

ارائه روشی جهت بهبود شبیه‌سازی واحدهای بازیافت گوگرد توسط نرم‌افزار پرومکس در حضور ترکیبات سنگین آروماتیک

کوروش اسفندیاری، محمدرضا مرادی، اکبر شاهسوند*

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

دریافت: ۹۱/۱۱/۸ پذیرش: ۹۲/۳/۵

چکیده

گوگرد یک از مهم‌ترین محصولات جانبی فرآورش نفت و گاز می‌باشد که در صنایع مهمی همچون تولید اسیدسولفوریک و صنایع کشاورزی کاربرد دارد. از این رو بهبود راندمان فرآیندهای تولید گوگرد در مقیاس صنعتی (به خصوص فرآیند کلاوس) توجه فراوانی را به خود اختصاص داده است. یکی از ابزارهای قدرتمند در بهبود شرایط عملیاتی واحدهای صنعتی امروزی، استفاده از نرم افزارهای شبیه‌سازی کامپیوتری می‌باشد. نرم افزار پرومکس از جمله نرم افزارهای قدرتمند شبیه‌سازی واحدهای بازیافت گوگرد به شمار می‌آید که استفاده‌های فراوانی از آن در مطالعات مربوط به صنعت بازیافت گوگرد کشور صورت می‌پذیرد. با این وجود چنین مشاهده می‌گردد که در شبیه‌سازی‌های انجام شده، تأثیر ترکیبات سمی آروماتیک در خوراک گاز اسیدی مد نظر قرار نمی‌گیرد. در این مقاله، ضمن شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران، کاستی‌های نرم افزار پرومکس در حضور ترکیبات آروماتیک بررسی و راهکارهایی جهت بهبود شبیه‌سازی‌های صورت گرفته ارائه می‌گردد.

کلمات کلیدی: واحد بازیافت گوگرد، شبیه‌سازی کامپیوتری، نرم افزار پرومکس، ترکیبات سنگین آروماتیک

مقدمه

با توجه به اهمیت فراوان گوگرد به عنوان ماده‌ی خام اولیه در تولید بسیاری از محصولات پرکاربرد و مهم صنعتی همچون اسیدسولفوریک و کودهای کشاورزی، این ماده توجه فراوانی را از حیث روش‌های تولید و افزایش ظرفیت واحدهای تولیدی به خود جلب نموده است. در این میان، واحدهای بازیافت گوگرد به روش فرآیند کلاوس^۱ و فرآیندهای منشعب از آن (همچون کلاوس بهبود یافته و سوپرکلاوس)، با توجه به قابلیت فرآورش حجم عظیمی از گازهای اسیدی ورودی با آنالیزهای متفاوت، به عنوان اصلی‌ترین روش صنعتی بازیافت گوگرد شناخته می‌شوند [۱].

* shahsavand@um.ac.ir

^۱ Claus Process

ایران با تولیدی بالغ بر ۱/۷۸ میلیون تن گوگرد در سال ۲۰۱۰ بر پایه فرآیند کلاوس، جایگاه دهم کشورهای تولیدکننده دنیا را از آن خود نموده است [۲] که در این میان، پالایشگاه گاز شهید هاشمی‌نژاد (خانگیران) و پتروشیمی رازی، نقش به‌سزایی در دست‌یابی به این جایگاه ایفا می‌نمایند [۳].

با وجود اینکه یک واحد کلاوس متداول با سه بستر کاتالیستی، به طور معمول دارای بازدهی بالغ بر ۹۷٪ می‌باشد [۴] (بازدهی یک واحد بازیافت گوگرد، به مقدار مول گوگرد^۱ موجود در گوگرد عنصری تولیدی نسبت به مول گوگرد موجود در گاز سولفید هیدروژن^۲ ورودی به واحد اشاره می‌نماید)، واحدهای بازیافت گوگرد^۳ پالایشگاه‌های داخلی به دلیل وجود برخی مشکلات فرآیندی همچون عدم مرغوبیت کاتالیست مصرفی، وجود گازهای غیرقابل اشتعال و ناخالصی‌های هیدروکربنی در گاز اسیدی ورودی و همچنین میعان گوگرد بر روی بسترهای کاتالیستی، با افت بازدهی همراه می‌باشند. از جمله ناخالصی‌های هیدروکربنی موجود در گاز اسیدی، ترکیبات سنگین آروماتیک بنزن، تولوئن و زایلین^۴ بوده که علاوه بر مسموم کردن کاتالیست مصرفی واحد کلاوس، به عنوان یکی از عوامل اصلی تغییر رنگ محصول گوگرد تولیدی نیز شناخته می‌شوند [۵].

در صنعت امروز، شبیه‌سازی کامپیوتری به عنوان ابزاری قدرتمند و قابل اعتماد جهت پیش‌بینی شرایط عملیاتی در واحدهای صنعتی به ویژه در صنایع نفت و گاز مورد استفاده قرار می‌گیرد. نرم افزار پروماکس^۵ از مهم‌ترین نرم افزارهای شبیه‌سازی واحدهای صنایع گاز به ویژه واحدهای بازیافت گوگرد می‌باشد که استفاده از آن به دلیل در دسترس بودن، محیط کاری کاربر پسند و تجهیزات مناسب شبیه‌سازی واحدهای بازیافت گوگرد، در سال‌های گذشته افزایش چشمگیری در کشور ما داشته است. با این وجود، علیرغم پژوهش‌های متعدد پیشین مبتنی بر شبیه‌سازی فرآیندهای بازیافت گوگرد به روش فرآیند کلاوس در مقیاس صنعتی، این شبیه‌سازی‌ها به شرایط واقعی عملیاتی نزدیک نمی‌باشند. شبیه‌سازی‌های صورت پذیرفته یا توسط نرم‌افزار پروماکس [۶، ۷] و یا سایر نرم‌افزارهای معمول (همچون SulSim) بوده که در آنها تنها به شبیه‌سازی ایده‌آل واحدهای بازیافت گوگرد پرداخته شده است [۸، ۹]. با توجه به بازدهی واقعی واحدهای بازیافت گوگرد، به خصوص در واحدهای پالایشگاهی داخل کشور، نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های حالت ایده‌آل چندان قابل استناد نبوده و دید مناسبی را از نتایج حاصل از اعمال تغییرات در واحدهای صنعتی بازیافت گوگرد ارائه نمی‌نمایند.

با توجه به اهمیت پالایشگاه گاز خانگیران به عنوان بزرگ‌ترین تولید کننده گوگرد کشور، در این پژوهش، ابتدا واحدهای بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران در حالت استاندارد به کمک داده‌های واقعی موجود در این واحد شبیه‌سازی شده و سپس با بیان کاستی‌های موجود در شبیه‌سازی صورت پذیرفته، نسبت به رفع این کاستی‌ها و نزدیک نمودن شبیه‌سازی به شرایط واقعی واحد، اقدام خواهد شد.

