

روش بهینه کنترل آلاینده‌های خروجی از واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه نفت

لیلا خازینی^۱، اسماعیل فاتحی فر^{۱*}، رضا علیزاده^۱

۱. تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، مرکز تحقیقات مهندسی محیط زیست

۲. شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران

پیام نگار: fatehifar@sut.ac.ir

چکیده

با توجه به ماهیت آلاینده‌های واحدهای بازیافت گوگرد صنایع پالایش نفت و گاز و همچنین محدودیت روزافزون مقررات زیست محیطی، تصفیه بیشتر گازهای انتهایی واحدهای بازیافت گوگرد، ضروری است. در این پژوهش، ابتدا مطالعات کاملی از قبیل شرایط عملیاتی و جریانهای خروجی بر روی واحدهای بازیافت گوگرد پالایشگاه نفت صورت گرفت. مطالعات بعدی بر شناسایی فرایندهای تصفیه گازهای انتهایی استوار شد که فرایندهای بستر خشک، زیر نقطه شبنم گوگرد، فرایند بر پایه آمین، فرایند بر پایه کاهش و اکسایش از جمله فرایندهای متداول و مهم تصفیه گازهای انتهایی در صنعت پالایش شناسایی شدند. در ادامه، واحد بازیافت گوگرد یکی از پالایشگاههای کشور انتخاب و گازهای انتهایی خروجی آن از نظر شدت جریان و آنالیز ترکیبات موجود به طور کامل بررسی شد. با توجه به نتایج به دست آمده در این قسمت و نیز مطالعات پایه و الزامات زیست محیطی و فرایندهای تصفیه گازهای انتهایی، روش هیدروژن‌دار کردن بر پایه آمین به عنوان روش بهینه برای حذف موثر ترکیبات گوگردی گازهای انتهایی از قبیل دی اکسید گوگرد و سولفید هیدروژن واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه نفت انتخاب شد.

کلمات کلیدی: واحد بازیافت گوگرد، واحد کلاوس، فرایند تصفیه گازهای انتهایی، فرایند بر پایه آمین، دی اکسید

گوگرد، سولفید هیدروژن

۱- مقدمه

گوگرد موجود در نفت خام که ناخواسته وارد محصولات نهایی می‌شود، با توجه به استانداردهای زیست محیطی، بایستی کاهش یابد که در پالایشگاهها این عمل توسط هیدروژن‌دار کردن و تبدیل ترکیبات گوگردی به سولفید هیدروژن صورت می‌پذیرد. سولفید هیدروژن خروجی از این فرایندها بعد از جذب در واحد آمین به سمت واحد بازیافت گوگرد می‌رود تا گوگرد عنصری قابل فروش

تولید شود. عمده‌ترین و مهمترین فرایند بازیافت گوگرد فرایند کلاوس است که بیش از نیمی از واحدهای بازیافت گوگرد با این فناوری در حال کار هستند. مهمترین پارامتر جهت انتخاب فرایند کلاوس، ظرفیت واحد بازیافت گوگرد است. فرایند کلاوس بهترین انتخاب برای واحدهایی است که روزانه بیش از ده الی پانزده تن در روز، گوگرد تولید می‌کنند [۲ و ۱]. واکنش اصلی فرایند کلاوس یک واکنش تعادلی است. لذا تبدیل صد در صد، حاصل نمی‌شود و

توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایران برای واحد گوگرد بدون در نظر گرفتن ظرفیت آن و صرفاً برای دی اکسید گوگرد تدوین شده که ۸۰۰ ppm و در بعضی موارد ۱۰۰۰ ppm است [۷]. در صورتی که خروجی‌های واحد کلاوس پالایشگاه‌های ایران اغلب اوقات بسیار بالاتر و به چند هزار ppm می‌رسد.

جدول ۳- استاندارد بازدهی واحد کلاوس به ازای

ظرفیت واحد [۶]

بازدهی (%)	تن در روز
۹۷	<۲۰
۹۸	۲۰-۵۰
۹۹٫۸	>۵۰

ترکیب گازهای انتهایی واحد کلاوس بسته به نوع واحد می‌تواند بسیار متفاوت باشد. جدول (۴) ترکیب احتمالی گازهای خروجی از واحد کلاوس را نشان می‌دهد.

اثرات گازهای خروجی واحدهای بازیافت گوگرد بر همگان آشکار است. گاز سولفید هیدروژن، گازی بیرنگ، بسیار سمی، قابل اشتعال و بدبو است که باعث سمی شدن قسمت‌های مختلفی از بدن و آسیب رساندن به سیستم عصبی می‌شود و اثرات آن با اثرات سیانید هیدروژن برابری می‌کند، به طوری که در غلظت‌های بالاتر از ۱۰۰۰ ppm باعث مرگ آنی فرد می‌گردد. اکسیدهای گوگرد نیز به دلیل تشکیل بارانهای اسیدی از زمانهای قدیم همواره مورد توجه متخصصان زیست محیطی بوده است. از جمله اثرات بارانهای اسیدی، تخریب جنگلها، اسیدی کردن خاک و دریاچه ها، تخریب ساختمانها و نیز اثرات منفی بر سلامت انسان است [۱۲]. با در نظر گرفتن محدودیتهای زیست محیطی و نواقص واحد کلاوس در تبدیل کامل سولفید هیدروژن، لزوم حذف ترکیبات گوگردی از گازهای انتهایی واحد کلاوس بیش از پیش آشکار می‌شود.

جدول ۴- ترکیب احتمالی گازهای خروجی از واحد کلاوس

H ₂ S (%)	SO ₂ (%)	S (%)	COS (%)	CS ₂ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ O (%)	مرجع
۰٫۷	۰٫۶	۰٫۵	۰٫۱	۰٫۴	۳۳		تراز	[۸]
۱-۰٫۴	۰٫۵				تراز			[۹]
۲-۰٫۴	۱-۰٫۲				تراز			[۱۰]
۲-۱	۱-۰٫۵				تراز			[۱۱]

همواره مقداری ترکیبات گوگردی واکنش نداده از سیستم خارج می‌گردد [۳].

