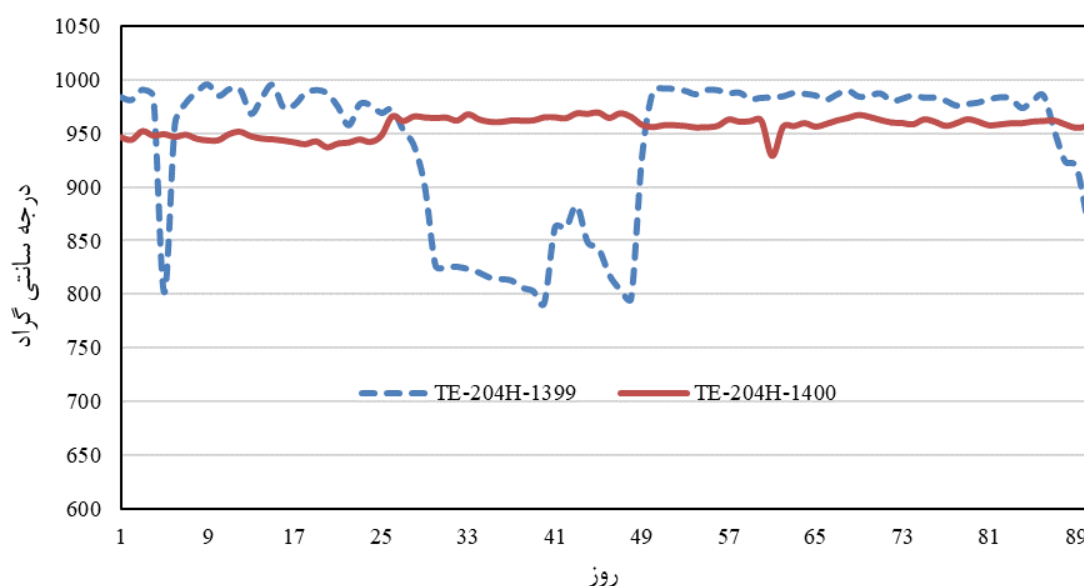
^{۱۴} Feed-Forward Control FFC

^{۱۵} Feedback control FBC

راکتور شارژ می‌شود، انتظار این است که افزایش دمایی در قسمت‌های بالایی تفاوت زیادی نداشته و اختلاف میزان افزایش دما در قسمت‌های پایینی و خروجی بستر وجود داشته باشد که این امر با نتایج داده‌های آزمون عملیاتی تطابق دارد. اختلاف افزایش دما در قسمت‌های بالایی (شکل ۴) و میانی (شکل ۵) بستر کاتالیستی در هر دو نوع کاتالیست مشابه بوده و تغییرات قابل توجهی را نشان نمی‌دهد ولی اختلاف دمایی بخش پایینی و کل بستر برای کاتالیست با درصد تیتانیوم بالا حدود ۱۷ درجه سانتی‌گراد نسبت به عملکرد کاتالیست با درصد تیتانیوم پایین بیشتر است که نشان دهنده هیدرولیز بیش‌تر ترکیبات گوگردی و افزایش راندمان تبدیل در بستر اول است. اختلاف دما در هر نقطه بستر کاتالیست در شکل ۸ نشان داده شده است. افزایش اختلاف دما در هر سه نقطه بالا، میانی و پایین و به‌طور کلی در خروجی بستر کاتالیستی در سال ۱۴۰۰ در مقایسه با سال ۱۳۹۹ نشان می‌دهد که واکنش در بستر کاتالیست در این دوره با آزادسازی گرمای بیش‌تری همراه بوده که با خروجی میزان گوگرد و نتایج عملیاتی تطبیق دارد.



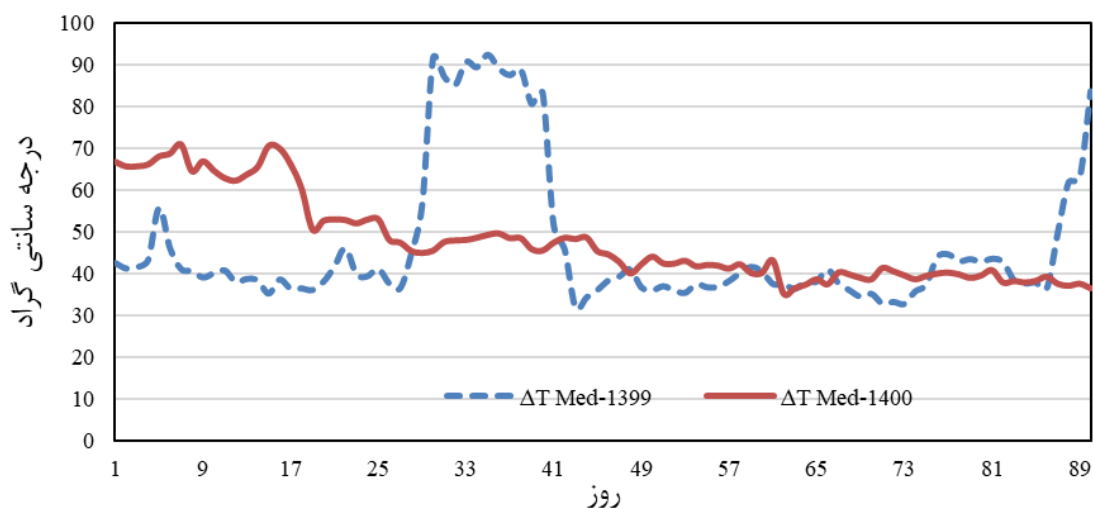
شکل ۲- میزان گاز اسیدی دریافتی واحد SRU شماره ۴ پس از تعمیرات اساسی در یک دوره ۹۰ روزه



