بهینه‌سازی پارامترهای عملکرد واحد تصفیه گازهای انتهایی: چارچوبی مبتنی بر شبیه‌سازی برای کنترل انتشار و بازده‌ی فرآیند

علیرضا اسد زاده[۱]، لیلا خازینی[۲*]، حامد عطالو[۳]

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، ایران

۳- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تهران، ایران

چکیده

واحد تصفیه گازهای انتهایی به‌عنوان بخش نهایی زنجیره بازیابی گوگرد، نقش حیاتی در کاهش انتشار ترکیبات گوگردی و دستیابی به استانداردهای زیست‌محیطی ایفا می‌کند. با وجود مطالعات متعدد، بررسی هم‌زمان و نظام‌مند اثر پارامترهای عملیاتی کلیدی بر عملکرد این واحد و شناسایی نقاط بهینه بهره‌برداری همچنان با خلأ پژوهشی مواجه است. نوآوری اصلی این پژوهش ارائه یک چارچوب یکپارچه شبیه‌سازی–تحلیل حساسیت برای ارزیابی مستقل پارامترهای مؤثر بر ترکیب گاز خروجی و عملکرد برج جذب آمینی در واحد TGTU است، به‌گونه‌ای که بتوان پارامترهای غالب کنترلی را به‌صورت کمی اولویت‌بندی نمود. در این مطالعه، مدل‌سازی کامل واحد TGTU با استفاده از نرم‌افزار Aspen Plus انجام شد و اثر متغیرهایی شامل دبی جرمی خوراک ورودی، نسبت استوکیومتری H_2S/SO_2، دبی تزریق هیدروژن در راکتور هیدروژناسیون، دبی جرمی آمین و دبی کندانس سرد جبرانی به‌صورت سیستماتیک بررسی گردید. نتایج نشان داد که افزایش نسبت H_2S/SO_2 موجب افزایش ملایم کسر جرمی H_2S و CO_2 در گاز خروجی می‌شود، در حالی که SO_2 به‌دلیل واکنش‌های هیدروژناسیون مؤثر در اغلب شرایط به مقادیر ناچیز کاهش می‌یابد. تحلیل دبی تزریق هیدروژن وجود یک مقدار بهینه را نشان داد که در آن تبدیل SO_2 کامل شده و افزایش بیشتر هیدروژن تنها منجر به اتلاف انرژی و حضور هیدروژن نسوخته می‌شود. افزایش دبی آمین و کندانس سرد جبرانی باعث بهبود تدریجی راندمان جذب و کاهش غلظت ترکیبات گوگردی در گاز خروجی گردید. در ادامه، بررسی دبی خوراک ورودی رفتار غیرخطی سیستم را آشکار ساخت و یک نقطه بهینه عملیاتی در محدوده ۱۶۰۰۰ تا ۱۸۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت شناسایی شد که در آن حداقل نسبی غلظت ترکیبات گوگردی حاصل می‌شود. نتایج این پژوهش مبنای عملی مناسبی برای بهینه‌سازی بهره‌برداری و کاهش آلایندگی واحدهای صنعتی TGTU فراهم می‌کند. تحلیل آماری نیز دبی جرمی آمین را به‌عنوان پارامتر غالب و دبی خوراک را به‌عنوان عامل دوم اثرگذار شناسایی کرد.

کلمات کلیدی: تصفیه گازهای انتهایی، برج جذب آمینی، بهینه‌سازی فرآیند، زباله سوز، هیدروژن سولفید

۱- مقدمه

با توسعه میادین گازی ترش، افزایش ظرفیت پالایشگاه‌های گاز و سخت‌تر شدن الزامات زیست‌محیطی، کنترل و حذف ترکیبات گوگردی از جریان‌های فرآیندی به یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های صنایع نفت، گاز و پتروشیمی تبدیل شده است. گازهایی نظیر H_2S و SO_2 علاوه بر سمیت بالا و خطرات ایمنی برای نیروی انسانی، عامل اصلی خوردگی شدید در خطوط لوله، مبدل‌ها و تجهیزات فرآیندی بوده و می‌توانند منجر به کاهش عمر تجهیزات و افزایش هزینه‌های تعمیر و نگهداری شوند[۱]. از منظر زیست‌محیطی نیز انتشار این ترکیبات در اتمسفر سبب تشکیل باران‌های اسیدی، تخریب پوشش گیاهی، آسیب به منابع آبی و ایجاد مشکلات تنفسی در انسان می‌شود [۲]. به همین دلیل، استانداردهای بین‌المللی انتشار آلاینده‌ها در سال‌های اخیر به‌طور قابل‌توجهی

سخت‌گیرانه‌تر شده و واحدهای صنعتی ملزم به دستیابی به راندمان‌های بسیار بالای بازیافت گوگرد (بیش از ۹۹/۹ درصد) شده‌اند [۳].

در این میان، واحد بازیافت گوگرد (SRU[1]) و به‌طور خاص واحد تصفیه گازهای انتهایی (TGTU[2]) به‌عنوان حلقه تکمیلی فرآیند Claus، نقش تعیین‌کننده‌ای در دستیابی به این راندمان‌های بالا ایفا می‌کنند [۴]. عملکرد مناسب TGTU نه‌تنها موجب کاهش انتشار H_2S و SO_2 در گاز دودکش می‌شود، بلکه بر مصرف هیدروژن در راکتور هیدروژناسیون، بار حرارتی واحد زباله‌سوز، پایداری عملکرد برج جذب آمینی و حتی میزان تولید پساب نیز اثرگذار است [۵،۶]. از دیدگاه عملیاتی، هرگونه انحراف در تنظیم پارامترهای این واحد می‌تواند به افزایش مصرف انرژی، بالا رفتن هزینه‌های بهره‌برداری، کاهش راندمان جذب و افزایش بار آلایندگی منجر شود [۷]. بنابراین، شناخت دقیق رفتار فرآیندی این واحد و تعیین شرایط بهینه عملیاتی، از نظر اقتصادی، زیست‌محیطی و ایمنی، اهمیتی راهبردی دارد.

در سال‌های اخیر پژوهش‌های متعددی در زمینه مدل‌سازی واکنش‌های گوگردی، شبیه‌سازی واحدهای Claus و TGTU، تحلیل احتراق در زباله‌سوزها، و بهینه‌سازی فرآیندی با استفاده از نرم‌افزارهای شبیه‌سازی نظیر Aspen Plus و Aspen HYSYS انجام شده است. این مطالعات عمدتاً بر بررسی رفتار واکنش‌های اکسیداسیون و احیای گونه‌های گوگردی، تشکیل SO_3، تحلیل عملکرد راکتورهای حرارتی و کاتالیستی، و یا بهینه‌سازی تک‌متغیره برخی پارامترهای عملیاتی تمرکز داشته‌اند[۸-۱۲]. با این حال، در بسیاری از این پژوهش‌ها بررسی هم‌زمان و سیستماتیک اثر متقابل پارامترهای کلیدی عملیاتی بر ترکیب گاز خروجی و عملکرد برج جذب آمینی به‌صورت جامع انجام نشده و سهم نسبی هر پارامتر در تغییرات خروجی به‌صورت کمی و آماری مقایسه نگردیده است.

از سوی دیگر، در بهره‌برداری صنعتی از واحد TGTU، پارامترهایی نظیر دبی جرمی خوراک ورودی، دبی جریان آمین، دبی تزریق هیدروژن به راکتور هیدروژناسیون، نسبت استوکیومتری H_2S/SO_2 و دبی کندانس جبرانی به‌صورت هم‌زمان بر تعادل واکنشی، انتقال جرم در برج جذب، ترکیب گاز خروجی و نهایتاً بار حرارتی واحد زباله‌سوز اثر می‌گذارند [۱۳-۱۶]. عدم شناخت دقیق میزان اثرگذاری و اندرکنش این پارامترها می‌تواند منجر به مصرف مازاد هیدروژن، کاهش راندمان جذب، افزایش آلایندگی و بالا رفتن هزینه‌های عملیاتی شود [۱۷،۱۸].

در این پژوهش، با استفاده از شبیه‌سازی دقیق واحد تصفیه گازهای انتهایی در محیط Aspen Plus، اثرات مستقل پنج پارامتر کلیدی عملیاتی بر چهار متغیر خروجی شامل کسر جرمی H_2S ، SO_2، CO_2 و H_2 در گاز خروجی مورد ارزیابی قرار گرفته است. پارامترهای مورد بررسی شامل دبی جرمی خوراک ورودی، نسبت استوکیومتری H_2S/SO_2، دبی تزریق هیدروژن در راکتور هیدروژناسیون، دبی جرمی آمین و دبی کندانس سرد جبرانی می‌باشند. رویکرد اتخاذشده مبتنی بر تحلیل حساسیت سیستماتیک بوده و امکان شناسایی رفتار فرآیند در برابر تغییر هر متغیر و تعیین پارامترهای بحرانی مؤثر بر عملکرد واحد را فراهم نموده است.

نوآوری و هدف اصلی این پژوهش، به حداقل رساندن و در حالت ایده‌آل نزدیک به صفر رساندن میزان آلاینده‌های خروجی واحد تصفیه گاز انتهایی شامل H_2S، SO_2 و CO_2 است. در این پژوهش تلاش می‌شود

[1] Sulfur Recovery Unit – SRU
[2] Tail Gas Treating Unit – TGTU

روشن شود که چگونه می‌توان با بیشترین مقدار خوراک ورودی، کمترین میزان آلاینده را در خروجی تولید کرد و به‌نوعی فرآیند را بهینه کرد تا هم بازده عملیاتی افزایش یابد و هم اثرات زیست‌محیطی کاهش پیدا کند.
با توجه به اینکه ترکیب خوراک گاز اسیدی ورودی به TGTU در شرایط واقعی ثابت نیست و بر اثر تغییر کیفیت گاز، وضعیت واحد آمین و بار عملیاتی واحد کلاوس تغییر می‌کند، کوچک‌ترین نوسان در نسبت H_2S به SO_2 می‌تواند بر تعادل واکنش‌های هیدروژناسیون اثر گذاشته و کیفیت گاز خروجی را تغییر دهد. این تغییرات در صورت کنترل‌نشدن، ممکن است موجب افزایش تشکیل ترکیبات ناخواسته‌ای مانند SO_3 و اسید سولفوریک در سوزاننده نهایی شود. از این‌رو، در این پژوهش با استفاده از داده‌های واقعی و شبیه‌سازی دقیق فرآیند، تأثیر هر یک از اجزای خوراک به‌صورت سیستماتیک بررسی می‌شود تا محدوده بهینه‌ای برای ترکیب خوراک تعیین گردد؛ محدوده‌ای که در آن، ضمن حفظ پایداری عملیات و امکان دریافت بیشترین خوراک، میزان آلاینده‌های جریان ۲۰ به حداقل مقدار ممکن برسد و از بروز مشکلاتی مانند افزایش ناگهانی آلاینده‌ها و خوردگی جلوگیری شود. نتایج این مطالعه می‌تواند به‌عنوان چارچوبی عملی برای بهینه‌سازی عملکرد واحدهای تصفیه گازهای انتهایی، کاهش مصرف هیدروژن، کنترل بهتر ترکیبات گوگردی و کاهش بار آلایندگی واحد زباله‌سوز در صنایع نفت و گاز مورد استفاده قرار گیرد.

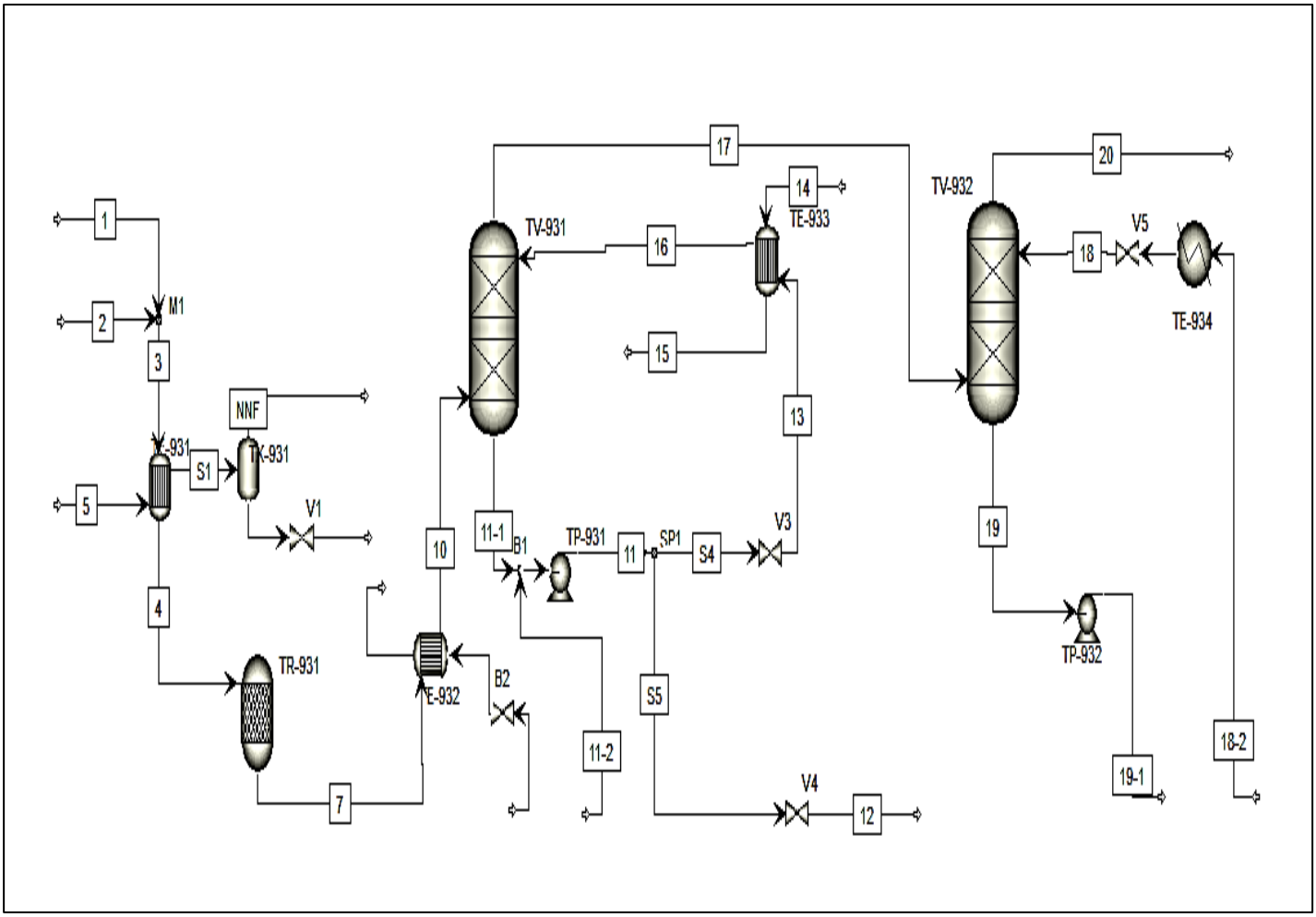
۲- شرح شبیه‌سازی فرآیند

در این بخش، نحوه توسعه و اجرای مدل شبیه‌سازی واحد تصفیه گاز انتهایی به‌صورت جامع تشریح می‌شود. هدف اصلی از شبیه‌سازی، بازسازی دقیق رفتار واقعی واحد TGTU شامل واکنش‌های هیدروژناسیون، فرآیند جذب آمینی، تحولات ترمودینامیکی و احتراق نهایی گاز خروجی بوده است. ساختار کامل شبیه‌سازی توسعه‌یافته در شکل ۱ ارائه شده است که در آن تمامی تجهیزات اصلی، جریان‌های ورودی و خروجی و ارتباط میان آن‌ها به‌صورت یکپارچه نمایش داده شده‌اند. مدل شبیه‌سازی با استفاده از داده‌های واقعی عملیاتی واحد مورد مطالعه در شرکت پالایش نفت تبریز اعتبارسنجی شده است. داده‌های عملیاتی این واحد به‌عنوان مبنای مقایسه با نتایج شبیه‌سازی Aspen Plus مورد استفاده قرار گرفته‌اند و میزان انطباق نتایج مدل با شرایط واقعی عملیاتی بررسی خواهد شد.

