

مطالعه فرایندهای مختلف بازیافت گوگرد، بررسی برتری‌ها و کاستی‌های هر کدام برای انتخاب فرایند مناسب

حمید گنجی^{۱*}، مریم سعدی^۲

۱- دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

۲- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

پیام‌نگار: ganjih@ripi.ir

چکیده

امروزه با توجه به ملاحظات زیست‌محیطی، لزوم کاهش گسترش گازهای آلاینده به‌ویژه سولفید هیدروژن بیش از پیش احساس می‌شود؛ بدین دلیل انتخاب فرایند مناسب برای تبدیل گازهای اسیدی پالایشگاه‌ها به گوگرد عنصری از اهمیت بالایی برخوردار است. در این مقاله فناوری‌های مختلف بازیافت گوگرد از گاز اسیدی مطالعه و شرایط مختلف عملیاتی، تفاوت‌ها، برتری‌ها و کاستی‌های هر کدام بررسی شده‌است. انتخاب فناوری مناسب به ظرفیت، شرایط خوراک، میزان بازیافت مورد نیاز، شرایط عملیاتی و مسائل اقتصادی وابسته است. نتایج به‌دست‌آمده از مطالعه انجام شده نشان می‌دهد که در ظرفیت‌های بالا، برای رسیدن به بازیافت گوگرد در حدود ۹۷٪، بهترین گزینه فرایند کلاوس اصلاح شده است. به منظور افزایش بازیابی، لازم است از فرایندهای پالایش گاز پسماند در ادامه فرایند کلاوس استفاده شود. برخی از این فناوری‌های افزایش بازیافت عبارتند از: فرایندهای زیر نقطه شبنم، اکسایش مستقیم، تبدیل اجزاء گوگردی به H_2S و جذب آن با محلول آمین گزینش‌پذیر و تبدیل اجزاء گوگردی به SO_2 و جذب آن با حلال مناسب. مطالعه پیش رو نشان می‌دهد که برای دست‌یابی به بازیافت بالاتر از ۹۹/۹٪، فرایند جذب انتخابی سولفید هیدروژن با محلول آمین گزینش‌پذیر و بازگرداندن H_2S جدا شده به ابتدای فرایند، مناسب‌ترین گزینه است.

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۵/۰۵

تاریخ پذیرش: ۹۸/۱۲/۱۹

شماره صفحات: ۲۰ تا ۴۰

کلیدواژه‌ها: بازیافت گوگرد،

پالایش گاز پسماند، بازده،

فرایندهای مختلف

۱. مقدمه

اندازه‌های چشمگیری از ترکیبات گوگردی است. ترکیبات گوگردی اغلب به شکل گاز اسیدی سولفید هیدروژن، پس از جداسازی در واحد شیرین‌سازی به کمک حلال آمین، به واحد بازیافت گوگرد^۱

پالایشگاه‌های نفت و گاز از منابع اصلی آلودگی محیط زیست به‌شمار می‌روند. خوراک ورودی به پالایشگاه‌ها معمولاً دارنده

1. Sulfur Recovery Unit (SRU)

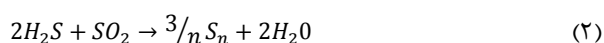
* تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

مختلف بازیافت گوگرد به تفصیل معرفی و برتری‌ها و کاستی‌های هر روش توضیح داده می‌شود.

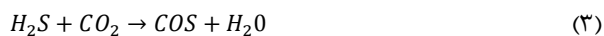
۲. فرایندهای مبتنی بر کلاوس^۱

۲-۱ کلاوس اصلاح‌شده

فرایند کلاوس را نخستین بار کارل فردریچ کلاوس شیمیدان انگلیسی در سال ۱۸۸۳ ابداع کرد؛ اما تولید گوگرد از این راه به‌صرفه نبود. این فرایند شامل اکسایش سولفید هیدروژن با هوا در حضور کاتالیزور بوکسیت یا آهن در یک واکنشگاه ساده بود. در سال ۱۹۳۷ شرکت آلمانی فاربن^۲ در فرایند کلاوس تغییراتی انجام داد که نه تنها بازده آن بالا رفت، بلکه بازیابی انرژی-که قبلاً تلف می‌شد- افزایش یافت و همچنین با پایین نگاه داشتن دمای واکنشگاه کاتالیستی، مشکلات قبلی ایجاد شده برطرف شد؛ این فرایند به نام فرایند کلاوس اصلاح‌شده معروف شد [۴-۲]. در این فرایند به جای اکسایش مستقیم H_2S در مجاورت کاتالیزور، یک‌سوم سولفید هیدروژن، در مجاورت هوا یا اکسیژن در یک کوره می‌سوزد و به SO_2 تبدیل می‌شود (واکنش ۱) و SO_2 تولیدشده در مراحل کاتالیستی با H_2S باقی‌مانده واکنش می‌دهد و به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود (واکنش ۲).



اگر خوراک دارای اندازه‌های چشمگیر CO_2 باشد، مواد COS و CS_2 طبق واکنش‌های زیر تولید می‌شوند:



معمولاً در دمای بالای کوره واکنش گوگرد غالب S_2 است، اما با کاهش دما در خروجی کوره اغلب به شکل S_8 و S_6 تبدیل می‌شود [۵].

فرستاده می‌شود تا ضمن تولید گوگرد، از گسترش گازهای آلاینده جلوگیری شود. فرایندهای گوناگونی برای بازیافت گوگرد پیشنهاد شده است و انتخاب فرایند مناسب از اهمیت بالایی برخوردار است. برای انتخاب فرایند مناسب و بهینه، باید ملاحظات و عوامل مختلفی در نظر گرفته شود؛ زیرا افزون بر مسائل عملیاتی و زیست‌محیطی، مسائل اقتصادی نیز مطرح است. با توجه به ملاحظات زیست‌محیطی و سخت‌گیرانه‌تر شدن آنها در گذر زمان، فرایندهای جدیدی برای بازیافت بیشتر ابداع شده که توانسته‌است میزان گسترش گازهای آلاینده به محیط را به کمترین اندازه کاهش دهد. به‌طور کلی مؤلفه‌های کلیدی مؤثر در انتخاب نوع فرایند را می‌توان چنین برشمرد [۱]:

- میزان بازیافت بر اساس ملاحظات و قوانین زیست‌محیطی
- درصد ترکیب خوراک به‌ویژه درصد H_2S
- میزان درصد گازهای اسیدی در گاز دودکش
- آسانی عملیات
- کیفیت گوگرد تولیدی
- کمترین تغییر در فرایندهای موجود
- هزینه

در این مقاله، ضمن بررسی فرایندهای مختلف موجود برای بازیافت گوگرد، برتری‌ها و کاستی‌های آنها از نظر فنی و اقتصادی بررسی شده است. با توجه به اینکه از زمان‌های گذشته فناوری‌های مختلفی برای تبدیل H_2S به گوگرد ابداع و استفاده شده است و برخی با ظهور فرایندهای جدید و کارتر منسوخ شده‌است، تمرکز این مقاله بر فرایندهایی است که امروزه بیشتر استفاده می‌شوند و برای ظرفیت‌های بالاتر از ۲۰ تن گوگرد در روز، کاربردی هستند.

به‌طور خلاصه می‌توان گفت که بیشتر فرایندهای صنعتی مورد استفاده برای بازیابی گوگرد مبتنی بر فرایند کلاوس هستند؛ در ابتدا فرایند کلاوس اصلاح‌شده برای بازیابی گوگرد از راه بهبود فرایند کلاوس اولیه ارائه شد. در ادامه برای افزایش میزان بازیابی گوگرد، فرایندهایی همچون سوپر کلاوس، یورو کلاوس و پرو کلاوس از راه افزودن واکنشگاه‌هایی به پایان فرایند کلاوس برای انجام واکنش‌های تکمیلی معرفی شدند. پس از آن، برای دستیابی به درصد‌های بیشتر بازیابی، فرایندهای پالایش گاز پسماند که خود شامل چند دسته مبتنی بر حلال، زیر نقطه شبنم و جز آن هستند، به‌وسیله شرکت‌های دارای فناوری معرفی شدند. در ادامه فرایندهای

1. Claus
2. I. G. Farbenindustrie A.G.

غلظت H_2S بالاتر از ۵۰٪ حجمی: روش جریان مستقیم^۳ که کل خوراک وارد کوره واکنشی می‌شود و با تنظیم میزان هوای ورودی، یک سوم آن می‌سوزد.

غلظت بین ۲۰ تا ۵۰٪ حجمی: جریان تقسیم شده^۴ که در آن یک سوم خوراک وارد کوره می‌شود و خروجی آن با دوسوم باقی‌مانده ترکیب و وارد مراحل کاتالیستی می‌شود. میزان بازده بازیافت در این حالت از ۱ تا ۳٪ کمتر از روش جریان مستقیم است، همچنین طول عمر کاتالیست واکنشگاه اول معمولاً کمتر است؛ زیرا ورود هیدروکربن‌ها به آن آسیب می‌زند.

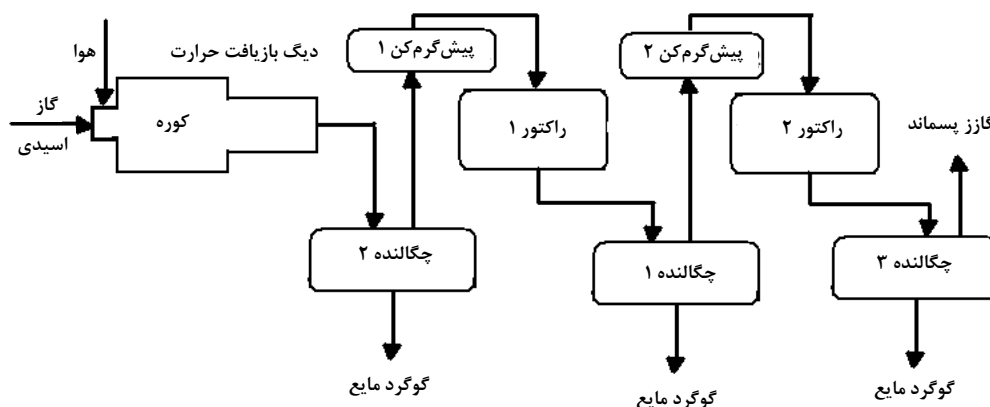
برای غلظت‌های پایین‌تر از ۲۰٪ حجمی: در این شرایط در کوره واکنشی به شعله‌ای پایدار خواهیم رسید. برای حل این مشکل از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود؛ پیش‌گرم کردن خوراک، هوا و یا هر دو یکی از روش‌هاست. روش دیگر سوزاندن گوگرد برای تولید SO_2 و واکنش آن با H_2S است. در این روش، گوگرد تولیدی از نخستین واکنشگاه کاتالیستی به وسیله پمپ به کوره واکنش منتقل می‌شود تا به SO_2 اکسید شود. برای غلظت‌های کمتر از ۱۰٪ اقتصادی‌ترین روش، اکسایش مستقیم H_2S و تبدیل آن به گوگرد عنصری است.

برتری اصلی فرایند کلاوس این است که این فناوری، یک فرایند کاملاً اثبات شده و تجاری برای بازیافت گوگرد از گازهای اسیدی است و از سال ۱۹۵۳ حدود ۴۰۰ واحد صنعتی با محدوده ظرفیت تا ۳۰۰۰ تن در روز در دنیا نصب شده است.

فرایند کلاوس اصلاح‌شده شامل یک کوره واکنشی، یک دیگ بخار بازیافت حرارت^۱ و تعدادی تبدیل کننده کاتالیستی و کندانسور است (شکل (۱)).

