

بررسی فرآیندهای گاززدایی کاتالیستی از گوگرد مذاب

فائزه تاری^۱، مرضیه شکرریز^{۱*}، سعید زرین پاشنه^۲، احمد روزبهانی^۱

۱- تهران- ضلع غربی ورزشگاه آزادی- پژوهشگاه صنعت نفت ایران- پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمیایی، کدپستی ۱۴۶۶۵۱۹۹۸

۲- تهران- ضلع غربی ورزشگاه آزادی- پژوهشگاه صنعت نفت ایران- پژوهشکده گاز، کدپستی ۱۴۶۶۵۱۹۹۸

نویسنده مسئول، ایمیل: ir.ripi@shekarriz

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۳/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۷/۲۹

چکیده:

یکی از مهمترین منابع تولید گوگرد در دنیا و از جمله در ایران فرآوری گازترش در پالایشگاه‌ها است. در این راستا طی فرآیند شیرین‌سازی، گازهای ترش مانند سولفید هیدروژن موجود در جریان گازی جدا شده و به صورت جداگانه در بخش‌های مختلف مورد فرآوری قرار می‌گیرند. یکی از اصلی‌ترین این قسمت‌ها واحد کلاوس است. محصول گوگرد خروجی از این واحد خالص نبوده و اغلب حاوی میزانی سولفید هیدروژن محلول بوده که نیاز است قبل از ارایه به بازار مصرف طی فرآیند گاززدایی جدا و در محل‌های ایمن دفع گردد. این روش‌ها در دو قالب کلی گاززدایی کاتالیستی و غیر کاتالیستی انجام می‌شود. در این مقاله ضمن بررسی مزایای روش‌های کاتالیستی، روش‌های مختلف گاززدایی از گوگرد مذاب مورد بررسی قرار گرفته و روش منتخب معرفی می‌شود.

کلمات کلیدی: شیرین‌سازی، فرآیند کلاوس، گاززدایی کاتالیستی، گوگرد مذاب



۱- مقدمه

نهائی (گوگرد جامد) از لحاظ کیفیت فیزیکی و شیمیایی در سطوح مطلوب قرار داشته و ایمنی فرآیند نیز تامین گردد (Gandhi et al., 2010; Tonjeset al., 2011).

گوگرد تولیدشده در واحدهای کلاوس^۱ حاوی مقادیری از سولفید هیدروژن^۲ و پلی سولفیدهای هیدروژن^۳ به صورت محلول است. سولفید هیدروژن موجود در فرآیند کلاوس نیز دارای یک فشار جزئی خاص و غلظتی در حدود ۴۰۰-۱۰۰ PPMW در گوگرد مذاب است که سبب می‌شود به صورت محلول در آن وجود داشته باشد. زمانی که گوگرد مایع در تجهیزات جمع‌آوری و نگهداری ذخیره می‌شود، همزمان با کاهش دما میزان فشار جزئی سولفید هیدروژن کاهش یافته و به صورت تدریجی آزاد می‌گردد. نتیجه این فرآیند، آزاد شدن گاز سولفید هیدروژن به درون فضای موجود است. در فرآیند گاززدایی، جداسازی سولفید هیدروژن محلول با سرعت و میزان بیشتر و تحت شرایط کنترل شده و دفع آن به محل‌های امن صورت می‌گیرد تا از لحاظ زیست محیطی شرایط نامناسبی ایجاد نشده و علاوه بر آن مشخصات محصول

۱-۱- دلایل اصلی گاززدایی

شاهنواز (۱۳۸۵) به بررسی عمده‌ترین دلایل گاززدایی از گوگرد مذاب پرداخته که به اختصار عبارتند از:

۱. کاهش سمیت
۲. کاهش خطرات انفجار
۳. کاهش انتشار گاز
۴. تولید محصولات گوگردی با کیفیت بهتر
۵. کاهش خوردگی