۲-۱ شرح جریان‌ها در فرآیند تصفیه گاز انتهایی

در گام نخست، مرزبندی فرآیند انجام و جریان گاز اسیدی خروجی از واحد بازیابی گوگرد به‌عنوان خوراک اصلی مدل تعریف شد. این جریان دارای دبی مولی کل ۴۹۴/۳۵ کیلومول بر ساعت و دبی جرمی ۱۲۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت بوده و در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۰/۲ کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع گیج وارد بخش هیدروژناسیون می‌شود. ترکیب این جریان شامل ۲۹۸/۹۰ کیلومول بر ساعت نیتروژن، ۱۸۶/۳۲ کیلومول بر ساعت بخار آب، ۱/۲۷ کیلومول بر ساعت H_2S، مقدار ۰/۶۳ کیلومول بر ساعت SO_2، همچنین ۰/۴۹کیلومول بر ساعت CO_2 و ۰/۳۴ کیلومول بر ساعت CO است. این ترکیب مبنای انجام واکنش‌های احیایی در راکتور هیدروژناسیون قرار گرفته است.
جریان هیدروژن تزریقی به راکتور TR-931 به‌صورت خالص در نظر گرفته شد. این جریان دارای دبی مولی ۱۰/۴۲ کیلومول بر ساعت و دبی جرمی ۲۱ کیلوگرم بر ساعت بوده و در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵

کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع گیج به راکتور تزریق می‌شود. هیدروژن نقش عامل احیاکننده را در واکنش تبدیل SO_2 به H_2S ایفا می‌کند و مقدار آن تأثیر مستقیم بر میزان SO_2 باقی‌مانده در گاز خروجی دارد.



شکل ۱: مدل‌سازی فرآیند تصفیه گاز انتهایی

Figure 1: Process modeling of the tail gas treatment unit (TGTU).

در بخش جذب، جریان آمین ورودی به برج TV-932 شامل محلول آبی متیل دی‌اتانول آمین (MDEA) با دبی جرمی ۴۵۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت و دبی مولی ۱۴۶۹/۷۸ کیلومول بر ساعت تعریف شد. ترکیب این جریان شامل ۱۴۳۹/۷۳ کیلومول بر ساعت آب (معادل ۶۰ درصد وزنی) و ۱۵۱/۰۵ کیلومول بر ساعت MDEA (معادل ۴۰ درصد وزنی) بوده و در دمای ۳۵/۲۳ درجه سانتی‌گراد و فشار۰/۰۴کیلوگرم بر سانتی‌متر مربع گیج وارد برج جذب می‌شود. این جریان وظیفه جذب H_2S و بخشی از CO_2 باقی‌مانده از جریان گاز را بر عهده دارد.

در مدل‌سازی تجهیزات، پیش‌گرم‌کن برای رساندن دمای گاز به محدوده مناسب واکنش‌های هیدروژناسیون (حدود ۲۵۰ تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد) لحاظ شد. سپس راکتور هیدروژناسیون با بستر کاتالیستی کبالت–مولیبدن مدل گردید تا تبدیل ترکیباتی نظیر SO_2 ، COS و CS_2 به H_2S شبیه‌سازی شود. پس از راکتور، جریان وارد برج Quench شده و دمای آن به‌صورت ناگهانی کاهش می‌یابد تا شرایط مناسب برای ورود به برج جذب فراهم گردد.

به‌منظور توصیف رفتار غیرایده‌آل سیستم، مدل ترمودینامیکی ELECNRTL انتخاب گردید که قابلیت شبیه‌سازی مخلوط‌های الکترولیتی، گازهای اسیدی و سیستم‌های قطبی را دارد. مجموعه واکنش‌های تعادلی شامل تعادل آب، سیستم کربناتی، یونش H_2S و واکنش‌های آمینی در مدل تعریف شد تا توزیع یون‌ها، تغییرات pH و رفتار جذب شیمیایی به‌طور دقیق پیش‌بینی شود.

در نهایت، گاز خروجی از برج جذب وارد زباله‌سوز شده و در دمای حدود ۹۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت احتراق کامل قرار می‌گیرد تا تمامی ترکیبات قابل اشتعال یا سمی به محصولات پایدار مانند SO_2 و CO_2 تبدیل شوند. پس از تکمیل مدل، شبیه‌سازی در حالت پایا اجرا و همگرایی تمامی واحدها بررسی شد. موازنه جرم، ترکیب گاز خروجی، نرخ تبدیل SO_2 و میزان جذب H_2S به‌عنوان شاخص‌های ارزیابی عملکرد مدل مورد کنترل قرار گرفتند.

۲-۲ شبیه‌سازی فرآیند

در گام نخست، مرزبندی فرآیند و تعریف جریان‌های تشریح شده در بخش قبل صورت گرفت. در مرحله بعد، ساختار واکنش‌ها و رفتار ترمودینامیکی که اساس مدل را تشکیل می‌دهد، توسعه یافت. با توجه به حضور گونه‌های قطبی، الکترولیتی و گازهای اسیدی، یک مدل ترمودینامیکی مناسب برای محاسبه خواص فاز مایع و بخار انتخاب گردید تا رفتار غیرایده‌آل سیستم به درستی پیش‌بینی شود. سپس مجموعه‌ای از واکنش‌های تعادلی و سینتیکی، شامل تعادل‌های مرتبط با آب، گونه‌های کربناتی، یون‌های سولفیدی و واکنش‌های مربوط به آمین، در بخش واکنش‌ها بصورت زیر تعریف شد[۱۷-۲۰].

$$MDEAH^+ + H_2O \rightleftharpoons MDEA + H_3O^+ \quad (۳-۱)$$

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (۳-۲)$$

$$HCO^{3-} + H2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H3O^+ \quad (۳-۳)$$

$$CO_2 + OH- \rightarrow HCO^{3-} \quad (۳-۴)$$

$$HCO^{3-} \rightarrow CO_2 + OH^- \quad (۳-۵)$$

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \quad (۳-۶)$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \quad (۳-۷)$$

$$MDEA^+ + H_2O + CO_2 \rightarrow MDEAH^+ + HCO^{3-} \quad (۳-۸)$$

$$MDEAH^+ + H_2O \rightarrow MDEA + H_3O \quad (۳-۹)$$

این واکنش‌ها امکان پیش‌بینی دقیق توزیع یون‌ها، میزان تشکیل گونه‌های واسطه و رفتار ترکیبات در محیط جذب را فراهم می‌کنند و نقش اساسی در بازتولید رفتار واقعی سیستم دارند. همچنین در داخل راکتور، واکنش تبدیل دی‌اکسید گوگرد با هیدروژن مطابق رابطه زیر در مدل شبیه‌سازی اعمال شده است:

$$SO_2 + 3H_2 \rightarrow H_2S + 2H_2O \quad (۳-۱۰)$$

پس از تعریف واکنش‌ها، شبیه‌سازی تجهیزات انجام شد. در راستای شبیه‌سازی دقیق تجهیزات، مشخصات هندسی و داخلی برج‌های جذب مورد استفاده در واحد نیز در مدل شبیه‌سازی لحاظ شد. برج اول، TV-931، دارای قطر ۲/۴۷ متر و ارتفاع کلی ۱۲/۹ متر است. این برج شامل یک ناحیه پکینگ با ارتفاع ۴/۸ متر می‌باشد. ناحیه پکینگ از فاصله ۲ متر پایین‌تر از بالای برج آغاز شده و تا ارتفاع ۶/۸ متری از کف برج ادامه دارد؛ به‌عبارت دیگر، بخش بالایی برج به ارتفاع ۲ متر به‌صورت فضای خالی (Free Board) در نظر گرفته شده است که نقش مهمی در توزیع مناسب جریان گاز و جلوگیری از حمل مایع ایفا می‌کند.

برج دوم، TV-932، دارای ارتفاع کلی ۱۶/۱ متر و قطر ۱/۹۹۵ متر بوده و شامل دو ناحیه پکینگ مجزا است که هر یک ارتفاعی معادل ۳/۵ متر دارند. ناحیه اول پکینگ از فاصله ۲ متر پایین‌تر از بالای برج آغاز می‌شود، در حالی که ناحیه دوم از تراز ۵/۵۷۵ متری به سمت بالای برج قرار گرفته است. این آرایش دوگانه پکینگ به‌منظور افزایش سطح تماس گاز و مایع و بهبود راندمان جذب در شرایط عملیاتی مختلف در نظر گرفته شده است.

در هر دو برج، از پکینگ‌های نوع Raschig Ring با قطر اسمی ۷/۵ سانتی‌متر (۳ اینچ) استفاده شده است. این پکینگ‌ها از جنس فلزی (استیل) بوده و به‌دلیل استحکام مکانیکی مناسب، افت فشار قابل‌قبول و سطح تماس مؤثر، گزینه‌ای مناسب برای فرآیند جذب گازهای اسیدی محسوب می‌شوند. مشخصات هندسی و نوع پکینگ‌ها به‌طور کامل در مدل شبیه‌سازی اعمال شده است تا رفتار واقعی انتقال جرم و توزیع فازی در برج‌ها با دقت مطلوب بازتولید شود.

در نهایت، مدل ایجادشده تحت حالت پایا اجرا و بررسی شد (شکل ۱). داده‌های خروجی شامل ترکیب محصولات، دماها، نرخ واکنش‌ها و افت فشار بخش‌های مختلف استخراج و ذخیره شد. این خروجی‌ها امکان تحلیل رفتار فرآیند در شرایط مختلف و ارزیابی تأثیر تغییر ترکیبات خوراک بر عملکرد نهایی را فراهم می‌کند.

۳- بررسی پارامترهای عملیاتی واحد

پس از تثبیت مدل پایه، به‌منظور ارزیابی حساسیت فرآیند، پنج پارامتر کلیدی عملیاتی به‌صورت مستقل مورد بررسی قرار گرفتند. در تمامی حالات، شبیه‌سازی‌ها در شرایط پایا و با ثابت نگه داشتن سایر متغیرها انجام شد. شاخص‌های ارزیابی شامل کسر جرمی H_2S ، SO_2، CO_2 و H_2 در گاز خروجی بودند. در این مطالعه، به‌منظور بررسی تغییرات عملکرد واحد در اثر تغییر پارامترهای عملیاتی، محدوده تغییرات هر پارامتر به ۱۰۰ نقطه تقسیم شد. انتخاب این تعداد نقطه با هدف نمایش پیوسته و قابل‌بررسی روند تغییرات نتایج در نمودارها انجام گرفت. از سوی دیگر، افزایش تعداد نقاط مستلزم اجرای شبیه‌سازی‌های بیشتر در نرم‌افزار Aspen Plus و افزایش حجم محاسبات بود؛ بنابراین، تعداد ۱۰۰ نقطه به‌عنوان مبنای بررسی تغییرات هر پارامتر در نظر گرفته شد. در هر مرحله، مقدار پارامتر مورد بررسی تغییر داده شد و سایر پارامترهای عملیاتی در مقادیر ثابت تعیین‌شده نگه داشته شدند. سپس نتایج حاصل از شبیه‌سازی برای تحلیل اثر تغییر پارامتر موردنظر بر عملکرد واحد استخراج و بررسی شدند.

هدف اصلی تحلیل حاضر، ارزیابی و شناسایی شرایط عملیاتی مؤثر بر عملکرد واحد TGTU و کاهش ترکیبات گوگردی موجود در گاز خروجی است. به‌طور مشخص، پاسخ‌هایH_2S ، SO_2، CO_2و H_2 در خروجی واحد

به‌عنوان شاخص‌های عملکرد فرآیند در نظر گرفته شدند. در ارزیابی شرایط عملیاتی، کاهش H_2S و SO_2 به‌عنوان معیار اصلی بهبود عملکرد تصفیه گاز در نظر گرفته شد، در حالی که تغییرات CO_2 و H_2 نیز برای ارزیابی اثرات جانبی تغییر پارامترهای عملیاتی مورد بررسی قرار گرفتند. بر این اساس، هدف تحلیل، تعیین محدوده‌های عملیاتی است که در آنها حذف ترکیبات گوگردی با عملکرد مناسب واحد همراه باشد.