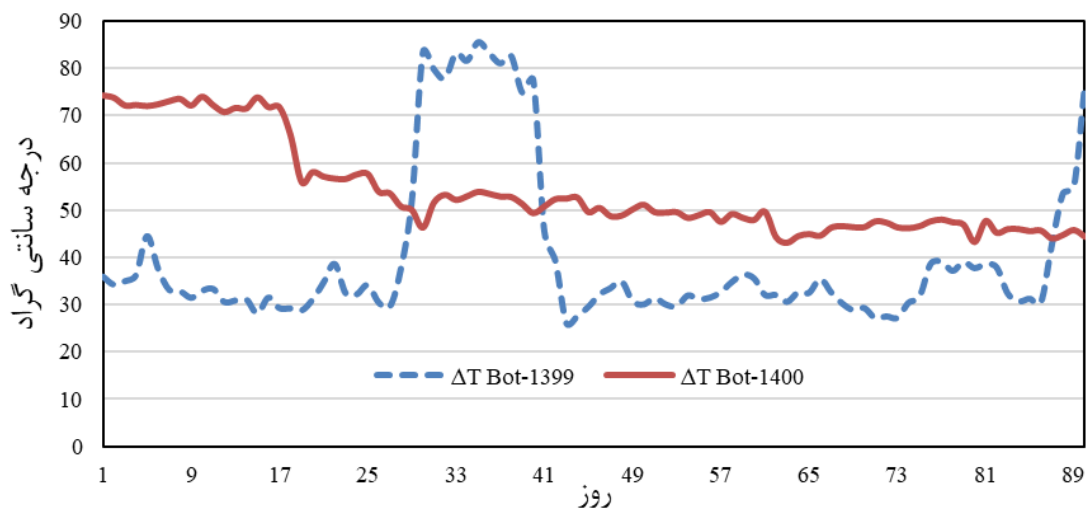
شکل ۳- دمای کوره واکنش در یک دوره ۹۰ روزه



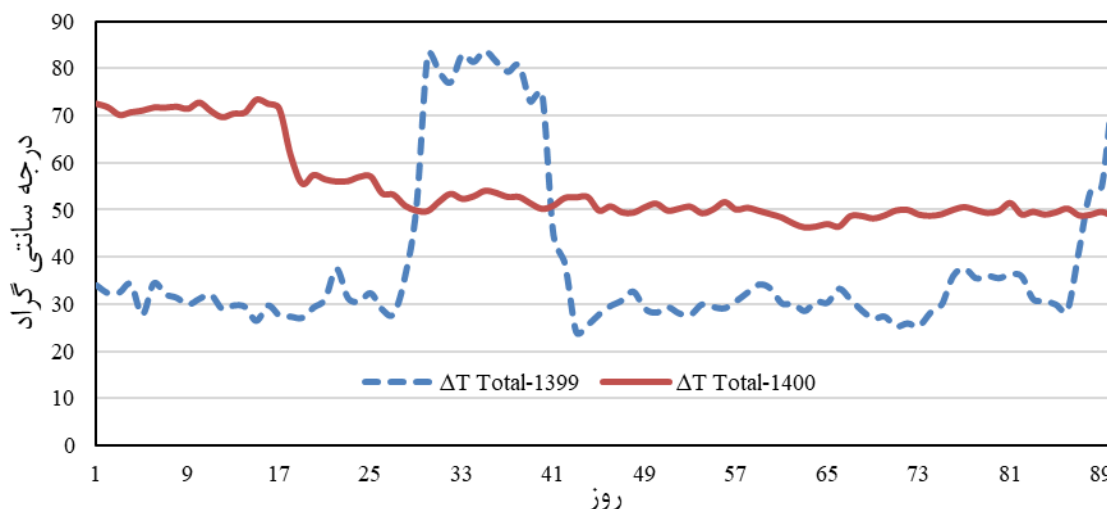
شکل ۴- میزان افزایش دمای قسمت بالایی بستر کاتالیستی اول



شکل ۵- میزان افزایش دمای قسمت میانی بستر کاتالیستی اول



شکل ۶- میزان افزایش دمای قسمت پایینی بستر کاتالیستی اول



شکل ۷- میزان افزایش دمای کل بستر کاتالیستی اول

۳-۲- بررسی جنبه‌های اقتصادی و زیست‌محیطی استفاده از کاتالیست با درصد تیتانیوم اکساید بالا

به‌منظور بررسی اقتصادی و میزان اثربخشی این کاتالیست در تولید گوگرد و نهایتاً میزان سودآوری، نتایج اندازه‌گیری میزان دی‌اکسیدگوگرد خروجی از دودکش زباله‌سوز واحدهای SRU شماره ۳ و ۴ که توسط آزمایشگاه معتمد در آذر و دی ماه سال ۱۴۰۰ انجام شده، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. لازم به ذکر است در زمان نمونه‌گیری کاتالیست هیدرولیز شارژ شده در واحد ۳ از نوع کاتالیست تیتانیوم ۴ درصد و کاتالیست هیدرولیز شارژ شده در واحد ۴ از نوع کاتالیست اکسید تیتانیوم ۸۵ درصد بوده، خوراک دریافتی و دمای کوره واکنش هر دو واحد نیز تقریباً یکسان بوده است.