بازدهی واحد کلاوس برحسب تعداد مراحل راکتور و برحسب نوع گازهای ورودی، مقادیر متفاوتی دارد. به عنوان مثال، بازدهی واحد کلاوس برای واحدهای دو راکتوری حدود ۹۴٪ الی ۹۷٪ می‌باشد [۴]. اطلاعات تکمیلی در جدول‌های (۱) تا (۳) آورده شده است و حال آنکه، استاندارد بازدهی واحدهای بازیافت گوگرد بیشتر از این مقادیر است و روز به روز محدودتر نیز می‌شود. به عنوان مثال، مطابق قوانین سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، بازدهی واحد کلاوس با ظرفیت بالاتر از ۲۰ تن در روز باید حدود ۹۹٫۸٪ و یا میزان سولفید هیدروژن خروجی از واحد کلاوس باید ۲۵۰ ppm باشد [۵]. مطابق استاندارد دیگر، از سال ۱۹۹۳ بازدهی واحدهای بالاتر از ده تن در روز باید ۹۹٫۸٪ باشد [۶].

جدول ۱- بازدهی واحد کلاوس به ازای تعداد راکتورها [۴]

تعداد مراحل راکتور	بازدهی واحد کلاوس
یک	٪۹۰
دو	٪۹۷ ~ ٪۹۴
سه	٪۹۷ ~ ٪۹۴

جدول ۲- بازدهی واحد کلاوس به ازای تعداد راکتورها

و غلظت گاز ورودی [۵]

تعداد مراحل راکتور	گاز غنی	گاز رقیق
دو	٪۹۵	٪۹۳
سه	٪۹۷	٪۹۶

در ایران، استانداردها روزآمد نبوده‌اند و تنها استاندارد تدوین شده

۲- مروری بر تحقیقات گذشته

فرایندهای متعددی جهت تصفیه گازهای انتهایی واحد کلاوس به کار گرفته شده است که مهمترین و پرکاربردترین آنها در ادامه آورده شده است.

۱-۲ فرایندهای بستر خشک

فرایند کلاوس پول^۱ یا فرایند تولید گوگرد مایع یکی از مثالهای این فرایند است. در این نوع فرایندها از واکنش کلاوس استفاده می‌شود، به این صورت که واکنش در یک راکتور تماسی آکنده با جریانهای متقابل و با حضور یک واسطه مانند یک حلال آلی مانند پلی اتیلن گلیکول و کاتالیزگر سدیم سالیسیلات و یک کاتالیزگر متشکل از نمکهای (قلیایی/ قلیایی خاکی) اسیدهای آلی واکنش کلاوس صورت می‌پذیرد. گوگرد تولید شده از این فرایند به صورت مایع است. باقی ماندن مقداری دی اکسید گوگرد و سولفید هیدروژن در سیستم از معایب این فرایند است [۱۳]. از دیگر معایب این فرایند، واکنشهای جانبی در راکتور است که موجب تولید محصولات ناخواسته‌ای مانند نمک سولفاتهای قلیایی و تیوسولفاتها می‌شوند و با کاهش فعالیت کاتالیزگر، جامدات، تجمع پیدا کرده و خلوص گوگرد بازیافتی را کاهش می‌دهند [۱۴]. بازدهی این فرایند حدود ۹۹/۹٪ است [۱۵ و ۱۶].

۲-۲ فرایندهای زیر نقطه شبنم گوگرد

فرایند زیر نقطه شبنم گوگرد^۲ فرایند دیگری جهت تصفیه گازهای انتهایی است. در این فرایند با توجه به اینکه واکنش کلاوس یک واکنش تعادلی و گرمازاست، دما تا زیر نقطه شبنم گوگرد (۱۴۹°C~۱۳۲) پایین می‌آید. با این عمل، گوگرد موجود در فاز گاز مایع شده و از واکنش حذف می‌گردد، لذا تعادل به سمت تولید گوگرد بیشتر پیش می‌رود. گوگرد مایع شده بر روی سطح کاتالیزگر می‌نشیند که به تناوب کاتالیزگر احیا شده و گوگرد آن جدا می‌شود [۱۷]. برای این منظور همواره دو بستر کاتالیزی مورد نیاز است که یکی در حال انجام واکنش کلاوس و دیگری جهت جداسازی گوگرد از کاتالیزگر در حال احیا می‌باشد. بازدهی کلی این واحد حدود ۹۸/۵ درصد است [۱۸]. کاتالیزگر این فرایند آلومین

است که به علت تخلخل زیاد و فراهم آوردن ظرفیت بالا برای جذب (کاهش دفعات احیا)، گوگرد نقش عمده‌ای در بازدهی واحد دارد [۱۹].

۳-۲ فرایند بر پایه آمین

از جمله فرایندهای بر پایه این روش، فرایند اسکات (SCOT)^۳ به کار گرفته شده توسط شرکت شل است. در این فرایند، ابتدا گازهای انتهایی توسط یک گاز احیاگر مانند هیدروژن در یک راکتور ثابت بستر به سولفید هیدروژن تبدیل شده و سپس بعد از کاهش دما وارد یک برج جذب با جاذب آمین، می‌شوند. بازدهی این واحد، بالاتر از دیگر فرایندها و در حدود ۹۹/۹٪ است که با تغییر شرایط می‌تواند بازدهی بالاتری نیز داشته باشد. این فرایند، جزء بهترین فرایندهای کنترلی موجود (BACT)^۴ محسوب می‌شود [۲۰].

۴-۲ فرایند مبتنی بر احیا

از جمله فرایندهای مبتنی بر این روش، فرایند (بیون- استرتفورد)^۵ و یا لوکت^۶ است. گازهای حاوی سولفید هیدروژن با محلول قلیایی مانند نمک دی سدیم آنتراکینون دی سولفونات و وانادات سدیم محلول در آب (محلول بیون) در یک برج جذب با جریان ناهمسو شستشو داده می‌شود. در این فرایند، محلول مورد نظر احیا می‌شود و سولفید هیدروژن را به گوگرد، اکسید می‌کند. سپس جاذب غنی از گوگرد در یک برج دفع با اکسیژن تماس پیدا می‌کند و گوگرد عنصری به صورت کف در بالای برج شناور می‌ماند. آنگاه با صاف کردن کف تولیدی، گوگرد از آن جدا می‌شود.