۳-۱ بررسی تغییر دبی جرمی هیدروژن

دبی جرمی هیدروژن تزریقی به راکتور TR-931 که در حالت مرجع برابر با ۲۱ کیلوگرم بر ساعت است، در بازه ۱ تا ۲۱ کیلوگرم بر ساعت تغییر داده شد. این بازه به ۱۰۰ قسمت مساوی تقسیم گردید. در این مرحله دبی خوراک برابر با ۱۲۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت، دبی آمین ۴۵۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت، فشارها و سایر شرایط عملیاتی ثابت نگه داشته شدند. هدف، بررسی اثر مستقیم هیدروژن بر مقادیر SO_2 و H_2S خروجی و میزان هیدروژن باقی‌مانده بود.

۳-۲ بررسی تغییر دبی جرمی خوراک ورودی

دبی جرمی خوراک ورودی که در حالت پایه ۱۲۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت است، در بازه ۵۰۰۰ تا ۱۸۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت تغییر داده شد. این محدوده به ۱۰۰ گام مساوی تقسیم شد و سایر شرایط عملیاتی ثابت نگه داشته شدند. هدف، تحلیل اثر تغییر بار فرآیندی بر ترکیب گاز خروجی و عملکرد جذب بود.

۳-۳ بررسی تغییر دبی جرمی آمین

دبی جرمی محلول آمین ورودی به برج TV-932 که در شرایط مرجع ۴۵۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت با ترکیب ۶۰ درصد وزنی آب و ۴۰ درصد وزنی MDEA است، در بازه ۱۰۰۰ تا ۴۵۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت تغییر داده شد، این مقدار بر اساس داده‌های عملیاتی واحد مورد مطالعه در شرکت پالایش نفت تبریز تعیین شده است. این بازه نیز به ۱۰۰ قسمت مساوی تقسیم گردید. سایر پارامترها در مقادیر پایه ثابت نگه داشته شدند. هدف، بررسی ترکیب گاز خروجی بود. لازم به تأکید است که بازه تغییرات مورد استفاده در این تحلیل، یک بازه عددی برای انجام تحلیل حساسیت فرآیندی است و تمام نقاط آن به‌عنوان شرایط بهره‌برداری صنعتی یا نقاط پیشنهادی عملیاتی تلقی نمی‌شوند. بنابراین، مقدار ۴۵۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت به‌عنوان شرایط مرجع صنعتی و سایر مقادیر به‌عنوان نقاط تحلیل حساسیت مدل در نظر گرفته شده‌اند.

۳-۴ بررسی تغییر دبی جرمی جریان Cold Condensate Make-Up

دبی جرمی جریان Cold Condensate Make-Up ورودی به برج TV-931 در بازه ۱۰۰ تا ۴۵۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت تغییر داده شد و به ۱۰۰ گام مساوی تقسیم گردید و سایر شرایط عملیاتی ثابت نگه داشته شدند. هدف، بررسی اثر این جریان بر شرایط دمایی برج و ترکیب گاز خروجی بود.

۳-۵ بررسی تغییر نسبت H_2S/SO_2

در این بخش، مقدار SO_2 ثابت نگه داشته شد و مقدار H_2S بین ۰/۱۲ تا ۲ کیلومول بر ساعت تغییر داده شد که منجر به تغییر نسبت H_2S/SO_2 در بازه ۰/۱۸۳۳ تا ۳/۱۳ گردید. این بازه به ۱۰۰ قسمت مساوی تقسیم شد. سایر شرایط شامل دبی خوراک، دبی هیدروژن و دبی آمین ثابت باقی ماندند. هدف، ارزیابی اثر تغییر شرایط استوکیومتری بر مقادیر گاز خروجی بود.

۳-۶ بررسی و بهینه‌سازی دبی هیدروژن

پس از تعیین مقدار مرجع خوراک برابر با ۱۲۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت، مطالعه تکمیلی بر روی دبی هیدروژن انجام شد. در این مرحله، دبی هیدروژن در بازه ۱ تا ۲۱ کیلوگرم بر ساعت به‌صورت مرحله‌ای تغییر داده شد و در هر حالت مقادیر H_2S ، SO_2، CO_2و H_2 در گاز خروجی ثبت گردید. تمامی محاسبات در محیط Aspen Plus و در شرایط پایا انجام شد و سایر پارامترها ثابت نگه داشته شدند تا محدوده بهینه تزریق هیدروژن مشخص شود.

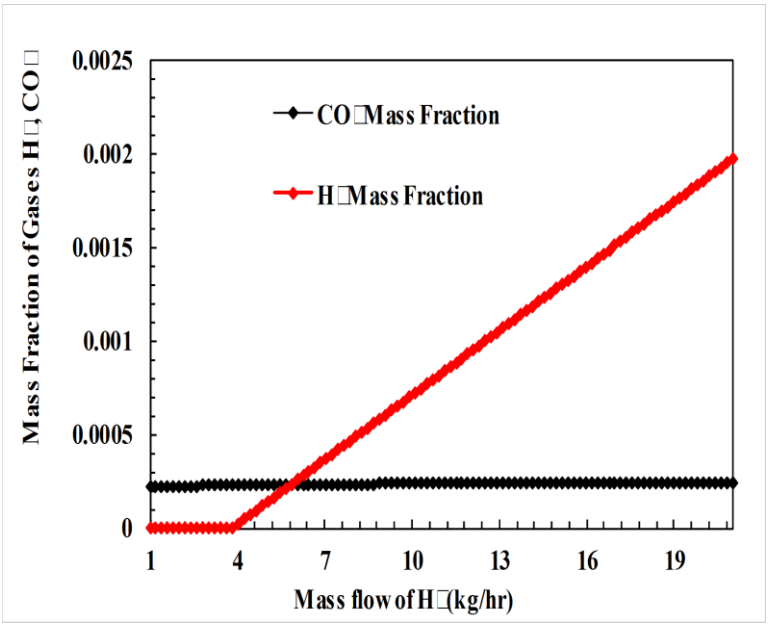
۳-۷ تحلیل آماری

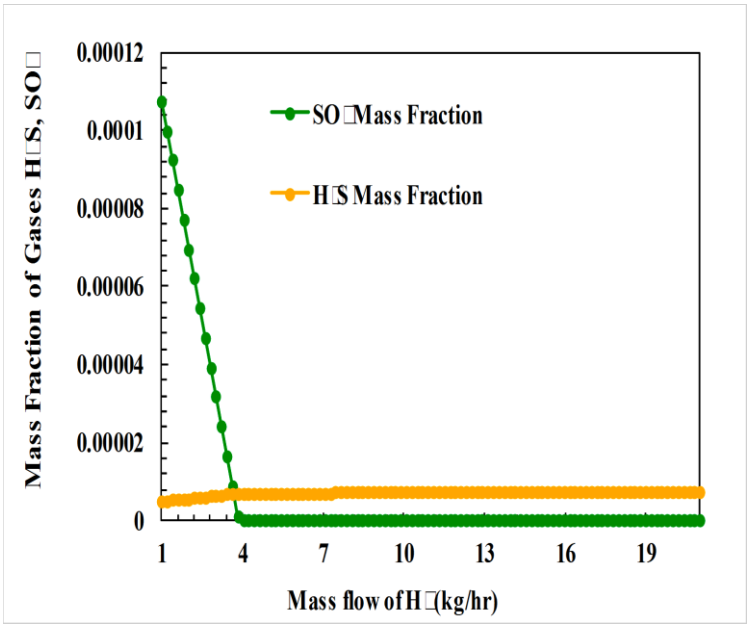
پس از انجام شبیه‌سازی و استخراج داده‌های پاسخ، به‌منظور تعیین میزان اثرگذاری پارامترهای عملیاتی، مدل رگرسیونی با نرم افزار Minitab 11 برای پاسخ‌های H_2S، CO_2، SO_2 و H_2 برازش داده شد. پارامترهای مورد بررسی شامل دبی خوراک، نسبت H_2S/SO_2، دبی تزریق H_2 ، دبی کندانس و دبی جرمی آمین بودند. علاوه بر اثرات اصلی، اثر متقابل پارامترها نیز در مدل لحاظ شد و معنی‌داری عوامل با استفاده از تحلیل واریانس (ANOVA) در سطح اطمینان ۹۵ درصد ارزیابی گردید. مقادیر P کمتر از ۰/۰۵ به‌عنوان اثر معنی‌دار در نظر گرفته شد و مقدار F برای مقایسه شدت اثر عوامل مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، سهم نسبی هر عامل از تغییرات پاسخ بر اساس نسبت مجموع مربعات مربوط به آن عامل به مجموع مربعات کل محاسبه شد.

۴- بحث و نتایج

۴-۱ بررسی نتایج تغییر دبی جرمی هیدروژن

با توجه به نتایج ارائه‌شده در شکل ۲، اثر تغییرات دبی جرمی هیدروژن بر ترکیب جریان گاز خروجی از راکتور هیدروژناسیون به‌صورت سیستماتیک مورد بررسی قرار گرفته است. در این شبیه‌سازی، دبی جرمی هیدروژن به‌عنوان پارامتر مستقل در نظر گرفته شده و پاسخ سیستم از طریق تغییرات کسر جرمی اجزای اصلی شامل H_2S، SO_2، CO_2 و H_2 تحلیل شده است.





الف ب

شکل ۲: تأثیر تغییرات دبی جرمی هیدروژن بر کسر جرمی گازهای خروجی الف) هیدروژن سولفید، دی اکسید گوگرد ب) کربن دی اکسید و گاز هیدروژن

Figure 2: Effect of variations in hydrogen mass flow rate on the outlet gas mass fractions: (a) hydrogen sulfide and sulfur dioxide; (b) carbon dioxide and hydrogen.

بنابراین، نتایج حاصل از شبیه‌سازی از نظر رفتار فرآیندی و تغییرات ترکیب جریان‌ها تفسیر شده‌اند و مدل حاضر به‌عنوان یک مدل سینتیکی تفصیلی برای استخراج ثابت‌های سرعت واکنش یا پارامترهای سینتیکی ارائه نشده است.

نتایج نشان می‌دهد که عملکرد راکتور به‌شدت تابع نسبت استوکیومتری هیدروژن به SO_2 بوده و رفتار سیستم در سه ناحیه مشخص شامل ناحیه کمبود هیدروژن، ناحیه گذار و ناحیه اضافه‌خوراک هیدروژن قابل تفکیک است (شکل ۲ الف). به‌منظور تفکیک نواحی کمبود، گذار و مازاد هیدروژن، درصد تبدیل SO_2 به‌عنوان معیار ارزیابی در نظر گرفته شد. بر این اساس، تغییرات درصد تبدیل SO_2 در برابر نرخ تزریق هیدروژن بررسی شد و مرز نواحی مذکور بر مبنای روند تغییرات این شاخص تعیین گردید. بنابراین، دسته‌بندی نواحی از طریق بررسی پاسخ فرایند به تغییر نرخ تزریق هیدروژن و تغییرات متناظر در درصد تبدیل SO_2 انجام شد. در ناحیه کمبود هیدروژن، که متناظر با دبی‌های جرمی پایین هیدروژن است، واکنش احیای SO_2 به‌طور کامل انجام نمی‌شود. در این شرایط، کسر جرمی SO_2 در گاز خروجی مقدار قابل‌توجهی دارد که نشان‌دهنده محدودیت واکنشی سیستم است. از دیدگاه سینتیکی، در این ناحیه سرعت واکنش احیای SO_2 مستقیماً به غلظت هیدروژن وابسته بوده و کمبود هیدروژن مانع از پیشروی کامل واکنش در جهت تشکیل H_2S می‌شود [۱۹]. همچنین از منظر ترمودینامیکی، اگرچه واکنش احیای SO_2 واکنشی گرمازا و از نظر تعادلی مساعد است، اما نبود مقدار کافی از واکنش‌دهنده احیاکننده باعث می‌شود که تعادل به سمت واکنش‌دهنده‌ها متمایل باقی بماند [۲۰]. این موضوع در نتایج شبیه‌سازی به‌صورت حضور هم‌زمان SO_2 در گاز خروجی و مقدار محدود H_2S تولیدی مشاهده می‌شود.

با افزایش تدریجی دبی جرمی هیدروژن، سیستم وارد ناحیه گذار می‌شود که در آن کاهش پیوسته و یکنواخت کسر جرمی SO_2 مشاهده می‌گردد. این رفتار بیانگر افزایش نرخ واکنش احیای SO_2 و نزدیک شدن سیستم به شرایط استوکیومتری مطلوب است.

رفتار کسر جرمی H_2S در گاز خروجی مکمل روند کاهش SO_2 بوده و به‌خوبی مکانیزم واکنش احیا را تأیید می‌کند (شکل ۲ الف). در دبی‌های پایین هیدروژن، مقدار H_2S تولیدی محدود است که ناشی از ناقص بودن واکنش احیایSO_2 می‌باشد. با افزایش دبی هیدروژن، هم‌زمان با کاهش SO_2، کسر جرمی H_2S افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده تبدیل مؤثر SO_2 به H_2S مطابق واکنش تعریف‌شده در مدل است. این افزایش تا رسیدن به یک مقدار تقریباً ثابت ادامه می‌یابد که بیانگر مصرف کامل SO_2 موجود در خوراک است. پس از این نقطه، افزایش بیشتر دبی هیدروژن تأثیر قابل‌توجهی بر مقدار H_2S خروجی ندارد که نشان می‌دهد واکنش به محدودیت خوراک SO_2 رسیده و سیستم به حالت شبه‌تعادلی وارد شده است [۲۱]. این رفتار از دیدگاه طراحی فرآیندی اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا نشان می‌دهد افزایش بیش از حد دبی هیدروژن منجر به بهبود عملکرد تبدیل نمی‌شود.

تحلیل تغییرات کسر جرمی CO_2 نشان می‌دهد که این ترکیب مستقیماً در واکنش احیای SO_2 مشارکت ندارد، با این حال تغییرات آن اطلاعات مهمی در خصوص رفتار کلی سیستم ارائه می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دبی هیدروژن، کسر جرمی CO_2 در گاز خروجی به‌صورت تدریجی افزایش می‌یابد (شکل ۲ ب). این افزایش نه ناشی از تولید CO_2، بلکه حاصل تغییر ترکیب نسبی جریان گاز است. با حذف تدریجی SO_2 از جریان، سهم نسبی سایر اجزای غیرواکنشی از جمله CO_2 افزایش می‌یابد. این موضوع نشان‌دهنده بسته بودن صحیح موازنه جرم در مدل و توزیع مناسب اجزا در جریان خروجی است. همچنین پایداری روند تغییرات CO_2 نشان می‌دهد که افزایش دبی هیدروژن تأثیر منفی یا غیرمنتظره‌ای بر سایر واکنش‌های جانبی سیستم نداشته است.