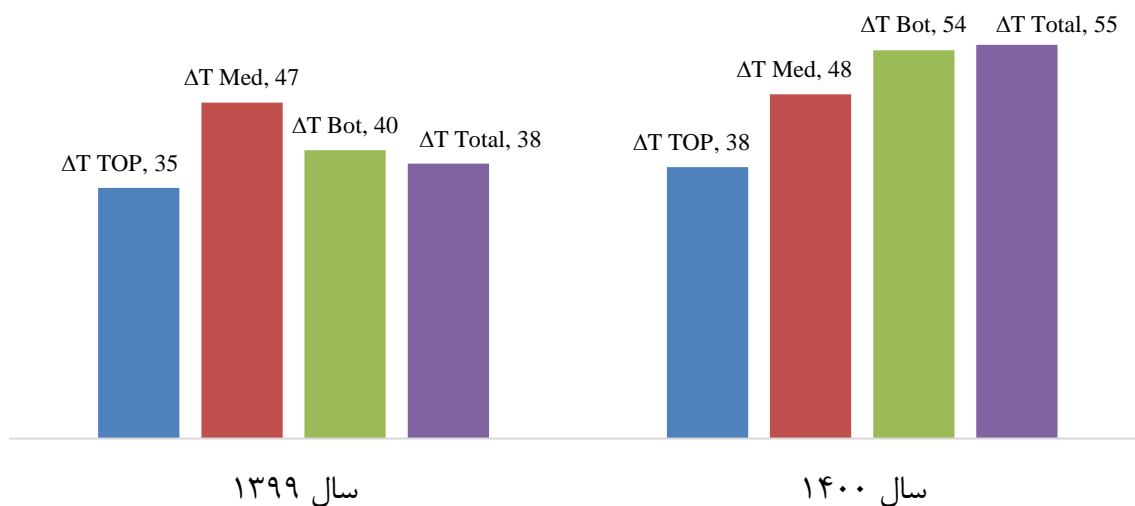
بر اساس نمودارهای فوق و مقادیر حاصل از نتایج اندازه‌گیری شده، میزان دی‌اکسیدگوگرد خروجی از واحد ۴ در آذر و دی ماه ۱۴۰۰، به ترتیب ۴۲ و ۵۲ درصد کمتر از واحد ۳ بوده که این امر به علت راندمان تبدیل بالاتر که ناشی از شارژ کاتالیست تیتانیوم درصد بالا و همچنین استفاده هم‌زمان از تجزیه و تحلیل گر نسبت‌ها^{۱۶} بوده است. همچنین کاهش غلظت دی‌اکسیدگوگرد در گاز خروجی از دودکش واحدهای بازیافت گوگرد به‌منزله کاهش تلفات گوگرد در واحد بوده که با توجه به ظرفیت گاز دریافتی و نرخ خروج گاز از دودکش، میزان تلفات گوگرد در واحد چهارم که از کاتالیست تیتانیوم اکساید با درصد بالا استفاده می‌کند حدود ۵۴ درصد کمتر از میزان تلفات گوگرد در واحد سوم که از کاتالیست تیتانیوم اکساید با درصد پایین استفاده می‌کند، بوده است. بر اساس نتایج اندازه‌گیری غلظت دی‌اکسیدگوگرد در گاز خروجی دودکش واحدهای سوم و چهارم، میزان کاهش سالیانه تلفات گوگرد و سودآوری طرح به شرح زیر مورد محاسبه قرار گرفته است:

- در این محاسبه قیمت گوگرد هر کیلوگرم ۶۳۰۰ تومان ملاک عمل بوده که از واحد فروش پالایشگاه شهید هاشمی‌نژاد اخذ شده است.
- بر اساس محاسبات انجام شده سودآوری این طرح فقط از منظر تولید بیش‌تر گوگرد، به‌طور متوسط حدود ۷۰۰ میلیارد ریال در سال است. جهت محاسبه هزینه‌های انجام شده در خصوص اجرای طرح، قیمت کاتالیست‌ها در شکل ۹ تا ۱۳ مشخص شده است.

¹⁶ Ratio Analyzer

- مشاهده می‌شود اختلاف قیمت یک محموله ۳۵ تنی کاتالیست مخصوص هیدرولیز با کاتالیست معمولی معادل ۲,۰۴۱,۰۰۰,۰۰۰ تومان بوده درحالی‌که سودآوری ماهانه ناشی از کاهش اتلاف گوگرد به محیط حداقل ۵,۹۰۵,۰۰۰,۰۰۰ تومان است؛ لذا بازگشت سرمایه حداکثر یک ماهه بوده و این طرح دارای صرفه اقتصادی است.

در تاریخ ۱۹ الی ۲۲ بهمن سال ۱۳۸۲ (۸ تا ۱۱ فوریه سال ۲۰۰۴) میزان بازیابی گوگرد در واحدهای SRU شماره ۱، ۲ و ۳ توسط شرکت Sulphur eXperts Western Research در پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد (خانگیران) به شماره پروژه E408 بررسی گردیده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که دمای کوره واکنشی که یک از پارامترهای مهم تعیین کننده کارایی فرآیند بوده به ترتیب برای SRU شماره ۱، ۲ و ۳ برابر با ۸۳۵، ۸۶۰ و ۹۳۰ درجه سانتی‌گراد بوده و کارایی کلی محاسبه شده برای این واحدها به ترتیب ۳۰، ۵۳ و ۵۷ درصد است. پیشنهاد شرکت برای افزایش کارایی، افزایش دمای کوره واکنشی بوده و رساندن دما به بالای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد که همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با استفاده از کاتالیست با درصد بالای تیتانیوم اکساید به بالای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد رسیده و به دمای هدف نزدیک‌تر شده‌ایم. در پژوهش دیگری که توسط امیری و همکاران (۱۳۹۲) صورت گرفته مشاهده شده که کارایی کاتالیست‌های با درصد تیتانیوم، فارغ از نوع و شرکت تأمین کننده، پس از گذشت مدت زمانی از شارژ آن‌ها به درون کوره واکنشی، کاهش پیدا کرده و پس از مدتی بی‌اثر می‌شوند. در مدت زمان مشابه با این پژوهش (۹۰ روز) افت کارایی کاتالیست‌های با درصد بالا تیتانیوم نسبت به کاتالیست‌های درصد پایین تیتانیوم بسیار کمتر بوده است [۱۲].