۱-۲- گاززدایی کاتالیستی و غیر کاتالیستی

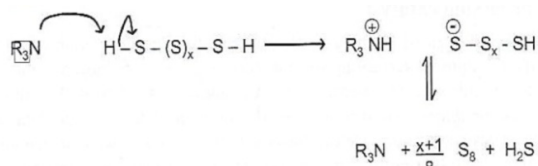
روش‌های درون محفظه‌ای و برون محفظه‌ای که در گذشته انجام شده اند به دو صورت کاتالیستی (Baker, 1983; Ledford, 1988) و غیر کاتالیستی (Lagas et al., 2000; Estep and Plum, 1974) بوده‌اند که در

1. Claus Units
2. H₂S
3. H₂S_x
4. Part per million

۲-۲-۲- روش های گاززدایی کاتالیستی

۲-۲-۱- گاززدایی با استفاده از کاتالیست های مایع

برخی سیستم های کاتالیستی مانند EXXON و SNEA (Yiming, 2011) جهت گاززدایی از گوگرد مایع به کار گرفته شده اند که اغلب شامل استفاده از کاتالیست های مایع بوده است. در این سیستم ها اغلب از کاتالیست های خانواده آمین جهت شکستن پیوندهای موجود در پلی سولفیدها استفاده می شود. شمای این فرآیند در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- شمای تجزیه پلی سولفیدها توسط آمین

مشکلی که در اغلب سیستم های دارای کاتالیست مایع وجود دارد، بروز ناخالصی در محصول نهایی به دلیل واکنش آمین و مواد موجود در محیط است. امروزه با توسعه کاتالیست های جامد مورد استفاده در سیستم های گازدائی، بروز ناخالصی در محصول نهایی کاهش یافته و تمایل به استفاده از این گونه کاتالیست ها رو به افزایش است.

۲-۲-۲- گاززدایی با استفاده از کاتالیست های جامد

همانگونه که اشاره شد امروزه استفاده از کاتالیست های جامد که سبب کاهش حجم سیستم و نیز کاهش آلودگی در محصولات (به علت عدم واکنش فاز جامد با مایع و تشکیل ناخالصی) می شوند مورد توجه قرار گرفته است. مهمترین فرآیندهای گاززدایی با استفاده از کاتالیست های جامد در ادامه تشریح شده اند.

۲-۲-۱- فرآیند گاززدایی ارایه شده توسط ناساتو

در این راستا اولین بار Nasato (1997) به بررسی انجام فرآیند گاززدایی از گوگرد مایع در یک بستر کاتالیستی تحت فشار و دمای بالا، با استفاده از یک جریان گازی اکسند و طی زمان اقامت مناسب پرداخت. در سیستم وی جریان ها به صورت خلاف جهت وارد مخزنی می شدند که حاوی یک بستر کاتالیستی جامد جهت افزایش نرخ تجزیه H_2S_x بود. مخزن از جنس کربن استیل بوده تا نسبت به گازهای اکسند و نیز گوگرد مایع تاثیر نپذیرفته و توانایی تحمل فشارهای بالاتر از ۷۵ psig را نیز داشته باشد. جریان گوگرد ورودی به

روش غیر کاتالیستی اغلب از هوا به عنوان گاز پاک کننده و در روش های کاتالیستی از یک کاتالیست مایع جهت افزایش نرخ تجزیه پلی سولفیدها استفاده می نمودند. همچنین کاتالیست های مایع اغلب در مقایسه با کاتالیست های جامد منجر به بروز آلودگی هایی در محصول نهایی می گردید. در حقیقت می توان گفت هدف از تمامی این فرآیندها، تسریع نرخ تجزیه پلی سولفیدها و نیز جدایش سولفید هیدروژن از فاز محلول به فاز مایع است. در حالت کلی هدف از تمامی سیستم های موجود، گاززدایی از گوگرد مذاب، برقراری تماس مناسب بین گاز و مایع و شکل گیری مراحل زیر است:

۱. تجزیه H_2S_x به سولفید هیدروژن

۲. رهایش سولفید هیدروژن از فاز مایع به فاز گاز

۳. جداسازی سولفید هیدروژن از فاز بخار

در این میان، مرحله (۱) سخت ترین و طولانی ترین مرحله بوده که نرخ سرعت واکنش های موجود در سیستم را تعیین می کند. مرحله (۲) تقریباً آسان بوده و با استفاده از سیستم های اختلاط/تلاطم می توان سولفید هیدروژن موجود در فاز مایع را به فاز گازی منتقل نمود. مرحله (۳) نیز فرآیند ساده ای است که طی آن گوگرد مایع در دمای محیط ذخیره شده و فاز حاوی بخارات سولفید هیدروژن با استفاده از هوای محیط به عنوان گاز جاروب کننده از محیط زدوده می شود. تمامی این عملیات به منظور جلوگیری از تجمع سولفید هیدروژن و رسیدن غلظت آن به حد پایینی انفجار صورت می گیرد. بر اساس موارد ذکر شده، دستگاه ها و سیستم های خاصی طراحی می گردند که هر کدام دارای شرایط و بازدهای خاص خود هستند.

۲- روش های گاززدایی از گوگرد مایع

۲-۱- روش های گاززدایی غیر کاتالیستی

در گذشته سیستم هایی که اغلب به صورت سنتی جهت گاززدایی از گوگرد مذاب به کار گرفته شده اند شامل فرآیندهای غیر کاتالیستی بوده اند که طی آنها سعی شده است با ایجاد تلاطم بیشتر در فاز مایع و امکان تهویه مناسب، گاز سولفید هیدروژن از فاز مایع جدا شده و به فاز گاز منتقل گردد. از جمله این فرآیندها می توان به D'GAASS و shell (Estep and Plum, 1974) و نیز فرآیند Texas Golf (Lagaset *al.*, 2000) اشاره نمود. این سیستم ها اغلب حجیم و دارای اجزای متعدد بوده و به علت عدم استفاده از کاتالیست، زمان گاززدایی در آنها طولانی است.

مخزن، دارای فشاری در محدوده ۶۵-۶۰ psig و گاز اکسندۀ ورودی (اغلب هوا) که توسط ژاکت های حرارتی تا ۲۸۰ درجه فارنهایت گرم شده بود با همین فشار به مخزن وارد شد. علاوه بر آن خود مخزن نیز با استفاده از یک ژاکت حرارتی تا حداقل دمایی که جهت مایع نگاه داشتن گوگرد لازم است، گرم نگاه داشته شد. در اثر تماس گاز اکسندۀ با گوگرد مایع بر روی بستر کاتالیستی، تجزیه پلی سولفیدها شدت یافته و استفاده از ابزارهای همزن استاتیک جهت ایجاد تلاطم و افزایش میزان انتقال جرم در مخزن، رهایش گاز سولفید هیدروژن از فاز مایع به فاز گاز و از آنجا به محیط امن را ممکن ساخت. نکته مهم در استفاده از این سیستم آن است که با افزایش فشار مخزن، فشار جزئی اکسیژن نیز بالا رفته، اکسایش سولفیدها و پلی سولفیدها به گوگرد عنصری بهبود یافته و زمان اقامت مایع در آن بین ۵ تا ۳۰ دقیقه بوده است.