رفتار هیدروژن در گاز خروجی یکی از شاخص‌های کلیدی ارزیابی عملکرد برج هیدروژناسیون است. در دبی‌های پایین هیدروژن، مقدار H_2 در گاز خروجی تقریباً صفر است که نشان می‌دهد هیدروژن تزریق‌شده به‌طور کامل در واکنش احیای SO_2 مصرف می‌شود (شکل ۲ ب). این موضوع بیانگر کارکرد مناسب برج در ناحیه کمبود هیدروژن است، هرچند که حذف کامل SO_2 در این شرایط حاصل نمی‌شود. با افزایش دبی جرمی هیدروژن و رسیدن سیستم به نقطه حذف کامل SO_2، هیدروژن اضافی در گاز خروجی ظاهر شده و کسر جرمی آن به‌صورت یکنواخت افزایش می‌یابد [۲۲]. این رفتار نشان‌دهنده ورود سیستم به ناحیه اضافه‌خوراک هیدروژن است که از دیدگاه عملیاتی می‌تواند منجر به افزایش مصرف انرژی و هزینه‌های بهره‌برداری بدون بهبود عملکرد تبدیل شود.

۴-۲ بررسی نتایج تغییر دبی جرمی خوراک ورودی بر ترکیب گاز خروجی

با توجه به نتایج ارائه‌شده در شکل ۳، اثر تغییرات دبی جرمی خوراک ورودی بر ترکیب جریان گاز خروجی از برج جذب آمین مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحلیل، دبی جرمی خوراک در بازه ۵۰۰۰ تا ۱۸۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت تغییر داده شده و پاسخ سیستم از طریق بررسی تغییرات کسر جرمی اجزای اصلی شامل H_2S ، SO_2، CO_2 و H_2 در گاز خروجی ارزیابی شده است. سایر شرایط عملیاتی از جمله دبی جرمی هیدروژن ثابت نگه داشته شده‌اند تا اثر مستقل تغییر بار خوراک بر عملکرد فرآیند به‌طور دقیق مشخص شود.

نتایج نشان می‌دهد که در کل بازه مورد بررسی، کسر جرمی SO_2 در گاز خروجی برابر صفر باقی مانده است (شکل ۳ الف). این رفتار بیانگر آن است که در تمامی شرایط بارگذاری خوراک، مقدار هیدروژن تزریقی برای انجام کامل واکنش احیای SO_2 کافی بوده و برج هیدروژناسیون از نظر نسبت استوکیومتری در محدوده ایمن عملیاتی قرار داشته است. ثابت ماندن SO_2 در سطح صفر نشان‌دهنده آن است که سرعت واکنش احیا حتی در بیشترین دبی خوراک نیز بالاتر از نرخ ورود SO_2 به سیستم بوده و هیچ‌گونه محدودیت واکنشی یا کمبود عامل احیاکننده رخ نداده است [۲۳]. لذا نتایج شبیه‌سازی نشان داد که کسر جرمی SO_2 در جریان خروجی راکتور هیدروژناسیون، در محدوده دبی خوراک بررسی‌شده، بسیار ناچیز باقی می‌ماند. بنابراین، نمایش مقادیر این ترکیب در نمودار ممکن است به‌صورت صفر یا نزدیک به صفر به نظر برسد؛ بااین‌حال، این موضوع لزوماً به معنای صفر مطلق بودن SO_2 نیست. در شرایط عملیاتی بررسی‌شده، واکنش‌های هیدروژناسیون موجب کاهش

قابل‌توجه SO_2 شدند و افزایش دبی خوراک نیز تغییر محسوسی در مقدار ناچیز آن در جریان خروجی ایجاد نکرد. این نتیجه باید در چارچوب شرایط عملیاتی و محدوده پارامترهای بررسی‌شده تفسیر شود و به‌تنهایی به معنای نبود محدودیت هیدروژن در تمام شرایط ممکن عملیاتی نیست.

تحلیل تغییرات مقدار H_2S در گاز خروجی بر اساس دبی خوراک نشان می‌دهد که رفتار سیستم در کل بازه عملیاتی ماهیت خطی ندارد و تحت تأثیر چند پدیده هم‌زمان قرار می‌گیرد (شکل ۴-۲ الف). در دبی‌های پایین تا حدود ۱۶۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت، افزایش خوراک موجب افزایش بار ترکیبات گوگردی ورودی به واحد می‌شود و از آنجا که سرعت تولید گونه‌های جدید گوگردی از ظرفیت لحظه‌ای واکنش و جذب بیشتر است، مقدار H_2S در گاز خروجی روندی افزایشی دارد. به بیان مهندسی، در این محدوده، بار خوراک از توان تبدیل و جذب مؤثر واحد بیشتر است و بخشی از H_2S فرصت واکنش یا جذب کامل پیدا نمی‌کند و در خروجی ظاهر می‌شود.

با افزایش دبی خوراک به بالاتر از ۱۶۵۰۰ کیلوگرم بر ساعت، رفتار واحد تغییر می‌کند و مشاهده می‌شود که مقدار H_2S در خروجی کاهش می‌یابد. علت اصلی این کاهش آن است که در این دبی‌ها شرایط هیدرودینامیکی، نرخ واکنش‌ها و توانایی انتقال جرم در واحد تقویت می‌شود و واحد وارد ناحیه‌ای می‌شود که کارایی آن بیش از شرایط قبلی است. در راکتور هیدروژناسیون، افزایش دبی گاز موجب افزایش سرعت جریان و ایجاد اختلاط شدیدتر میان گاز و بستر کاتالیستی می‌شود. این آشفتگی موجب کاهش محدودیت‌های انتقال جرم، یکنواخت‌تر شدن دما و افزایش نرخ واکنش احیای SO_2 به H_2S می‌گردد. در نتیجه H_2S تولیدشده با بازده بیشتری وارد مرحله جذب می‌شود و رفتار غیربهینه‌ای که در دبی‌های پایین‌تر مشاهده می‌شد، کاهش می‌یابد.

در برج جذب نیز افزایش دبی گاز تا قبل از رسیدن به ناحیه نامطلوبی مانند Flooding باعث افزایش تلاطم و کاهش ضخامت لایه مرزی بین فاز گاز و محلول آمین می‌شود. این وضعیت، ضریب انتقال جرم بین گاز و مایع را افزایش می‌دهد و محلول آمین توانایی بیشتری برای جذب H_2S پیدا می‌کند [۲۴]. بنابراین بخش بزرگ‌تری از H_2S تولیدشده در واحد در محلول جذب می‌شود و مقدار کمتری از آن به گاز خروجی راه می‌یابد. این تقویت انتقال جرم یکی از مهم‌ترین دلایل کاهش H_2S در دبی‌های بالا است، زیرا واحد در این شرایط از ظرفیت واقعی خود برای جذب استفاده می‌کند.

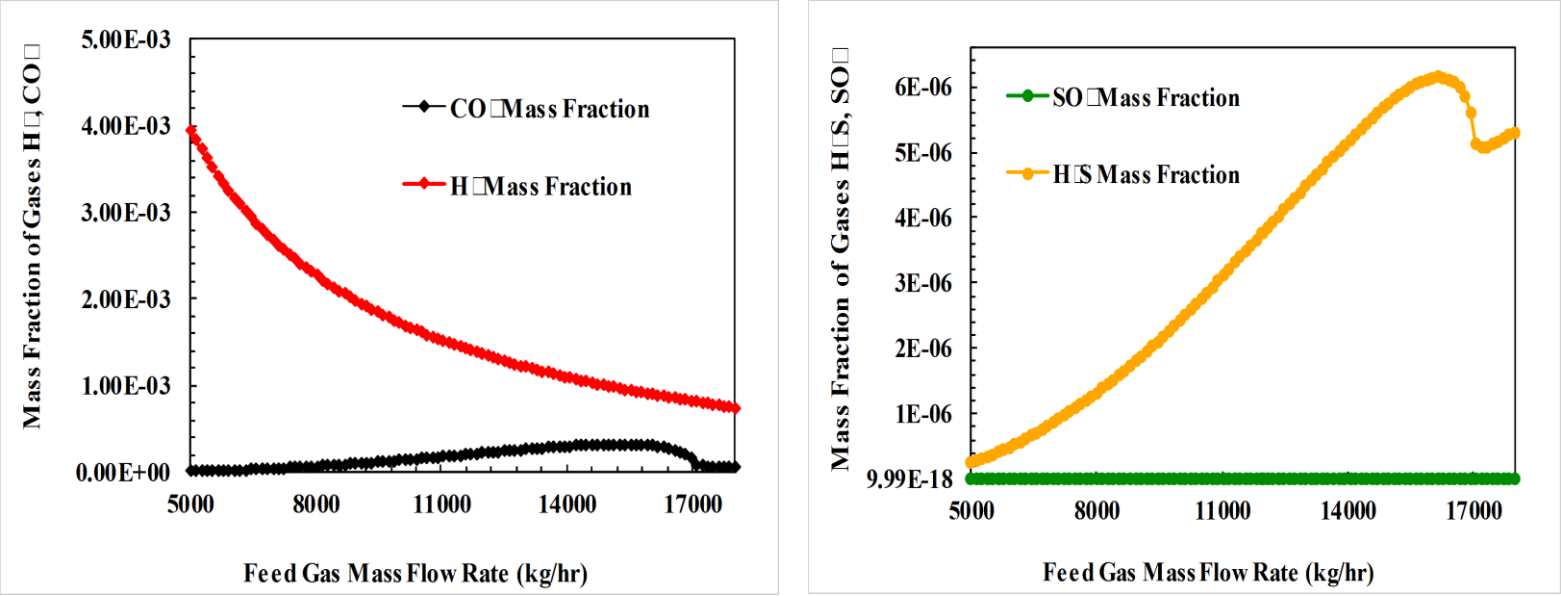
نکته مهم وجود یک نقطه بهینه در حدود ۱۷۱۵۰ کیلوگرم بر ساعت است که در آن مقدار H_2S خروجی به حداقل می‌رسد. این نقطه نشان‌دهنده آن است که در این دبی، توازن مناسبی میان دبی خوراک، زمان تماس، نرخ واکنش‌های شیمیایی و ظرفیت انتقال جرم برقرار شده است. به عبارت دیگر، در این شرایط نه بار خوراک بیش‌ازحد کم است که واکنش‌ها ناقص بماند و نه آن‌قدر زیاد است که واحد دچار محدودیت‌های تجهیزاتی یا انتقال جرم شود؛ بلکه واحد دقیقاً در بهترین ناحیه عملیاتی خود قرار دارد.

بنابراین، کاهش مقدار H_2S در دبی‌های بالاتر از ۱۶۵۰۰ کیلوگرم بر ساعت نه‌تنها با اصول مهندسی فرآیند سازگار است، بلکه نتیجه مستقیم تقویت هم‌زمان نرخ واکنش‌ها، بهبود اختلاط و افزایش ظرفیت انتقال جرم است. این رفتار غیرخطی در واحدهای صنعتی کاملاً طبیعی است و ناشی از برهم‌کنش پیچیده میان سینتیک

واکنش، هیدرودینامیک جریان و فرآیند انتقال جرم است. همین موضوع اهمیت استفاده از شبیه‌سازی دقیق و تحلیل داده‌های عملیاتی برای تعیین ناحیه بهینه را برجسته می‌کند.

تحلیل تغییرات CO_2 در گاز خروجی نشان می‌دهد که کسر جرمی این ترکیب در بخش عمده‌ای از بازه دبی خوراک، روند افزایشی دارد و در دبی‌های بالاتر به یک نقطه بیشینه رسیده و سپس کاهش می‌یابد (شکل ۳ ب). تغییرات کسر جرمی CO_2 در گاز خروجی با افزایش دبی خوراک رفتار غیرخطی نشان می‌دهد؛ به‌گونه‌ای که مقدار CO_2 در ابتدا افزایش یافته و در دبی‌های بالاتر پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه، روند کاهشی نشان می‌دهد. تغییر دبی خوراک می‌تواند به‌طور همزمان بر بار گاز، نسبت گاز به مایع، شرایط تعادل فازی و انتقال جرم در برج اثرگذار باشد و در نتیجه ترکیب گاز خروجی را تغییر دهد[۲۴]. بنابراین، نقطه بیشینه مشاهده‌شده برای CO_2 در این مطالعه به‌عنوان یک رفتار غیرخطی حاصل از تغییر شرایط فرآیندی تفسیر می‌شود.

رفتار هیدروژن در گاز خروجی یکی از شاخص‌های مهم ارزیابی کفایت دبی هیدروژن نسبت به بار خوراک است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دبی خوراک، کسر جرمی H_2S در گاز خروجی به‌طور یکنواخت کاهش می‌یابد (شکل ۳ ب). این کاهش نشان‌دهنده مصرف بیشتر هیدروژن در واکنش احیای SO_2 در اثر افزایش مقدار مطلق SO_2 ورودی به راکتور است. در دبی‌های پایین خوراک، مقدار قابل‌توجهی هیدروژن آزاد در گاز خروجی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وجود هیدروژن مازاد نسبت به نیاز واکنشی است. با افزایش بار خوراک، این هیدروژن مازاد به‌تدریج مصرف شده و سهم آن در گاز خروجی کاهش می‌یابد، بدون آنکه به صفر برسد. این موضوع بیانگر آن است که حتی در بیشترین دبی خوراک بررسی‌شده، همچنان حاشیه ایمنی مناسبی از نظر دبی هیدروژن وجود دارد و سیستم وارد ناحیه کمبود هیدروژن نمی‌شود.