شکل ۸- مقایسه میانگین افزایش دما در قسمت‌های بالایی، میانی، پایینی و خروجی بستر اول

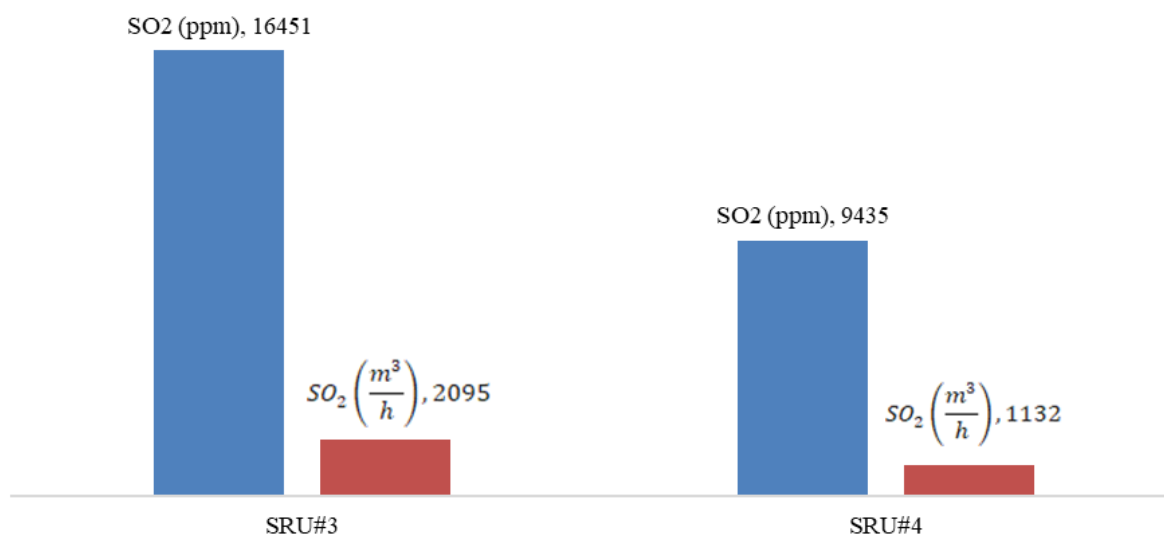
۳-۳- نتایج استفاده از روش‌ها کنترل فرآیندی

استفاده از روش FFC به‌تنهایی، با توجه به خطای ناشی از حساسیت و کالیبراسیون اندازه‌گیرها، خطای کنترلرها و همچنین عملکرد شیرهای کنترلی، خطایی در حدود ۵ تا ۱۰ درصدی را ایجاد می‌کند.

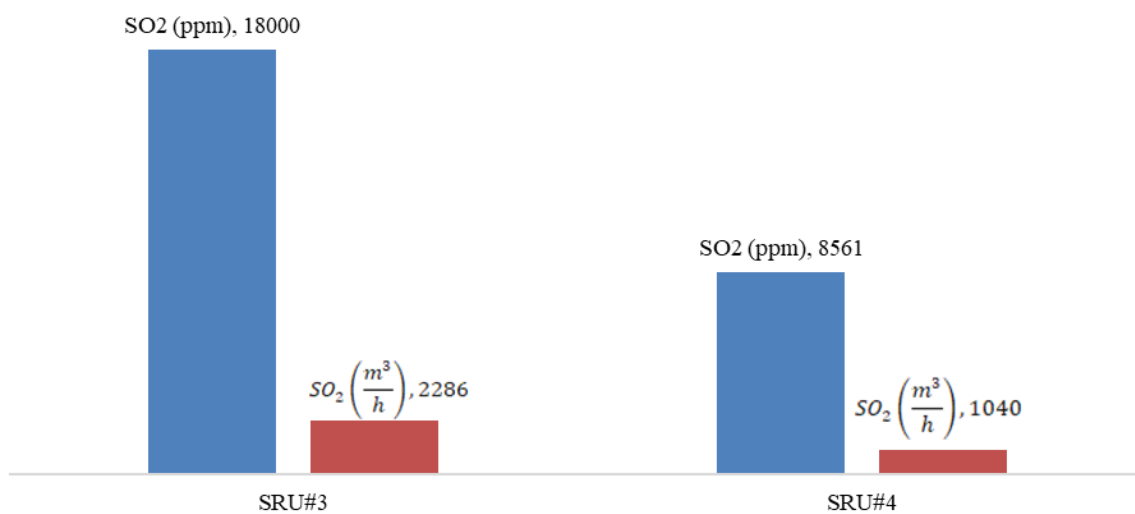
در روش FBC سیگنال تجزیه و تحلیل گر به شیر کنترلی تنظیم دقیق هوای ورودی کوره واکنش، ارسال شده که با توجه به میزان گاز دریافتی و طراحی تجهیزات معمولاً تأخیر زمانی ۳۰ تا ۶۰ ثانیه‌ای در این روش وجود دارد. لذا بهترین روش کنترل، استفاده از هر دو روش FFC و FBC به صورت هم‌زمان مطابق شکل ۱۴ است. پس از نصب و راه‌اندازی آنالایزر گاز پسماند از اواخر آبان ماه سال ۱۴۰۰ در واحد SRU شماره ۴، استفاده از روش کنترلی FBC به عنوان اولین قدم اجرا شد. تأثیر استفاده از حلقه کنترلی FBC پس از راه‌اندازی تجزیه و تحلیل گر در این واحد مطابق شکل‌های ۱۵ تا ۱۸ بوده و مقایسه صورت گرفته در شرایط مشابه و در مدت زمان ۲۴ ساعت بررسی است.