¹ S

² H₂S

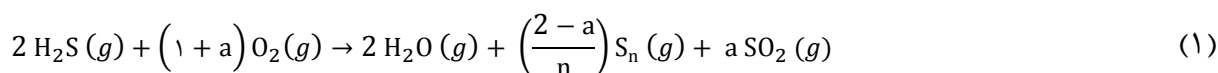
³ Sulfur Recovery Unit (SRU)

⁴ BTX

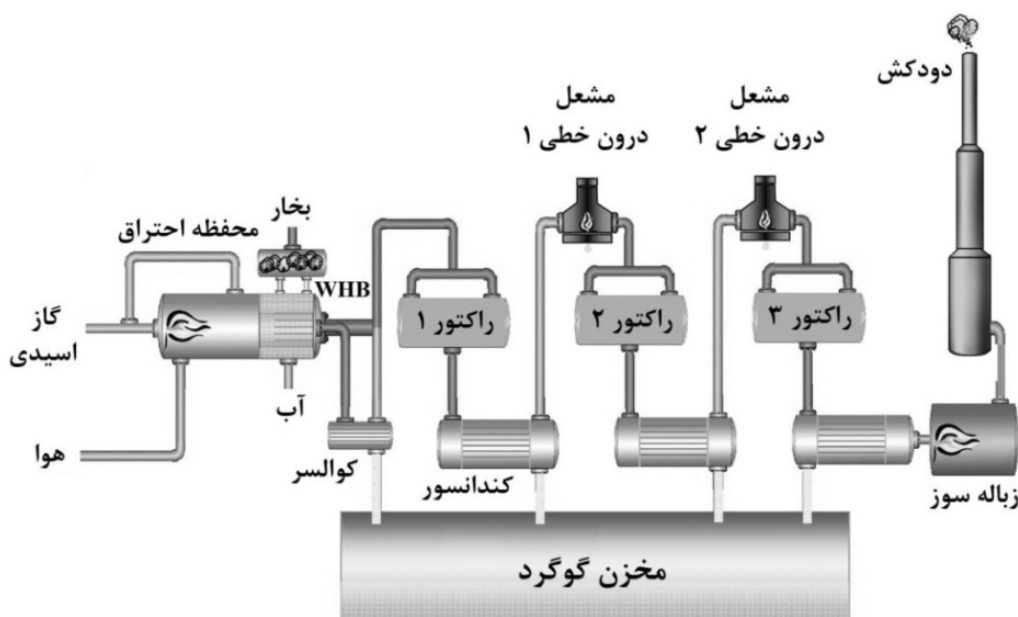
⁵ ProMax

توصیف اجمالی فرآیند بازیافت گوگرد در پالایشگاه گاز خانگیران

مطابق شکل (۱)، گاز اسیدی^۱ خروجی از واحد شیرین سازی^۲، با آنالیز تقریبی ارائه شده در جدول (۱)، وارد واحد بازیافت گوگرد شده و به محفظه احتراق^۳ تزریق می‌شود. در این محفظه، ابتدا مطابق واکنش (۱) حدود یک سوم از سولفید هیدروژن موجود در گاز اسیدی با مقدار استوکیومتری هوا سوخته و به دی-اکسید گوگرد^۴ و آب تبدیل می‌شود.



در این معادله a از صفر تا ۲ و n از ۲ تا ۸ و یا بیشتر می‌تواند تغییر نماید. مقدار صفر برای پارامتر a مربوط به انجام صرف واکنش تجزیه حرارتی (ترمولیز^۵) سولفید هیدروژن و مقدار ۲ مربوط به عدم وقوع واکنش ترمولیز می‌باشد [۴]. واکنش ترمولیز در دماهای بیش از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد مستقیماً منجر به تولید گوگرد می‌گردد [۱۰]. سپس مطابق با واکنش (۲)، در دی اکسید گوگرد تشکیل شده در واکنش اول با سولفید هیدروژن باقی‌مانده ترکیب و تولید گوگرد می‌نماید.



شکل ۱. شماتیکی از فرآیند بازیافت گوگرد در پالایشگاه گاز خانگیران

¹ Acid Gas

² Gas Treating Unit (GTU)

³ Combustion Chamber

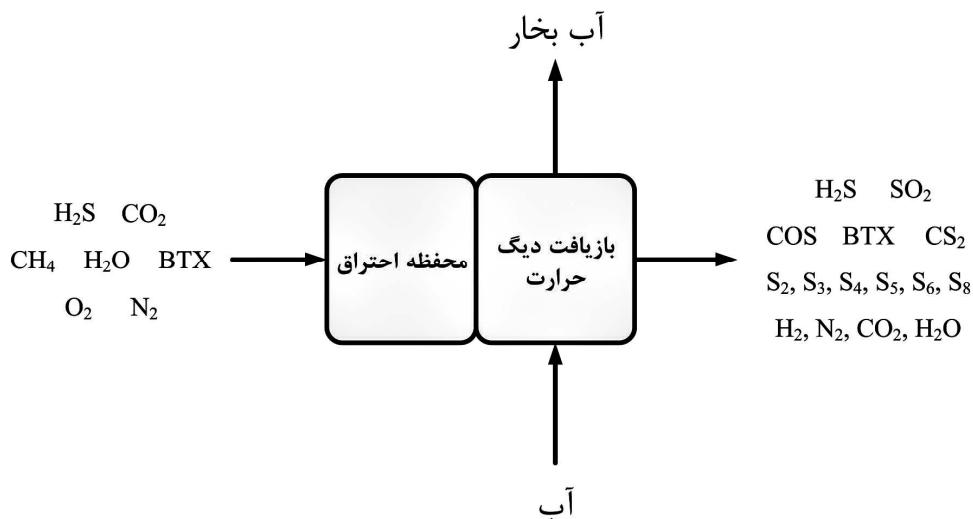
⁴ SO₂

⁵ Thermolysis

جدول ۱: مشخصات خوراک گاز اسیدی ورودی به واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران

دما	۵۲ °C (۱۲۵ °F)
فشار	۲۱/۹ psia (۱/۵۴ kg/cm ²)
دبی	۲۶۸۲/۹ kmol/h (۵۳/۸ MMSCFD)
ترکیبات	جزء مولی (درصد)
سولفید هیدروژن	۳۳/۶۰
دی اکسید کربن	۵۶/۲۹
متان	۱/۰۵
بخار آب	۹/۰۴
بنزن	۰/۰۰۵
تولوئن	۰/۰۰۳
زایلین	۰/۰۰۱۲

دمای محفظه احتراق در شرایط عملیاتی موجود در واحدهای بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران حداکثر تا حدود ۸۴۰ درجه سانتی گراد افزایش می یابد. این دما، نسبت به دمای مطلوب فرآیند کلاوس (۱۱۵۰ درجه سانتی گراد) به مراتب پایین تر بوده و از این رو بخش عمده ی BTX موجود در گاز اسیدی ورودی به صورت تجزیه نشده از محفظه احتراق خارج می شود. گازهای ورودی و خروجی به محفظه احتراق واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه خانگیران به قرار شکل (۲) می باشد. لازم به یاد آوریت که اکسیژن^۱ و نیتروژن^۲ موجود در مسیر ورودی به محفظه ی احتراق (شکل شماره ۲)، به واسطه تزریق هوای احتراق لحاظ می گردند.