ب الف

شکل ۳: تأثیر تغییرات دبی جرمی خوراک بر کسر جرمی گازهای خروجی الف) هیدروژن سولفید، دی اکسید گوگرد ب) کربن دی اکسید و گاز هیدروژن

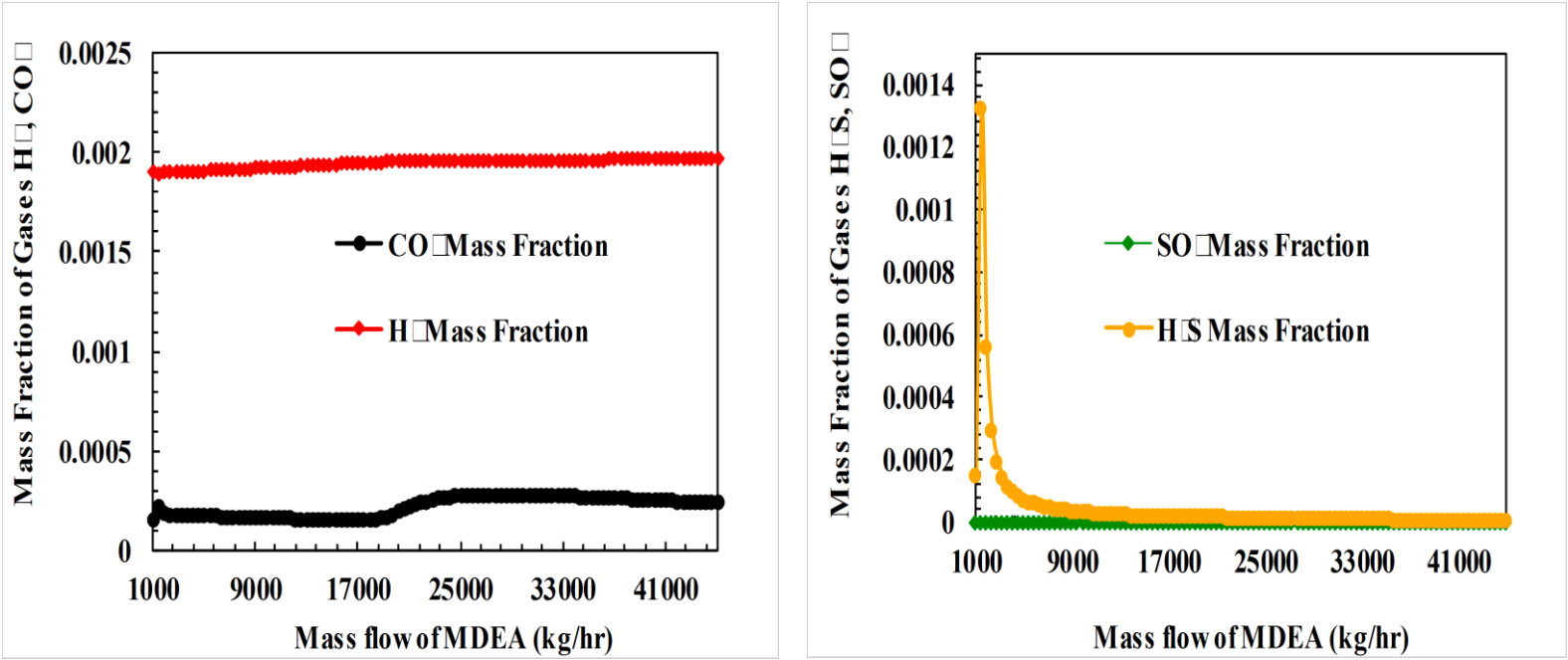
Figure 3: Effect of variations in feed mass flow rate on the outlet gas mass fractions: (a) hydrogen sulfide and sulfur dioxide; (b) carbon dioxide and hydrogen.

از دیدگاه مکانیزم عملکرد، افزایش دبی خوراک موجب افزایش بار جرمی و افزایش نرخ ورود گونه‌های واکنش‌پذیر به راکتور می‌شود. در این شرایط، واکنش احیای SO_2 با هیدروژن به‌صورت کامل انجام شده و افزایش H_2S تولیدی مشاهده می‌شود، در حالی که هیدروژن آزاد کاهش یافته و SO_2 به‌طور کامل حذف می‌گردد[۲۵].

در مجموع، نتایج شبیه‌سازی تغییر دبی جرمی خوراک نشان می‌دهد که فرآیند در بازه عملیاتی بررسی‌شده از پایداری مناسبی برخوردار است. حذف کامل SO_2، افزایش قابل‌کنترل H_2S، رفتار منطقی CO_2 و کاهش تدریجی هیدروژن آزاد همگی مؤید عملکرد صحیح برج هیدروژناسیون و کفایت شرایط عملیاتی انتخاب‌شده هستند. این نتایج نشان می‌دهد که مدل توسعه‌یافته توانایی پیش‌بینی دقیق پاسخ سیستم به تغییرات بار خوراک را داشته و می‌تواند به‌عنوان ابزاری قابل اعتماد برای تحلیل ظرفیت، بررسی سناریوهای افزایش تولید و ارزیابی محدودیت‌های عملیاتی واحد مورد استفاده قرار گیرد.

۴-۳ بررسی نتایج تغییر دبی جرمی آمین بر ترکیب گاز خروجی

در این بخش، اثر تغییر دبی جرمی محلول آمین در گردش بر ترکیب گاز خروجی از برج جذب بر اساس نتایج نتایج ارائه‌شده در شکل ۴ بررسی شده است. در این مطالعه، دبی جرمی کل آمین در بازه ۱۰۰۰ تا ۴۵۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت تغییر داده شده و برای هر حالت، دبی جرمی اجزای H_2S ، CO_2، SO_2 و H_2 در جریان گاز خروجی از برج استخراج شده است.



ب الف

شکل۴: تأثیر تغییرات دبی جرمی آمین بر کسر جرمی گازهای خروجی الف) هیدروژن سولفید، دی اکسید گوگرد ب) کربن دی اکسید و گاز هیدروژن

Figure 4: Effect of variations in amine mass flow rate on the outlet gas mass fractions: (a) hydrogen sulfide and sulfur dioxide; (b) carbon dioxide and hydrogen.

با افزایش دبی جرمی آمین در گردش، مقدار H_2S در گاز خروجی از برج روند کاهشی مشخصی را نشان می‌دهد (شکل ۴ الف). در دبی‌های پایین آمین، مقدار محلول در دسترس برای جذب محدود است و در نتیجه بخشی از H_2S بدون جذب از برج خارج می‌شود. با افزایش دبی آمین، نسبت مایع به گاز در برج افزایش یافته و سطح تماس مؤثر بین فاز گاز و مایع بیشتر می‌شود [۲۱]. این موضوع باعث تقویت انتقال جرم و افزایش میزان جذب H_2S می‌گردد. کاهش تدریجی مقدار جرمی H_2S در خروجی با افزایش دبی آمین نشان می‌دهد که عملکرد برج جذب نسبت به این پارامتر حساس است. در دبی‌های بالاتر آمین، شیب کاهش H_2S کمتر می‌شود که بیانگر نزدیک شدن سیستم به محدودیت‌های تعادلی جذب است [۲۴].

در مورد SO_2، در تمامی حالات مقدار جرمی آن در گاز خروجی عملاً صفر گزارش شده است (شکل ۴ الف). این موضوع نشان می‌دهد که در شرایط شبیه‌سازی، SO_2 پیش از ورود به برج تا حد زیادی در راکتور هیدروژناسیون به H_2S تبدیل شده و یا در برج جذب به‌طور کامل جذب می‌شود [۲۵]. در نتیجه، تغییر دبی آمین در این محدوده تأثیر قابل مشاهده‌ای بر مقدار SO_2 خروجی نشان نداده است.

برای CO_2 نیز در بازه ابتدایی افزایش دبی آمین، کاهش مقدار جرمی در گاز خروجی مشاهده می‌شود که ناشی از افزایش ظرفیت جذب محلول است (شکل ۴ ب). با این حال، در دبی‌های بالاتر آمین، روند تغییرات CO_2یکنواخت نیست و در بخشی از بازه حتی افزایش مقدار جرمی در خروجی دیده می‌شود. این رفتار به ماهیت جذب CO_2 در محلول MDEA مربوط است. جذب CO_2 در MDEA عمدتاً تابع تعادل است و واکنش شیمیایی آن به شدت جذب H_2S نیست [۲۶]. بنابراین با افزایش زیاد دبی آمین، اگرچه ظرفیت کلی افزایش می‌یابد، اما توزیع تعادلی CO_2 بین فازها می‌تواند باعث باقی ماندن سهمی از CO_2 در فاز گاز شود[۲۷].

برای H_2، مقدار جرمی خروجی تغییرات بسیار محدودی را نشان می‌دهد و روندی ملایم افزایشی دارد (شکل ۳ ب). هیدروژن گازی غیر اسیدی است و واکنش شیمیایی مؤثری با آمین ندارد، بنابراین جذب آن در محلول آمینی ناچیز و عمدتاً فیزیکی است. به همین دلیل تغییر دبی آمین تأثیر قابل توجهی بر میزان حضورH_2 در گاز خروجی ندارد و مقدار آن بیشتر تابع شرایط راکتور هیدروژناسیون است.

در مجموع، نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که تغییر دبی جرمی آمین بیشترین اثر را بر کاهش مقدار جرمی H_2S در گاز خروجی دارد، در حالی که اثر آن بر CO_2 غیرخطی و محدودتر است و بر H_2 و SO_2 تأثیر چشمگیری مشاهده نمی‌شود..

۴-۴ بررسی نتایج تغییر دبی جرمی جریان COLD CONDENSATE MAKE-UP بر ترکیب گاز خروجی

در این بخش، اثر تغییرات دبی جرمی جریان COLD CONDENSATE MAKE-UP (جریان ۱۱-۲) ورودی به برج TV-931 بر عملکرد برج جذب و ترکیب گاز خروجی، بر اساس نتایج شبیه‌سازی حالت پایای فرآیند در نرم‌افزار Aspen Plus مورد ارزیابی قرار گرفت. این جریان به‌عنوان یک جریان مایع سرد کمکی به سیستم وارد می‌شود و علاوه بر جبران موجودی مایع، در کنترل شرایط حرارتی برج، تنظیم پروفایل دمایی در امتداد ارتفاع برج و پایدارسازی شرایط تعادل فازی بین فاز گاز و مایع نقش دارد. با توجه به اینکه فرآیند جذب گازهای

اسیدی در محلول‌های آمینی فرآیندی وابسته به انتقال جرم، تعادل فازی واکنش است، هر پارامتری که بر دما، نسبت فازها و سطح تماس مؤثر اثر بگذارد می‌تواند عملکرد جذب را تحت تأثیر قرار دهد[۲۸].

به‌منظور بررسی سیستماتیک این اثر، دبی جرمی جریان Make-up در بازه ۱۰۰ تا ۴۵۰۰۰ کیلوگرم بر ساعت تغییر داده شد. این بازه عملاً کل دامنه عملیاتی قابل تصور از حداقل تزریق جبرانی تا بیشینه ظرفیت تزریق را پوشش می‌دهد. بازه مذکور به ۱۰۰ گام مساوی تقسیم شد و در هر گام، شبیه‌سازی در شرایط پایا انجام گرفت. در تمام سناریوها، سایر متغیرهای عملیاتی شامل دبی محلول آمین در گردش، ترکیب و دبی گاز خوراک، فشار عملیاتی برج و مشخصات هندسی برج ثابت نگه داشته شد تا اثر این پارامتر به‌صورت مستقل ارزیابی شود. متغیرهای پاسخ شامل دبی جرمی H_2S ، CO_2 و SO_2 در جریان گاز خروجی بودند. روند تغییرات این اجزا در شکل ۵ ارائه شده است.

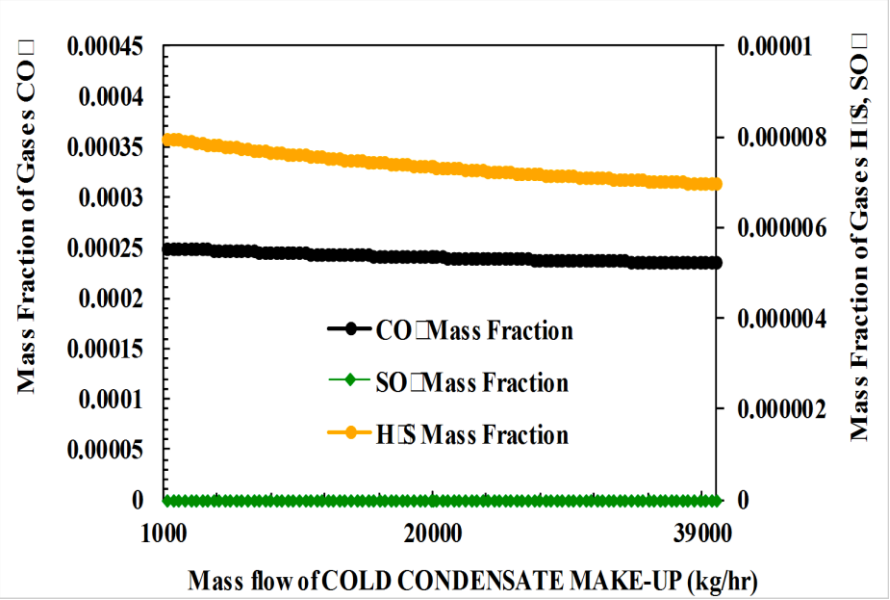
نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دبی جریان Make-up، مقدار جرمی H_2S در گاز خروجی کاهش یکنواخت و پیوسته‌ای را تجربه می‌کند. این رفتار بیانگر آن است که افزایش دبی این جریان موجب بهبود شرایط انتقال جرم در برج می‌شود. از دیدگاه هیدرودینامیکی، افزایش دبی مایع منجر به افزایش نرخ خیس‌شدگی سطوح پکینگ و افزایش سطح تماس مؤثر گاز– مایع می‌شود. این موضوع ضریب انتقال جرم کلی را افزایش داده و مقاومت انتقال جرم در فاز مایع را کاهش می‌دهد [۲۹]. از دیدگاه ترمودینامیکی نیز ورود جریان سردتر باعث کاهش نسبی دمای عملیاتی در برخی نواحی برج می‌شود. از آنجا که انحلال و واکنش جذب H_2S در محلول آمینی ماهیتی گرمازا دارد، کاهش دما تعادل را به سمت جذب بیشتر سوق می‌دهد[۳۰]. بنابراین کاهش H_2S خروجی را می‌توان حاصل هم‌افزایی اثرات انتقال جرم و تعادل شیمیایی دانست.