همان‌طور که در شکل‌های ۱۵ تا ۱۸ مشاهده می‌شود، در شرایط خوراک و دمای ثابت:

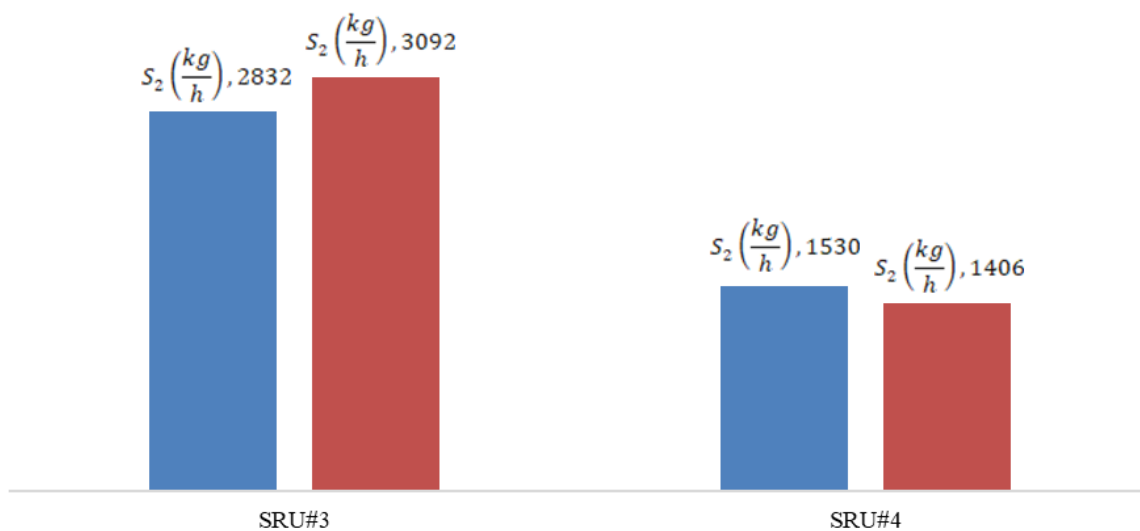
- بدون استفاده از تجزیه و تحلیل گر، ۲۰/۳ درصد هوای اضافی مصرف شده است.
- تزریق هوای اضافی باعث کاهش ۳/۴ درصدی راندمان می‌شود که با مقادیر اندازه‌گیری شده نیز مطابقت دارد.
- نسبت هوا به گاز اسیدی باید طبق شرایط طراحی ۰/۸۶ باشد اما مشاهده می‌شود که به دلیل خطای اندازه‌گیری‌های هوا و گاز اسیدی، طبق نتایج تجزیه و تحلیل گر، این نسبت باید ۰/۶۶ باشد.
- نسبت هوا به گاز سوخت احتراق کننده Start up باید ۱۰-۱۲ باشد که به دلیل نبود تجزیه و تحلیل گر و همچنین اشکال در نوع احتراق کننده، این نسبت در مقدار ۲۱ کنترل شده است.
- با توجه به مقدار هوای اضافی و همچنین میزان افت راندمان در خوراک ثابت معادل ۴۲۰۰۰ مترمکعب در ساعت، اختلاف میزان گوگرد تولیدی معادل ۱۵/۳ تن در روز و ۴۸۱۳ تن در سال است.
- در خوراک و دمای یکسان کوره واکنش، افزایش دمایی بسترهای کاتالیستی در شرایط وجود حلقه کنترلی ۱۴ درجه بیش‌تر بوده که این امر به دلیل راندمان بالاتر و رعایت دقیق نسبت واکنش‌گرها در جریان‌های ورودی بسترهای کاتالیستی است.