پس از کوره واکنشی، دیگ بخار بازیافت حرارت قرار دارد که با خنک کردن محصولات گازی، حرارت را به صورت تولید بخار آب بازیافت [۷] و گوگرد تولیدشده در کوره را پس از چگالش از جریان گازی جدا می‌کند. در مرحله دوم که یک مرحله کاتالیستی است، بخش دیگری از SO_2 و H_2S واکنش نداده در مجاورت کاتالیست آلومینا در واکنشگاه بستر ثابت طبق رابطه (۲) واکنش می‌دهد و به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود. دستیابی به درصد تبدیل بالا برای واکنش گرمازا و تعادلی فوق، مستلزم کاهش دمای گاز ورودی به واکنشگاه است. اما اگر دما از حد مشخصی پایین تر باشد، سرعت واکنش نیز کاهش می‌یابد؛ بنابراین استفاده از کاتالیست ضروری است. حتی با این شرایط، دستیابی به بازده بالا احتیاج به واکنش چند مرحله‌ای با خنک کردن میانی و چگالش دارد. برای دستیابی به بیشترین حد تبدیل در واکنشگاه‌های کاتالیستی، گوگرد تشکیل شده در مراحل مختلف فرایند کلاوس به مایع تبدیل شده، بازیابی می‌شود. گوگرد بازیابی نشده، به شکل عنصری یا به شکل ترکیبات H_2S ، CO و CS_2 در زباله‌سوز گاز پسماند^۲ سوخته، پس از تبدیل به SO_2 ، به هواکره فرستاده می‌شود.

فرایند کلاوس برای خوراک‌های دارای درصد H_2S بیشتر از ۲۰٪ حجمی مناسب است. بسته به درصد H_2S در خوراک گاز اسیدی، روش‌های گوناگونی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]:



شکل ۱. طرحواره فرایند کلاوس اصلاح‌شده [۶].

1. Waste Heat Boiler (WHB)

2. Tail Gas

3. Straight Through

4. Split Flow

به SO_2 را بیشتر از ۲ تنظیم کرد تا میزان SO_2 کاهش و بازده افزایش یابد [۱۱]. میزان H_2S موجود در خوراک واکنشگاه سوپرکلاوس در محدوده ۰/۵ تا ۱/۵٪ مولی و میزان SO_2 کمتر از ۰/۰۵٪ است.

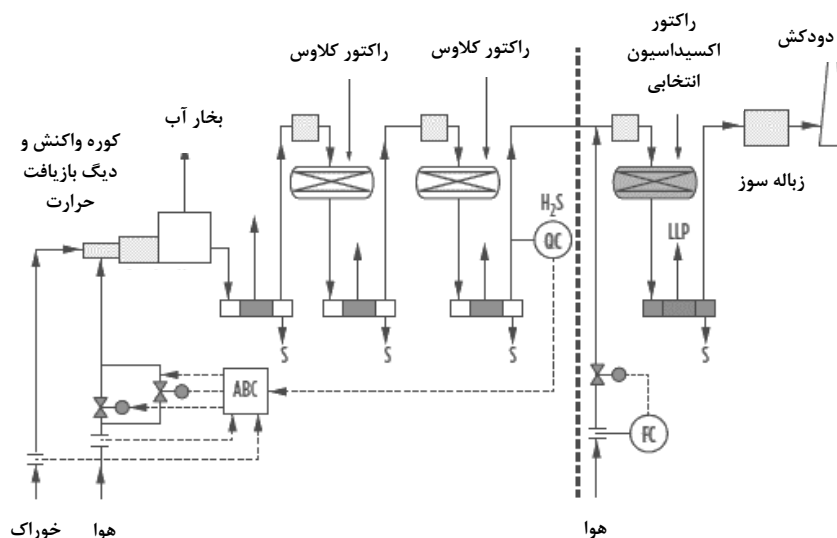
شکل اصلاح‌شده فرایند سوپرکلاوس را با عنوان یوروکلاوس^۳ همین شرکت از سال ۲۰۰۰ تجاری کرده است که در آن در قسمت زیرین آخرین واکنشگاه کلاوس، کاتالیست هیدروژناسیون نیز وجود دارد که SO_2 تولیدی را به H_2S تبدیل می‌کند. بنابراین گاز خروجی از آخرین واکنشگاه حاوی کاتالیست فرایند کلاوس، حاوی ۰/۸ تا ۱٪ حجمی H_2S و حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ ppmv SO_2 است. در اینجا نیز مشابه فرایند سوپرکلاوس، کاتالیست اکسایش انتخابی در آخرین واکنشگاه، H_2S باقی‌مانده را با بازدهی بیش از ۸۵٪ به گوگرد اکسید می‌کند. بازده کلی بازیافت گوگرد در این‌روش با استفاده از دو واکنشگاه کلاوس مرسوم به حدود ۹۹/۳٪ می‌رسد [۱۱].

برتری اصلی این فرایندها در این است که به سادگی قابلیت اضافه‌کردن به واحد بازیافت گوگرد موجود را دارد. همچنین عملکرد مناسب آن در واحدهای در حال کار اثبات شده و دارای هزینه‌های کم و عملیات پایینی بوده، کاربری آن نیز آسان است [۱۱].

ذکر این نکته ضروری است که فرایند کلاوس برای گازهای اسیدی با غلظت H_2S کمتر از ۲۰٪، از نظر اقتصادی و عملیاتی با مشکلاتی روبه‌رو است [۹]. همچنین، وجود هیدروکربن‌های سنگین‌تر از پروپان باعث غیرفعال شدن کاتالیست و کاهش کیفیت گوگرد تولیدی می‌شود [۱۰]. در این روش بازیابی گوگرد از ۹۷٪ بالاتر نمی‌رود و برای تبدیل بیشتر H_2S برای تأمین ملاحظات زیست‌محیطی، لازم است که از واحدهای پالایش گاز پسماند در ادامه فرایند کلاوس استفاده کرد.

۲-۲ فرایند سوپرکلاوس^۱

فرایند سوپرکلاوس را شرکت جاکوبس کامپریمو^۲ از سال ۱۹۸۸ تجاری کرده است. در این فرایند پس از واکنشگاه‌های مرسوم کلاوس، یک واکنشگاه با کاتالیست اکسایش مستقیم H_2S به گوگرد وجود دارد که با تبدیل H_2S باقی‌مانده به گوگرد عنصری، درصد بازیافت را به حدود ۹۹٪ می‌رساند (شکل (۲)). واکنش اکسایش مستقیم H_2S به گوگرد برخلاف واکنش مرسوم کلاوس از نظر گرمایی محدود نیست و بازدهی واکنش به بیش از ۸۵٪ می‌رسد. کنترل فرایند سوپرکلاوس مشابه فرایند مرسوم کلاوس است؛ اما می‌توان با کاهش میزان هوای ورودی به کوره واکنش، نسبت H_2S



شکل ۲. فرایند سوپر کلاوس [۱۱].

1. Super Claus

2. Jacobs Comprimo

3. Euro Claus

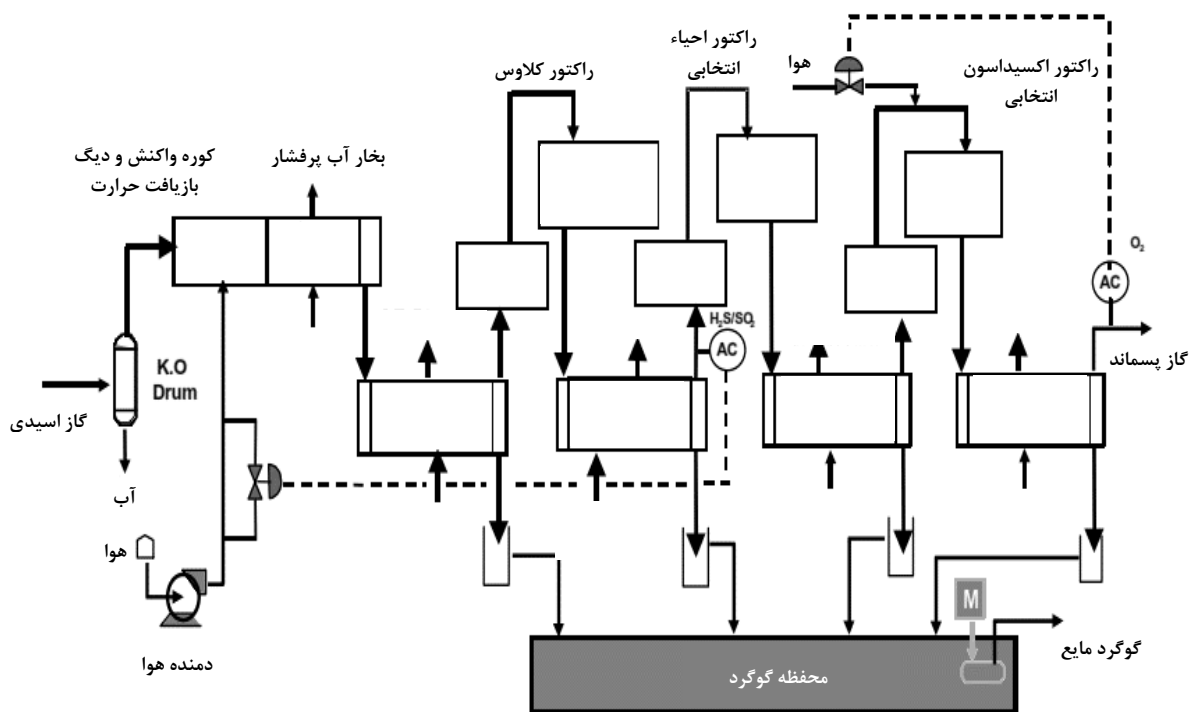
۲-۳ فرایند پرو کلاوس^۱

در این فرایند که یک فرایند کاتالیستی پیوسته است، واکنش فرایند کلاوس به همراه احیاء گزینش پذیر SO_2 به گوگرد و اکسایش گزینش پذیر H_2S به گوگرد عنصری در قالب یک فرایند منسجم ترکیب شده است. این فرایند شامل مراحل حرارتی و کاتالیستی کلاوس است. در ادامه طی مرحله احیاء گزینش پذیر، SO_2 موجود به گوگرد عنصری تبدیل می شود. پس از آن یک مرحله اکسایش گزینش پذیر وجود دارد که H_2S را به گوگرد عنصری تبدیل می کند. بازیافت گوگرد در این فرایند که آن را شرکت ورلی پارسونز^۲ تجاری کرده است، به 99.5% می رسد (شکل (۳)).

برتری این فرایند نسبت به سوپر کلاوس در این است که احتیاجی به افزایش نسبت H_2S به SO_2 به بیش از ۲ نیست. افزایش این نسبت باعث کاهش بازیافت در واکنشگاه های کلاوس خواهد شد، همچنین نیازی به احیاء SO_2 به H_2S ندارد.

۳. استفاده از تغلیظ اکسیژن^۳ به جای هوا

استفاده از تغلیظ اکسیژن به جای هوا باعث افزایش ظرفیت و عملکرد بهتر، از قبیل افزایش بازده، شعله پایدارتر، کاهش میزان CS_2 و کاهش میزان گاز سوخت مصرفی می شود. چنانچه شرکتی تمایل به ساخت واحد بازیافت گوگرد با ظرفیتی مشخص (مثلاً ۱۰۰ تن در روز) بر اساس هوا دارد اما می خواهد در شرایط خاص ظرفیت را بالا ببرد (مثلاً به ۱۵۰ تا ۲۰۰ تن در روز) می تواند از اکسیژن غنی شده استفاده کند. بسته به اینکه هوا چه میزان نسبت به اکسیژن غنی شود، فرایندهای مختلفی توسعه داده شده است که از بین آنها می توان به میزان تغلیظ پایین تا 28% مولی اکسیژن، میزان تغلیظ متوسط تا حدود 40% اکسیژن با طراحی خاص برنر و میزان تغلیظ بالا تا 80% مولی اکسیژن مانند فرایندهای اکسی کلاوس^۴ شرکت لورگی، فرایند کوپه^۵ شرکت GA^۶ و فرایند سوره^۷ شرکت پارسونز [۱۳-۱۵] اشاره کرد.



شکل ۳. فرایند پرو کلاوس [۱۲].