شکل ۲. گازهای ورودی و خروجی به محفظه احتراق و دیگ بازیافت حرارت

^۱ O₂
^۲ N₂

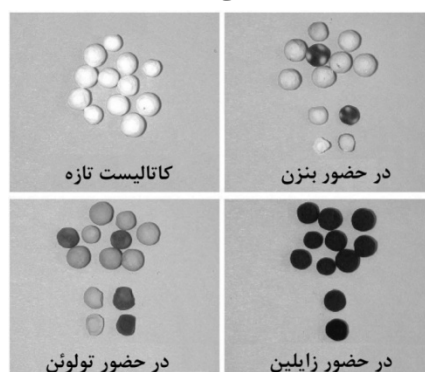
گازهای داغ خروجی از محفظه احتراق وارد دیگ بازیافت حرارت^۱ شده و با تولید بخار فشار بالا (۴) تا ۴۶ بار [۱۱]) تا حدود ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد سرد و گوگرد مایع شده توسط کندانسور (یا کوالسر) از جریان گاز جداسازی می‌شود. گازهای خروجی از کندانسورهای گوگرد ابتدا تا دمای مناسب برای انجام واکنش‌های کاتالیستی پیش‌گرم (به ترتیب تا حدود ۳۳۰، ۲۵۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برای بسترهای اول، دوم و سوم) و سپس به بسترهای کاتالیزوری دما پایین تزریق می‌شوند.

پس از هر مرحله‌ی کاتالیزوری، بخارات گوگرد مایع و از جریان گاز جدا می‌شود. نهایتاً در آخرین مرحله، پس از سوختن گازهای باقی‌مانده حاوی ترکیبات سولفید هیدروژن، COS، CS_۲ و سایر ترکیبات گوگردی در کوره‌ی زباله سوز، محصولات احتراق در محیط پراکنده می‌گردند. گوگرد تولیدی نیز پس از جمع‌آوری در مخزن ذخیره گوگرد^۲ توسط پمپ مربوطه به بخش نگهداری یا واحد دانه بندی گوگرد فرستاده می‌شود.

تأثیر ترکیبات BTX بر کاتالیست کلاوس

حضور ناخالصی‌های موجود در گاز اسیدی ورودی همچون ترکیبات آروماتیک BTX و همچنین فرآیند میعان مویینه گوگرد [۴] منجر به غیرفعال شدن کاتالیست کلاوس می‌گردد. کرویر^۳ و همکاران [۱۲]، طی مطالعه بر روند غیرفعال شدن کاتالیست کلاوس در حضور ترکیبات BTX، مشاهده کردند که زایلین بیشترین تأثیر را بر میزان غیرفعال شدن کاتالیست کلاوس می‌گذارد. شکل (۳) نمایشگر تأثیر ترکیبات BTX بر میزان غیرفعال شدن کاتالیست کلاوس می‌باشد. تغییر رنگ دانه‌های کاتالیست به رنگ تیره نشان دهنده غیرفعال شدن کاتالیست می‌باشد. همان‌طور که در این شکل می‌توان دید، کاتالیست کلاوس در حضور زایلین به شدت غیرفعال شده است.

این گروه همچنین دریافتند که با نصف شدن غلظت زایلین در گاز ورودی به بستر کاتالیستی اول، میزان تبدیل CS_۲ (که بیانگر میزان فعالیت کاتالیست درون بستر کاتالیستی است) دو برابر می‌گردد. به بیان دیگر، همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، شدت غیرفعال شدن کاتالیست به صورت خطی به غلظت زایلین موجود در گاز ورودی به بستر کاتالیستی اول وابسته است.

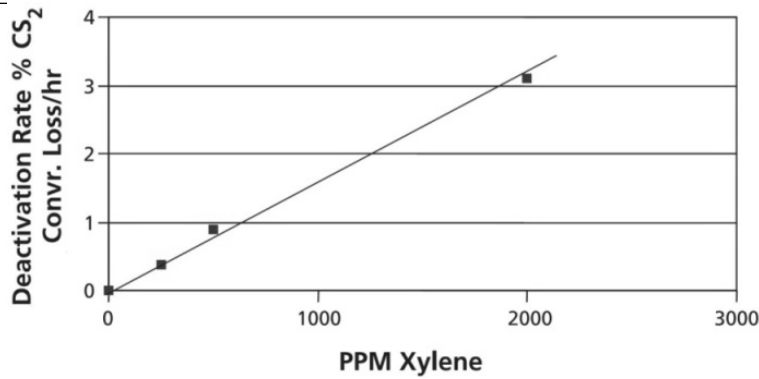


شکل ۳. شدت غیرفعال شدن کاتالیست کلاوس در حضور ترکیبات BTX [۱۲]

^۱ Waste Heat Boiler (WHB)

^۲ Sulfur Pit

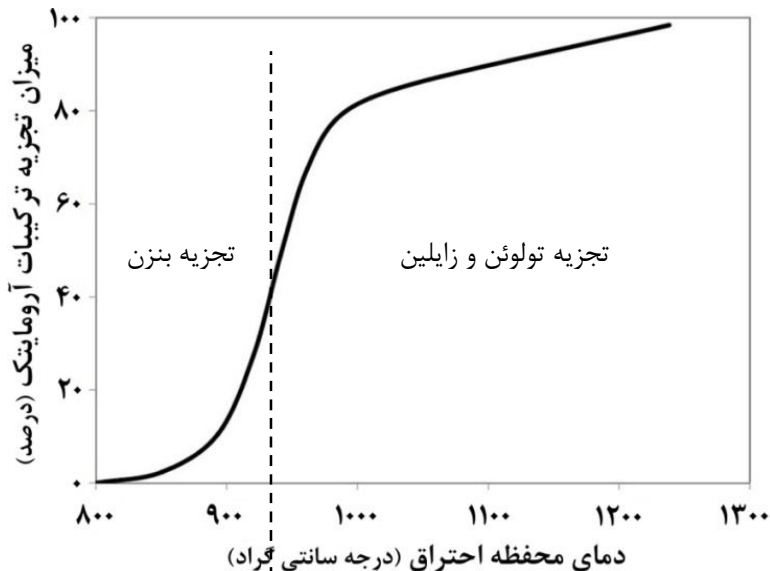
^۳ Crevier



شکل ۴. شدت غیرفعال شدن کاتالیست کلاوس در بستر اول بر حسب غلظت زایلین ورودی [۱۲]

حذف ترکیبات BTX در محفظه احتراق

شکل (۵) نمایشگر میزان کاهش ترکیبات BTX با توجه به افزایش دمای محفظه احتراق می‌باشد [۱۳]. این شکل به وضوح نشان می‌دهد که برای شروع فرآیند حذف ترکیبات BTX در محفظه احتراق، دمای محفظه مذکور می‌بایست بیش از ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد باشد. به علاوه همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، تا رسیدن به دمایی در حدود ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، مقادیر زیادی از بنزن و اندکی از تولوئن و زایلین موجود در گاز اسیدی از بین می‌روند. به بیان دیگر، برای تجزیه‌ی نسبتاً کامل تولوئن و زایلین به حداقل دمایی برابر با ۱۱۵۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نیاز است. این بدان معناست که در دمای ۸۴۰ درجه‌ای موجود در محفظه احتراق واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران، تقریباً تمامی ترکیبات BTX ورودی به این محفظه به صورت تجزیه نشده از آن خارج شده و به همراه گازهای ورودی به بستر کاتالیستی اول، وارد این بستر می‌شوند.