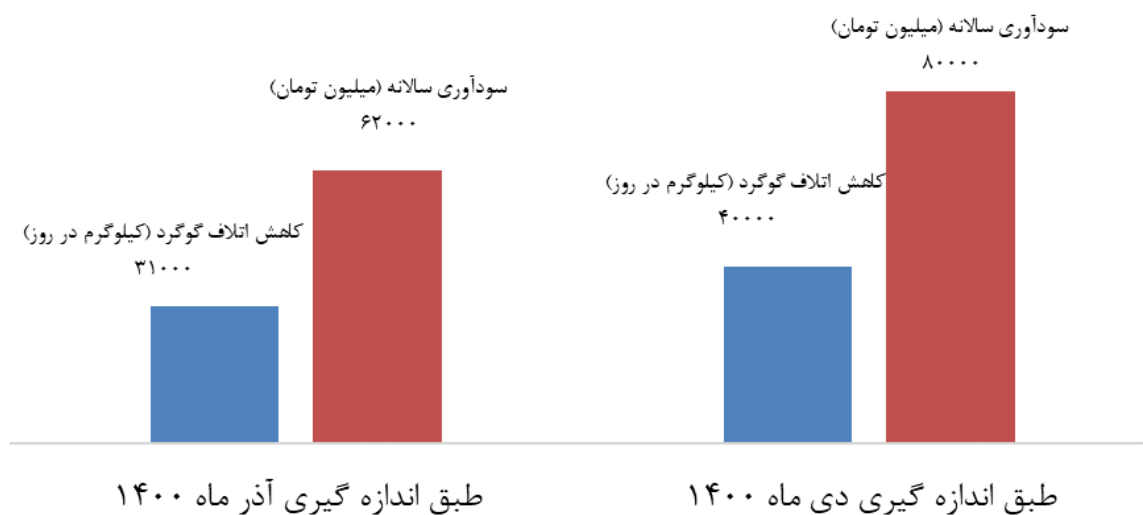
شکل ۹- مقایسه میزان دی‌اکسید گوگرد خروجی از دودکش زباله سوزها در آذرماه ۱۴۰۰



شکل ۱۰- مقایسه میزان دی اکسید گوگرد خروجی از دودکش زباله سوزها در دی ماه ۱۴۰۰



شکل ۱۱- مقایسه میزان تلفات گوگرد خروجی از دودکش زباله سوزها در آذرماه و دی ماه ۱۴۰۰