یکی دیگر از این نوع محلولهای واسطه، به نام استرتفورد معروف شده است که با اضافه کردن یک محلول آلدئیدی مانند فرمالدهید به محلول قبلی تهیه می‌شود. محلول استرتفورد بازدهی برج را بهبود می‌بخشد و موجب تولید کمتر محصولات جانبی مانند نمکهای تیوسولفات می‌شود [۲۱]. برای دستیابی به بازدهی بالاتر در این فرایندها پیشنهاد شده است که ابتدا تمامی ترکیبات گوگردی به سولفید هیدروژن تبدیل شود و سپس با محلول واسطه مورد نظر به گوگرد عنصری احیا گردد [۲۲]. عمل هیدروژن‌دار کردن نیز توسط یک گاز احیاگر مانند هیدروژن در بستری کاتالیزی با

3. Shell Claus Offgas Treating System
4. Best Available Control Technology
5. Beavon/ Stretford
6. Lo- Cat

1. Clauspool
2. Cold Bed Absorption (CBA)

فلزات فعال گروه‌های VIIA، VIA و VIIIA صورت می‌پذیرد [۲۰]. یکی دیگر از فرایندهای احیا، استفاده از گروه‌های چندگانه آهنی بعنوان محلول واسطه است که با احیای Fe^{3+} موجود در محلول به Fe^{2+} ، سولفید هیدروژن را به گوگرد عنصری اکسید می‌کند [۲۳]. محلول واسطه این فرایند، لوکت نامیده می‌شود. در این فرایند نیز جهت رسیدن به بازدهی حداکثر، ابتدا با هیدروژن‌دار کردن، تمامی ترکیبات گوگردی موجود در گازهای انتهایی به سولفید هیدروژن تبدیل می‌شود و سپس به مرحله شستشو هدایت می‌گردد. بازده این واحد ۹۹/۸۵٪ است. مراحل اولیه فرایند بر پایه احیا شبیه فرایندهای مبتنی بر پایه آمین است ولی در مرحله بعد از هیدروژن‌دار کردن تفاوت‌های اساسی با هم دارند.

استفاده از فرایند احتراق و تبدیل آن به دی اکسید گوگرد است. این فرایند در کوره زباله‌سوز^۱ صورت می‌گیرد. در این کوره با افزایش دما به ۶۵۰ درجه سلسیوس، ترکیبات گوگردی به دی اکسید گوگرد اکسید می‌شوند. این فرایند، آلودگی زیادی را وارد محیط می‌کند و مصرف سوخت در آن بسیار بالاست [۲۴]. عمده ترین عیب این واحد، آلودگی بسیار بالای آن است که ترکیبات گوگردی تنها با تغییر شیمیایی نوع ترکیب، وارد محیط می‌شوند و هیچگونه عملیات حذف آلاینده‌ها روی آن صورت نمی‌گیرد.

۲-۶ مقایسه فرایندهای تصفیه

جهت انتخاب یک فرایند بهینه برای واحد پالایشگاهی مورد نظر مقایسه‌ای در مورد فرایندهای فوق صورت گرفته و نتایج آن در جدول (۵) آورده شده است.

۲-۵ فرایند اکسایش

یکی از ابتدایی‌ترین فرایندها جهت کاهش میزان سولفید هیدروژن،

جدول ۵- مقایسه فرایندهای مهم تصفیه گازهای انتهایی

معایب	مزایا	بازدهی (%)	نام فرایند
- باقیماندن مقداری سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد - تولید محصولات جانبی - لزوم رعایت دقیق نسبت استوکیومتری	بازدهی بالا	۹۹/۹	تولید سولفور مایع
- گرفتگی و مسموم شدن کاتالیزگر توسط گوگرد - لزوم رعایت دقیق نسبت استوکیومتری	- عملیات در دمای پایین - هدایت واکنش کلاوس در جهت مطلوب	۹۸/۵	زیر نقطه شبنم گوگرد
- هزینه سرمایه گذاری و عملیاتی بالا - پیچیدگی عملیات در صورت فقدان گاز احیاگر هیدروژن	- حذف بسیار موثر سولفید هیدروژن - عدم تولید پسماند - عدم نیاز به رعایت استوکیومتری دقیق - انعطاف پذیری واحد نسبت به خوراک ورودی - بازدهی قابل قبول با کلاوس دو راکتوری - قابل استفاده بودن آمین مصرفی در واحدهای دیگر - انعطاف پذیری واحد نسبت به انتخاب واکنشگرها	۹۹/۹۹	بر پایه آمین
- عدم توانایی حذف تمام ترکیبات گوگردی - تشکیل نمکهای تیوسولفات و ایجاد خوردگی در سیستم - کیفیت پایین گوگرد تولیدی - تولید پسماند	عدم نیاز به رعایت نسبت استوکیومتری	۹۸/۵	بیون استر تفورد
- تشکیل رسوب نامحلول هیدروکسید آهن - تولید نمکهای تیوسولفات، هیدروسولفات - رشد باکتریها و تولید پسماند - ناپایداری گرمایی	عدم نیاز به رعایت نسبت استوکیومتری	۹۹/۸۵	لوکت
- آلودگی بسیار بالا - مصرف انرژی بالا	فرایند بسیار ساده و ابتدایی	-	اکسایش

با توجه به اینکه از بین فرایندهای معرفی شده دو گروه فرایندهای بر پایه احیا و فرایندهای بر پایه آمین کاربرد زیادی در صنعت نفت دارند، در این قسمت برای انتخاب فرایند بهینه خصوصیات این دو فرایند با جزئیات بیشتری در جدول (۶) آورده شده است.

۷-۲ تاریخچه فرایند بر پایه آمین

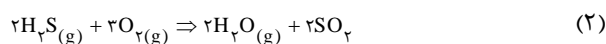
سابقه فرایندهای تصفیه گازهای انتهایی به سال ۱۹۷۳ بر می‌گردد که فرایند هیدروژن‌دار کردن بر پایه آمین جهت افزایش بازدهی واحد کلاوس مورد استفاده قرار گرفت و بیش از صد و بیست واحد با ظرفیتهای مختلف احداث شد [۲۶]. در سال ۱۹۷۹ جهت تامین دمای فرایند هیدروژن‌دار کردن پیشنهاد شد که مقداری از گاز هیدروکربنی با اکسیژن، محترق شود، سپس محصولات احتراق با هیدروژن و گازهای انتهایی مخلوط شود و بدین ترتیب دمای واکنش هیدروژن‌دار کردن تأمین گردد [۲۲]. در سال ۱۹۸۵ مطالعاتی بر روی حذف آب از سیستم انجام گرفت و نتیجه گرفته شد که به دلیل حذف مشکلاتی مانند خوردگی و هزینه های بالا، بهتر است که آب موجود در سیستم بعد از خارج شدن از واحد کلاوس و قبل از راکتور هیدروژن‌دار کردن، حذف شود. علاوه بر آن، فرایندی جهت حذف با اکسید مس معرفی شد که از جاذب اکسید مس در مراحل اولیه به عنوان کاتالیزگر و در مراحل بعدی به عنوان جاذب استفاده می‌شد که حساس به آب نیست [۲۷]. یک شبیه‌سازی نیز برای کل واحد بازیافت گوگرد در سال ۱۹۹۰ از قبیل