۲-۲-۲-۲- فرآیند گاززداییارایه شده توسط دیواکار

Diwakar (2010) یک سیستم حاوی راکتور، یک بستر آکنده از پرکن های منظم و یک روش مناسب جهت افزایش نرخ تجزیه پلی سولفیدها و اکسیداسیون ترکیبات سولفیدی به گوگرد عنصری با استفاده از گاز حاوی اکسیژن ارایه نمود. راکتور مورد استفاده سیستم وی نیز از جنس فولاد ضدزنگ و در برابر محصولات اکسیداسیون و گوگرد مایع بی اثر بود. محدوده فشار عملیاتی راکتور بسته به غلظت اکسیژن در گاز ورودی بین ۱۲۰-۳۰ psig قرار داشت. میزان فشار گاز با غلظت اکسیژن رابطه معکوس داشته و هرچه میزان اکسیژن در گاز ورودی بیشتر بود، نیاز به اعمال فشار کمتری در راکتور وجود داشت. جریان گوگرد مایع ورودی توسط پمپ به سیستم منتقل شده و معمولاً قبل از انتقال، دمای آن به ۲۹۵-۲۵۰ درجه فارنهایت می رسید. عمل پیشگرم نمودن به دلیل جلوگیری از افزایش ناگهانی ویسکوزیته مایع در مخزن صورت گرفت. میزان جریان ورودی به مخزن نیز توسط یک کنترل کننده تنظیم شد تا بستر کاتالیستی را همواره در حالت مغروق نگاه دارد. جریان گاز غنی از اکسیژن نیز قبل از ورود به راکتور بین ۲۰۰-۱۵۰ درجه فارنهایت گرم شده و میزان فشار جزئی اکسیژن در این جریان نیز بین ۳۷/۷-۶/۷ psia متغیر بود. در این حالت نسبت های مولی جریان ورودی به خروجی بین ۵۰-۲۰ تنظیم شده و طراحی سیستم به گونه ای بوده که در آن، بخار حاوی سولفید هیدروژن جدا شده از جریان مایع، و نیز اکسیژن باقیمانده، از بالای راکتور خارج شده و قابلیت بازگشت به سیستم را داشته باشند.

همچنین بین ورودی و خروجی سیستم، از یک بستر آکنده از پرکن های منظم (ساختارهای دارای آرایش فیزیکی ثابت و منظم که سبب بهبود تماس جریان های گاز- مایع می گردند) استفاده شد.

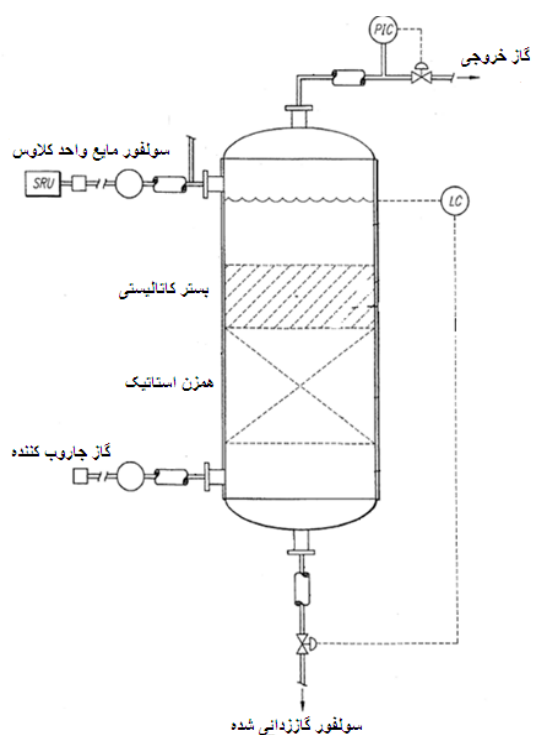
۲-۲-۳- فرآیند گاززداییارایه شده توسط پارخ و همکاران

سیستم ارایه شده توسط پارخ و همکارانش (parekhetal. 2012) مشابه سیستم گاززدایی دیواکار بود با این تفاوت که به جای هوا یا گاز غنی از اکسیژن به عنوان گاز اکسندۀ، از گاز خنثی (نیتروژن) استفاده نمودند.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی سیستم گاززدایی ناسانو

این فرآیند نسبت به فرآیندهای موجود در آن زمان (SHELL و SNEA) ارزان تر بوده، فضای کمتری اشغال نموده و زمان اقامت کوتاهتری (بین ۳۰-۵ دقیقه) دارد. در این سیستم به منظور افزایش بازده گاززدایی، از تماس گوگرد مایع و گاز اکسندۀ بر روی یک بستر کاتالیستی استفاده شده که سبب بهبود فرآیند اکسایش سولفیدها و پلی سولفیدها به گوگرد عنصری می گردد. شمای این فرآیند در شکل ۲ نشان داده شده است.