1. Pro Claus
5. COPE

2. Worley Parsons
6. Goar Allison

3. Oxygen Enrichment
7. SURE

4. Oxy Claus

۴. فرایندهای زیر نقطه شبنم^۱

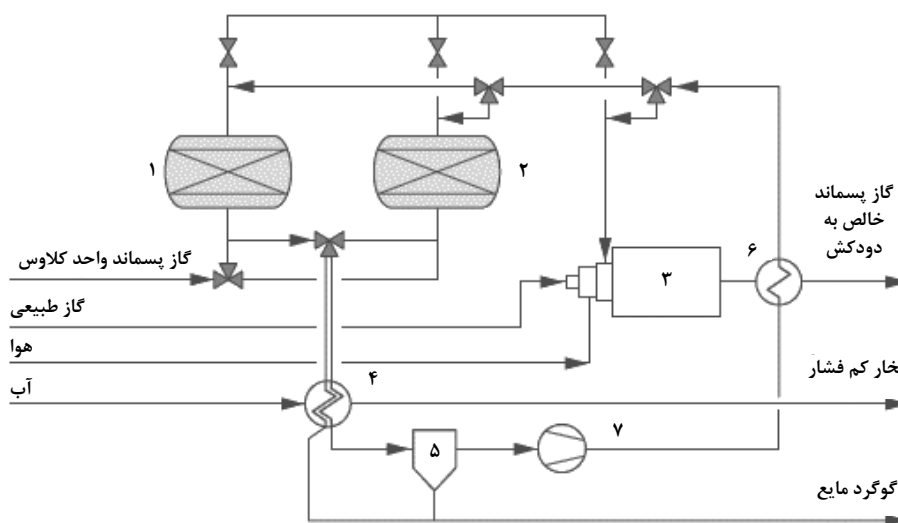
همان‌گونه که گفته شد، واکنش کلاوس یک واکنش تعادلی گرمازا است؛ بنابراین کاهش دما باعث افزایش درصد تبدیل می‌شود. اما با کاهش دما زیر نقطه شبنم، گوگرد مایع می‌شود و بر روی کاتالیست می‌نشیند که باعث غیرفعال شدن کاتالیست مرسوم کلاوس خواهد شد. برای حل این مشکل کاتالیست‌هایی ساخته شده است که نقش جاذب را نیز ایفا می‌کند و قادر به کار در زیر نقطه شبنم است. با استفاده از این کاتالیست‌ها که در واکنشگاه‌هایی پس از واکنشگاه‌های مرسوم کلاوس قرار می‌گیرند، می‌توان میزان بازیافت را افزایش داد.

۴-۱ فرایند سولفرین^۲

این فرایند، نخستین فرایند تجاری شده زیر نقطه شبنم و متعلق به شرکت لورگی^۳ است. در این فرایند گاز خروجی از آخرین مرحله کلاوس، از یکی از دو واکنشگاه عبور می‌کند و SO_2 و H_2S موجود در گاز به گوگرد عنصری تبدیل شده، جذب کاتالیست تلقیح شده آلومینای فعال می‌شود (شکل (۴)). سپس کاتالیست حاوی گوگرد در مجاورت بخشی از گاز ارسالی از واحد کلاوس، احیاء و ذرات گوگرد، واجذب و در یک کندانسور بازیابی می‌شود. دمنده گاز بازیابی بر افت فشار لوپ بسته احیاء غلبه می‌کند.

گاز خروجی کلاوس با دمای 120°C تا 140°C از دو واکنشگاه (۱) و (۲) عبور می‌کند، به طوری که بیشتر H_2S و SO_2 به گوگرد عنصری تبدیل و بر روی کاتالیست جذب می‌شود. کاتالیست گوگرد گرفته با استفاده از قسمتی از گاز خروجی واحد کلاوس احیاء می‌شود. گاز احیاء در یک مبدل حرارتی گاز/گاز (۶) و با استفاده از دمای گازهای خروجی از کوره انتهای فرایند (۳) حرارت داده می‌شود. گوگرد دفع شده موجود در گاز احیاء، با استفاده از کندانسور سولفور (۴) و (۵) بازیافت می‌شود. از دمنده گاز احیاء (۷) برای غلبه بر افت فشار لوپ بسته احیاء استفاده می‌شود. بعد از سردسازی بستر کاتالیستی با استفاده از گاز خروجی خالص سازی شده، واکنشگاه از نو برای جذب آماده است.

در صورت بالا بودن غلظت اجزای CS_2 و COS در جریان گاز ورودی، نسخه اصلاحی این فناوری با نام هیدرو سولفرین^۴ پیشنهاد شده است که در این فرایند، گاز ورودی در یک واکنشگاه آبکافت و اکسایش که در بالادست واکنشگاه‌های سولفرین قرار دارد، پیش فراوری می‌شود. برای رسیدن به بازیافت گوگرد تا ۹۹/۹٪ می‌توان از فرایند اکسی سولفرین^۵ استفاده کرد. در این نسخه از فرایند، در پایین دست واکنشگاه‌های فرایند سولفرین، یک مرحله اکسایش مستقیم وجود دارد.



شکل ۴. فرایند سولفرین [۱۱].

1. Sub Dew Point

2. Sulfreen

3. Lurgi

4. Hydro Sulfreen

5. Oxy Sulfreen

شرکت سیری تک نیجی ایتالیا^۲ تجاری کرده است. دمای واکنشگاه در این فرایند طی عملیات جذب بین ۱۲۰ تا ۱۵۰°C و در طول عملیات دفع بین ۳۰۰ تا ۳۵۰°C است [۱۶].

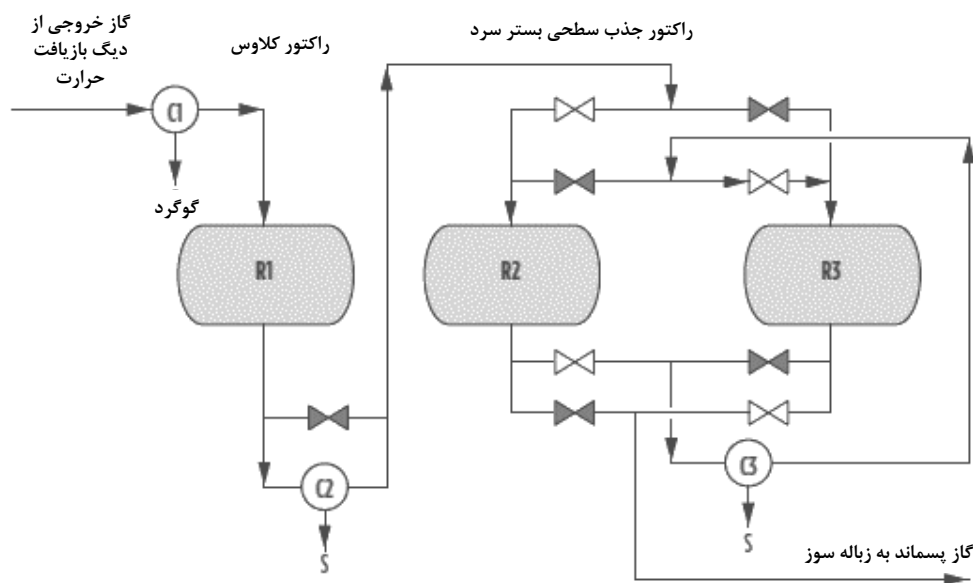
۳-۴ فرایند ام سی آر سی^۳

این فناوری که متعلق به شرکت دلتا هودسون^۴ و به نوعی نسخه اصلاح شده فرایند کلاوس است، یک فرایند بستر خشک جذب سطحی با کارکرد در زیر نقطه شبنم است. این فرایند دو نوع دارد؛ نوع اول سه واکنشگاه کاتالیستی و یک انتخاب برای واکنشگاه چهارم دارد و در نوع دوم همه واکنشگاههای فرایند و کندانسور آنها به طور متناوب در دو حالت زیر نقطه شبنم و حالت احیاء کار می کنند (شکل (۶)). تعویض بین دو حالت بر اساس یک زمان تعریف شده و کاملاً خودکار و آنلاین انجام می شود. بازیافت گوگرد در این فرایند در صورت داشتن سه واکنشگاه ۹۸/۵٪ تا ۹۹٪ و در صورت وجود چهار واکنشگاه ۹۹٪ تا ۹۹/۵٪ است [۱۷]. در مقایسه با واحد مشابه کلاوس در این واحد از هیچ گرمایش مجددی استفاده نمی شود.

اشکال اصلی فرایند سولفرین موارد مکانیکی، کنترلی و نگهداری است؛ زیرا وابسته به عملکرد دقیق شیرهای سوپج کننده است [۱۱]. این مشکلات را می توان با انتخاب مناسب تجهیزات و طراحی دقیق سامانه کنترل و عملیات مناسب برای سوپج گاز به پایین ترین حد رساند [۱]. برتری این فرایند بی نیازی از استفاده از حلال و مواد شیمیایی و همچنین پایین بودن هزینه سرمایه گذاری و عملیاتی است.

۲-۴ فرایند جذب سطحی بستر سرد^۱

در این فرایند دو واکنشگاه پس از آخرین واکنشگاه کلاوس قرار می گیرند که با کاتالیست-جاذب مخصوصی پر شده اند و به صورت چرخه ای با هدف جذب گوگرد و احیاء بستر در مدار قرار می گیرند (شکل (۵)). این فرایند با کارکرد در دمایی نزدیک دمای شبنم گوگرد، باعث افزایش بازیافت گوگرد به حدود ۹۹٪ می شود. گاز خروجی از واحد کلاوس به طور مستقیم به یکی از واکنشگاههای فرایند برای جذب سطحی تزریق و گوگرد جذب بستر کاتالیستی می شود. واکنشگاه کاتالیستی دیگر که در سیکل احیاء قرار دارد، در مجاورت بخار داغ احیاء می شود. این فناوری را

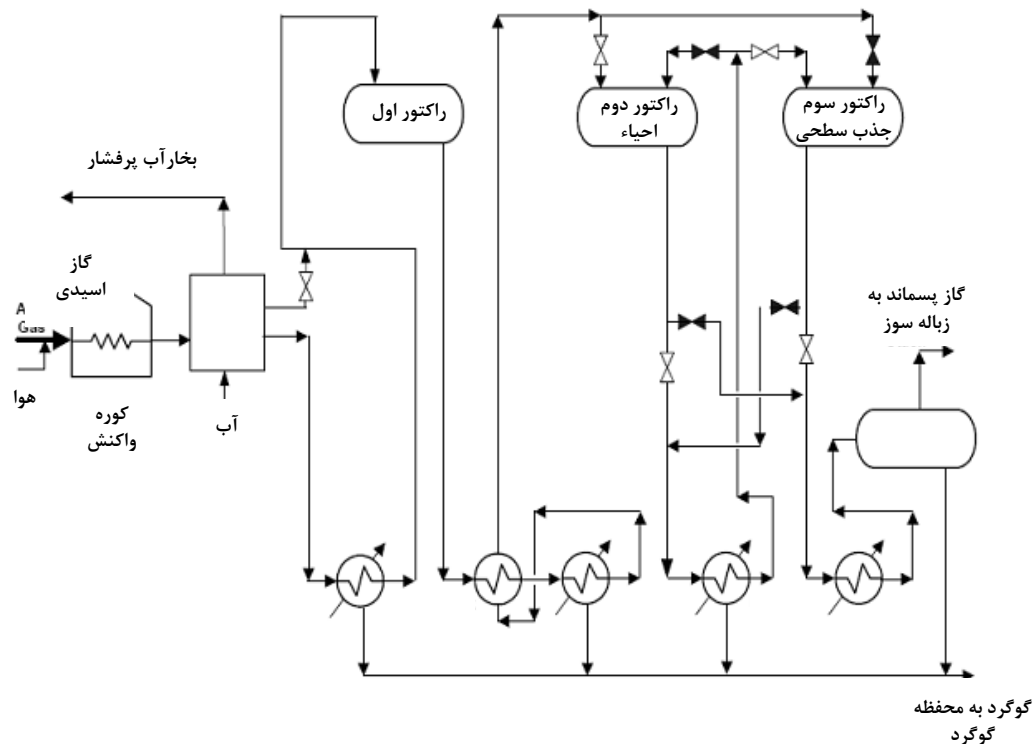


شکل ۵. فرایند جذب سطحی بستر سرد [۱۶].

1. Cold Bed Adsorption (CBA)
4. Delta Hudson

2. Siritec Nigi

3. Maximum Claus Recovery/Conversion (MCRC)



شکل ۶. فرایند ام سی آر سی [۱۷].