واحد جذب با آمین، واحد کلاوس و واحد تصفیه گازهای انتهایی انجام شد و شرایط عملیاتی در آن مورد بحث قرار گرفت [۲۸]. در سال ۱۹۹۳ توسط پولاسک و همکارانش، مدلسازی بر روی واحد هیدروژن‌دار کردن و جذب با آمین صورت گرفت و میزان تأثیر پارامترهای مختلف بر بازدهی واحد به دست آمد [۱]. در سال ۲۰۰۱ نیز در مورد فرایند جذب با آمین مطالعه‌ای انجام گرفت و تأثیر پارامترهای مختلف از قبیل تغییر در شرایط ورودی واحد کلاوس، خلوص هیدروژن، دمای بستر کاتالیزگر و میزان ترکیبات گوگردی سنجیده شد [۲۹]. بهبود فرایند هیدروژن‌دار کردن بر پایه آمین به‌طور مرتب صورت می‌گرفت. در سال ۲۰۰۲ برند مطالعاتی جهت کاهش هزینه های این فرایند انجام داد [۳۰] و در سالهای ۲۰۰۲ و ۲۰۰۳ نیز دو گروه مجزا در مورد استفاده از یک آمین دوگانه مانند دی ایزو پروپانول آمین (DIPA) مطالعه کردند و نتایج نشان داد که استفاده از این آمین، باعث کاهش هزینه‌ها و اندازه کمتر تجهیزات و نیز بازدهی بالا می‌شود. لذا صد و شصت واحد در حال کار از این آمین بهره بردند [۲۷ و ۲۵]. گروه رجانی و کلاین نیز با تلفیق فرایند هیدروژن‌دار کردن بر پایه آمین و روش زیست‌شناختی، فرایند جدیدی ابداع کردند که با جایگزینی واحد تصفیه زیست‌شناختی به جای آمین، سولفید هیدروژن به گوگرد عنصری تبدیل می‌شد و نتایج نیز رضایتبخش بود [۳۳ و ۳۲]. توسط ماسی مطالعه‌ای بر روی کاهش دمای واکنش هیدروژن‌دار کردن در فرایند بر پایه آمین انجام گرفت که با تعویض کاتالیزگر

جدول ۶- مقایسه فرایندهای بر پایه احیا و فرایندهای بر پایه آمین [۲۵]

فرایندهای بر پایه آمین	فرایندهای بر پایه احیا
مصرف انرژی بسیار بالا	مصرف انرژی بسیار بالا
کیفیت بالای گوگرد تولیدی	کیفیت پایین گوگرد تولیدی
سادگی عملیات برای کاربر	عملیات پیچیده
حذف تمامی ترکیبات گوگردی	عدم حذف محصولات غیر از سولفید هیدروژن
ارزان و در دسترس بودن مواد شیمیایی و کاتالیزگر	هزینه بالای مواد شیمیایی
عدم وجود مسائل گرفتگی	وجود مسائل گرفتگی
عدم تولید پسماند	تولید پسماند
بازدهی بالاتر تصفیه	
کمتر بودن دفعات توقف واحد ^۱	

1. Shut Down



سپس با اختلاط این جریان و دو سوم باقیمانده جریان سولفید هیدروژن، واکنش (۱) انجام می‌پذیرد. این واکنش در کوره مافل با دمای حدود ۸۵۰ الی ۱۳۵۰ درجه سلسیوس صورت می‌پذیرد. تقریباً ۶۰ الی ۷۰ درصد از کل گوگرد تولیدی در مرحله حرارتی (کوره مافل) تولید می‌شود. گازهای خروجی از مافل، سرد می‌شود و گوگرد آن به شکل مذاب جدا می‌گردد. جریان گازی عاری از گوگرد عنصری دوباره گرم شده و وارد مراحل تبدیل کاتالیزی می‌شود تا با فراهم آوردن شرایط بهتر واکنش سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد کامل شود. فرایند کلاوس می‌تواند یک، دو و یا سه راکتوری باشد. که در اکثر پالایشگاههای کشور واحدهای کلاوس دو راکتوری است. در شکل (۱) طرح اجمالی کلی واحد کلاوس نشان داده شده است.

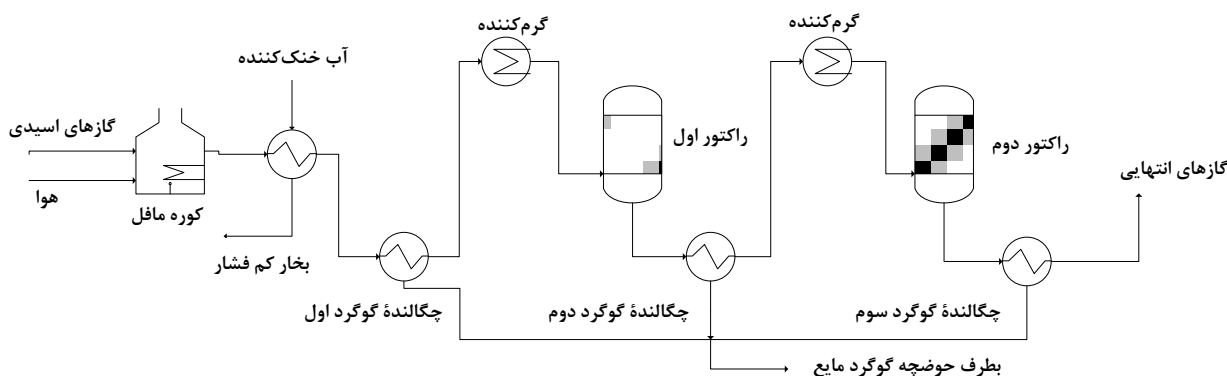
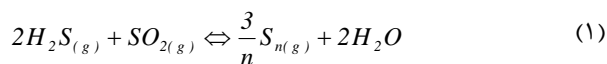
بازدهی معمول واحد کلاوس دو راکتوری ۹۴٪ است، ولی در اکثر پالایشگاههای نفت، به دلیل عدم وجود کنترل کننده های مناسب، بازدهی به پایین تر از ۹۰٪ و حتی در برخی مواقع به ۸۶٪ نیز رسیده است. ترکیب و شدت جریانهای ورودی و خروجی این واحد، نوسانات بسیاری دارد که معضلات این واحد را بیشتر کرده است. گازهای خروجی واحد کلاوس شامل دی اکسید گوگرد و سولفید هیدروژن واکنش نداده هستند. شکل (۲) غلظت آلاینده های خروجی از واحد کلاوس را طی یک دوره اندازه گیری در یکی از پالایشگاههای کشور نشان می‌دهد.