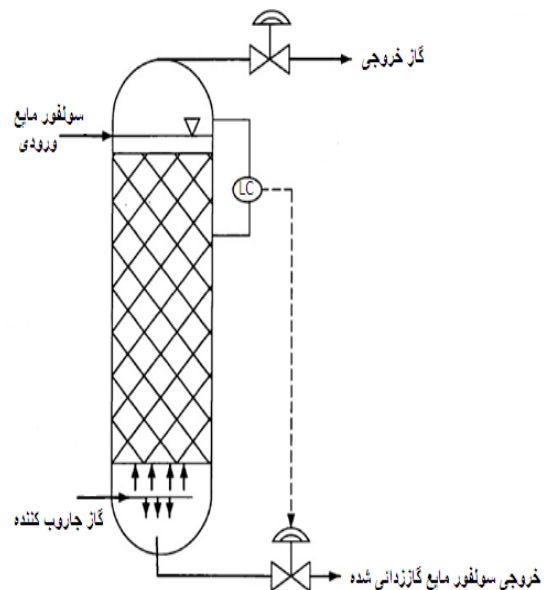


شکل ۲- سیستم گاززدایی معرفی شده توسط Nasato (۱۹۹۷)

کاتالیست‌های مهم در این سیستم‌ها همان کاتالیست‌های واحد کلاوس بوده که بر پایه آلومینا و به شکل‌های کروی و قرصی موجود هستند. سایر کاتالیست‌ها نیز انواع شبه-کلاوس هستند که می‌توانند بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم و غیره باشند که در یک بستر ثابت در مسیر عبور جریان‌ها قرار داده می‌شوند. با استفاده از این روش میزان غلظت ترکیبات سولفیدی و پلی‌سولفیدی در خروجی مخزن به کمتر از ۱۰ ppmw رسیده، در حالی که مخزن، کوچکتر، ساده تر و ارزان‌تر از سایر سیستم‌های مشابه در آن زمان بوده است. در مخزن طراحی شده توسط ناساتو، هم ابزار اختلاط مکانیکی و هم بستر کاتالیستی وجود دارد. همانگونه که اشاره شد مهم‌ترین ایراد سیستم معرفی شده توسط وی، استفاده از فشار بالا در کنار بستر کاتالیستی و همزن است که ممکن است سبب آلودگی محصول نهایی گردد.

۲-۳ بررسی سیستم گاززدایی دیواکار

وی از سیستم معرفی شده توسط ناساتو انتقاد کرد و نشان داد که وجود ذرات کاتالیستی کروی در فرآیند گاززدایی در کنار همزن استاتیک و تحت فشار بالا، سبب آلوده شدن محصول نهایی می‌شود. لذا به طراحی سیستمی با استفاده از بسترهای آکنده پرداخت که در آن می‌توان جنس بستر را از انواع کاتالیست‌ها انتخاب نمود. سیستم گاززدایی طراحی شده توسط دیواکار و پرکن‌های ساختاریافته‌ی به کار رفته در آن در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده اند.