۵. فرایندهای پالایش گاز پسماند مبتنی بر جذب با حلال

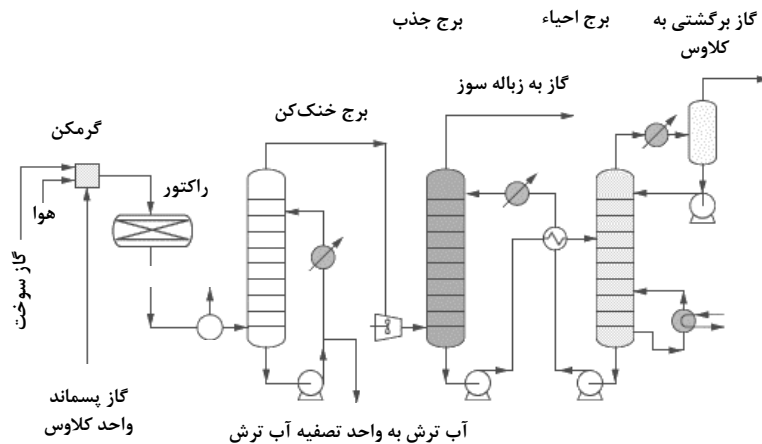
عموماً به منظور افزایش میزان بازیافت گوگرد، از فرایندهای پالایش گاز پسماند در ادامه فرایند کلاوس استفاده می‌شود که در این میان، فرایندهای پالایش گاز پسماند مبتنی بر جذب با حلال، بسیار متداول است. این فرایندها اغلب متشکل از سه مرحله اصلی هستند؛ مرحله اول شامل گرمایش گاز خروجی از آخرین مرحله کلاوس و تبدیل کلیه ترکیبات گوگردی به H_2S در یک واکنشگاه هیدروژناسیون است. در مرحله دوم گاز خروجی از واکنشگاه سرد شده، آب ترش از آن جدا می‌شود. مرحله سوم شامل جذب H_2S در یک برج جذب با استفاده از حلال آمین و سپس دفع در برج احیاء و بازگرداندن گاز اسیدی به ابتدای فرایند کلاوس است.

مهم‌ترین و معروف‌ترین فناوری از این نوع، متعلق به شرکت شل می‌باشد که به فناوری اسکات^۱ معروف است (شکل (۷)). گاز ورودی به این فرایند در ابتدا گرم می‌شود و سپس با عبور از بستر کاتالیستی کبالت/مولیبدن، ترکیبات گوگردی مانند SO_2 ، گوگرد عنصری، CS_2 و COS به H_2S تبدیل می‌شود. برای گرمایش گاز ورودی معمولاً از یک کوره با احتراق در شرایط زیر آمیزه‌شناسی

گاز خروجی فرایند کلاوس که از نو گرم شده است، وارد واکنشگاه احیاء می‌شود و با تبخیر گوگردی که از پیش در واکنشگاه زیر نقطه شبنم بر روی کاتالیست جذب شده، بستر کاتالیستی را احیاء می‌کند. در حالی که احیاء انجام می‌شود، همزمان تبدیل کلاوس ادامه می‌یابد. گازهای خروجی در کندانسور سرد و گوگرد تولید شده کندانس می‌شود و به مخزن گوگرد فرستاده می‌شود. گاز باقی مانده بدون اینکه دوباره حرارت داده شود، یکراست به واکنشگاه زیر نقطه شبنم فرستاده می‌شود که در آنجا تبدیل کلاوس انجام و گوگرد تولیدشده بر روی ساختار حفره‌های کاتالیست جذب می‌شود. در ده‌های پایین تر در حالت زیر نقطه شبنم، تولید گوگرد به میزان چشمگیری بیشتر از واحد کلاوس مرسوم است، در نتیجه میزان بازیافت و بازدهی بالاتر خواهد بود.

گاز خروجی وارد کندانسور چهارم که در وضعیت زیر نقطه شبنم است، می‌شود و گوگرد کندانس شده به مخزن ذخیره فرستاده می‌شود. هنگامی که کاتالیست موجود در واکنشگاه زیر نقطه شبنم به درصد وزنی گوگرد مشخص شده از قبل برسد، واکنشگاه با استفاده از شیرهای سوئیچینگ که در یک سامانه کنترل زمانی کار می‌کند، به طور خودکار وضعیت را تغییر می‌دهد [۱۷].

1. Shell Claus Off Gas Treating (SCOT)



شکل ۷. فرایند اسکات [۱۱].

شرکت سی بی و آی^۹ اشاره کرد. تفاوت جزئی این فرایند به طور کلی در نوع آمین مصرفی، روش گرمایش اولیه^{۱۰} گاز و یا تأمین هیدروژن است.

۶. فرایندهای پالایش گاز پسماند از راه جذب SO₂

در این نوع از فرایند، ترکیبات گوگردی موجود در گاز پسماند به SO₂ تبدیل و سپس SO₂ تولیدی به وسیله^{۱۱} حلال انتخابی جذب و به ابتدای فرایند کلاوس بازگردانده می شود [۱۱].

فرایند کن سلو^{۱۱} را- که یکی از فرایندهای پالایش گاز پسماند از راه تبدیل و جذب SO₂ است، یک شرکت کانادایی به همین نام ابداع کرده و شرکت شل خریداری و تجاری نموده است (شکل (۸)). در این فرایند، جریان گاز ورودی ابتدا در یک ستون شستشو خنک شده، از آب اشباع می شود؛ سپس گاز در یک برج ناهم سو با محلول آمین در تماس قرار می گیرد که در اثر آن SO₂ جذب و گاز شیرین از بالای برج جذب خارج می شود. آمین مصرفی غنی از SO₂ وارد برج احیاء می شود تا در اثر تماس با بخار آب، SO₂ جذب شده، از آن جدا شود.

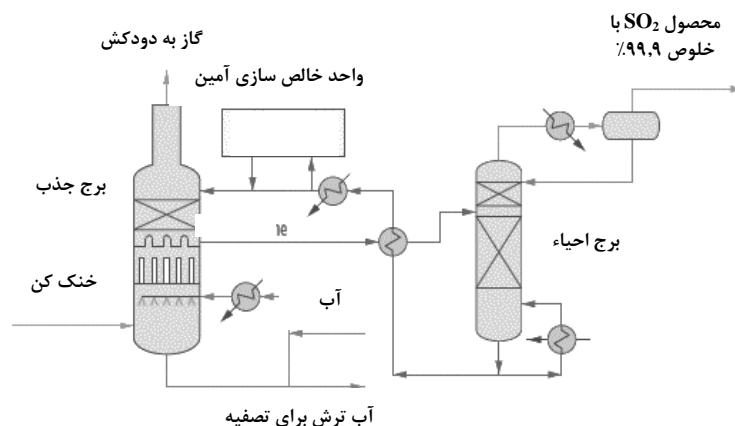
فرایندی دیگر که شرکت لینده^{۱۱} آن را ارائه کرده، کلینتوکس^{۱۲} است و تفاوت آن با فرایند پیشین در نوع حلال مصرفی است؛ که یک حلال فیزیکی است. با استفاده از این فرایندها می توان میزان بازیافت گوگرد را به حدود ۹۹/۹٪ رساند، اما استفاده از این فرایندها مانند سایر روشها، فراگیر نشده است.

استفاده می شود که در آن گاز هیدروژن مورد نیاز واکنشگاه هیدروژناسیون نیز تأمین می شود. در صورت کم بودن هیدروژن تولیدی، به جریان ورودی می توان H₂ و یا ترکیبی از H₂/CO اضافه کرد. گاز خروجی از واکنشگاه پس از تبادل حرارت در یک مبدل وارد برج کونچ^۱ می شود تا علاوه بر خنک شدن، میزان آب آن به کمتر از ۵٪ مولی کاهش یابد. سپس H₂S جریان گاز خنک، از راه تماس ناهم سو با حلال آلکانول آمین در یک برج جذب، به صورت انتخابی جدا می شود. در پایان آمین مصرفی در یک برج احیاء می شود و H₂S جدا شده از آن به ابتدای فرایند کلاوس بازگردانده می شود. میزان بازیافت گوگرد در این فرایند به بیش از ۹۹/۹٪ و غلظت کل گوگرد در گاز خروجی به زیر ۲۵۰ ppmv می رسد. با توجه به میزان بازیافت بالای گوگرد، این فناوری برای مناطقی که قوانین سخت گیرانه^۱ زیست محیطی دارند، کاملاً مناسب است. برتری دیگر این فرایند مشابهت بالای آن به فرایند شیرین سازی آمین است که برای بیشتر مهندسان فرایندی شناخته شده است.

فرایندهای مشابه اسکات برای پالایش گاز پسماند به وسیله^{۱۱} شرکت های دیگر معرفی و تجاری شده اند که از آن جمله می توان به فرایند بی اس آر^۲ شرکت ورلی پارسونز، فرایندهای فلور^۳ و ال تی جی تی^۴ شرکت لورگی، فرایند اچ سی آر^۵ شرکت سیری تک نیجی، فرایند سولتیمیت^۶ شرکت پروزنات^۷ و فرایند ری سولف^۸

1. Quench Tower
2. Beavon Sulfur Removal (BSR)
3. Fluor
4. Lurgi Tail Gas Treatment (LTGT)
5. High Claus Ratio (HCR)
6. Sultimate
7. Prosernat
8. Resulf

9. CB & I
10. Cansolv
11. Linde
12. Clintox



شکل ۸. فرایند کن سلو [۱۱].

۷. فرایندهای اکسایش مستقیم و انتخابی

۷-۱ فرایند سلکتوکس^۱

در این فرایند که شرکت یونیون اویل^۲ کالیفرنیا آن را گسترش داده است، اکسایش انتخابی H_2S با حضور کاتالیست مناسب انجام می‌شود و توانایی فرآورش گاز اسیدی حاوی ۱ تا ۴۰٪ حجمی H_2S را دارا می‌باشد [۱۸]. شیمی این فرایند کاتالیستی مشابه فرایند کلاوس است و از کاتالیستی فعال برای اکسایش انتخابی H_2S به گوگرد عنصری استفاده می‌کند. در این روش، یک سوم H_2S ورودی به واکنشگاه در حضور اکسیژن بر روی کاتالیست در دمای پایین به SO_2 تبدیل می‌شود. به صورت همزمان قسمتی از SO_2 تولیدی در حضور H_2S طبق واکنش کلاوس به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود. بنابراین محصول گاز خروجی از واکنشگاه، بخار گوگرد و همچنین H_2S و SO_2 واکنش نداده با نسبت مولی دو به یک است.

تفاوت این فرایند با کلاوس، جایگزینی بویلر و محفظه احتراق با یک واکنشگاه کاتالیستی است (شکل ۹). کاتالیست این فرایند، H_2S را به گوگرد و SO_2 اکسید می‌کند، بدون اینکه مواد دیگر مانند هیدروژن و هیدروکربن‌ها را اکسید نماید. همچنین طی این فرایند، سایر مواد مانند COS و NH_3 واکنش نمی‌دهند. بعضی اوقات یک واکنشگاه احیا قبل از واکنشگاه سلکتوکس قرار می‌گیرد تا مواد دیگر مانند COS ، CS_2 و SO_2 را به H_2S تبدیل کند. مشکل این روش این است که الفین‌ها و آروماتیک‌های موجود در خوراک

سم کاتالیست می‌باشند [۱].