هیدروژن دار کردن دما با چهل درجه کاهش به دویست درجه سلسیوس رسید و مصرف سوخت نیز در سیستم تا حد زیادی کاهش یافت. همچنین بازدهی کاتالیزگر بهبود یافت [۳۵ و ۳۴]. مک و همکارانش برای بهبود عملکرد سیستمهای مبتنی بر آمین، جهت احیای آمین مصرفی، روش تعویض یونی را پیشنهاد کردند [۳۶].

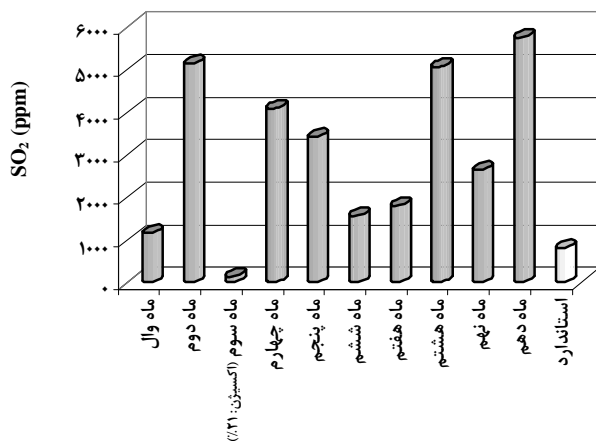
در ایران متاسفانه، هیچ فرایند تصفیه‌ای بر روی گازهای خروجی از واحد کلاوس پالایشگاهها صورت نمی‌گیرد و فقط بعد از تبدیل ترکیبات به دی اکسید گوگرد در زباله‌سوز وارد محیط می‌شود، که در اکثر موارد، غلظت گاز دی اکسید گوگرد به چند هزار ppm می‌رسد و نه فقط در مورد فرایند مبتنی بر آمین، بلکه در مورد هیچ فرایند تصفیه گازهای خروجی واحد کلاوس تحقیقی صورت نگرفته است. لذا تحقیق حاضر تنها تحقیق کاربردی جهت تصفیه گازهای انتهایی واحد کلاوس خواهد بود.

۳- واحد باز یافت گوگرد پالایشگاه نفت

با توجه به اینکه واحد باز یافت گوگرد اکثر پالایشگاهها از نوع کلاوس می‌باشد، در ادامه، شرح مختصر فرایند کلاوس آورده شده است. واکنش کلاوس به صورت فرمول (۱) است. در این فرایند، برای تامین دی اکسید گوگرد مورد نیاز، یک سوم از جریان سولفید هیدروژن ورودی به واحد در یک کوره حرارت داده می‌شود و با اکسیژن مطابق واکنش (۲) ترکیب می‌گردد.



شکل ۱- طرح اجمالی کلی واحد کلاوس



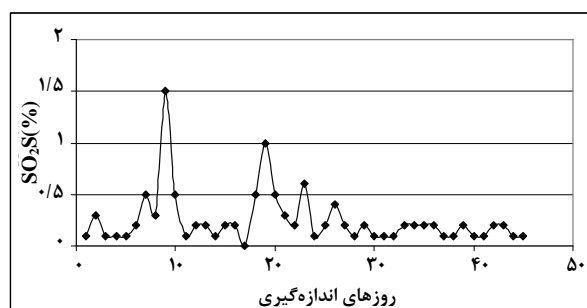
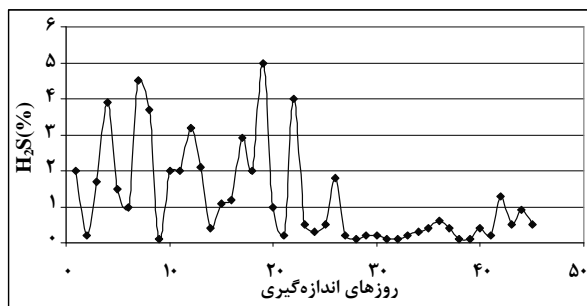
شکل ۴- غلظت دی‌اکسید گوگرد خروجی از کوره زباله‌سوز واحد بازیافت گوگرد (کلاوس)

۴- انتخاب واحد بهینه

جهت انتخاب فرایند بهینه تصفیه گازهای انتهایی، موارد مختلفی باید مورد توجه قرار گیرد که عبارتند از:

- ۱- غلظت گوگرد خروجی و بازدهی واحد
 - ۲- غلظت ناخالصی‌های موجود، میزان سولفید هیدروژن، ترکیب گاز خوراک و مشخصات الزامی گاز تصفیه شده
 - ۳- ارزیابی فرایند با در نظر گرفتن سادگی عملیات، هزینه‌های عملیات، هزینه‌های سرمایه‌گذاری و موقعیت واحد [۳۷].
- با توجه به فرایندهای تصفیه موجود (جدول‌های (۵) و (۶)) و مشخصات واحد کلاوس پالایشگاه مورد نظر جهت تصفیه گازهای انتهایی واحد کلاوس، فرایند بر پایه آمین پیشنهاد می‌شود. دلایل این پیشنهاد به شرح زیر است:

- این فرایند جزء بهترین فرایندهای کنترلی موجود (BACT) شناخته شده است.
- میزان خروجی سولفید هیدروژن واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه مورد نظر بالاست و با توجه به بازدهی بالای این روش، آلاینده‌ها به طور مؤثر از گازهای انتهایی حذف خواهند شد.
- گاز هیدروژن (واحد تولید هیدروژن) در پالایشگاه مورد نظر موجود است.
- در پالایشگاه مورد نظر، به دلیل عدم وجود سیستم تصفیه پسماند و نیز محل دفع، تمایلی به فرایندهای تولیدکننده پسماند وجود ندارد. لذا فرایند مذکور با توجه به عدم تولید پسماند، گزینه مطلوبی است.