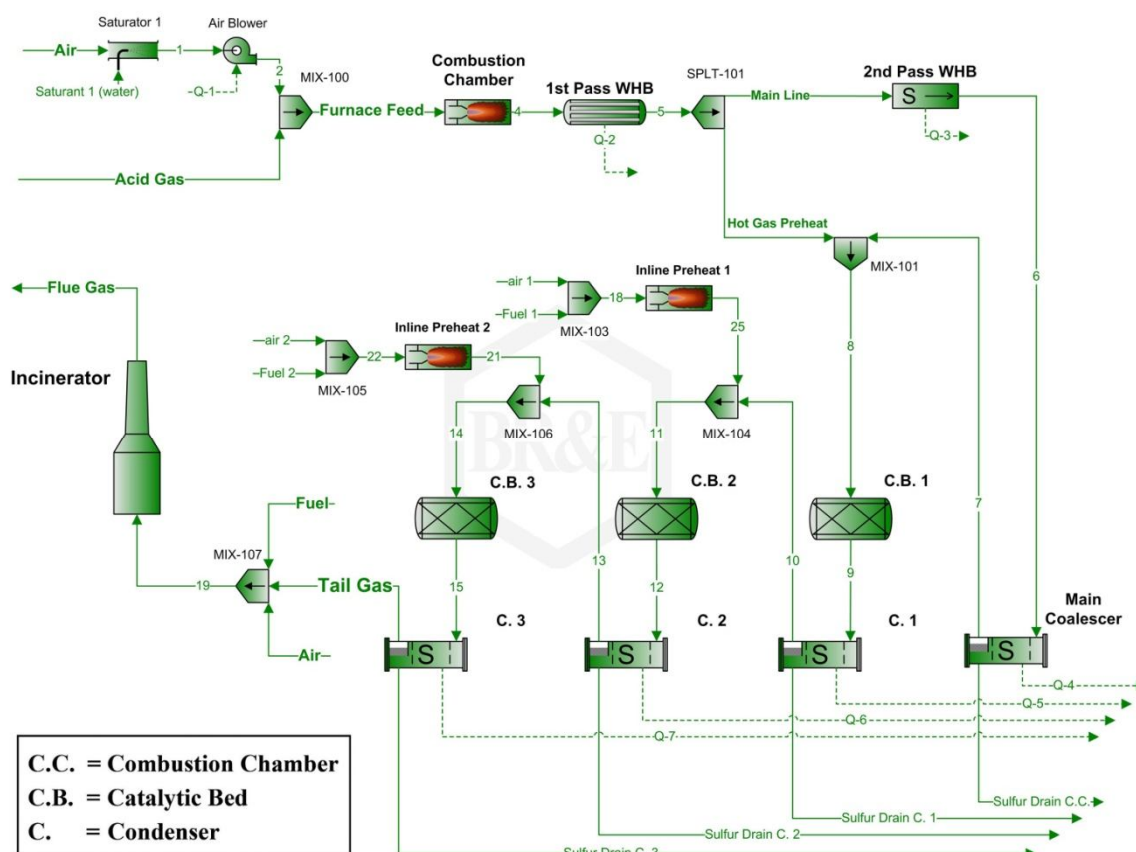
شکل ۵. میزان تجزیه ترکیبات آروماتیک موجود در گاز اسیدی متناسب با افزایش دمای محفظه احتراق [۱۳، ۱۴]

شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد

شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد با توجه به وقوع هم‌زمان شمار بسیاری از واکنش‌هایی که بعضاً در یک

محدوده‌ی دمایی خاص به وقوع می‌پیوندند و همچنین حضور ترکیبات متعدد و انواع مختلف دگر شکل‌های گوگرد (آلوتروپ) در این واکنش‌ها، به مراتب دشوار می‌باشد. از این رو جهت شبیه‌سازی مناسب واحد بازیافت گوگرد و تجهیزات آن (از جمله محفظه احتراق، کندانسورهای گوگرد، زباله سوز و ...) به نرم افزاری مناسب جهت شبیه‌سازی واحدهای بازیافت گوگرد نیاز خواهد بود. در این مقاله، نرم افزار پرومکس با توجه به در دسترس بودن، بهره‌گیری از بسته اطلاعاتی مختص سیستم‌های گوگردی^۱، محیط کار کاربر پسند و دارا بودن تجهیزات فرآیندی متناسب با نیاز واحدهای بازیافت گوگرد به عنوان گزینه‌ای مناسب جهت شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیان مورد استفاده قرار گرفته است. در این راستا، ابتدا واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه خانگیان با داده‌های مربوط به خوراک ورودی (داده‌های طراحی) شبیه‌سازی شده و سپس با ذکر کاستی‌های موجود در شبیه‌سازی صورت پذیرفته در حالت استاندارد، نسبت به رفع این کاستی‌ها اقدام می‌گردد.

شکل (۶)، نمایشگر شماتیکی از شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیان توسط نرم‌افزار پرومکس می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این واحد دارای سه بستر کاتالیستی بوده و گازهای خروجی از واحد پس از سوختن در زباله سوز در اتمسفر رهاسازی می‌شوند. حروف S موجود بر روی تجهیزات به کار رفته در شکل (۶)، نشان دهنده‌ی این است که این تجهیزات، برای انجام فرآیندی خاص بر روی گوگرد توسط نرم‌افزار در اختیار کاربر قرار گرفته است.



شکل ۶. شبیه‌سازی اولیه از واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیان توسط نرم‌افزار پرومکس

¹ Sulfur property package

جدول (۲) به مقایسه میان داده‌های عملیاتی واقعی در شرایط بهینه طراحی با نتایج حاصل از شبیه‌سازی پرداخته است. همان طور که در این جدول مشاهده می‌گردد، نتایج حاصل از شبیه‌سازی به داده‌های عملیاتی طراحی بسیار نزدیک می‌باشند. با این وجود، بازدهی واقعی بازیافت گوگرد در پالایشگاه گاز خانگیران به دلیل بروز مشکلات فرآیندی کمتر از مقادیر طراحی شده (۹۷٪) بوده و بعضاً تا کمتر از ۹۲٪ افت می‌نماید. این افت بازدهی که به صورت عمده به حضور ترکیبات BTX مرتبط می‌باشد به دلیل برخی کاستی‌های موجود در شبیه‌ساز مورد استفاده نمایانگر نشده و از این رو می‌بایست با اعمال اصلاحاتی نسبت به بهبود عملکرد شبیه‌ساز اقدام شود.