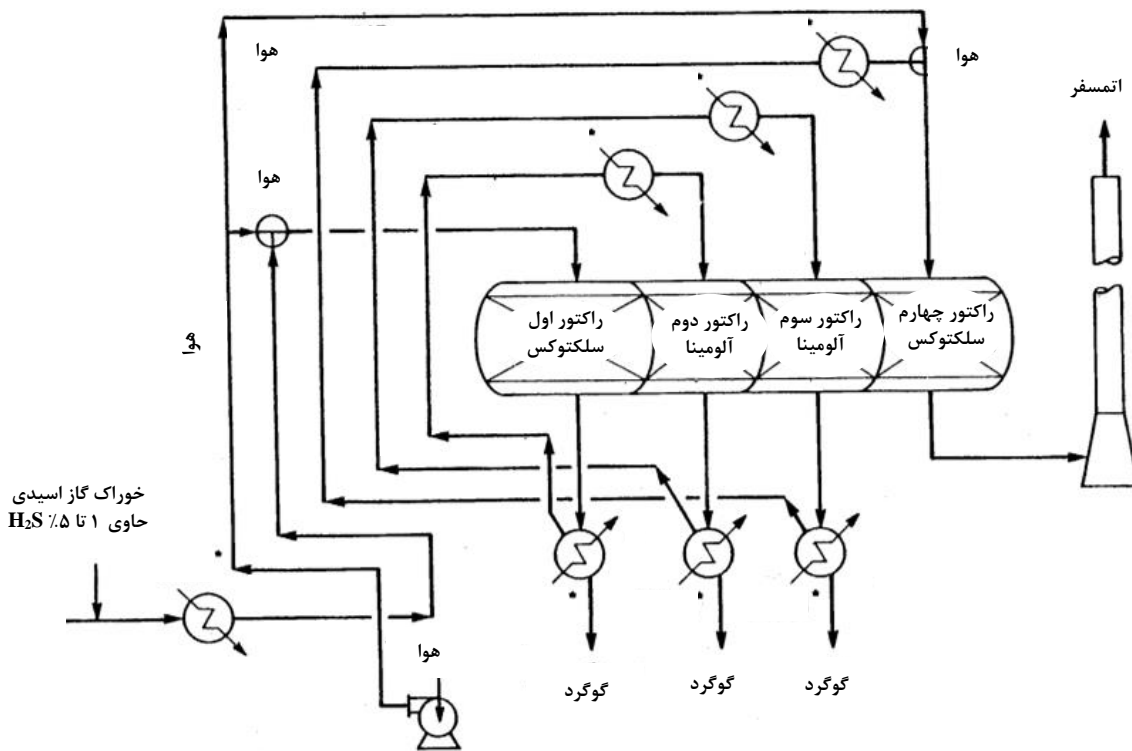
بسته به درصد H_2S در گاز اسیدی سه چیدمان مختلف از این فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرد.

نخستین نوع ساختار فرایند بدون جریان برگشتی^۳ است که برای بازیافت گوگرد از گازهای حاوی حدود ۵٪ H_2S مناسب است. خوراک رقیق گازی با نسبت استوکیومتری هوا مخلوط شده و وارد مرحله اول کاتالیستی می‌شود و حدود ۸۲٪ آن به گوگرد عنصری تبدیل می‌گردد. گازهای H_2S و SO_2 خروجی با نسبت مولی ۲ به ۱ برای تبدیل در حضور کاتالیست کلاوس وارد مرحله دوم و سوم می‌شوند تا بازیافت به حدود ۹۶٪ برسد.

برای گازهای حاوی ۵ تا ۴۰٪ H_2S ، نوع بازگشتی فرایند^۴ استفاده می‌شود. به دلیل گرمایی شدید اکسایش انتخابی H_2S به گوگرد، با ترکیب خوراک با جریان برگشتی از نخستین کندانسور، سعی می‌شود تا غلظت H_2S در خوراک گازی در حدود ۵٪ مولی ثابت بماند. بنابراین افزایش دما با استفاده از گاز برگشتی کنترل می‌شود. بقیه گاز خروجی از کندانسور اول شامل H_2S و SO_2 با نسبت مولی ۲ به ۱ وارد مرحله دوم کاتالیستی می‌شود. پس از مرحله اول کاتالیستی، میزان تبدیل گوگرد به ۸۲٪ می‌رسد و ۱۲٪ گوگرد در مرحله دوم بازیافت می‌گردد و در مرحله سوم ۲٪ تبدیل صورت می‌گیرد تا بازیافت به ۹۶٪ برسد [۱۸].

3. Once Through
4. Recycle Selectox

1. Selectox
2. Union Oil



شکل ۹. فرایند سلکتوکس [۱۸].

گاز پسماند به منظور بهبود بازیافت گوگرد در فرایند کلاوس به کار می‌رود. طی این فرایند که متشکل از سه مرحله هیدروژناسیون، سردسازی و واکنش است، H_2S به گوگرد عنصری تبدیل می‌شود.

۸. فرایندهای اکسایش-کاهش

۸-۱ فرایند لوکت^۴

در این فرایند که در سال ۱۹۷۲ شرکت ای آر آی^۵ آن را گسترش داده است، اکسایش فاز مایع با استفاده از کاتالیستی از نوع کمپلکس کیلات آهن انجام می‌شود و کاربرد آن در حذف سولفید هیدروژن و تولید گوگرد با خلوص بالا از جریان های گازی شامل گازهای سرچاهی، سوخت گازی، گازهای اسیدی، گاز طبیعی، گاز همزهشت و گازهای خروجی از فرایند کلاوس است [۱۱]. در بخش جذب واکنش های زیر اتفاق می افتد:



نوع سوم این فرایند ترکیب فرایند سلکتوکس با فناوری بی ون^۱ است که شرکت پارسونز آن را تجاری کرده است^۲ و برای بازیابی گوگرد از خروجی واحد پالایش گاز پسماند فرایند کلاوس مناسب است (شکل (۱۰)). گاز خروجی از فرایند کلاوس پس از ترکیب با گازهای داغ حاصل از کوره احیاء کننده، وارد واکنشگاه شده، تمامی ترکیبات گوگردار در حضور کاتالیست کبالت مولیبدن به H_2S تبدیل می گردند. محصولات خروجی پس از سرد شدن تا دمای محیط، مایع شده، آب آن جدا می شود؛ سپس گاز گرم شده، پس از ترکیب با هوا به نسبت تفجوشی، به واکنشگاه سلکتوکس وارد می شود. با ترکیب این فرایند با فرایند کلاوس می توان به بازیافت ۹۹٪ رسید.

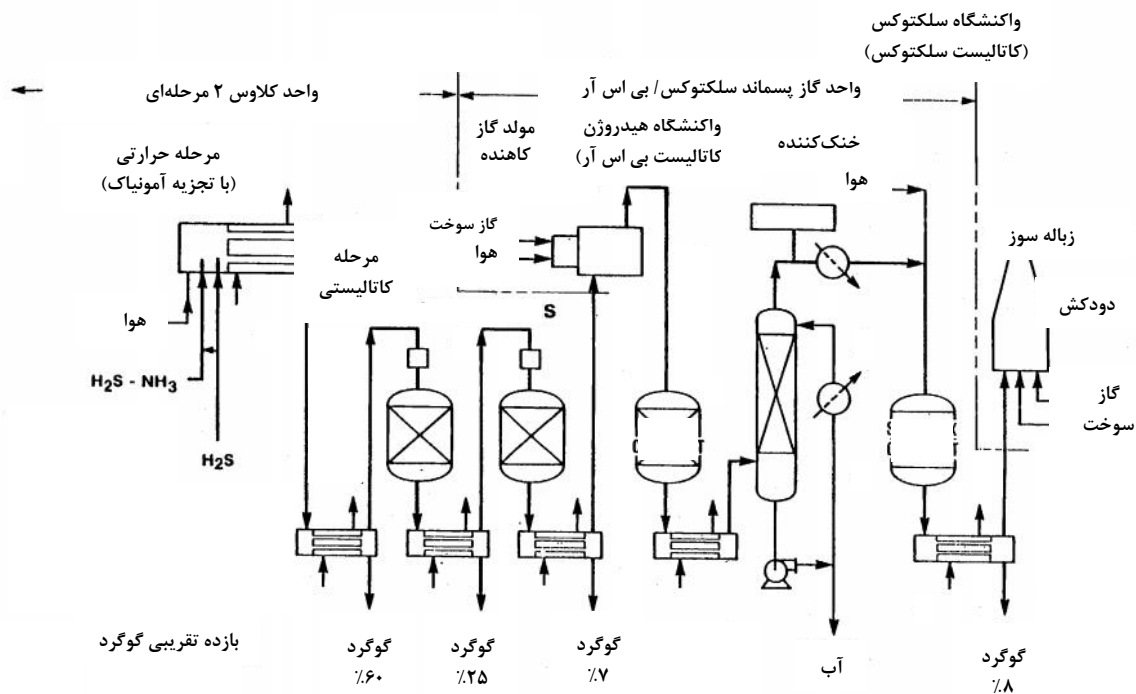
برتری برجسته این فرایند توانایی دریافت خوراک با محدوده درصد H_2S از ۵ تا ۴۰٪ مولی است. مهم ترین کاستی آن نیز رسوب کاتالیست در صورت وجود الفین ها و آروماتیک ها در خوراک است.

۷-۲ فرایند مودوپ^۳

این فرایند که یک فرایند اکسایش مستقیم است، برای پاک سازی

1. Bevon
2. BSR/Selectox
3. MODOP

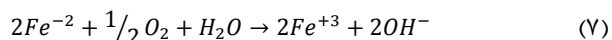
4. LOCAT
5. ARI



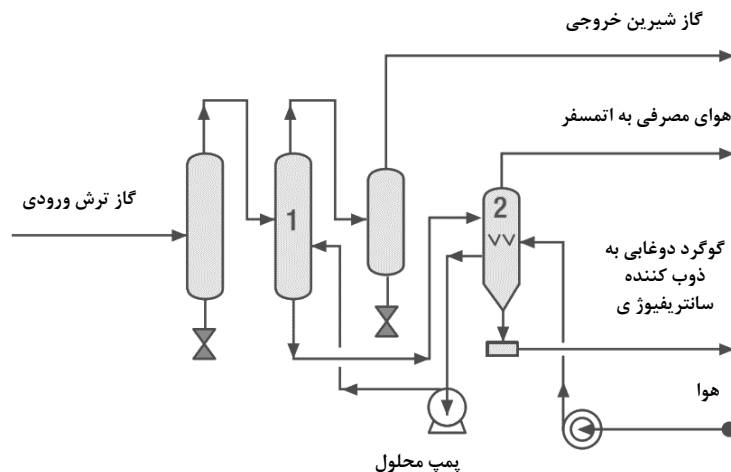
شکل ۱۰. ترکیب سلکتوکس با بی اس آر (BSR) [۱۸].

گاز شیرین‌شده خروجی از برج جذب قابل استفاده است (شکل (۱۱)). محلول کاتالیستی احیاء شده دوباره به اکسیدکننده (۲) بازمی‌گردد که در آن هوای پخش شده محلول کاتالیست را دوباره اکسید می‌کند، سپس محلول کاتالیستی به برج جذب بازگردانده می‌شود. احیاء مداوم محلول کاتالیست باعث می‌شود هزینه‌های عملیاتی مواد شیمیایی بسیار کاهش یابد.

در بخش اکسیدکننده یون‌های آهن با اکسیژن احیاء می‌شوند:



در این فرایند گاز ترش در یک برج جذب (۱) با یک محلول رقیق کاتالیستی مخصوص از کیلات آهن تماس داده می‌شود تا سولفید هیدروژن جذب و سپس به گوگرد عنصری اکسید شود.



شکل ۱۱. آرایش فرایند لوکت [۱۱].

حلال آهن به ابتدای فرایند بازگردانده می شود. در این فرایند غلظت ورودی سولفید هیدروژن می تواند از چند ppmv تا ۱۰۰٪ حجمی باشد و قادر است میزان H_2S را در جریان خروجی به ۱ ppmv برساند [۱۹]. از برتری های این روش می توان به انعطاف پذیری بالای آن نسبت به تغییرات غلظت سولفید هیدروژن و شدت جریان کلی گاز اشاره کرد. اگر شدت جریان گاز بسیار بالا باشد (بیش از $10 \text{ Nm}^3/\text{d}$ میلیون) استفاده از ترکیب واحد آمین و واحد سولفروکس مقرون به صرفه تر است.