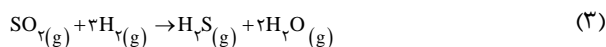
شکل ۲- تغییرات غلظت سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد خروجی از واحد بازیافت گوگرد (کلاوس)

گازهای خروجی از واحد، وارد کوره زباله‌سوز می‌شوند و پس از ترکیب با هوا و تبدیل ترکیبات گوگردی به دی‌اکسید گوگرد، وارد اتمسفر می‌شوند. در شکل (۳) تصویری از دودکش کوره زباله‌سوز واحد بازیافت گوگرد و در شکل (۴) غلظت خروجی دی‌اکسید گوگرد از دودکش زباله‌سوز در مدت یکسال اندازه‌گیری نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل‌های (۳) و (۴) پیداست آلودگی زباله‌سوز بسیار بالا و در تمامی اندازه‌گیری‌ها بالای حد استاندارد است. به غیر از ماه سوم که در آن ماه دریچه‌ها باز هستند و همان‌طوری که در شکل نیز آمده است، کل جریان، مشخصات هوا را دارد.



شکل ۳- کوره زباله‌سوز واحد بازیافت گوگرد (کلاوس)

گازهای انتهایی غنی از هیدروژن مخلوط می‌گردد. جهت به دست آوردن دمای ثابت در راکتور هیدروژن‌دار کردن باید به طور مرتب مقادیر گازهای هیدروکربنی و اکسیژن تنظیم شوند. در این فرایند، اکسیژن به میزان استوکیومتری مصرف می‌شود. بعد از مرحله احتراق و تامین گرما در راکتور کاتالیزی، کلیه ترکیبات گوگردی به سولفید هیدروژن تبدیل می‌شود. فلزات /Th /V /Fe /Cr /Mo /Co /Ni /Tn جزء موارد پیشنهادی برای فلز فعال کاتالیزگر هیدروژن‌دار کردن است و پایه کاتالیزگر نیز می‌تواند سیلیس، آلومین و یا (سیلیس/آلومین) باشد. محدوده‌های دمایی مختلفی برای واکنش هیدروژن‌دار کردن ذکر شده است که عبارت است از ۱۵۰ تا ۴۳۰ درجه سلسیوس و نیز ۱۵۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس. ولی محدوده بهینه بین ۲۶۰ تا ۴۳۰ درجه سلسیوس متغیر است. مقدار هیدروژن نیز کمی بالاتر از میزان استوکیومتری و حدود ۱/۱ تا ۲ برابر میزان استوکیومتری تنظیم می‌شود [۲۱ و ۲۰]. یکی دیگر از مزایای این فرایند، عدم نیاز به رعایت دقیق استوکیومتری در گازهای انتهایی واحد کلاوس است [۳۹]. واکنش اساسی که در راکتور هیدروژن‌دار کردن صورت می‌گیرد عبارت است از:



اکثر ترکیبات موجود در گازهای انتهایی به سولفید هیدروژن تبدیل می‌شوند و میزان بسیار ناچیزی از سایر ترکیبات گوگردی در آن باقی می‌ماند، به طوری که خروجی سولفید هیدروژن بعد از مرحله جذب به ۱۰ ppm می‌رسد [۲۹]. لذا گازهای خروجی واحد تصفیه گازهای انتهایی را می‌توان با اطمینان در محیط تخلیه کرد. گازهای خروجی از راکتور هیدروژن‌دار کردن در دو مرحله سرد می‌شوند. در مرحله اول، از طریق انتقال گرمای غیر مستقیم و در مرحله دوم از طریق انتقال گرمای مستقیم کاهش دمای گاز انجام می‌پذیرد. ابتدا گازهای هیدروژنه داغ، وارد تبادله‌گری به نام WHB^۱ می‌شود که در اثر تماس غیر مستقیم با آب و کاهش دما به حدود ۱۶۰ درجه سلسیوس، بخار فشار پایین تولید می‌کند. حدود نیمی از کاهش دمای مورد نیاز، در این مرحله انجام می‌شود. گازهای سرد شده وارد مرحله دوم کاهش دما می‌شود که یک تماس‌دهنده مستقیم با آب

- نسبت گازهای سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد در خروجی واحد کلاوس پالایشگاه مورد نظر بسیار متغیر است و لذا باید واحدی بدون نیاز به نسبت دقیق استوکیومتری مورد استفاده قرار گیرد که فرایند مذکور جزء این دسته فرایندها است.
- به علت وجود واحد آمین در پالایشگاه مورد نظر، راهبری بخش آمین این فرایند برای کاربرها سهل و آسان خواهد بود.
- تمامی ترکیبات گوگردی از خروجی واحد کلاوس پالایشگاه مورد نظر حذف خواهند شد.
- آمین مصرفی در این فرایند می‌تواند در واحد آمین پالایشگاه مورد نظر مصرف گردد و باعث کاهش هزینه‌ها شود.
- به علت اینکه واحد کلاوس پالایشگاه مورد نظر دو راکتوری می‌باشد، لذا فرایند پیشنهادی می‌تواند بعد از واحد کلاوس در پالایشگاه مورد استفاده قرار گیرد.
- با توجه به اینکه ترکیب خوراک واحد کلاوس پالایشگاه مورد نظر (گازهای ترش) به طور مداوم در نوسان است، لذا واحدی باید مورد استفاده قرار گیرد که در مورد ترکیب خوراک ورودی، انعطاف پذیری بالایی داشته باشد که واحد بر پایه آمین این توانایی را دارد.

۴-۱ واحد بر پایه آمین - واحد بهینه

با توجه به موارد فوق و انتخاب فرایند بر پایه آمین، توضیح کامل فرایند مذکور در ادامه آورده شده است. فرایند بر پایه آمین از قدیمی‌ترین و معمولترین فرایندهای تصفیه گازهای انتهایی است و در حال حاضر حدود دویست واحد با این فرایند در سراسر جهان وجود دارد. این فرایند با در نظر گرفتن بازدهی بالای آن، جزء اقتصادی‌ترین روشهاست [۳۸]. بازدهی استاندارد و معمول این واحد حدود ۹۹/۹٪ است که با بهبود شرایط می‌توان به بازدهی‌های بالاتر از ۹۹/۹٪ نیز رسید که میزان سولفید هیدروژن را در خروجی به زیر ۲۵۰ ppm می‌رساند (که پایین‌ترین حدی است که یک فرایند تصفیه گازهای انتهایی می‌تواند تصفیه کند). به همین دلیل به "بهترین واحد کنترلی موجود" معروف شده است. در این فرایند، ابتدا گازهای انتهایی خروجی از واحد کلاوس با یک گاز احیاگر، ترجیحاً هیدروژن، مخلوط می‌شود. سپس دما تا حدود ۱۵۰ تا ۴۳۰ درجه سلسیوس افزایش داده می‌شود. مقداری گاز هیدروکربنی با اکسیژن ترکیب می‌شود و محصولات احتراق با