جدول ۲: مقایسه‌ای میان داده‌های عملیاتی و داده‌های شبیه‌سازی در شرایط بهینه (بازدهی ۹۷٪)

منبع داده‌ها	عملیاتی	شبیه‌سازی	منبع داده‌ها	عملیاتی	شبیه‌سازی
دمای محفظه احتراق (°C)	۸۴۰	۸۳۸/۸	دمای خروجی از رآکتور دوم (°C)	۲۲۷	۲۲۱/۹
دمای خروجی از رآکتور اول (°C)	۳۱۸	۳۱۶/۰	دمای خروجی از رآکتور سوم (°C)	۱۹۳	۱۹۳/۴

روش محاسبه ترکیبات تعادلی در واکنش‌های شیمیایی

جهت محاسبه ترکیبات تعادلی در یک واکنش شیمیایی، به طور کلی دو روش اصلی بهینه‌سازی توابعی همچون انرژی آزاد گیبس و حل معادلات (خطی و غیرخطی) بر اساس قانون بقای جرم، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵]. در این میان، نرم‌افزار پروماکس از روش حداقل نمودن انرژی آزاد گیبس جهت پیش‌بینی ترکیبات پایدار ترمودینامیکی حاصل از یک واکنش شیمیایی استفاده می‌نماید. در این روش، چنانچه کل انرژی آزاد گیبس یک سیستم تک فاز با دما و فشار مشخص $(G^t)_{T,P}$ ، به صورت تابعی از مول‌های اجزاء درگیر در سیستم نمایش داده شود، $(G^t)_{T,P} = (n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$ ، در شرایط تعادلی، انرژی آزاد گیبس این سیستم ترمودینامیکی حداقل مقدار خود را خواهد داشت. در این شرایط مجموعه‌ای از n_i ها که منجر به حداقل شدن انرژی آزاد گیبس سیستم می‌گردند، توسط روش لاگرانژ به دست می‌آید [۱۶].

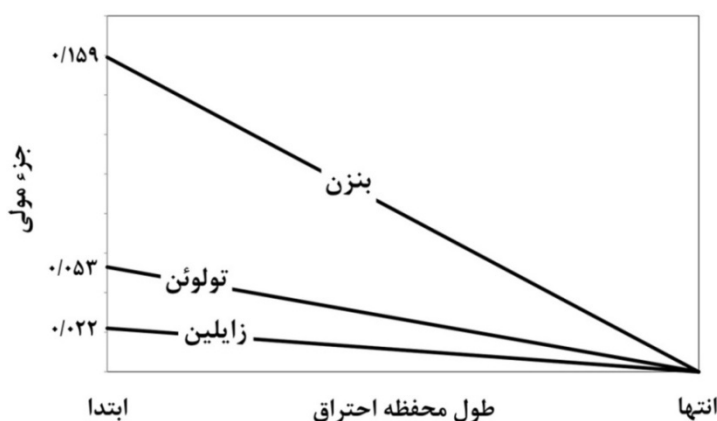
کاستی‌های موجود در شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد

شرکت سولفور اکسپرتز^۱، با بررسی خوراک ورودی به بسترهای کاتالیستی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه خانگیران به این نکته پی برد که عمده دلیل غیر فعال شدن سریع کاتالیست کلاوس در این بسترها، حضور هیدروکربن‌های حلقوی بنزن، تولوئن و زایلین (BTX) در گاز اسیدی ورودی به واحد و عدم حذف این ترکیبات در محفظه احتراق می‌باشد. در حقیقت به دلیل پایین بودن دمای محفظه احتراق، بخش عمده‌ای از BTX ورودی به این محفظه بدون تغییر از آن خارج شده که منجر به غیر فعال شدن کاتالیست کلاوس می‌گردد.

با توجه به مطالب فوق‌الذکر، چنین انتظار می‌رود که BTX ورودی به محفظه احتراق در شبیه‌سازی صورت گرفته توسط نرم‌افزار پروماکس نیز با توجه به دمای نسبتاً پایین محفظه‌ی مذکور (حدود ۸۴۰

¹ Sulphur Experts

درجه سانتی گراد)، بدون تغییر و یا با کاهشی اندک از محفظه احتراق خارج شود. با این وجود، همان طور که در شکل (۷) مشاهده می‌گردد، در شبیه‌سازی صورت گرفته تمامی ترکیبات آروماتیک موجود در گاز اسیدی حتی در دماهای نسبتاً پایین‌تر محفظه‌ی احتراق (همچون ۶۰۰ درجه سانتی گراد) نیز به طور کامل از جریان گاز حذف می‌شوند. علاوه بر این، بسترهای کاتالیستی مورد استفاده در شبیه‌سازی صورت گرفته نیز با توجه به حضور ترکیبات BTX در گاز ورودی به آن‌ها، غیرفعال نمی‌شوند.



شکل ۷. تغییر در جزء مولی ترکیبات BTX در محفظه احتراق شبیه‌سازی اولیه

اگرچه در بسترهای کاتالیستی موجود در نرم‌افزار پرومکس بخشی تحت عنوان Bypass برای در نظر گرفتن میزان غیرفعال شدن کاتالیست مصرفی در نظر گرفته شده است، با این وجود این بخش به صورت خودکار تغییر نکرده و تنها به شکل غیر خودکار (دستی) می‌توان میزان کنارگذر شدن جریان (که نماینده‌ای از میزان غیرفعال شدن بستر می‌باشد) را برای آن تنظیم نمود (شکل ۸). از این رو نیاز است تا ابتدا کاستی‌های موجود در شبیه‌سازی اولیه رفع گردیده و سپس نسبت به شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد در شرایط واقعی (با بازدهی در حدود ۹۲٪) اقدام شود.