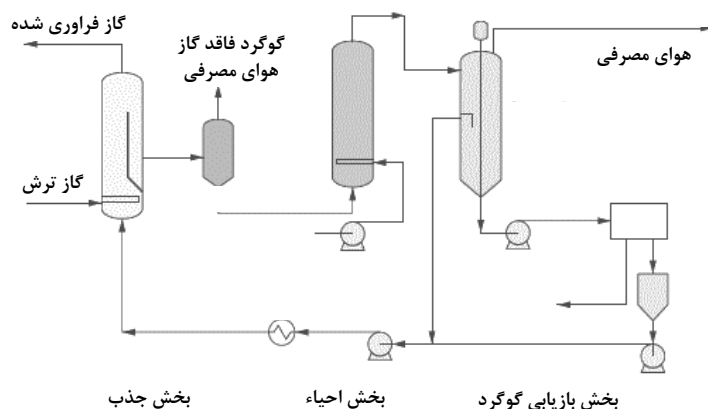
۸-۳ فرایند سوییت سولف^۵

در این فرایند گاز اسیدی به صورت هم سو با محلول مخصوص سوییت سولف تماس داده می شود و طی واکنش، H_2S به گوگرد عنصری تبدیل می شود. سپس گاز شیرین شده در یک فلاش درام فشار بالا از محلول جدا می شود. محلول مصرفی که دارنده ذرات گوگرد است، در انتهای فلاش درام بازیابی و به مرحله پالایش ارسال می شود. در اینجا ذرات گوگرد تحت فشار از محلول سوییت سولف جدا می شود. سپس محلول در یک فلاش درام فشار پایین، فشار زدایی و از راه تماس با هوا در یک اکسنده، احیاء می شود برای مصرف مجدد به ابتدای فرایند بازگردانده می شود (شکل (۱۳)). با استفاده از این فرایند میزان H_2S در گاز خروجی به ۱ ppmv می رسد. این فناوری رأی اف پی^۶ گسترش داده و شرکت پروژرات تجاری کرده است.

فشار عملیاتی فرایند می تواند از شرایط خلأ تا چند صد پی اس آی^۱ متغیر باشد و دمای عملیاتی بین ۴۰ تا 140°F است. غلظت سولفید هیدروژن می تواند در محدوده چند ppm تا ۱۰۰٪ تغییر نماید. هیچ محدودیتی برای نوع گاز مورد فراوری وجود ندارد، اما وجود برخی آلودگی ها مانند SO_2 ممکن است هزینه های عملیاتی را افزایش دهد [۱]. محدودیت این فرایند ظرفیت پایین آن است؛ به گونه ای که این روش برای تولید گوگرد با ظرفیت بیش از ۲۵ تن در روز مناسب نیست.

۸-۲ فرایند سولفروکس^۲

این فرایند که متعلق به شرکت شل^۳ است، یک فرایند مبتنی بر اکسایش-کاهش است و طی آن، H_2S موجود در گاز اسیدی با استفاده از محلول کیلات آهن، به گوگرد عنصری تبدیل می شود. محصول گوگرد در این روش، ذرات جامد گوگرد است که به آسانی از راه پالایش، جدا می شود. این فرایند متشکل از ۳ مرحله جذب، احیاء و بازیابی گوگرد است (شکل (۱۲)). در مرحله جذب، گاز اسیدی با محلول حاوی آهن تماس پیدا کرده، H_2S به صورت انتخابی به گوگرد عنصری تبدیل می شود. مرحله احیاء شامل اکسایش مجدد^۴ محلول فریک آهن و تبدیل آن به حالت فعال کاتالستی است. برای بیشینه کردن میزان بازیافت گوگرد، گوگرد عنصری تولید شده در مرحله اول در یک تانک سرج تغلیظ می شود و سپس با پالایش جدا می شود. محصول پالوده برای افزایش بازیابی

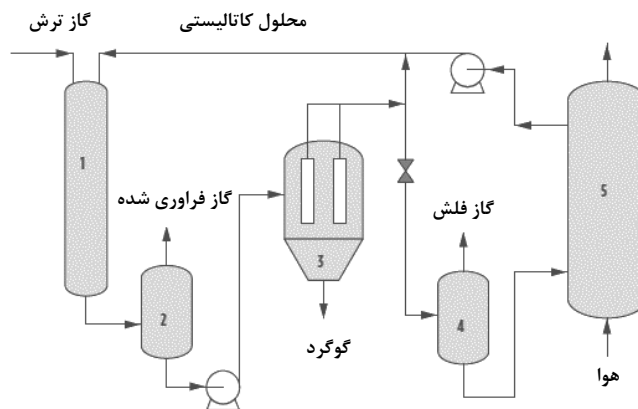


شکل ۱۲. طرحواره فرایند سولفروکس [۱۱].

1. Psi
4. Re-Oxidation

2. Sulferox
5. Sweet Sulf

3. Shell
6. IFP



شکل ۱۳. طرحواره فرایند سوییت سولف [۱۱].

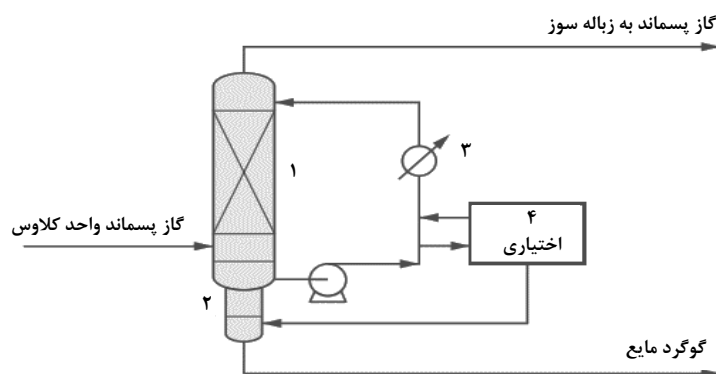
۴-۸ فرایند سولفینت^۱

این فرایند نیز یک روش مبتنی بر سولفورزدایی اکسایش-کاهش است که برای گوگردزدایی گازهای پرفشار با استفاده از کاتالیست محلول آلكالی دارنده کمپلکس کیلات آهن طراحی شده است. در این فرایند، H_2S در یک ستون شستشو، جذب و به بی‌سولفید تبدیل می‌شود. سپس بی‌سولفید تولیدی به گوگرد عنصری اکسید می‌شود. کاتالیست کیلات آهن نیز با استفاده از هوا، احیاء می‌گردد. گوگرد تولیدشده در تانک اکسند/ته‌نشین‌کننده نیز در یک دکانتور گریزانه بازیابی می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان H_2S ۹۹٫۹٪ موجود در یک جریان گاز اسیدی با غلظت کم (۱٫۳٪) را بازیابی کرد و میزان آن را در گاز فراوری شده به زیر ۱۳ ppm رساند [۱۱۸].

۹. فرایندهای دیگر

۹-۱ فرایند کلاوس پل^۲

این فرایند را شرکت پروزرنا تجاری کرده است و قابلیت فراورش گازهای خروجی واحد کلاوس را برای رسیدن به بازیافت گوگرد کل تا ۹۹٫۸٪ دارد. طی این فرایند، جریان گاز ورودی به صورت ناهم‌سو با یک حلال آلی در برج پر می‌شود، با افت فشار کم تماس می‌یابد و H_2S و SO_2 از راه جذب در حلال در مجاورت کاتالیست نامحلول، به گوگرد عنصری مایع تبدیل می‌شود (شکل ۱۴). جریان حلال خروجی از برج، خنک می‌شود تا دمای برج همواره در دمایی که کمی از نقطه ذوب گوگرد بالاتر است، باقی بماند. به دلیل حلالیت ناچیز گوگرد در حلال، گوگرد مایع خالص در بخش پایینی برج بر اثر ته‌نشینی از حلال جدا می‌شود؛ با تغییر اندازه برج می‌توان میزان بازیافت را تنظیم کرد [۱۱].



شکل ۱۴. آرایش فرایند کلاوس پل [۱۱].

1. Sulfint

2. Clauspol

تقطیر سرمایشی که در ادامه معرفی می شوند، فرایندهای مبتنی بر جذب سطحی هنوز به مرحله صنعتی نرسیده‌اند.

۱-۱۰ فرایند پکیوس^۵

این فرایند را شرکت شل گسترش داده‌است و در آن سولفید هیدروژن با استفاده از باکتری بی‌رنگی موسوم به تیوباسیلی^۶ به‌طور مستقیم به گوگرد عنصری اکسید می‌شود. گاز خوراک به یک اسکرابر قلیایی وارد و سولفید هیدروژن به یون سولفید (S^{2-}) تبدیل می‌شود (شکل (۱۵)). هنگامی که هوا وارد زیست‌واکنشگاه می‌شود، سولفید تشکیل شده در مرحله قبل، با استفاده از باکتری به گوگرد عنصری و سود تبدیل می‌شود. ذرات گوگرد با یک لایه درشت بسیار زیستی پوشانده شده که موجب می‌شود گوگرد در یک آویزش شیرمانند باقی بماند و موجب بسته‌شدن سامانه نشود. در این فرایند دوغاب گوگرد تشکیل می‌شود که می‌تواند به یک کیک با ۶۰٪ ماده تغلیض شود. این کیک می‌تواند به‌طور مستقیم برای مصارف کشاورزی یا به‌عنوان خوراک فرایند تولید اسید سولفوریک استفاده شود [۱۹]. افزون بر این می‌توان دوغاب گوگرد زیست‌شناختی را با ذوب کردن، خالص‌سازی کرد تا به گوگردی با مشخصات گوگرد فرایند کلاوس دست یافت.

این فرایند را می‌توان برای رسیدن به غلظت کمتر از ۵ ppmv سولفید هیدروژن در جریان گازی طراحی کرد که بازیافت گوگرد در این روش به بالای ۹۹/۹۹٪ می‌رسد.

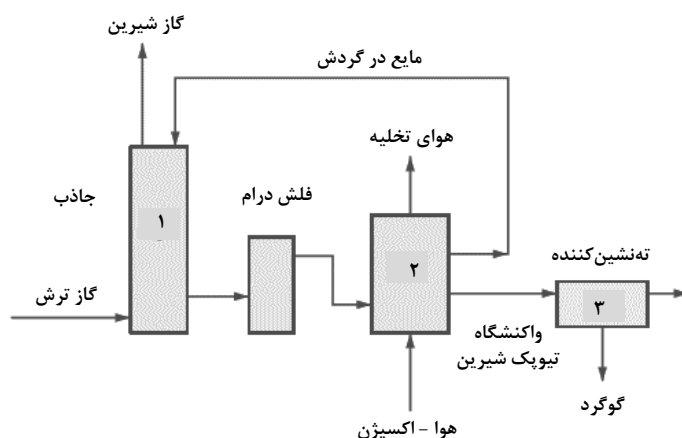
در نسخه‌های جدید این فناوری، یک بخش غیر اشیاع‌سازی حلال نیز وجود دارد که با حذف گوگرد حل شده در حلال چرخشی، میزان بازیافت گوگرد را به بیش از ۹۹/۹٪ می‌رساند.

۲-۹ فرایند کپ کامپکت^۱

این فرایند برای حذف انتخابی H_2S در حضور CO_2 بر اساس برج تماس هم‌سوی گاز-مایع به کار می‌رود. در این فرایند یک برج هم‌سو، جایگزین برج‌های ناهم‌سو در فرایندهای متداول آمین شده‌است. حلال مورد استفاده در این فرایند، حلال احیاء‌کننده ساخت شرکت پروپیور^۲ است. این فرایند قادر است غلظت H_2S در جریان خروجی را به زیر ۲ ppmv برساند.

۱۰. فرایندهای مبتنی بر فناوری‌های نوین

امروزه پژوهش‌هایی برای استفاده از فناوری‌های نوین برای شیرین‌سازی جریان گاز اسیدی از راه حذف سولفید هیدروژن در حال انجام شدن است؛ به‌عنوان مثال در مقاله‌های جاذب‌های بسپاری، جاذب‌های اکسید فلزی، مواد چندسازه‌ای، جاذب‌هایی با ساختار فلزی-آلی^۳ و زئولیت‌ها به‌عنوان نسل جدیدی از جاذب‌ها برای حذف H_2S از جریان اسیدی معرفی شده‌اند. همچنین استفاده از غشاء و تقطیر سرمایشی^۴ نیز به‌عنوان راه کارهای جدید حذف H_2S مورد توجه محققان قرار گرفته‌است. لازم به ذکر است که این فناوری‌ها در حال حاضر در مرحله پژوهش است و به‌غیر از فرایند باکتریایی گسترش داده‌شده به وسیله شرکت شل و فرایند مبتنی بر



شکل ۱۵. نمودار فرایند پکیوس [۱۱].

۲-۱۰ فرایند اسپیرکس^۱

سطح آزاد بسیار زیاد، ظرفیت جذب بالا و همچنین مصرف انرژی کمتر حین فرایند احیاء توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند [۲۵-۲۷]. لازم به ذکر است که این فرایندها در مرحله پژوهش است و تا کنون گزارشی از کاربرد صنعتی آنها ارائه نشده است.