طبق اندازه گیری آذر ماه ۱۴۰۰

طبق اندازه گیری دی ماه ۱۴۰۰

شکل ۱۲- مقایسه میزان کاهش اتلاف گوگرد و سودآوری سالانه در واحد SRU شماره ۴

قیمت کاتالیست (میلیون تومان) ۳۳۹۵

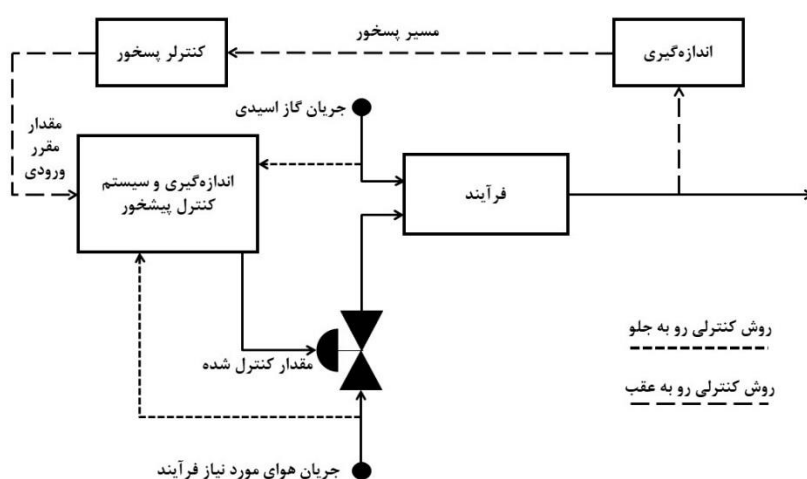


قیمت کاتالیست (میلیون تومان) ۱۳۵۴

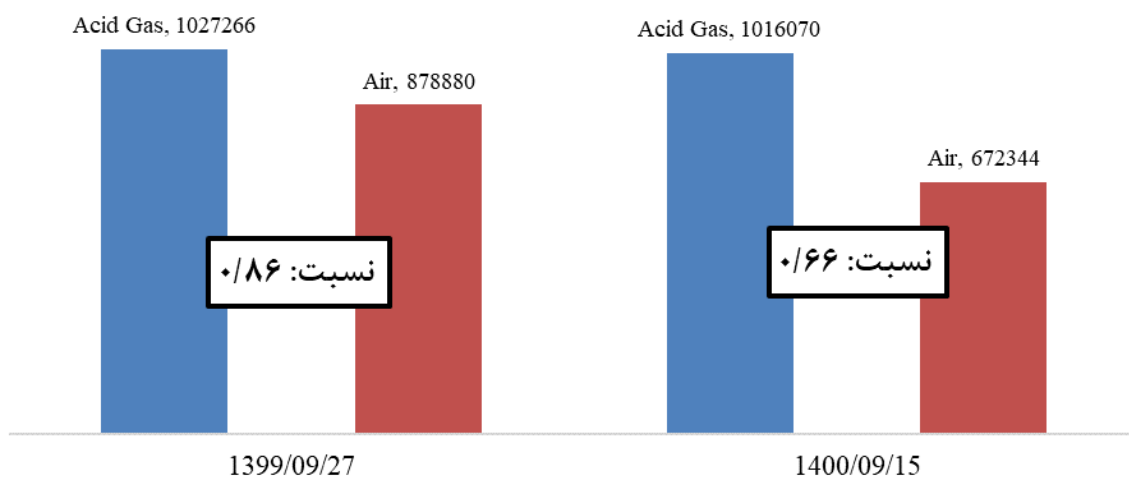


کاتالیست هیدرولیز ۴ درصد تیتانیوم کاتالیست هیدرولیز ۹۵ درصد تیتانیوم

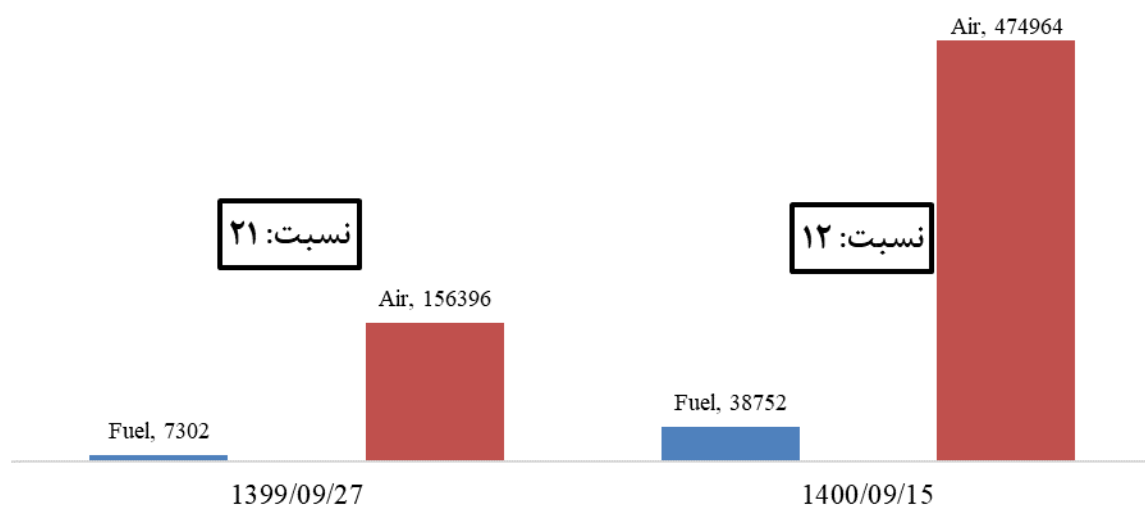
شکل ۱۳- مقایسه قیمت یک محموله ۳۵ تنی دو نوع کاتالیست هیدرولیز



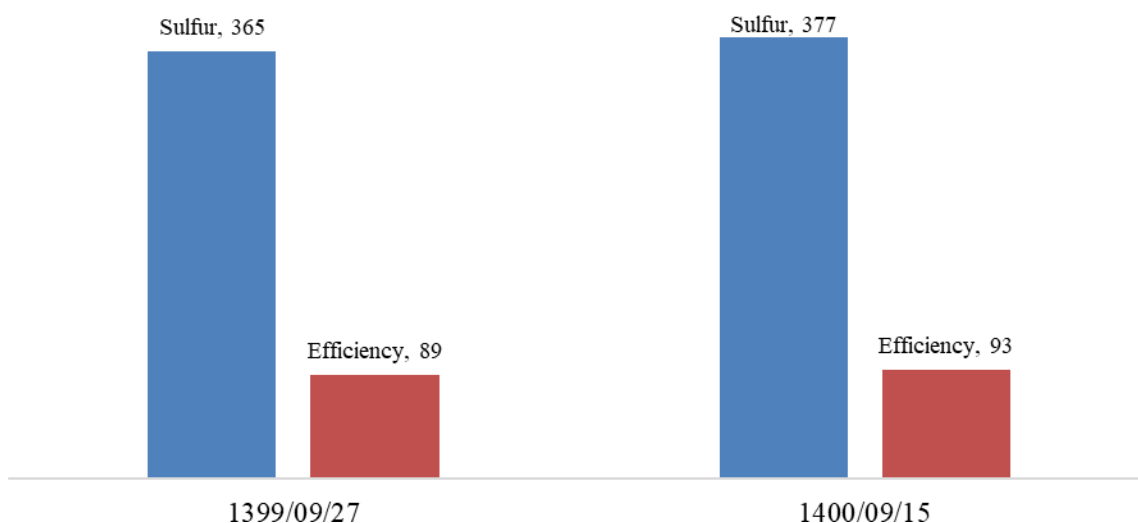
شکل ۱۴- حلقه کنترلی در حالت استفاده همزمان از دو روش FFC و FBC



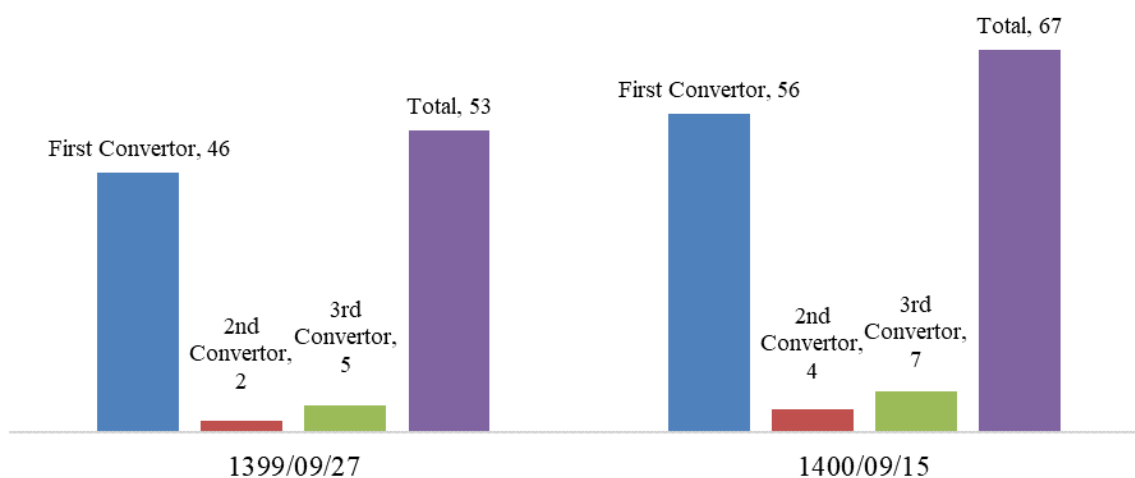
شکل ۱۵- مقایسه نسبت هوا به گاز اسیدی در خوراک ثابت و دمای ۹۴۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۶- مقایسه نسبت هوا به گاز سوخت برنر START UP در خوراک ثابت و دمای ۹۴۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۷- مقایسه گوگرد تولیدی و راندمان واحد در خوراک ثابت و دمای ۹۴۰ درجه سانتی گراد