در مورد CO_2 نیز روند کاهشی مشاهده می‌شود، اما شیب کاهش آن به‌مراتب کمتر از H_2S است. این تفاوت با ماهیت جذب CO_2 در محلول‌های MDEA سازگار است. جذب CO_2 در MDEA عمدتاً از طریق واکنش‌های تعادلی کندتر و مکانیسم‌های وابسته به تشکیل گونه‌های بی‌کربناتی انجام می‌شود، در حالی که H_2S با سرعت و ترجیح بیشتری جذب می‌شود.

در نتیجه، بهبود شرایط تماس فازی اگرچه موجب کاهش CO_2 خروجی می‌شود، اما میزان حساسیت آن نسبت به تغییرات هیدرودینامیکی کمتر است[۳۱]. این موضوع نشان می‌دهد که کنترل حذف CO_2 بیشتر تابع دمای عملیاتی، فشار جزئی CO_2 و ترکیب شیمیایی حلال است تا صرفاً نسبت فازها[۳۲].

برای SO_2 ، مقدار خروجی در کل بازه تغییرات دبی Make-up عملاً صفر باقی مانده است. این امر نشان می‌دهد که در مدل شبیه‌سازی، SO_2 یا در واحدهای بالادستی به H_2S تبدیل می‌شود. بنابراین حساسیت غلظت SO_2 خروجی نسبت به تغییرات این پارامتر ناچیز ارزیابی می‌شود.

بنابراین، می‌توان گفت که جریان COLD CONDENSATE MAKE-UP نقش یک متغیر عملیاتی تنظیم‌کننده را ایفا می‌کند که از طریق اصلاح شرایط حرارتی و هیدرودینامیکی برج، به بهبود تدریجی راندمان جذب کمک می‌کند. با این حال، دامنه تغییرات در مقایسه با پارامترهای اصلی نظیر دبی گردش آمین یا غلظت آمین محدودتر است. بنابراین این جریان را می‌توان یک پارامتر بهینه‌ساز عملیاتی دانست که برای تنظیم دقیق عملکرد برج و دستیابی به شرایط پایدار عملیاتی مفید است، اما تعیین‌کننده ظرفیت اصلی جذب سیستم محسوب نمی‌شود.



شکل ۵: تأثیر تغییرات دبی جرمی جریان Cold Condensate Make-Up بر ترکیب گاز خروجی

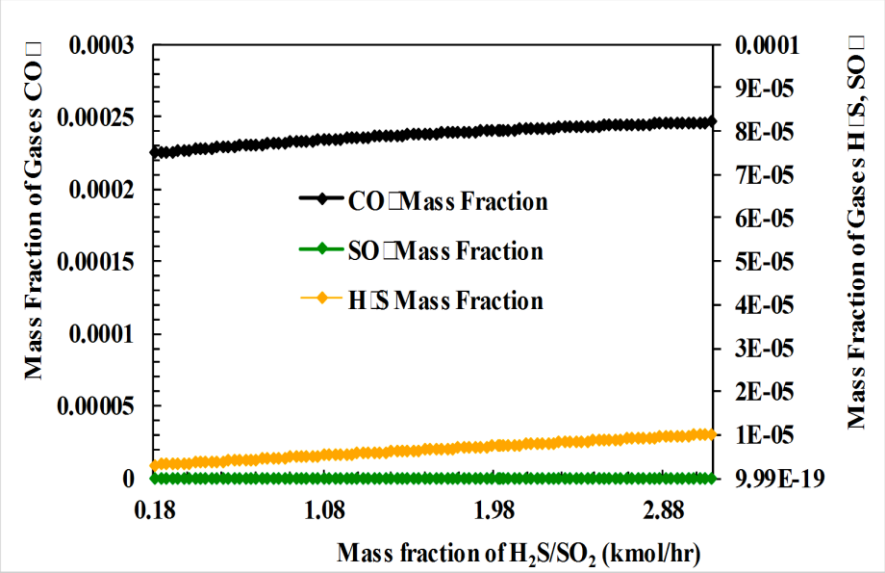
Figure 5: Effect of changes in the Cold Condensate Make-Up flow rate on the outlet gas composition.

۵-۴ بررسی نتایج بررسی تغییر نسبت H_2S/SO_2 بر ترکیب گاز خروجی

در این بخش، اثر تغییر نسبت مولی H_2S به SO_2 در خوراک بر ترکیب گاز خروجی واحد، بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۶ مورد بررسی قرار گرفت. نسبت H_2S/SO_2 یکی از پارامترهای کلیدی در عملکرد واحدهای TGTU به شمار می‌رود، زیرا مستقیماً بر مسیرهای واکنشی گوگردی، تعادل‌های شیمیایی بین گونه‌های هیدروژناسیون و اکسیدی گوگرد و در نهایت بر بار جذب وارد بر برج آمین اثر می‌گذارد. از این رو، شناخت رفتار سیستم در برابر تغییر این نسبت برای تحلیل انعطاف‌پذیری عملیاتی واحد اهمیت دارد.

برای این منظور، نسبت H_2S/SO_2 در یک بازه پیوسته از حدود ۰/۱۸۳ تا حدود ۳/۱۳ تغییر داده شد. این تغییرات به‌صورت پارامتریک در محیط شبیه‌سازی انجام گرفت، به‌طوری‌که سایر شرایط عملیاتی شامل دما، فشار، دبی کل گاز و شرایط برج جذب ثابت نگه داشته شد تا اثر این نسبت به‌صورت مجزا ارزیابی شود. متغیرهای پاسخ شامل دبی یا کسر جرمی H_2S، SO_2 و CO_2 در گاز خروجی بودند.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش نسبت H_2S/SO_2، مقدار H_2S در گاز خروجی روندی افزایشی و تقریباً خطی دارد. مقدار H_2S خروجی از حدود $۲/۹\times۱۰^{-۶}$ شروع شده و به حدود $۹/۹\times۱۰^{-۶}$ در بالاترین نسبت‌ها می‌رسد. این رفتار از منظر مفهومی قابل انتظار است، زیرا با افزایش سهم H_2S نسبت به SO_2 در خوراک، بار ورودی H_2S به سیستم بیشتر می‌شود و در نتیجه حتی با راندمان جذب بالا، مقدار جزئی بیشتری از آن در گاز خروجی باقی می‌ماند. به بیان دیگر، سیستم جذب در این شرایط با بار بالاتری از H_2S مواجه است و اگر سایر متغیرها ثابت باشند، افزایش نسبی H_2S لغزیده به خروجی اجتناب‌ناپذیر است. روند نسبتاً خطی نیز نشان می‌دهد که در این بازه، سیستم وارد ناحیه اشباع شدید یا رفتار غیرخطی انتقال جرم نشده و پاسخ سیستم یکنواخت است.



شکل ۶: بررسی نتایج تغییر نسبت H_2S/SO_2 بر ترکیب گاز خروجی

Figure 6: Effect of variations in the H_2S/SO_2 ratio on the outlet gas composition.

رفتار CO_2 خروجی نیز روندی افزایشی اما ملایم را نشان می‌دهد، به‌طوری‌که از حدود $۲/۲۵\times۱۰^{-۴}$ به حدود $۲/۴۶\times۱۰^{-۴}$ می‌رسد. این افزایش تدریجی را می‌توان ناشی از رقابت جذب بین گازهای اسیدی دانست. با افزایش سهم H_2S در خوراک، این جزء به‌دلیل واکنش‌پذیری و سرعت جذب بالاتر نسبت به CO_2، سهم بیشتری از ظرفیت مؤثر حلال را اشغال می‌کند. در نتیجه، ظرفیت در دسترس برای جذب CO_2 اندکی کاهش یافته و مقدار لغزش CO_2 در گاز خروجی افزایش می‌یابد. با این حال، شیب ملایم تغییرات نشان می‌دهد که اثر رقابتی در این بازه نسبت‌ها محدود بوده و سیستم همچنان عملکرد جذب پایدار دارد.

در مجموع، بررسی تغییر نسبت H_2S/SO_2 نشان می‌دهد که این پارامتر بیش از آنکه بر حضور SO_2 در خروجی اثر بگذارد، بر توزیع بار جذب بین H_2S و CO_2 اثرگذار است. افزایش نسبت H_2S/SO_2 موجب افزایش تدریجی H_2S و تا حدی CO_2 در گاز خروجی می‌شود، در حالی‌که حذف SO_2 در کل بازه تقریباً کامل باقی می‌ماند. این رفتار بیانگر آن است که در شرایط بررسی‌شده، عملکرد واحد از نظر کنترل SO_2 پایدار است و تغییرات این نسبت بیشتر به‌صورت باز توزیع ظرفیت جذب بین گازهای اسیدی بروز می‌کند تا ایجاد ناپایداری در حذف گوگرد.

۴-۶ بررسی اثر دبی هیدروژن تزریقی بر ترکیب گاز خروجی در نقطه بهینه خوراک

۴-۶-۱ تعیین مقدار بهینه دبی خوراک ورودی

برای تعیین دبی بهینه خوراک، تغییرات کسر جرمی H_2S در جریان گاز خروجی برحسب دبی جرمی خوراک بررسی شد. با توجه به رفتار غیرخطی منحنی و شکل سهمی‌شکل آن در محدوده مورد مطالعه، معیار انتخاب نقطه بهینه، کمینه شدن کسر جرمی H_2S در گاز خروجی بود.

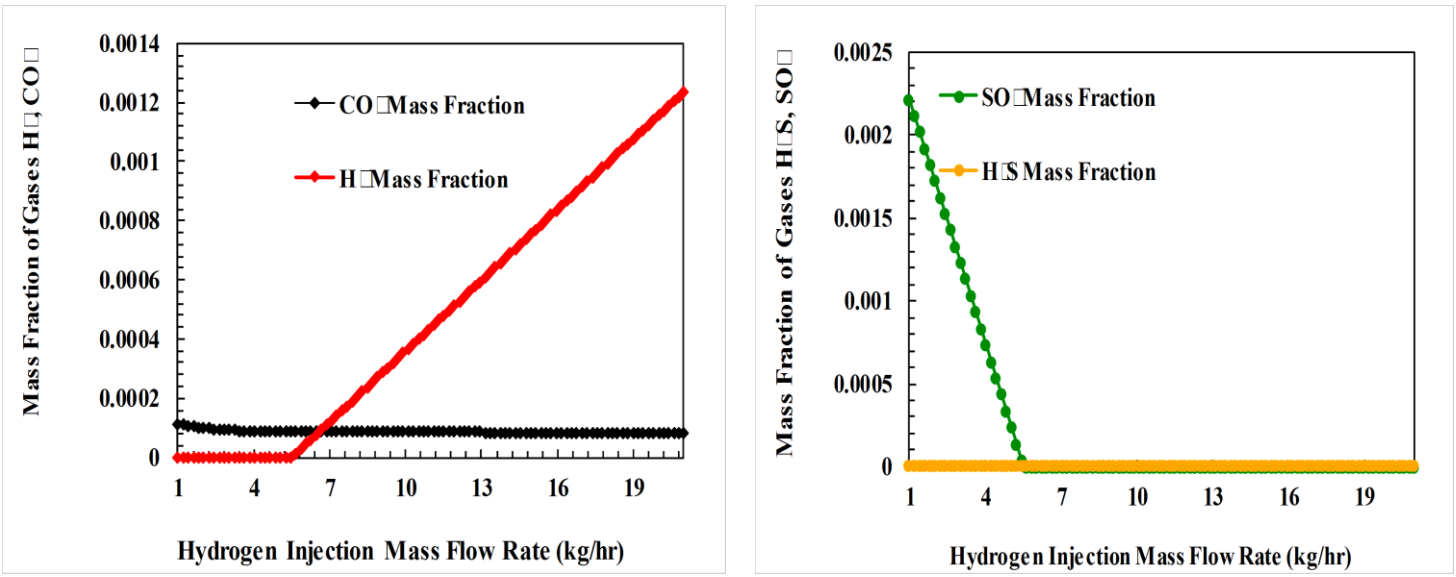
بر این اساس، دبی جرمی خوراک برابر با ۱۷۱۵۰ کیلوگرم بر ساعت به‌عنوان نقطه منتخب متناظر با کمترین H_2S خروجی تعیین شد. لازم به تأکید است که این معیار بر H_2S خروجی استوار است و به معنای کمینه شدن هم‌زمان مجموع تمام ترکیبات گوگردی نیست. همچنین، مقدار انتخاب‌شده باید در محدوده عملیاتی

بررسی‌شده و بر اساس نتایج شبیه‌سازی تفسیر شود. انتخاب این نقطه به‌عنوان مبنای مطالعات بعدی باعث می‌شود بررسی سایر پارامترها در یک شرایط عملیاتی پایدار و واقع‌بینانه انجام گیرد.

۴-۶-۲ تعیین مقدار بهینه هیدروژن تزریقی

پس از تعیین خوراک بهینه، اثر دبی هیدروژن تزریقی به راکتور بر عملکرد واحد مورد بررسی قرار گرفت. هدف از این بررسی، تعیین مقدار هیدروژن لازم برای تکمیل واکنش‌های احیای ترکیبات گوگردی، به‌ویژه تبدیل SO_2 و در عین حال جلوگیری از تزریق بیش از حد هیدروژن بود. اهمیت این موضوع از آنجا ناشی می‌شود که هیدروژن اضافی نه‌تنها در بهبود عملکرد واکنش نقشی ندارد، بلکه در نهایت وارد زباله‌سوز شده و می‌سوزد که از نظر اقتصادی اتلاف محسوب می‌شود و از نظر بهره‌برداری نیز مطلوب نیست.

نتایج شبیه‌سازی که در شکل ۷ ارائه شده است، نشان می‌دهد که در دبی‌های پایین هیدروژن، مقدار SO_2 در گاز خروجی نسبتاً بالا است. این وضعیت بیانگر آن است که هیدروژن موجود برای پیشبرد کامل واکنش‌های هیدروژناسیون کافی نیست و سیستم در شرایط کمبود عامل احیاکننده قرار دارد. در این ناحیه، هر افزایش جزئی در دبی هیدروژن باعث کاهش قابل‌توجه SO_2 خروجی می‌شود که نشان‌دهنده حساسیت بالای واکنش‌ها به نسبت هیدروژن در این محدوده است.



الف ب

شکل۷: اثر دبی هیدروژن تزریقی بر ترکیب گاز خروجی در نقطه بهینه خوراک الف) هیدروژن سولفید، دی اکسید گوگرد ب) کربن دی اکسید و گاز هیدروژن

Figure 7: Effect of injected hydrogen flow rate on the outlet gas composition at the optimal feed condition: (a) hydrogen sulfide and sulfur dioxide; (b) carbon dioxide and hydrogen.