1. Waste Heat Boiler

جدول ۷- ترکیب درصد دی اکسید گوگرد و سولفید هیدروژن ورودی و خروجی واحد هیدروژن‌دار کردن بر پایه آمین

سولفید هیدروژن	دی اکسید گوگرد	در صد حجمی در جریان
۰/۷۸۹	۰/۳۹۸	ورودی
<1 ppm	ND	خروجی

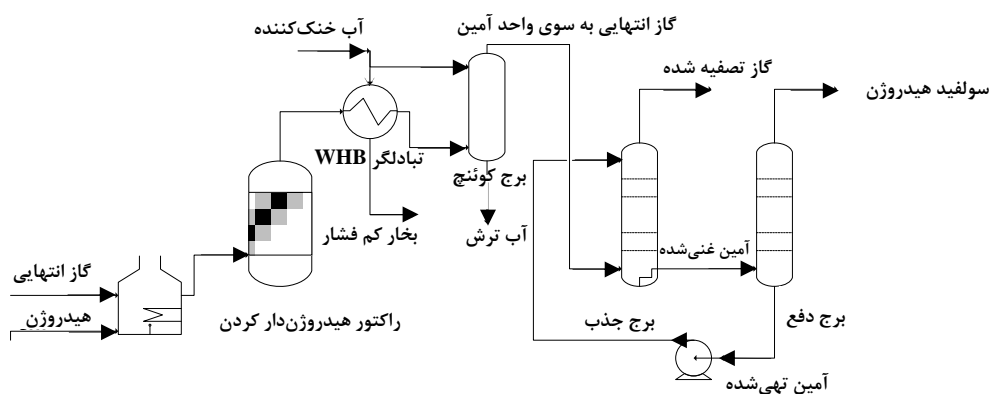
چون دی اکسید گوگرد و سولفید هیدروژن را وارد محیط زیست می‌نمایند، لذا باید فرایند دیگری در کنار واحد بازیافت گوگرد برای تصفیه بیشتر این گازها احداث گردد. در داخل کشور فرایند تصفیه‌ای بر روی گازهای یاد شده صورت نمی‌گیرد و آلاینده‌ها بعد از واحد بازیافت گوگرد با گذر از یک زباله‌سوز و تبدیل ترکیبات سولفیدی به دی اکسید گوگرد، وارد اتمسفر می‌شوند. پژوهش حاضر، در راستای اهداف زیست محیطی و تصفیه هر چه بیشتر گازهای انتهایی واحد بازیافت گوگرد انجام گرفت. در این پژوهش، بعد از شناسایی واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه نفت و مطالعه شرایط عملیاتی آن و نیز مطالعه فرایندهای موجود جهت تصفیه گازهای انتهایی فرایند تصفیه هیدروژن‌دار کردن بر پایه آمین معرفی شد. این فرایند با هیدروژن‌دار کردن ترکیبات گوگردی موجود در گازهای انتهایی، آنها را به سولفید هیدروژن تبدیل می‌کند. بعد از کاهش دما گازهای هیدروژن‌دار شده وارد مرحله جذب با آمین می‌شوند و سولفید هیدروژن از فاز گاز به فاز آمین منتقل می‌شود. بدین ترتیب، گازهای انتهایی عاری از آلاینده‌ها می‌شوند و می‌توانند به صورت امن وارد محیط زیست گردند. آمین غنی نیز وارد مرحله دفع شده و سولفید هیدروژن به اول واحد باز گردانیده می‌شود.

خنک‌کننده است. آب خنک‌کننده مورد استفاده فقط به میزان کمی سولفید هیدروژن را در خودش حل می‌کند، لذا بدون اینکه مسائل خوردگی ایجاد کند می‌تواند به راحتی در سیستم، مورد استفاده قرار گیرد. گازهای خروجی از این مرحله دارای دمای اشباع آب یا کمی کمتر از آن هستند (حدود ۴۵ درجه سلسیوس) که پایین‌تر از دمای جاذب برج جذب، و برای ورود به مرحله جذب مناسب است. برج جذب ترجیحاً به صورت جریان پیوسته ناهمسو انتخاب می‌شود و می‌تواند آکنه دار و یا سینی دار باشد. گازهای خروجی از برج جذب عاری از ترکیبات گوگردی است و می‌تواند در یک محیط مناسب در اتمسفر تخلیه شود. جاذب غنی از سولفید هیدروژن نیز وارد برج دفع می‌شود که در آنجا توسط بخار فشار پایین از سولفید هیدروژن عاری شود و سولفید هیدروژن خروجی از این مرحله به واحد کلاوس هدایت گردد. ترکیبات مختلفی برای جاذب پیشنهاد شده است که متداول‌ترین آنها عبارتند از: آمینوالکل‌های مختلف مانند مونواتانول آمین / تری اتانول آمین / متیل دی اتانول آمین / دی ایزوپروپانول آمین و دیگر آمینو الکل‌ها. همچنین از دی متیل فرمامید / مورفولین / اسیدهای آلی یا معدنی استفاده می‌شود. ولی متداول‌ترین آنها دی ایزوپروپانول آمین (DIPA) است [۲۰].

جدول (۷) یک نمونه از ترکیب درصد دی اکسید گوگرد و سولفید هیدروژن ورودی و خروجی فرایند بر پایه آمین را نشان می‌دهد. در شکل (۵) طرح اجمالی واحد هیدروژن‌دار کردن بر پایه آمین نشان داده شده است.

۵- نتیجه‌گیری

گازهای انتهایی واحدهای بازیافت گوگرد پالایشگاه نفت حتی در شرایط بهینه عملیاتی، آلودگی بالایی دارند و آلاینده‌های خطرناکی