شکل ۳ - سیستم گاززدایی معرفی شده توسط (Diwakar)



شکل ۴ - ساختار پرکن منظم مورد استفاده در سیستم گاززدایی معرفی شده توسط (Diwakar (2010)

در صورت استفاده از ترکیبات کاتالیستی در بدنه پرکن‌های ساختاریافته، می‌توان حالات زیر را در نظر گرفت:

۱. کاتالیست بر روی پرکن منظم پوشش داده شود.
 ۲. کاتالیست بخشی از ساختار پرکن منظم را تشکیل دهد.
 ۳. کاتالیست به گونه ای درون پرکن منظم قرار داده شود که حالت قفس مانند ایجاد گردد.
 ۴. کاتالیست به پرکن منظم بچسبد.
- در این حالات، پرکن منظم در ترکیب با کاتالیست می‌تواند از جنس آلومینای فعال شده، تیتانیا، اکسیدهای آهن و یا مخلوطی از آنها باشد. با توجه به کاتالیستی بودن پرکن‌ها، واکنش تجزیه پلی‌سولفیدها به همراه واکنش‌های اکسایش ترکیبات گوگردی و تولید دی‌اکسیدسولفور و گوگرد انجام شده و با در نظر گرفتن ساختار متخلخل پرکن‌های ساختاریافته، نیازی به استفاده از همزن در سیستم وجود نداشت. در این سیستم کاتالیستی، می‌توان غلظت نهایی ترکیبات گوگردی را تا کمتر از ۱ ppmw کاهش داده و محصول خروجی آن فاقد آلودگی‌های موجود در سیستم ارایه شده توسط ناساتو بوده است.

۳-۳ بررسی سیستم گاززدایی پارخ و همکاران

در سال ۲۰۱۲، پارخ و همکارانش به انتقاد از گاز آکسنده مورد استفاده در فرآیند گاززدایی کاتالیستی توسط (Diwakar (2010) و Nasato (1997) پرداخته و ادعا کردند که با استفاده از یک گاز خنثی مانند نیتروژن به جای گاز حاوی اکسیژن، می‌توان از تولید محصولات ناخواسته مانند آب و دی‌اکسیدگوگرد جلوگیری نمود. ایشان با استفاده

- فرآیندمنتخب، اولین کنفرانس بین المللی مدیریت
و برنامه ریزی انرژی، تهران، خرداد ۸۵، ۱۳-۱
2. Baker, D.C. Catalytic sulfur degassing. 1988. US Patent 4755372.
 3. Diwakar, G. 2010. A reactor, a structures packing and a method for improving oxidation of hydrogen sulfide or poly sulfides in liquid sulfur, US Patent 692987.
 4. Estep, J.W. and E.W Plum., 1974. Apparatus for reducing the hydrogen sulfide and hydrogen polysulfide content of liquid sulfur. US Patent 3807141.
 5. Gandhi, S., W. Chung. and, K. Nangi., 2010. Designing for sulphur removal and storage: *part II. Fluor Corporation*, PTQ Q3.
 6. Ledford, T.H. Degassing molten sulfur. 1983. US Patent 4423025
 7. Lagas, J.A., J. Borsboom, and M. Wetzels. 2000. Methods and apparatus for degassing sulfur. US Patent 6149887
 8. Lagas, J.A., J. Borsboom and M. Wetzels. 2000. Methods and apparatus for degassing sulfur. US Patent 6149887.
 9. Nasato, E. 1997. Process for the high pressure degassing of hydrogen sulfide from liquid sulfur, US Patent 5632967.
 10. Parekh, U.N., S.N., Fenderson, G. Diwakar and G. Nasato, 2012. Reactor, a retained catalyst structure and a method for improving decomposition of poly sulfides and removal of hydrogen sulfide in liquid sulfur. US Patent 0148479A1.
 11. Tonjes, M.R., D.K. Stevens, L.D. Dreitzler, and A.D. Mosher. 2011. Method and apparatus for degasification of Claus-derived sulfur. US Patent 8084013B2.
 12. Yiming, J. 2011. Liquid degassing using fine droplets and micro bubbles. A thesis for Master of Science. University of Alberta.