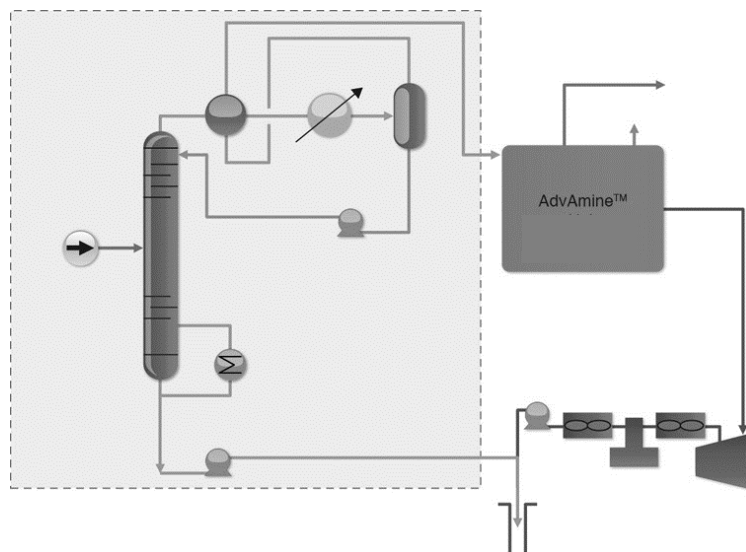
این فرایند برای حذف H_2S از جریان گاز اسیدی غلظت بالا را کنسرسیومی متشکل از شرکت‌های توتال^۲، آی اف پی و اکسنز^۳ گسترش داده است [۲۰]. در این فرایند گاز بسیار ترش از راه تقطیر سرمایشی به دو بخش گاز نسبتاً شیرین (بالای برج تقطیر) و مخلوط مایع گاز اسیدی (پایین برج) تقسیم می‌شود. جریان پایین برج که مخلوط مایع گاز اسیدی است برای افزایش برداشت، از نو به مخازن تزریق^۴ می‌شود. از برتری‌های این فناوری که در زمره فناوری‌های تقطیر سرمایشی قرار می‌گیرد، می‌توان به کاهش انرژی مصرفی و هزینه سرمایه‌گذاری^۵ اشاره کرد. نمودار این فرایند در شکل (۱۶) نشان داده شده است.

۱۱. انتخاب فرایند مناسب

همان‌گونه که تشریح شد، فرایند کلاوس اصلاح‌شده بسته به شرایط مختلفی مانند درصد ترکیب خوراک، فعالیت کاتالیست و تعداد مراحل کاتالیستی قابلیت بازیافت گوگرد از ۹۰ تا ۹۷٪ را داراست. برای بازیافت بیشتر، فرایندهای مختلفی برای پالایش گاز انتهایی فرایند کلاوس گسترش داده شده‌اند. بعضی از آنها برای بازیافت حدود ۹۹٪ مناسب هستند که فرایندهای زیر نقطه شبنم مانند جذب سطحی بستر سرد، ام‌سی‌آرسی و سولفرین و همین‌طور فرایند سوپرکلاوس از آن دسته‌اند. برای بازیافت بالای ۹۹/۸٪ فرایندهای اسکات و مشابه آن قابل استفاده‌اند. انتخاب فرایند مناسب علاوه بر مشخصات فنی، وابسته به اقتصاد فرایند است. بدین منظور یک بررسی اقتصادی انجام شده که در آن هزینه‌های فرایندهای مختلف با فرایند کلاوس اصلاح‌شده، مقایسه شده است [۲۸]. شرایط مقایسه در جدول (۱) و معیارهای در نظر گرفته شده برای بررسی اقتصادی در جدول (۲) آمده است.

۳-۱۰ فرایندهای مبتنی بر جذب سطحی^۶

همان‌گونه که پیشتر اشاره شد، در چندین سال گذشته جذب‌های مختلفی برای حذف H_2S از جریان گاز اسیدی در فرایند جذب سطحی معرفی شده‌اند؛ به‌عنوان مثال مطالعات زیادی بر روی سازوکار واکنش بین H_2S و جاذب‌های اکسید فلزاتی همچون مس، وانادیوم، کبالت و منیزیم انجام شده است [۲۱-۲۴]. یکی دیگر از انواع جاذب‌هایی که تاگی برای حذف H_2S معرفی شده، جاذب‌های با ساختار فلزی-آلی است. این جاذب‌ها که متشکل از دو جزء اصلی، شامل یک یون و یک لیگاند آلی به نام اتصال‌دهنده هستند، به دلیل



شکل ۱۶. نمودار فرایند اسپیرکس [۲۰].

1. SPREX
4. Reinjection

2. Total
5. Capital Cost (CAPEX)

3. AXENS
6. Adsorption

جدول ۱. شرایط مقایسه برای بررسی اقتصادی فرایندهای TGT.

میزان بازیابی گوگرد در فرایند کلاوس	ظرفیت (تن در روز)	غلظت CO ₂ / H ₂ S
٪۹۶	۷۶	٪۳۳ / ٪۶۷

جدول ۲. فرضیات در نظر گرفته شده برای بررسی اقتصادی فرایندهای مختلف.

تگزاس	محل
هزینه‌های تأسیساتی همچون برق، بخار و ... دورریز ضایعات کاتالیست و مواد شیمیایی مورد نیاز هزینه تأمین آب، تعمیرات و بیمه و مالیات	موارد مؤثر در محاسبات اقتصادی
٪۱۲	هزینه مهندسی
۱۴ دلار به ازای هر ساعت	هزینه نیروی انسانی
٪۲۰ هزینه پایه واحد	هزینه پیش‌بینی نشده پروژه
٪۲۰ هزینه سالانه بهره‌برداری و تعمیرات	هزینه راه‌اندازی
٪۳ هزینه کل سرمایه‌گذاری واحد	حق امتیاز
کاتالیست هیدروژناسیون: ۴/۵ دلار به ازای هر پوند MDEA: ۱/۲ دلار به ازای هر پوند	هزینه مواد شیمیایی
۱/۵ دلار به ازای هر میلیون BTU	هزینه گاز سوخت

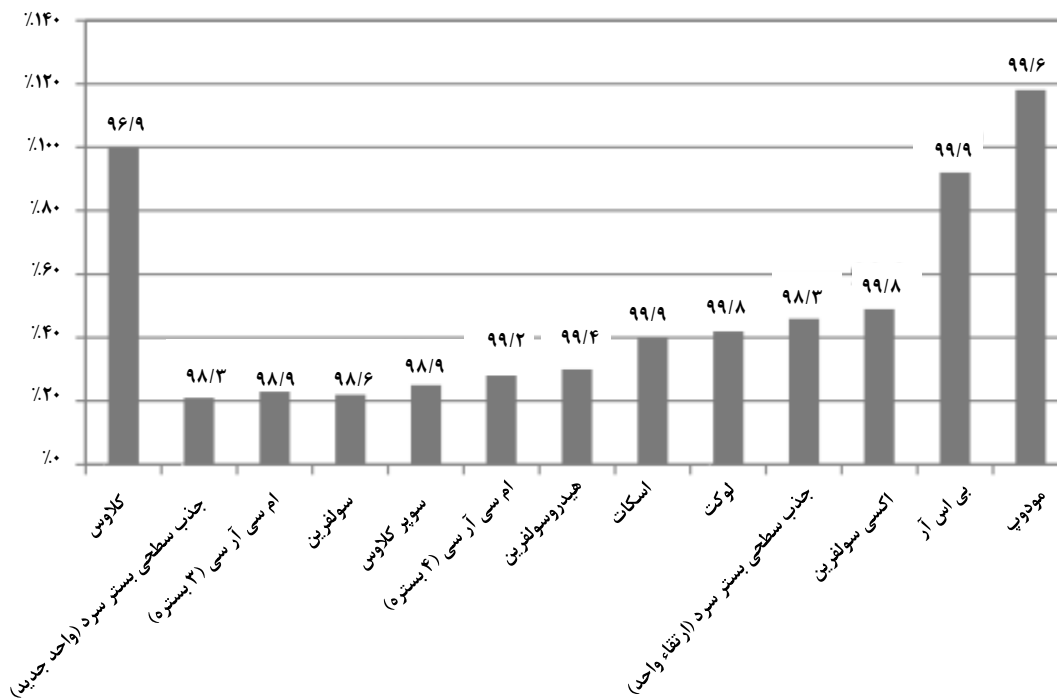
سرمایه‌گذاری فرایندهای با بازیافت کمتر از ٪۹۹، فرایند جذب سطحی بستر سرد به‌صورت Grassroots کمترین هزینه را داراست که حدود ٪۲۲ واحد کلاوس اصلاح شده است. در رتبه بعدی فرایندهای ام‌سی‌آرسی سه بستره و سولفرین با ٪۲۳ هزینه کلاوس قرار دارند و سپس فرایند سوپرکلاوس با ٪۲۴ است. فرایند سوپرکلاوس دارای کمترین هزینه عملیاتی است که حدود ٪۱۲ هزینه عملیاتی کلاوس است.

در بین فرایندهایی که دارای بازیافت بیشتر از ٪۹۹ هستند از نظر هزینه سرمایه‌گذاری به ترتیب فرایندهای ام‌سی‌آرسی چهار بستره، هیدروسولفرین و اسکات طبق شکل (۱۷) هستند.

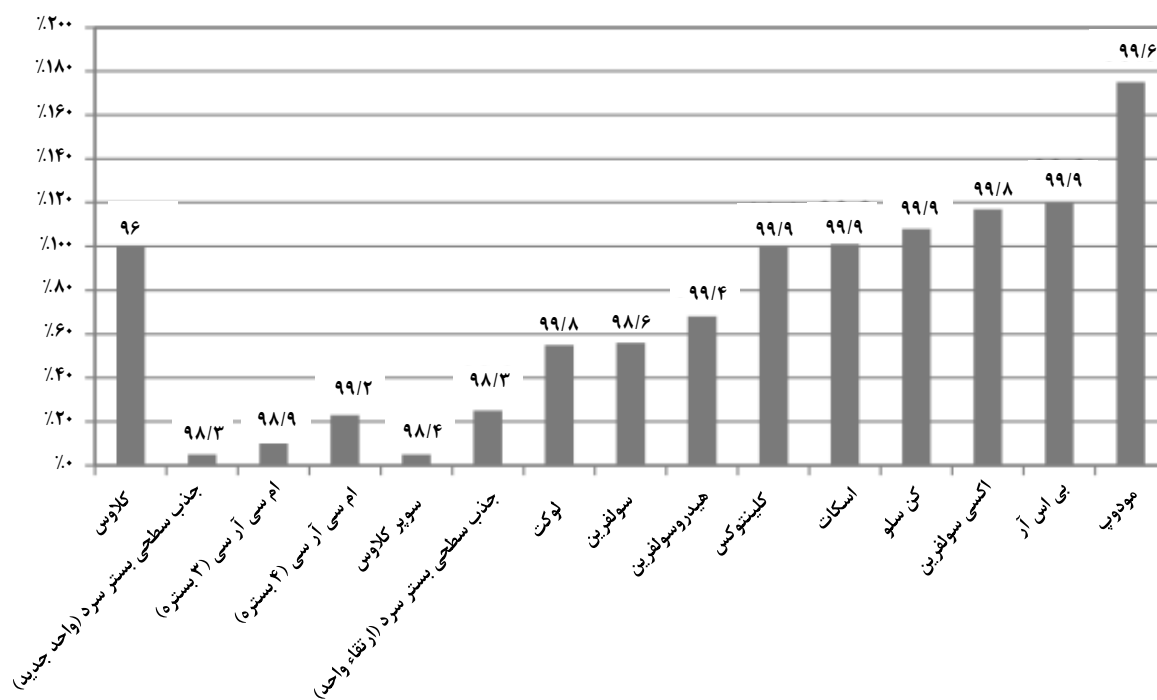
در این مطالعه اقتصادی فرایندهای گوناگون بررسی شده‌اند که از بین آنها، فرایندهای جذب سطحی بستر سرد، سولفرین، ام‌سی‌آرسی، سوپرکلاوس و اسکات بیشتر از فناوری‌های دیگر در سال‌های گذشته استفاده شده‌اند. بعضی از این فرایندها مانند لوکت برای ظرفیت‌های کم مناسبند.