شکل ۵- طرح اجمالی کلی واحد هیدروژن‌دار کردن بر پایه آمین

- [1] Ging-Ho Hsiue et al., "Microstructural and morphological characteristics of PS-SiO₂ nanocomposites", *Polymer*, 41, 2813-2825, (2000).
- [1] Polasek, J. C., J. A. Bullin, "Effect of Sulfur Recovery Requirements on Optimization of Integrated Sweetening", *Sulfur Recovery and Tail Gas Cleanup Units*, Technical Paper, Bryan Research & Engineering, Inc., (1993).
- [2] Kurimura, H., G. T. Rochelle, K. Sepehrnoori, "An Expert System to Select Acid Gas Treating Processes for Natural Gas processing Plants", *Gas Separation and Purification*, 7, pp 151-158, (1993).
- [3] Pool, J. V., "Apparatus for Incineration of Sulfur Plant Tail Gas", US Patent. No 4,331,630, May (1982).
- [4] European Commission, "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries", Feb (2003).
- [5] Linde BOC Process plants, "Sulfur Process Technology", (2007).
- [6] Lurgi Company, www.lurgi.com
- [۷] کیوانی، ناصر، "ضوابط و استانداردهای زیست محیطی"، انتشارات سازمان حفاظت محیط زیست، (۱۳۸۶).
- [8] Rankineh, R. P., G. E. David, R. Mellor, "Method for Monitoring and Controlling the Efficiency of a Chemical Process", US Patent. No 3,854,876, Dec (1974).
- [9] Tsuruta, H., "Method for the Treatment of Waste Gas from Claus Process", US Patent. No 3,895,101, July (1975).
- [10] Palm, J. W., "Low Water Content Sulfur Recovery Process", US Patent. No 4,473,541, Sep (1984).
- [11] Serrand, W., "Process for Removing Sulfur Moieties from Claus Tail Gas", US Patent. No 5,023,069, Jun (1991).
- [12] Alvarez-Ayuso, E., X. Querol, A. Tomas, "Environmental impact of a coal combustion-desulphurization plant: Abatement capacity of desulphurization of combustion by-products", *Chemosphere*, 65, pp 2009-2017, (2006).
- [13] LeComte, F., Ch. Streicher, D. Benayoun, C. Barrere-Tricca, "Method and Device for Processing a Gas Containing Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide, Comprising a Stage of Removal of Solid By-Products", US Patent. No 6,277,352 B1, Aug (2001).
- [14] LeComte, F., Ch. Streicher, C. Barrere-Tricca, "Removal of By-Products in Method for Processing a Gas Containing Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide", US Patent. No 6,280,698 B1, Aug (2001).
- [15] Smith, D., D. Benayoun, C. Dezael, "Post Conversion of a Gas Containing Hydrogen Sulphide, the Elimination of Sulphur Crystallized by Cooling", US Patent. No 6,413,488B1, Jul (2002).
- [16] Dezael, C., F. Lecomte, "Desulphurizing Catalytic Composition and Its Use in Removing Hydrogen Sulphide and sulphur Dioxide from a Gas", US Patent. No 6,627,108B1, Sep (2003).
- [17] Kunkel, L. V., J. W. Palm, L. E. Petty, H. Grekel, "CBA for Claus Tail Gas Cleanup", US Patent. No 4,035,474, July (1977).
- [18] Lell, R., G. R. All-Muddarris, R. Pachaly, "Process for Removing Hydrogen Sulphide and Sulphur Dioxide from Claus Tail Gas", US Patent. No 4,315,904, Feb (1982).
- [19] Tsybulevski, A. M., L.V. Morgun, M. Sharp, M. Pearson, O.E. Filatova, "Catalysts Macroporosity and Their Efficiency Insulphur Sub-Dew Point Claus Tail Gas Treating Processes", *Applied Catalysis A: General*, 145, pp 85-94, (1996).
- [20] Taggart, G. W., Ch. L. Kimtantis, H. T. Ball, J. H. Dibble, K. F. Butwell, "Tail Gas Treating Process", EU Patent. No 0,140,191, May (1985).
- [21] Fenton, D. M., B. B. Woertz, "Process for the Treatment of Hydrogen Sulfide Gas Streams", US Patent. No 4,083,945, Apr (1978).
- [22] Peterman, L. G., E. Czynszczon, "Claus Tail Gas Recovery", US Patent. No 4,155,987, May (1979).
- [23] Portz, B. D., "Process and Apparatus for Processing Hydrogen Sulfide from a Gas", US Patent. No 2002/0094308A1, Jul (2002).
- [24] Pool, J. V., "Incineration of Sulfur Plant Tail Gas", US Patent. No 4,241,040, Dec (1980).
- [25] Fedich, R. B., D. S. McCaffrey, M. W. Moora, R. T. Unga, "Upgrade Your Tail Gas Treating Unit with the FLEXSORB SE Plus Process", *Brimstone Sulfur Recovery Symposium*, Vail, Colorado, Sep (2003).
- [26] Shell Global Solution, www.shellglobalsolution.com
- [27] Lee, M., "Sulfur Recovery Process", US Patent. No 4,533,529, Aug (1985).
- [28] Polasek, J. C., J. A. Bullin, "Design and Optimization of Integrated Amine Sweetening, Claus Sulfur and Tail Gas Cleanup Units by Computer Simulation", Technical Paper, Bryan Research & Engineering, Inc., (1990).
- [29] Massie, S. N., "Potential Problem in the Operation of Tail Gas Units", *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, Norman (Oklahoma), USA, Feb (2001).
- [30] Brand, K., Shell's New, "Low Cost SCOT Process", *Brimstone Sulphur Recovery Symposium*, Vail, Colorado, Sep (2002).
- [31] Korens, N., D. R. Simbeck, D. J. Wilhelm, "Process Screening Analysis of Alternative Gas Treating and Sulfur Removal for Gasification", U.S. Department of Energy, No. 739656-00100, Dec (2002).

- [32] Rajani, J. B., "Treating Technologies of Shell Global Solution for Natural Gas and Refinery Gas Streams", 12th Oil, Gas and Petrochemicals Congress, Tehran, Iran, Feb (2003).
- [33] Cline, C., A. Hoksberg, R. Abry, A. Janssen, "Biological Process For H₂S Removal From Gas Streams", Laurence Reid Gas Conditioning Conference, Norman (Oklahoma), USA, Feb (2003).
- [34] Massie, S. N., H. H. Eng, "Lower Temperature Tail Gas Catalysts Permit less Costly Process Construction and Save both Fuel and Greenhouse Gas Emissions", Sulphur Conference, Moscow, Russia, Oct (2005).
- [35] Massie, S. N., "Low Temperature SCOT, a New Horizon in Tail Gas Treating", Laurence Reid Gas Conditioning Conference, Norman (Oklahoma), USA, Feb (2006).
- [36] Mack, J. , "Configuration and Method for Acid Gas Absorption and Solvent Regeneration", WO Patent. No 2006/118795 A1, Nov (2006).
- [37] Rameshni, M., "State of Art in Gas Treating", British Sulfur 2000, San Francisco, CA-USA, Nov (2000).
- [38] Fischer, H., "Production of Sulfur from Claus Process Waste Gas", US Patent. No 4,097,585, Jun (1978).
- [39] Buchanan, J. S., D. L. Stern, J. F. Sodomini, G. J. Teman, "Process for Desulfurizing Claus Tail Gas", US Patent. No 5,229,091, Jul (1993).