از بسترهای آکنده دارای ساختار و یا پوشش کاتالیستی در سیستم ارایه شده توسط دیواکار، نشان دادند که عدم وجود اکسیژن واکنش‌های اکسایش را فعال نکرده و تنها با افزایش سرعت تجزیه پلی‌سولفیدهای موجود در گوگرد مایع و انتقال سولفید هیدروژن از فاز محلول به فاز گاز، سبب گاززدایی از گوگرد مایع شده و در عین حال هیچ نوع آب و دی‌اکسید سولفور در سیستم وجود نخواهد داشت. از این‌رو میزان خوردگی به کمترین مقدار می‌رسد. همچنین این سیستم با دارا بودن قابلیت جداسازی سولفید هیدروژن از گاز خنثی و بازگشت دادن آن به واحد کلاوس، آلودگی را نیز کاهش داد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله نشان داده شده که امروزه استفاده از کاتالیست‌های جامد در گاززدایی از گوگرد مذاب، مورد توجه محققان قرار گرفته و با استفاده از بستر کاتالیستی و انتخاب گاز عریان‌ساز مناسب، می‌توان علاوه بر کاهش ابعاد سیستم گاززدایی و زمان فرآیند، محصولاتی با خلوص بالا حاصل نمود و خوردگی موجود در سیستم گاززدایی را نیز به حداقل میزان ممکن رساند. در این راستا سیستم‌های دارای پرکن‌های ساختاریافته کاتالیستی، بیشترین بازده را در فرآیند گاززدایی دارند. طبق بررسی‌ها، سیستم‌های ارایه شده توسط دیواکار و پارخ و همکارانش به دلیل حجم و تجهیزات محدود و کارایی بالا، بیشتر از سایر سیستم‌ها مورد توجه قرار دارند و تفاوت آنها در استفاد از گاز عریان‌ساز است. چنانکه اگر طبق سیستم پارخ از گاز اکسنده ارزان (مانند هوا) استفاده شود، بیشترین میزان گاززدایی (در حدود ۱ PPMW) به‌همراه میزان زیادی گاز دی‌اکسید گوگرد و آب در خروجی وجود خواهد داشت و چنانچه طبق پیشنهاد پارخ از گاز خنثی استفاده گردد، تولید آب و گاز خورنده به کمترین میزان رسیده ولی در عین حال بازده نیز کاهش می‌یابد. در این حالت انتخاب از گاز عریان‌ساز، بنابر شرایط گاززدایی تعیین می‌شود. در این حال تلاش محققان برای یافتن کاتالیستی که در حضور هوا به‌عنوان گاز ارزان‌قیمت و اکسنده، واکنش‌های اکسایش را فعال نکرده و در عین حال بازده مناسبی در گاززدایی داشته باشد، ادامه دارد.

۵- منابع

۱. شاه‌نوازم، ۱۳۸۵، مقایسه فرآیندهای متعدد گاززدایی از گوگرد مایع تولیدی واحدهای کلاوس و معرفی

A review on the catalytic degassing processes of molten sulfur

Faeze Tari¹, Marzieh Shekarriz^{1*}, Saeed Zarrinpashne², Ahmad Ruzbehani¹

1-Chemical, Polymeric and Petrochemical Technology Research Division, Faculty of Research and Development in Downstream Petroleum Industry, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), P.O. Box 1485733111, Tehran, Iran, Fax: (+98)2144739712, Tel: (+98)2148255058,

2-Gas Technology Research Division, Faculty of Research and Development in Downstream Petroleum Industry, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran, Fax: (+98)2144739712, Tel: (+98)2148252334
shekarriz@ripi.ir

Abstract

Processing the sour gas is one of the main methods for production of sulfur in the country and worldwide. In this way, during the sweetening process, sour gases such as hydrogen sulfide are separated from the gas flow and processes in different units. Claus unit is one of these main sections. The output product of this unit is not pure and requires further degassing before introducing to the market. The degassing methods are generally taken in catalytic and non-catalytic approaches. In this paper, different degassing techniques have been described in addition to investigating the advantages of catalytic methods and the optimum method is finally introduced.

Keywords: Keywords: Molten sulfur, Catalytic degassing, Claus Process, Sweetening