❖ رفع کاستی اول: حذف کامل ترکیبات BTX در محفظه احتراق

جهت رفع این مشکل همان طور که در شکل (۹) می‌توان دید، یک جریان جدید حاوی ترکیبات BTX پیش از ورود گاز به بستر کاتالیستی اول به سیستم اصلی تزریق می‌شود. سپس با برازش نمودار مربوط به حذف ترکیبات BTX متناسب با دمای محفظه احتراق (شکل ۵)، یک معادله غیر خطی به فرم معادله (۳) به دست آمد ($R^2 = 0.9985$).^۱ این معادله جهت محاسبه‌ی میزان ترکیبات BTX تخریب نشده خروجی از محفظه احتراق مورد استفاده قرار می‌گیرند. به بیان دیگر، میزان ترکیبات BTX خروجی از محفظه احتراق (میزان ترکیبات BTX ورودی به بستر کاتالیستی اول به واسطه جریان تعریف شده‌ی جدید) متناسب با

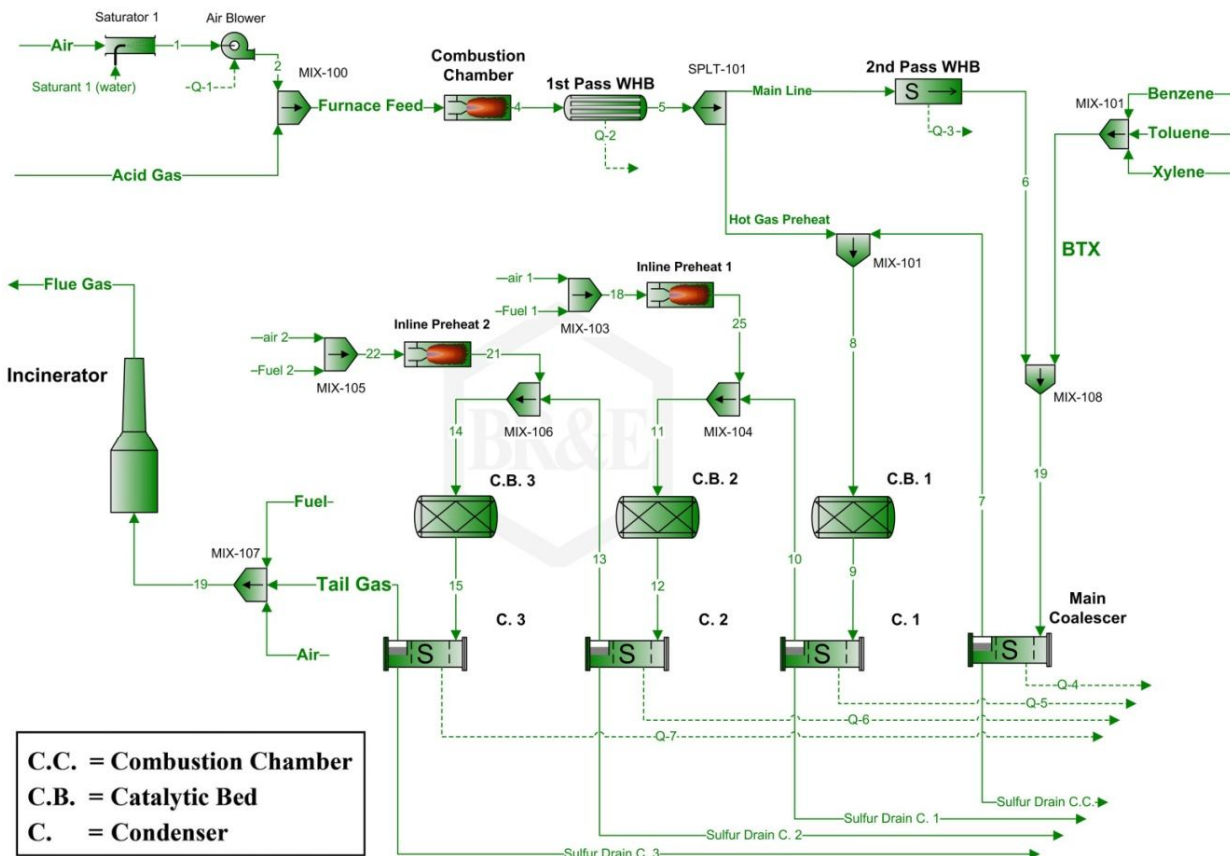
^۱ جهت دست یافتن به معادله‌ی (۳) و ضرایب مربوط به آن، از برازش منحنی تجربی شکل (۵) توسط نرم‌افزار TableCurve2D نسخه‌ی ۵/۰۱ استفاده شده است.

دمای گازهای خروجی از محفظه مذکور تغییر می‌نماید.

Name: C.B. 1

Connections	Process Data	Rating	Streams	Analyses	Tables	Plots	Notes
Grouping		Type Gibbs Minimization					
C.B. 1		Reaction Set					
Constraints		Gibbs Set Hydrolyzing Claus Bed					
Components		Pressure Drop 1.2 psi					
Elements		Pressure Drop Method User Input					
Reactions		Heat Duty 0 Btu/h					
		Maximum Temperature 600.898 °F					
		Temperature Change 136.898 °F					
		Mole Fraction Vapor 100 %					
		Mole Fraction Light Liquid 0 %					
		Mole Fraction Heavy Liquid 0 %					
		Bypass Fraction 5 %					
		Maximum Phases 1					
		Heat Release Curve Increments 10					
		Reactor Increment Type by Bypass					
		Maximum Available Constraints 11					

شکل ۸. تنظیم Bypass Fraction بسترهای کاتالیستی در نرم افزار ProMax



شکل ۹. شبیه سازی صورت گرفته جهت اصلاح مشکل حذف کامل BTX در محفظه احتراق

سپس میزان ترکیبات BTX تزریقی، با توجه به مقدار اولیه ورودی و درصد حذف این ترکیبات در محفظه احتراق محاسبه خواهد شد.

$$\text{BTX کاهش ترکیبات (\%)} = \frac{a + cT + eT^2 + gT^3 + iT^4}{1 + bT + dT^2 + fT^3 + hT^4} \quad (۳)$$

$$\begin{aligned} T &= \text{دمای گازهای خروجی از محفظه‌ی احتراق} & a &= ۵/۷۷۱۵۶۵۱ \\ b &= -۰/۰۰۳۷۰۰۶۹۸۶ & c &= -۰/۰۳۲۰۱۷۹۱۹ \\ d &= ۵/۱۸۴۳۶۳۴ \times ۱۰^{-۶} & e &= ۶/۶۲۰۲۶۳۳ \times ۱۰^{-۵} \\ f &= -۳/۲۷۷۶۲۵۹ \times ۱۰^{-۹} & g &= -۶/۰۴۷۸۸ \times ۱۰^{-۸} \\ h &= ۷/۹۴۹۱۶۲۶ \times ۱۰^{-۱۳} & i &= ۲/۰۶۰۲۳۱۵ \times ۱۰^{-۱۱} \end{aligned}$$

❖ رفع کاستی دوم: عدم غیرفعال شدن خودکار بسترهای کاتالیستی

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، بسترهای کاتالیستی واحد کلاوس در نرم‌افزار پرومکس شامل بخشی تحت عنوان Bypass می‌باشند (شکل ۸) که جهت تنظیم میزان غیرفعال شدن بستر کاتالیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد. علیرغم غیر خودکار بودن میزان غیرفعال شدن بسترهای کاتالیستی مذکور، می‌توان تغییرات Bypass را با استفاده از یک رابطه ریاضی به متغیری خاص وابسته نمود.