با افزایش تدریجی دبی هیدروژن، مقدار SO_2 خروجی به‌صورت یکنواخت کاهش یافته و در یک محدوده مشخص به مقادیر بسیار ناچیز و عملاً نزدیک صفر می‌رسد. این نقطه را می‌توان مرز تکمیل واکنش‌های هیدروژناسیون در نظر گرفت؛ یعنی جایی که عملاً محدودیت استوکیومتری برطرف شده و SO_2 به‌طور مؤثر به H_2S تبدیل شده است. از دید فرآیندی، این ناحیه نشان‌دهنده دستیابی به شرایط مناسب واکنشی در راکتور است[۳۰]. رفتار H_2S خروجی در این مطالعه قابل توجه است (شکل ۷ الف). با افزایش دبی هیدروژن، مقدار H_2S

خروجی افزایش ملایمی را نشان می‌دهد. این افزایش از منظر شیمی فرآیند منطقی است، زیرا بخشی از SO_2 احیا شده و به H_2S تبدیل می‌شود. بنابراین افزایش H_2S الزاماً نشانه افت عملکرد نیست، بلکه بیانگر پیشرفت واکنش‌های هیدروژناسیون است. از آنجا که H_2S در ادامه در واحد آمین قابل جذب است، حضور آن نسبت به SO_2در گاز خروجی مشکل کمتری ایجاد می‌کند [۱۱].

CO_2 در مقایسه با ترکیبات گوگردی تغییرات محدودی را نشان می‌دهد (شکل ۷ ب). روند آن نسبتاً ملایم و با شیب کم است. این رفتار نشان می‌دهد که دبی هیدروژن مستقیماً بر شیمی CO_2 اثرگذار نیست و تغییرات مشاهده‌شده بیشتر ناشی از تغییرات تعادل فازی و رقابت جذب در برج آمین است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که کنترل هیدروژن عمدتاً ابزاری برای مدیریت ترکیبات گوگردی است و نقش ثانویه‌ای بر CO_2 دارد.

نکته بسیار مهم در این بررسی، رفتار هیدروژن در گاز خروجی است (شکل ۷ ب). در دبی‌های پایین، تقریباً تمام هیدروژن تزریقی مصرف می‌شود و مقدار آن در خروجی نزدیک صفر است. این نشان می‌دهد که هیدروژن عامل محدودکننده واکنش است. اما پس از رسیدن به نقطه‌ای که SO_2 تقریباً حذف شده، هیدروژن اضافی دیگر مصرف نشده و در گاز خروجی ظاهر می‌شود. از این نقطه به بعد، افزایش دبی تزریق عملاً منجر به افزایش مستقیم هیدروژن خروجی می‌شود بدون آنکه بهبود معناداری در حذف SO_2 ایجاد کند.

از دیدگاه عملیاتی، این نقطه را می‌توان مرز بهینه تزریق هیدروژن در نظر گرفت؛ نقطه‌ای که در آن واکنش‌های هیدروژناسیون به‌طور مؤثر تکمیل شده و در عین حال از تزریق مازاد هیدروژن جلوگیری می‌شود. پیش از این نقطه، سیستم در کمبود هیدروژن قرار دارد و راندمان حذف SO_2 کاهش می‌یابد. پس از این نقطه، تزریق بیشتر هیدروژن تنها باعث اتلاف و افزایش بار حرارتی زباله‌سوز می‌شود. بنابراین مقدار بهینه هیدروژن جایی است که SO_2 به حداقل رسیده ولی هنوز افزایش محسوس هیدروژن آزاد در خروجی مشاهده نمی‌شود.

در مجموع، این نتایج نشان می‌دهد که دبی هیدروژن یکی از پارامترهای کنترلی کلیدی در عملکرد واحد TGTU است. تنظیم دقیق آن نه‌تنها بر کیفیت تصفیه گاز اثر می‌گذارد، بلکه از نظر اقتصادی و بهره‌برداری نیز اهمیت دارد. این مطالعه پارامتری امکان تعیین یک محدوده عملیاتی بهینه را فراهم می‌کند که در آن حداکثر حذف ترکیبات نامطلوب گوگردی با حداقل مصرف هیدروژن حاصل می‌شود و پایداری عملکرد واحد نیز حفظ می‌گردد.

۴-۷ تحلیل آماری و درصد تاثیر هر پارامتر

نتایج تحلیل واریانس نشان داد که پارامترهای عملیاتی و اثرات متقابل آن‌ها نقش متفاوتی در تغییر پاسخ‌های فرآیندی دارند. برای H_2S خروجی، دبی جرمی آمین با مقدار F برابر با ۳۲/۸ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۰۲ بیشترین اثر را داشت و پس از آن دبی خوراک با مقدار F برابر با ۲۳/۳ و دبی تزریق H_2 با مقدار F برابر با ۱۵/۳ قرار گرفت. همچنین اثر متقابل دبی خوراک و دبی آمین با مقدار F برابر با ۱۶ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۳، اثر متقابل دبی تزریق H_2 و دبی آمین با مقدار F برابر با ۱۳/۸ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۴ و اثر متقابل دبی خوراک و دبی تزریق H_2 با مقدار F برابر با ۹/۵ و مقدار P برابر با ۰/۰۱۲ معنی‌دار بود. در مقابل، اثر دبی کندانسیت با مقدار P برابر با ۰/۲۱۰ معنی‌دار نبود.

برای CO_2 ، دبی جرمی آمین با مقدار F برابر با ۲۶/۴ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۰۸ و دبی خوراک با مقدار F برابر با ۲۲/۱ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۱۲ مهم‌ترین عوامل بودند. نسبت H_2S/SO_2 و دبی تزریق H_2 نیز به‌ترتیب با

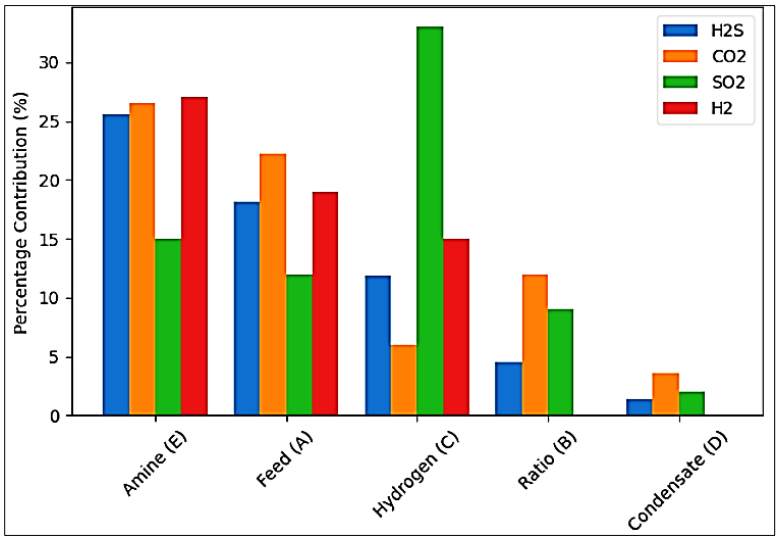
مقدار F برابر با ۱۱/۹ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۷ و مقدار F برابر با ۵/۹ و مقدار P برابر بـا ۰/۰۳۶ اثـر معنـی‌داری نشان دادند. همچنین اثر متقابل دبی خوراک و دبی آمین با مقدار F برابر با ۱۵/۳ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۳، اثـر متقابل دبی تزریق H_2 و دبی آمین با مقدار F برابر با ۱۰/۲ و مقدار P برابر با ۰/۰۱۰ و اثر متقابل دبی خوراک و دبی تزریق H_2 با مقدار F برابر با ۶/۸ و مقدار P برابر با ۰/۰۲۷ معنی‌دار بود، در حالی که اثر دبی کندانسیت با مقدار P برابر با ۰/۰۸۸ معنی‌دار نبود.

در مورد SO_2 ، دبی تزریق H_2 با مقدار F برابر با ۴۸/۲ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۰۱ بیشـترین اثـر را در میـان عوامل اصلی داشت. پس از آن دبی جرمی آمین با مقدار F برابر با ۲۲ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۱۲ و دبی خوراک با مقدار F برابر با ۱۷ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۲ قرار گرفتند. نسبت H_2S/SO_2 نیز با مقدار F برابـر بـا ۱۲/۷ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۵ معنی‌دار بود. علاوه بر این، اثر متقابل دبی خوراک و دبی تزریق H_2 با مقدار F برابـر بـا ۱۷/۷ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۲، اثر متقابل دبی تزریق H_2 و دبی آمین با مقدار F برابر با ۱۴/۹ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۳ و اثر متقابل دبی خوراک و دبی آمین با مقدار F برابر با ۱۲ و مقدار P برابر با ۰،۰۰۶ معنی‌دار به‌دست آمد. دبی کندانسیت با مقدار P برابر با ۰/۱۲۶ اثر معنی‌داری نشان نداد.

برای H_2 خروجی، دبی جرمی آمین با مقدار F برابر با ۳۵/۴ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۰۱ بیشترین اثر را داشت و دبی خوراک و دبی تزریق H_2 به‌ترتیب با مقدار F برابر با ۲۵ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۰۵ و مقدار F برابر با ۱۹/۵ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۱۱ در رتبه‌های بعدی قرار گرفتند. همچنین اثر متقابل دبی خوراک و دبی آمین با مقدار Fبرابر با ۱۴/۶ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۳، اثر متقابل دبی تزریق H_2 و دبی آمین بـا مقـدار F برابـر بـا ۱۲/۸ و مقدار P برابر با ۰/۰۰۵ و اثر متقابل دبی خوراک و دبی تزریق H_2 با مقدار F برابـر بـا ۱۱ و مقـدار P برابـر بـا ۰/۰۰۸ معنی‌دار بود.

به‌منظور تفسیر کمی‌تر نتایج، سهم نسبی عوامل از تغییرات هر پاسخ بر اساس نسبت مجموع مربعات هر عامـل به مجموع مربعات کل محاسبه و در شکل ۸ ارائه شد. نتایج نشان داد که دبی جرمی آمین بیشترین سـهم را در سه پاسخ H_2S ، CO_2 و H_2 به خود اختصاص داده و سهم آن به‌ترتیـب حـدود ۲۶، ۲۷ و ۲۷ درصـد بـوده است؛ این مقدار برای SO_2 حدود ۲۰ درصد برآورد شد. دبی خوراک نیز با سهمی در حدود ۱۸ تا ۲۲ درصـد، از عوامل اصلی مؤثر بر تغییرات پاسخ‌ها بود. در مورد SO_2 ، دبی تزریق H_2 با سهم حدود ۳۳ درصد بیشترین مشارکت را در تغییرات این پاسخ نشان داد که با مقدار بالای F این عامل در تحلیل واریانس نیز مطابقت دارد.

نتایج شکل ۸ همچنین نشان داد که اثرات متقابل در مجموع سهم قابل‌توجهی از تغییرات پاسـخ‌هـا را تشـکیل می‌دهند و در برخی پاسخ‌ها سهم آن‌ها به حدود ۲۸ تا ۳۲ درصـد مـی‌رسـد. بنـابراین، بخشـی از تغییرپـذیری خروجی‌ها ناشی از اثر هم‌زمان پارامترهای عملیاتی است و صرفاً با بررسی اثر مستقل عوامل قابل تبیین نیسـت. در مجموع، دبی آمین عامل غالب در اغلب پاسخ‌ها، دبی خوراک عامـل مهـم بعـدی و دبـی تزریـق H_2 عامـل تعیین‌کننده در کنترل SO_2 بود؛ ازاین‌رو، این سه پارامتر بیشترین اهمیت را در تحلیل و بهینه‌سـازی شـرایط عملیاتی واحد نشان دادند.



شکل۸: درصد سهم پارامترهای عملیاتی در تغییرات گازهای خروجی بر اساس تحلیل واریانس

Figure 8: Percentage contribution of operational parameters to exhaust gas variations based on analysis of variance.

۵- کاربرد صنعتی یافته‌های پژوهش

نتایج این پژوهش از نظر صنعتی نشان می‌دهد که عملکرد واحد تصفیه گازهای انتهایی به‌هیچ‌وجه حاصل تنظیم یک متغیر منفرد نیست، بلکه تابع هماهنگی سه پارامتر اصلی یعنی دبی جرمی آمین، دبی خوراک ورودی و دبی تزریق هیدروژن است. بنابراین صنایع پالایشی می‌توانند از ترکیب این سه متغیر به‌عنوان چارچوبی برای کنترل هدفمند آلاینده‌ها و مدیریت هزینه بهره‌برداری استفاده کنند. از دید عملیاتی، مهم‌ترین پیام این نتایج آن است که واحد TGTU با نزدیک‌شدن به نقطه بهینه‌ای که در شبیه‌سازی‌ها به‌دست آمده، می‌تواند راندمان حذف گوگرد را افزایش داده و هم‌زمان از افزایش بار حرارتی، مصرف اضافی انرژی و فرسایش تجهیزات جلوگیری کند.

یکی از دستاوردهای عملی مهم این پژوهش روشن‌کردن نقش دبی جرمی آمین به‌عنوان مؤثرترین پارامتر در کنترل ترکیب گاز خروجی است. پالایشگاه‌ها معمولاً کنترل این متغیر را بر اساس تجربه اپراتور یا محدودیت‌های پمپ و مبدل انجام می‌دهند، اما نتایج نشان می‌دهد تنظیم دقیق دبی آمین می‌تواند نه تنها جذب H_2S و CO_2 را پایدارتر کند، بلکه به‌طور غیرمستقیم عملکرد راکتور هیدروژناسیون را نیز بهبود دهد. این یافته برای واحدهای صنعتی به این معناست که هرگونه افزایش یا کاهش بدون تحلیل در جریان آمین ممکن است تعادل جاذب/گاز را مختل کرده و باعث افزایش ناگهانی SO_2 و H_2S در گاز خروجی شود. بنابراین پالایشگاه‌ها می‌توانند با کنترل حلقه بسته این متغیر و پایش پیوسته کیفیت آمین، پایداری فرآیند را به‌طور قابل‌توجهی افزایش دهند.