در شکل (۱۷) هزینه سرمایه‌گذاری فرایندهای مختلف با هزینه واحد کلاوس اصلاح‌شده مقایسه شده است. فرض بر این است که واحدهای پالایش گاز پسماند در کنار واحد کلاوس موجود ساخته شود. همچنین مقایسه هزینه عملیاتی^۱ این واحدها در شکل (۱۸) نشان داده شده است. همان‌گونه که مشخص است از نظر هزینه

1. Operating Cost (OPEX)



شکل ۱۷. هزینه سرمایه‌گذاری احداث واحدهای مختلف پالایش گاز پسماند نسبت به واحد کلاوس اصلاح شده (اعداد نشان‌دهنده درصد بازیافت است).



شکل ۱۸. هزینه عملیاتی واحدهای مختلف پالایش گاز پسماند نسبت به واحد کلاوس اصلاح شده (اعداد نشان‌دهنده درصد بازیافت است).

خیلی کمتر از اسکات و هم‌خانواده‌های آن باشد، اشاره نشده است. اکسی سولفرین اکنون از رده خارج شده است و فرایندهای کن سلو و کلینتوکس نیز که از اسکات هزینه عملیاتی کمتری دارند هیچ‌کدام با فرایند کلاوس به کار نرفته‌اند؛ بنابراین برای بازیافت بالاتر از ۹۹/۹٪ مناسب‌ترین فرایند اسکات و هم‌خانواده‌های آن است. برای مقایسه بهتر فرایندهای مختلف، برتری‌ها و کاستی‌های هرکدام در جدول (۳) آمده است.

امروزه بسته به قوانین زیست‌محیطی معمولاً دو حالت برای فرایند پالایش گاز انتهایی در نظر گرفته می‌شود که شامل بازیافت کلی حدود ۹۹٪ و بالای ۹۹/۸٪ است. برای حالت حدود ۹۹٪، فرایندهای زیر نقطه شبنم شامل جذب سطحی بستر سرد، ام‌سی‌آرسی و سولفرین مناسب هستند. برای درصد بازیافت بالای ۹۹/۸٪، فرایند اسکات و هم‌خانواده‌های آن مانند ال‌تی‌جی‌تی استفاده می‌شوند. در مطالعات انجام شده هیچ فرایند اثبات‌شده‌ای که درصد بازیافت بالای ۹۹/۸٪ را گارانتی کند و هزینه سرمایه‌گذاری و عملیاتی آن

جدول ۳. مقایسه فرایندها.

کاستی‌ها	برتری‌ها	فرایند
• بازیافت کم	• شناخته شده • احداث واحدهای بسیار زیاد در دنیا	کلاوس بهبود یافته
• نیاز به تبدیل همه ترکیبات گوگردی به H_2S	• بازیافت مناسب • سازگاری با واحدهای موجود • هزینه عملیاتی کم	سوپر کلاوس
• کاتالیست گران و کمیاب	• بازیافت بالا • تبدیل مستقیم SO_2 به گوگرد • هزینه کم	پروکلاوس
• مشکلات عملیاتی در شیف‌ت واکشگاه‌ها • کنترل پیچیده	• بازیافت متوسط • استفاده نکردن از حلال و مواد شیمیایی • هزینه مناسب	هیدروسولفرین
• مشکلات عملیاتی در شیف‌ت واکشگاه‌ها • کنترل پیچیده	• بازیافت متوسط • استفاده نکردن از حلال و مواد شیمیایی • هزینه عملیاتی پایین	جذب سطحی بستر سرد
• کنترل پیچیده	• استفاده نکردن از گرمایش مجدد • بازیافت متوسط • هزینه پایین	ام‌سی‌آرسی
• هزینه بالا • استفاده از مواد شیمیایی و حلال • نیاز به رعایت نسبت H_2S به SO_2 در خوراک	• بازیافت بسیار بالا • عملیات آسان • تعداد واحدهای زیاد در دنیا	اسکات
• حلال خاص و کمیاب • هزینه عملیاتی بالا	• بازیافت بالا	کن سلو
• کاربرد در ظرفیت پایین • کاتالیست کمیاب • گرمای بالای واکنش	• هزینه پایین	سلکتوکس
• کاتالیست خاص • هزینه بالا	• تبدیل مستقیم H_2S به گوگرد • بازیافت بالا	مودوب

- [6] Elsner, M. P., Menge, M., Müller, C., Agar, D. W., "The Claus Process: Teaching an Old Dog New Tricks", *Catalysis Today*, 79–80, pp. 487-494, (2003).
- [7] Eow, J. S., "Recovery of Sulfur from Sour Acid Gas: A Review of the Technology", *Environmental Progress*, 21, pp. 143–162, (2002).
- [8] Gas Processors Suppliers Association (GPSA), *Engineering Data Book*, 12th Edition, GPSA Tulsa, Oklahoma, Section 22, (1987).
- [9] Vatachi, N., Popa, V., Modified Claus Process Applied to Natural Gas for Sulfur Recovery, Dunrea de Jos University of Galati, Romania, ISSN 1221-4558, pp. 1024-1029, (2009).
- [10] Paskall, H. G., Sames J. A., *Sulfur Recovery*, 8th Edition, *Sulfur Experts*, pp. 120-125, (2003)
- [11] *Hydrocarbon Processing*, *Gas Processes Handbook*, (2019).
- [12] Rameshni, M., Street. R., "PROClas: The New Standard for Claus Performance", *Sulfur Recovery Symposium*, Canmore, Alberta, 30th April 30th – 4th May, (2001).
- [13] *Oxygen Enrichment and Sulfur Recovery Featuring COPE (Claus Oxygen-based Process Expansion)*, Available from: <https://www.goarallison.com/cope.htm>.
- [14] *Oxygen Enrichment in Claus Plants, Reducing Potential Bottlenecks in Refineries*, Available from: <https://www.boconline.co.uk/en/processes/chemical-processing/claus-rocess/index.html>.
- [15] Rameshni, M., "Cost Effective Options to Expand SRU Capacity Using Oxygen", *Sulfur Recovery Symposium*, Alberta, Calgary, 6th – 10th May, (2006).
- [16] McIntyre. G., Lyddon, L., "Claus Sulphur Recovery Options", *Petroleum Technology Quarterly Spring*, pp. 57-61, (1997).
- [17] Epping, A., Lebel, M., Castel, J., Jacques, M., "Refinery SRU's Tail Gas Handling Options", 2nd Middle East Sulphur Plant Operations Network Forum, Abu Dhabi, 18th-20th October, (2015).
- [18] Cover, A. E., Hubbard, D. A., Jain, S. K., Shah, K. V., Koneru, P. B., Wong, E. W., *Review of Selected Sulfur Recovery Processes for SNG Production*, Gas Research Institute, Houston, Texas, pp.410-425, (1985).
- [19] Taraphdar, T., "Sulphur Recovery Technologies – Fundamentals & Current Status", *INDIA Technip Seminar*, June, (2013).
- [20] Lallemand, F., Lecomte, F., Streicher, C., "Highly Sour Gas Processing: H₂S Bulk Removal with the Sprex Process", *International Petroleum Technology Conference*, doi: 10.2523/IPTC-10581-MS, (2005).
- [21] Sun, S., Zhang, D., Li, C., Wang, Y., "DFT Study on the Adsorption and Dissociation of H₂S on CuO (111) Surface", *RSC Advances*, 5, pp. 21806–21811, (2015).

۱۲. نتیجه‌گیری کلی

امروزه به‌دلیل وجود قوانین زیست‌محیطی که گسترش گازهای اسیدی به هواکره را ممنوع و جریمه‌های سنگینی بر آن اعمال می‌کند، عملیات پالایشگاه‌های گازی و نفتی و حتی مجتمع‌های پتروشیمی، بدون داشتن واحد بازیافت گوگرد امکان‌پذیر نیست. با توجه به میزان تولید گاز اسیدی از واحدهای شیرین‌سازی و گاز ترش از واحدهای آب ترش پالایشگاه‌ها و میزان غلظت سولفید هیدروژن در این گازها، انتخاب فناوری مشابه برای همه پالایشگاه‌ها امکان‌پذیر نیست. نکته اساسی دیگر درصد بازیافت مورد نیاز است که میزان گسترش گازهای آلاینده به محیط به‌طور مستقیم به آن وابسته است و برای مناطق مختلف قوانین زیست‌محیطی مختلفی وجود دارد. بنابراین شناخت فرایندهای مختلف برای انتخاب فناوری بهینه از اهمیت بالایی برخوردار است. در این مقاله ضمن مرور فناوری‌های مختلف بازیافت گوگرد، به بررسی برتری‌ها و کاستی‌های هر کدام پرداخته شد. به‌طور خلاصه می‌توان گفت که فرایند کلاوس اصلاح‌شده بهترین فناوری برای بازیافت کمتر از ۹۷٪ است. برای پالایش گاز پسماند خروجی از فرایند کلاوس، بسته به میزان بازیافت مورد انتظار، فرایندهای مختلفی قابل انتخاب است. فرایند سوپرکلاوس برای بازیافت تا حدود ۹۹٪، پروکلاوس برای حدود ۹۹/۵٪ و اسکات برای بالاتر از ۹۹/۹٪ گزینه‌های مناسبی هستند.

مراجع

- [1] Goar, B. G., Nasato, E., "Large Plant Sulfur Recovery Processes Stress Efficiency", *Oil & Gas Journal*, 92, pp. 61-67, (1994).
- [2] Goar, B. G., "Sulfur Recovery Technology", *American Institute of Chemical Engineers Spring National Meeting*, New Orleans, Louisiana, 6th April, (1986).
- [3] Monnery, W. D., Svrcek, W. Y., Behie, L. A., "Modelling the Modified Claus Process Reaction Furnace and the Implications on Plant Design and Recovery", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71, pp. 711-724, (1993).
- [4] *Converting Hydrogen Sulfide by the Claus Process*. <http://www.nelliott.demon.co.uk/company/claus.html> (2015).
- [5] Sassi, M., Gupta, A. K., "Sulfur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion (HiTAC) Technology", *American Journal of Environmental Sciences*, 4, pp. 502-511, (2008).

- [22] Jia M.Y., Xu B., Deng K., He S.G., Ge M.F., Consecutive Oxygen for Sulfur Exchange Reactions between Vanadium Oxide Cluster Anions and Hydrogen Sulfide, *The Journal of Physical Chemistry A*, 118, pp. 8106–8114, (2014).
- [23] Pahalagedara, L. R., Poyraz, A. S., Song, W., Kuo, C. H., Pahalagedara, M. N., Meng, Y. T., Suib, S. L., "Low Temperature Desulfurization of H₂S: High Sorption Capacities by Mesoporous Cobalt Oxide via Increased H₂S Diffusion", *Chemistry of Materials*, 26, pp. 6613–6621, (2014).
- [24] Bagheri, Z., Moradi, M., "DFT Study on the Adsorption and Dissociation of Hydrogen Sulfide on MgO Nanotube", *Journal of Structural Chemistry*, 25, pp. 495–501, (2014).
- [25] Hamon, L., Leclerc, H., Ghoufi, A., Oliviero, L., Travert, A., Lavalley, J. C., Devic T., Serre, C., Ferey, G., DeWeireld, G., Vimont, A., Maurin, G., "Molecular Insight into the Adsorption of H₂S in the Flexible MIL-53 (Cr) and Rigid MIL-47 (V) MOFs: Infrared Spectroscopy Combined to Molecular Simulations", *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, pp. 2047–2056, (2011).
- [26] Petit, C., Mendoza, B., Bandosz, T. J., "Hydrogen Sulfide Adsorption on MOFs and MOF/Graphite Oxide Composites", *ChemPhysChem*, 11, pp. 3678–3684 (2010).
- [27] Barea, E., Montoro, C., Navarro, J. A. R., "Toxic Gas Removal, Metal Organic Frameworks for the Capture and Degradation of Toxic Gases and Vapors", *Chemical Society Reviews*, 43, pp. 5419–5430, (2014).
- [28] Strickland, J. F., Quinlan, M., Velasquez, D., Leppin, D., Meyer, H., Tail Gas Clean-up Processes: Capabilities and Relative Costs, Kellogg Brown & Root, GTI E&P Services, GTI Gas Processing Technology Services USA, Report Number: GRI-00/0152, (2000).