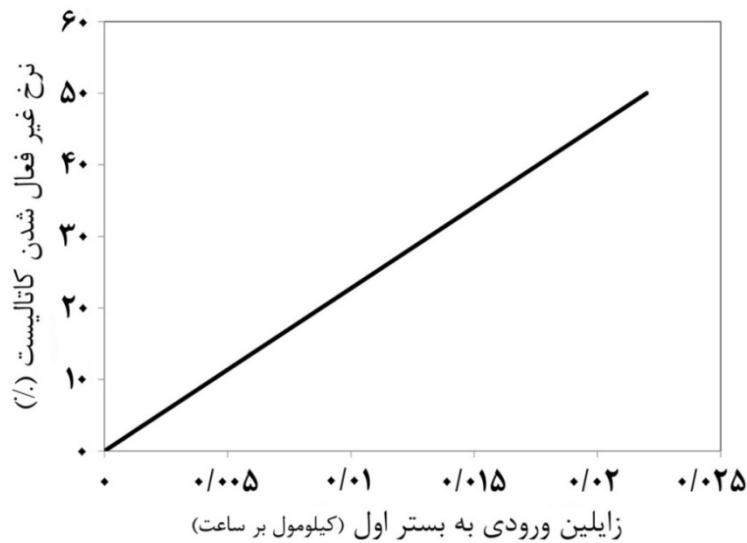
از این رو، جهت رفع این کاستی با توجه به مطالعه صورت گرفته توسط مهندسين شرکت آرامکو [۱۲] مبنی بر غیر فعال شدن عمده‌ی کاتالیست مصرفی بستر اول واحد کلاوس توسط زایلین موجود در خوراک ورودی، از تأثیرات بنزن و تولوئن چشم پوشی گردید (شکل ۳). به بیان دیگر، شدت غیر فعال شدن کاتالیست بستر اول تنها به صورت تابعی از میزان زایلین ورودی به بستر کاتالیستی مذکور (کیلو مول بر ساعت) در نظر گرفته شد. همان‌طور که پیش‌تر مشاهده شده، نرخ غیرفعال شدن به صورت خطی با میزان غلظت زایلین ورودی به بستر کاتالیستی اول در ارتباط است (شکل ۴). همچنین همان‌طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود کاتالیست کلاوس در حضور BTX در آزمایشات صورت گرفته توسط مهندسان شرکت آرامکو، در نهایت حداکثر حدود ۹۰ درصد از کارایی خود را از دست می‌دهد [۱۲].

با این وجود، طبق بررسی‌های تئوری صورت گرفته به کمک شبیه‌سازی واحد بازیافت گوگرد در شرایط بهینه، چنین مشخص شد که کاتالیست کلاوس در واحدهای بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران حداکثر نیمی از فعالیت اولیه‌ی خود را از دست خواهد داد.

روش محاسبه‌ی افت کارایی ۵۰ درصدی بستر اول در واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران بدین صورت است که ابتدا میزان کارایی بسترهای دوم و سوم، با توجه به اختلاف دمای عملی مشاهده شده در ورودی و خروجی آن‌ها محاسبه شد. با توجه به اختلاف دمای گازهای ورودی و خروجی این دو بستر (حدود ۲۰ درجه سانتی‌گراد برای بستر دوم و ۷ درجه سانتی‌گراد برای بستر سوم)، فعالیت این دو بستر به کمک شبیه‌سازی توسط نرم‌افزار پرومکس به ترتیب برابر با ۷۰ و ۸۰ درصد فعالیت ایده آل اولیه به دست آمد. به بیان دیگر با Bypass نمودن حدود ۳۰٪ و ۲۰٪ به ترتیب در بسترهای دوم و سوم، اختلاف دمای مورد نظر به دست می‌آید. پس از این مرحله، با علم به این موضوع که حداقل میزان بازدهی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه خانگیران برابر با ۹۲ درصد است، میزان غیرفعال شدن حداکثری بستر کاتالیستی اول تقریباً برابر با ۵۰ درصد کارایی بهینه محاسبه شد. شکل (۱۱) نمایشی از نرخ غیرفعال شدن بستر کاتالیستی اول متناسب با غلظت زایلین ورودی به این بستر می‌باشد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌گردد، با افزایش زایلین ورودی به بستر کاتالیستی اول، فعالیت کاتالیستی این بستر مشابه با مطالعات شرکت آرامکو به صورت خطی کاهش می‌-



شکل ۱۰. میزان غیرفعال شدن کاتالیست بستر اول در حضور ترکیبات BTX در آزمایشات آرامکو [۱۲]



شکل ۱۱. نرخ غیر فعال شدن کاتالیست بستر اول متناسب با غلظت زایلین ورودی

نتایج و بحث

با اعمال اصلاحات بالا در شبیه‌سازی اولیه، بازدهی کلی بازیافت گوگرد در دمای ۸۴۷/۶۸ درجه سانتی-گرادی محفظه‌ی احتراق، برابر با ۹۱/۸۸٪ به دست آمد که در محدوده‌ی بازدهی واقعی واحد در زمان افت راندمان آن (۹۲٪) می‌باشد. اگرچه در این شبیه‌سازی از تنظیم کردن دستی پارامتر Bypass Fraction در بسترهای دوم و سوم، برای نزدیک شدن به درصد واقعی بازدهی واحد استفاده گردید، اما با توجه به تماس جزئی بسترهای دوم و سوم با عوامل غیرفعال کننده‌ی کاتالیست (نسبت به بستر اول)، مقادیر Bypass Fraction در نظر گرفته شده (۲۰ و ۳۰ درصد برای به ترتیب بسترهای دوم و سوم)، غیر منطقی نمی‌باشند. این امر که به

طور معمول کاتالیست بسترهای دوم و سوم (بر خلاف بستر اول) به طور کامل تعویض نشده و تنها کاتالیست موجود در بالای این بسترها که در تماس بیشتر با گاز ورودی قرار دارند تعویض می‌گردند (top off)، می‌تواند تاییدی بر این گفته باشد.

جدول (۳)، مقایسه‌ای میان داده‌های عملیاتی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی در حالت واقعی برای سه واحد از چهار واحد موجود بازیافت گوگرد پالایشگاه گاز خانگیران می‌باشد. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌گردد، نتایج حاصل از شبیه‌سازی تا حدود زیادی به داده‌های واقعی نزدیک بوده و این امر صحت شبیه‌سازی صورت گرفته را تضمین می‌نماید. لازم به ذکر است که بازدهی معمول بازیافت گوگرد در پالایشگاه خانگیران در حدود ۹۲ درصد بوده و با کاهش بازدهی به کمتر از ۹۰ درصد اقدام به تعویض جزئی یا کلی کاتالیست واحد می‌گردد. در این جدول چنین مشاهده می‌شود که تفاوت‌های اندکی میان داده‌های حاصل از شبیه‌سازی و داده‌های عملیاتی وجود دارد.

در ارتباط با اختلاف موجود در دمای محفظه احتراق در حالت شبیه‌سازی و واقعی، چنین عرض می‌شود که نرم‌افزار پرومکس اختلاط ایده‌آل گازهای در حال احتراق را در نظر می‌گیرد، حال آنکه در حالت واقعی اختلاط کامل و انجام واکنش‌های اصلی به طور ایده‌آل نبوده و از این رو دما کمی کمتر از میزان شبیه‌سازی می‌باشد. به علاوه دمای عملیاتی ثبت شده در واحدهای بازیافت گوگرد به صورت متوسط دمای نقاط مختلف محفظه بوده و حال آنکه در شبیه‌سازی‌های موجود، دمای خروجی از محفظه مورد توجه است.