شکل ۱۸- مقایسه رایز دمایی بسترهای کاتالیستی در خوراک ثابت و دمای ۹۴۰ سانتی گراد

۴- نتیجه گیری

در شرایط فرایندی مشابه، اختلاف افزایش دما در قسمت‌های بالایی و میانی بستر کاتالیستی در هر دو نوع کاتالیست درصد بالا و پایین مشابه بوده و تغییرات قابل توجهی را نشان نمی‌دهد ولی اختلاف دمایی بخش پایینی و کل بستر برای کاتالیست با درصد تیتانیوم بالا حدود ۱۷ درجه سانتی‌گراد نسبت به عملکرد کاتالیست با درصد تیتانیوم پایین بیش‌تر است که نشان دهنده هیدرولیز بیش‌تر ترکیبات گوگردی و افزایش راندمان تبدیل در بستر اول است. همچنین بر اساس مقادیر حاصل از نتایج اندازه‌گیری شده، میزان دی‌اکسید گوگرد خروجی از واحد ۴ در آذر و دی ماه ۱۴۰۰، به ترتیب ۴۲ و ۵۲ درصد کم‌تر از واحد ۳ بوده که این امر به دلیل راندمان تبدیل بالاتر ناشی از شارژ کاتالیست تیتانیوم اکساید با درصد بالا و همچنین استفاده هم‌زمان از آنالایزر نسبی بوده است. در شرایط فرایندی مشابه، میزان تلفات گوگرد در واحد چهارم که از کاتالیست تیتانیوم بالا استفاده می‌کند حدود ۵۴ درصد کم‌تر از میزان تلفات گوگرد در واحد سوم که کاتالیست تیتانیوم با درصد پایین شارژ شده است. این کاهش تلفات همراه با افزایش میزان تولید گوگرد بیش‌تر بوده و با نتایج عملیاتی تطبیق کامل دارد. با توجه به برآوردهای اقتصادی، اختلاف قیمت یک محموله ۳۵ تنی کاتالیست مخصوص هیدرولیز با کاتالیست معمولی معادل ۲,۰۴۱,۰۰۰,۰۰۰ تومان بوده در حالی که سودآوری ماهانه ناشی از کاهش اتلاف گوگرد به محیط حداقل ۵,۹۰۵,۰۰۰,۰۰۰ تومان است، لذا بازگشت سرمایه حداکثر یک ماهه بوده و این طرح دارای صرفه اقتصادی است.



۵- منابع

- [1] Lallemand F., Lecomte F., Streicher C. "Highly Sour Gas Processing: H₂S Bulk Removal with the Spretex Process", International Petroleum Technology Conference, 2005.
- [2] Ball A. S., Nedwell D. B., Perkins R. G., "Oxidation of hydrogen sulphide in sour gas by *Chlorobium limicola*", Enzyme and Microbial Technology, Vol. 41, 2007, pp. 702-705.
- [3] Dara S., Berrouk A. S., "Computer-based optimization of acid gas removal unit using modified CO₂ absorption kinetic models", International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 59, 2017, pp. 172-183.
- [4] Farzaneh-Gord M., Deymi-Dashtebayaz M., "Recoverable Energy in Natural Gas Pressure Drop Stations: A Case Study of the Khangiran Gas Refinery", Energy Exploration & Exploitation, Vol. 26, 2008, pp. 71-82.
- [5] Eow J. S., "Recovery of sulfur from sour acid gas: A review of the technology", Environmental Progress, Vol. 21, 2002, pp. 143-162.
- [6] Tasdemir H.M., Yasyerli S., Yasyerli N., "Selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur over titanium based Ti-Fe, Ti-Cr and Ti-Zr catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, 2015, pp. 9989-10001.
- [7] Xie Z., Liu Z., Wang Y., Jin Z., Applied catalysis for sustainable development of chemical industry in China", National Science Review, Vol. 2, 2015, pp. 167-182.
- [8] Hammer G., Lübcke T., Kettner R., Pillarella M. R., Recknagel H., Commichau A., Neumann H. J., Paczynska-Lahme B. "Natural Gas. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- [9] Kim B. W., Chang H. N., "Removal of hydrogen sulfide by *Chlorobium thiosulfatophilum* in immobilized-cell and sulfur-settling free-cell recycle reactors", Biotechnology Progress. Vol. 7, 1991, pp. 495-500.
- [10] Zabihi A., Taghizadeh M., "New energy-saving temperature controller for heater at natural gas gate station", Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 27, 2015, pp. 1043-1049.
- [11] Bineesh K. V., Kim D.-K., Cho H.-J., Park D.-W, "Synthesis of metal-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S" Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 16, 2010, pp. 593-597.
- [۱۲] سیروس امیری، محمدحسین فیروزبخت، سید مسعود آشگران، یحیی فیضی، جلیل لعلی، بررسی تأثیر افزایش دمای کوره واکنش بر عملکرد کاتالیست‌های واحدهای بازیافت گوگرد و پیامدهای ناشی از آن، دومین همایش تولید پایدار گاز، ۱۳۹۲، شیراز.