نتایج مربوط به دبی خوراک ورودی نیز اهمیت راهبردی دارد. مقدار بهینه حدود ۱۷۱۵۰ کیلوگرم بر ساعت که در شبیه‌سازی‌ها به‌عنوان نقطه کمینه آلاینده‌های گوگردی شناسایی شد، می‌تواند مبنایی برای تنظیم ظرفیت واقعی واحد باشد. در شرایط صنعتی که تغییر خوراک به دلیل نوسانات تولید، تغییر مخازن ذخیره‌سازی یا ورود گازهای مختلف اجتناب‌ناپذیر است، دانستن بازه‌های حساس بارگذاری واحد به مهندسان فرآیند کمک می‌کند از شرایطی که باعث افت راندمان جذب یا افزایش بار راکتور هیدروژناسیون می‌شود اجتناب کنند. این موضوع

به‌ویژه زمانی اهمیت دارد که خوراک حاوی H_2S بالا و SO_2 متغیر باشد؛ زیرا خروج از محدوده بهینه باعث افزایش بار واحدهای پایین‌دستی مانند زباله‌سوز، اسیدگاز، مبدل‌ها و سیستم بازیافت می‌شود.

در بخش مربوط به هیدروژناسیون، نتایج نشان می‌دهد که میزان تزریق هیدروژن نباید به‌صورت تجربی یا بیش‌ازحد محافظه‌کارانه تعیین شود، زیرا افزایش بیش از مقدار بهینه، نه واکنش را به شکل معنی‌داری بهبود می‌دهد و نه کاهش مضاعفی در SO_2 ایجاد می‌کند. در مقابل باعث حضور هیدروژن نسوخته، افزایش خطرات ایمنی، مصرف انرژی بالاتر و افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. از منظر صنعتی، این موضوع اهمیت زیادی دارد زیرا هیدروژن جریان ارزشمندی است و قیمت تمام‌شده بالایی دارد. بنابراین پالایشگاه‌ها می‌توانند از نتایج این پژوهش به‌عنوان راهنمایی برای تعیین دبی هیدروژن بر مبنای بیشینه راندمان واکنش و کمینه‌سازی هدررفت استفاده کنند.

جمع‌بندی صنعتی مهم‌تر این است که با تنظیم هم‌زمان سه متغیر دبی آمین، خوراک و هیدروژن، می‌توان شدت تشکیل SO_2 و SO_3 در زباله‌سوز را به‌شدت کاهش داد و از ایجاد شرایط خورنده در تجهیزات پایین‌دستی جلوگیری کرد. کاهش بار آلاینده‌ها در گاز ورودی به زباله‌سوز مستقیماً به کاهش دمای احتراق، جلوگیری از اکسیداسیون شدید و کاهش تولید ترکیبات خورنده منجر می‌شود و عمر مفید دیواره‌های نسوز و تجهیزات را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر کاهش غلظت ترکیبات اسیدی در گاز خروجی، نیاز به احیا یا تعویض مکرر بخش‌هایی از تجهیزات را کم کرده و هزینه تعمیرات را کاهش می‌دهد.

در مجموع می‌توان گفت یافته‌های این پژوهش یک چارچوب عملی و قابل استفاده برای واحدهای صنعتی ارائه می‌کند؛ به گونه‌ای که مهندسان پالایشگاه می‌توانند قبل از اعمال هرگونه تغییر در واحد، سناریوهای مختلف را با شبیه سازی مشابه این پژوهش بررسی کرده و اثر آن را بر ترکیب گاز خروجی و بار عملیاتی تجهیزات پیش‌بینی کنند. این رویکرد ضمن کاهش ریسک بهره‌برداری، زمینه را برای افزایش راندمان حذف گوگرد، کاهش مصرف انرژی، کاهش بار حرارتی واحدهای انتهایی و افزایش طول عمر تجهیزات فراهم می‌کند و می‌تواند به‌عنوان یک راهنمای مهندسی برای بهینه‌سازی و پایدارسازی عملکرد واحدهای TGTU مورد استفاده قرار گیرد.

۶- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، عملکرد واحد تصفیه گازهای انتهایی با تمرکز بر راکتور هیدروژناسیون و برج جذب آمینی، از طریق شبیه‌سازی فرآیندی در نرم‌افزار Aspen Plus مورد بررسی قرار گرفت و اثر پارامترهای کلیدی عملیاتی بر ترکیب گاز خروجی و راندمان حذف ترکیبات گوگردی به‌صورت سیستماتیک تحلیل شد. نتایج نشان داد که رفتار واحد به‌شدت غیرخطی بوده و به برهم‌کنش متغیرهای عملیاتی وابستگی قابل‌توجهی دارد، به‌طوری‌که تغییر هر پارامتر می‌تواند تعادل کلی سیستم را تحت تأثیر قرار دهد.

بررسی دبی جرمی خوراک ورودی وجود یک بازه بهینه عملیاتی را نشان داد که در آن کمینه نسبی غلظت H_2S و SO_2 در گاز خروجی حاصل می‌شود. مقدار بهینه دبی خوراک در حدود ۱۷۱۵۰ کیلوگرم بر ساعت تعیین شد و بهره‌برداری خارج از این محدوده منجر به افت راندمان و افزایش بار واحدهای پایین‌دستی گردید. تحلیل نسبت استوکیومتری H_2S/SO_2 اهمیت کنترل دقیق این نسبت را در پایداری عملکرد واحد نشان داد،

به‌گونه‌ای که در شرایط بهینه، SO_2 خروجی تقریباً به صفر میل کرده و واکنش‌های هیدروژناسیون به‌طور کامل انجام می‌شوند.

بررسی دبی تزریق هیدروژن وجود یک نقطه بهینه را آشکار ساخت که در آن تبدیل SO_2 کامل بوده و افزایش بیشتر هیدروژن تنها باعث اتلاف انرژی و افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. نتایج مربوط به دبی کندانس سرد جبرانی و دبی آمین نشان داد که افزایش این جریان‌ها موجب بهبود تدریجی راندمان جذب و کاهش غلظت ترکیبات گوگردی می‌گردد. تحلیل آماری نیز دبی جرمی آمین را به‌عنوان پارامتر غالب و دبی خوراک را به‌عنوان عامل دوم اثرگذار شناسایی کرد، در حالی که دبی تزریق هیدروژن بیشترین سهم را در کنترل SO_2 خروجی داشت. در مجموع، نتایج این تحقیق چارچوبی کاربردی برای بهینه‌سازی بهره‌برداری، کاهش آلایندگی و بهبود بهره‌وری انرژی واحدهای TGTU ارائه می‌دهد. پیشنهاد می‌شود در مطالعات آینده، تحلیل دینامیکی واحد در شرایط ناپایدار، مدل‌سازی سینتیکی دقیق‌تر با در نظر گرفتن افت فعالیت کاتالیست، بررسی اثر نوع و غلظت آمین و به‌کارگیری روش‌های بهینه‌سازی چندمتغیره و هوشمند برای تعیین هم‌زمان نقاط بهینه عملیاتی مورد توجه قرار گیرد.

منابع

[1] Khazini, L., Fatehi-Far, E., & Alizadeh, R. (2011). Optimal control method for emissions from the sulfur recovery unit of an oil refinery. *Iranian Journal of Chemical Engineering, 10*(54), e112210, *In Persian.*

[2] DOE / EPA. (2020). *Sulfur recovery and tail gas treating—Process descriptions and emission guidance*. U.S. EPA Technical Report 8.13.

[3] Bai, Y., & He, J. (2021). Effect of O_2 excess and temperature on SO_2 oxidation to SO_3 during incineration. *Fuel Processing Technology, 218*, 106859.

[4] Wang, X., et al. (2021). Assessment of sulfur trioxide formation due to enhanced SOx/NOx chemistry. *OSTI Technical Report / Conference Paper*.

[5] Choudhury, N. N., et al. (2016). A comprehensive experimental and modeling study of SO_3 formation in oxy-combustion systems. *Fuel, 183*, 430–441.

[6] El-Khatib, A., & Gadalla, M. (2021). Simulation and optimization of Claus process and TGTU using Aspen Plus. *Energy Reports, 7*, 4821–4835.

[7] Salazar, M., & Hernández, J. (2021). Advanced monitoring and data analytics in sulfur recovery units using Aspen HYSYS. *Computers & Chemical Engineering, 149*, 107279.

[8] Duan, L. (2025). SO_3 formation under oxy-CFB combustion conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control, 43*, 172–181.

[9] Kabbani, N., & El-Morsi, A. (2023). Modeling NO_x and SO_x emission behavior in tail gas incineration. *Energy & Fuels, 37*(2), 1560–1573.

[10] Pickard, P. (2010). *Sulfur tail gas thermal oxidizer systems*. Callidus Technical Report / Industry White Paper, 1–15.

[11] Kohl, A. L., & Nielsen, R. (2017). *Gas purification* (5th ed.). Gulf Publishing Company.

[12] GPSA. (2018). *GPSA engineering data book* (14th ed.). Gas Processors Suppliers Association.

[13] Kidnay, A. J., Parrish, W. R., & McCartney, D. G. (2019). *Fundamentals of natural gas processing* (3rd ed.). CRC Press.

[14] Monnery, W. D., & Svrcek, W. Y. (2020). Design and rating of amine gas treating plants. *Chemical Engineering and Processing, 39*(5), 409–425.

[15] El-Khatib, A., & Gadalla, M. (2016). A review of Claus process and tail gas treatment technologies. *Journal of Natural Gas Science and Engineering, 35*, 147–167.
[16] Sames, C., & Paskall, H. (2019). Optimizing hydrogenation reactors in tail gas treating units. *Hydrocarbon Processing, 94*(7), 59–64.
[17] Geng, Q., & El-Halwagi, M. M. (2018). Sustainable design and optimization of sulfur recovery and tail gas treatment systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 57*(45), 15274–15286.
[18] Rufford, T. E., et al. (2012). The removal of CO_2 and H_2 S from natural gas: A review of conventional and emerging technologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering, 94–95*, 123–154.
[19] Rochelle, G. T. (2009). Amine scrubbing for CO_2 capture. *Science, 325*(5948), 1652–1654.
[20] Chen, C. C., & Mathias, P. M. (2002). Applied thermodynamics for process modeling. *AIChE Journal, 48*(2), 194–200.
[21] Smith, R. (2016). *Chemical process design and integration* (2nd ed.). Wiley.
[22] Towler, G., & Sinnott, R. (2021). *Chemical engineering design* (3rd ed.). Elsevier.
[23] Gi, S., Poe, W. A., & Mak, J. Y. (2019). *Handbook of natural gas transmission and processing* (4th ed.). Gulf Professional Publishing.
[24] Abdulrahman, R. K., & Sebastiani, E. (2018). Sensitivity analysis and operational optimization of tail gas treating units in sulfur recovery plants. *Energy & Fuels, 32*(11), 11452–11463.
[25] Goar, B. G., & Shah, N. (2018). The SCOT process for tail gas treating. *Hydrocarbon Processing, 77*(4), 71–76.
[26] Bullin, J. A., & Polasek, J. C. (2024). Selecting amines for gas sweetening. *Hydrocarbon Processing, 79*(4), 85–90.
[27] Kohl, A. L., & Nielsen, R. B. (2021). Recent advances in gas treating and sulfur recovery. *Hydrocarbon Processing, 86*(9), 49–56.
[28] Rahimpour, M. R., Jokar, S. M., & Pourazadi, E. (2022). Modeling and simulation of Claus and tail gas treatment units: A review. *Chemical Engineering Research and Design, 90*(11), 1916–1933.
[29] Luyben, W. L. (2023). Control of sulfur recovery units. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 50*(21), 12375–12385.
[30] Rahimpour, M. R., & Alizadeh, M. (2018). Kinetic modeling of hydrogenation reactor in tail gas treatment unit. *Applied Catalysis A: General, 345*(1), 22–30.
[31] Bishnoi, S., & Rochelle, G. T. (2022). Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: Reaction kinetics and mass transfer. *Chemical Engineering Science, 57*(18), 3813–3824.
[32] Sinnott, R. K. (2025). *Coulson & Richardson's chemical engineering: Volume 6—Chemical engineering design* (4th ed.). Butterworth-Heinemann.

Optimization of Performance Parameters in a Tail Gas Treatment Unit: A Simulation-Based Framework for Emission Control and Process Efficiency

Alireza Asad Zadeh[1], Leila Khazini[2]*, Hamed Ataloo [3]
1- M.Sc, Faculty of Chemical Engineering, University of Tabriz, Iran
2- Associate Professor, Faculty of Chemical Engineering, University of Tabriz, Iran
3- M.Sc., School of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tehran, Iran

Abstract
The Tail Gas Treatment Unit (TGTU), as the final section of the sulfur recovery train, plays a vital

role in reducing sulfur compound emissions and meeting environmental regulations. Despite numerous studies in this field, a comprehensive and systematic evaluation of the simultaneous effects of key operating parameters on TGTU performance and the identification of optimal operating points still presents a research gap. The main innovation of this study is the development of an integrated simulation–sensitivity analysis framework for the independent and interactive assessment of influential parameters on outlet gas composition and amine absorber performance in a TGTU, enabling quantitative prioritization of dominant control variables.

In this work, a complete TGTU model was developed using Aspen Plus software. The effects of key variables, including feed mass flow rate, H_2S/SO_2 stoichiometric ratio, hydrogen injection rate in the hydrogenation reactor, amine mass flow rate, and cold condensate make-up flow rate were systematically investigated. The results indicated that increasing the H_2S/SO_2 ratio led to a slight increase in the mass fractions of H_2S and CO_2 in the outlet gas, while SO_2 was reduced to negligible levels under most conditions due to effective hydrogenation reactions. Analysis of hydrogen injection revealed the existence of an optimal value at which SO_2 conversion was completed, and further hydrogen increase only resulted in energy loss and unreacted hydrogen in the outlet stream. Increasing the amine and cold condensate flow rates gradually improved absorption efficiency and reduced sulfur compound concentrations in the treated gas. Furthermore, evaluation of the feed flow rate demonstrated nonlinear system behavior, and an optimal operating range between 16000 and 18000 kg/h was identified, where a relative minimum in sulfur compound concentration was achieved. The findings of this study provide a practical basis for operational optimization and emission reduction in industrial TGTU units. Statistical analysis also identified the amine mass flow rate as the dominant parameter and the feed flow rate as the second influential factor.

Keywords: Tail Gas Treatment, Amine Absorber, Process Optimization, Incinerator, Hydrogen Sulfide.