جدول ۳. مقایسه داده‌های عملیاتی و نتایج شبیه‌سازی در حالت واقعی در واحدهای بازیافت گوگرد خانگیران

عملیاتی			شبیه‌سازی	نوع داده
واحد ۳	واحد ۲	واحد ۱	پرومکس	منبع داده
۹۲	۹۳	۹۲	۹۱/۸۸	راندمان کلی بازیافت گوگرد (%)
۸۴۰	۸۴۰	۸۴۰	۸۴۷/۶۸	دمای محفظه احتراق (°C)
۳۱۳	۳۲۳	۳۲۳	۲۹۸/۸۴	دمای خروجی از رآکتور اول (°C)
۲۲۲	۲۱۳	۲۰۷	۲۲۰/۲۳	دمای خروجی از رآکتور دوم (°C)
۱۹۷	۱۹۶	۱۹۴	۲۰۱/۳۰	دمای خروجی از رآکتور سوم (°C)

همچنین اختلاف دمای مشاهده شده میان دماهای خروجی از بسترهای کاتالیستی حاصل از شبیه‌سازی و مقادیر واقعی، می‌تواند به چگونگی غیرفعال شدن بسترهای کاتالیستی در حالت واقعی و شبیه‌سازی مرتبط باشد. در حالی که در شرایط عملیاتی، بسترهای کاتالیستی از بالا به سمت پایین بستر غیرفعال می‌شوند (به دلیل جهت جریان گاز که از بالا به پایین است)، در شبیه‌سازی صورت گرفته، کل بستر به صورت یکپارچه با افت کارایی مواجه می‌باشد. چنین به نظر می‌رسد که چگونگی غیرفعال شدن بسترهای کاتالیستی به ویژه در حالت واقعی عملیاتی، می‌تواند بر مکانیزم واکنش‌های در حال وقوع در درون بسترهای مذکور تاثیر گذار بوده و منجر به تفاوت دمای مشاهده شده در حالت واقعی نسبت به شبیه‌سازی صورت پذیرفته باشد.

نتیجه گیری

با توجه به اهمیت شبیه‌سازی‌های واقعی در راستای درک بهتر رفتار واحدهای بازیافت گوگرد، در این مقاله ضمن بررسی کاستی‌های موجود در نرم‌افزار پرومکس در حضور ترکیبات سنگین آروماتیک (بنزن، تولوئن و زایلین)، نسبت به ارائه روشی جهت بهبود شبیه‌سازی‌های صورت پذیرفته اقدام شده است. در این راستا، با تعریف یک جریان کنارگذر جدید، استفاده از پارامتر Bypass Fraction در بستر کاتالیستی اول بر پایه‌ی آزمایشات تجربی و در نهایت تنظیم کردن^۱ عملکرد بسترهای کاتالیستی دوم و سوم، شبیه‌سازی اولیه در شرایط ایده‌آل به حالت واقعی خود در حضور ترکیبات سنگین آروماتیک نزدیک گردید. لازم به ذکر است که بر پایه روش ارائه شده در این مقاله، می‌توان نسبت به بررسی سناریوهای گوناگون جهت افزایش بازدهی بازیافت گوگرد (همچون روش‌های پیش‌گرم کردن و (یا) غنی‌سازی خوراک گاز اسیدی ورودی به واحد)، در حضور ترکیبات سنگین آروماتیک، اقدام نمود.

منابع

1. Sulfur Process Technology, SULFUR Broch.-Single page version, Linde Process Plants, Inc, 6100 South Yale Avenue, Suite 1200, Tulsa, Oklahoma 74136, USA, 2012.
2. USGS, United States Geological Survey, Mineral commodity summaries, 2012, pp.198; <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>
3. Sulfur Informational and Commercial Site, Iranian sulfur producers; <http://sulfur.nigc.ir/fa/sulfurtrade/iransulfurproducers>
4. Schoofs, G., Sulfur condensation in Claus catalyst, Hydrocarbon Process., Vol.64, No.2, 1985, pp. 71-73.
5. Rameshni, M. and S. Santo, Production of Elemental Sulphur from SO₂, Rameshni SO₂ Reduction (RSR), WorleyParsons, 125 West Huntington Drive, Arcadia, California 91007, USA, 2005.
6. Asadi, S., et al., An investigation of reaction furnace temperatures and sulfur recovery, Frontiers of Chemical Science and Engineering, Vol. 5, 2011, pp. 362-371.
7. Mattsson-Bose, K. and Lyddon, L.G., Using a process simulator to improve sulphur recovery, SULPHUR-LONDON, 1997, pp. 37-42.
۸. حمیدرضا مهدی پور و همکاران، طراحی بهینه یک واحد صنعتی بازیافت گوگرد با خوراک گاز اسیدی رقیق، چهاردهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، تهران، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۹۱.
۹. شیما ابراهیم زاده رجایی و روئین حلاج، مدلسازی کوره تبدلی گاز H₂S به SO₂ در واحد کلاوس با استفاده از روش تجربی و سترن، دوماهنامه مهندسی شیمی ایران، سال هشتم، شماره ۳۹، ۱۳۸۸، صفحات ۵۱-۶۶.
۱۰. اکبر شاهسوند و امیر انفرادی، شیوه‌های نوین بازیافت گوگرد در صنایع نفت و گاز، دوماهنامه مهندسی شیمی ایران، سال هشتم، شماره ۳۹، ۱۳۸۸، صفحات ۵۰-۳۹.
11. Street, R. and M. Rameshni, Sulfur Recovery Unit Expansion Case Studies, WorleyParsons, 125 West Huntington Drive, Arcadia, California 91007, USA, 2011.
12. Crevier, P.P., et al., Quantifying the effect of individual aromatic contaminants on a Claus Catalyst, Saudi Aramco Journal of Technology, 2001, pp. 46-54.

¹ Tune

13. Flowers, J., Chow, T., and Wong, V., Tackling Contaminants in Sulfur Recovery, Sulphur, Vol. 333, 2011, pp. 42-58.

۱۴. علی اصغر محجوبی، بررسی مشکلات عملیاتی و ارائه راهکار در واحدهای پالایش گاز، فصل هفتم: بهینه‌سازی واحدهای بازیافت گوگرد جهت افزایش راندمان، ۱۳۸۷، صفحات ۲۸۰-۳۰۸.

۱۵. نیما روحپور، اسکندر کشاورز علمداری، حداقل کردن انرژی برای محاسبه تعادل در سیستم‌های ترمودینامیکی، پنجمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۰.

16. Amin, N.A.S. and E.P. Soon, Gibbs Energy Minimization Method for Analysis of Methane Oxidation to Higher Hydrocarbons, Jurnal Teknologi, Vol. 48, 2008, pp. 33-50.