

مدل سازی سینتیکی و بهینه سازی کوره واکنش واحد بازیافت گوگرد پالایشگاه های گازی

سمانه زارعی^۱، حمید گنجی^{۱*}، مریم سعدی^۱ و مهدی رشیدزاده^۲

۱- پژوهشکده توسعه فرایند و فناوری تجهیزات، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۲- پژوهشکده توسعه فناوری های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۰/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۲۷

چکیده

قسمت اعظم تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد در کوره واکنش فرایند بازیافت گوگرد انجام می شود و این مرحله نقش بسیار مهمی در تعیین ترکیب درصد خروجی واحد کلاوس دارد و عملکرد تجهیزات عملیاتی پایین دست را تحت تاثیر قرار می دهد. بنابراین شناخت واکنش های صورت پذیرفته در کوره واکنش نقش حیاتی در مدل سازی و تعیین شرایط بهینه فرایند دارد. در این مطالعه با به کارگیری داده های صنعتی پالایشگاه های گازی کشور، شبکه واکنش بهینه ای جهت مدل سازی دقیق این کوره واکنش ها معرفی گردید. با توجه به حضور کربن دی سولفید در خروجی کوره واکنش های پالایشگاه های گازی، واکنش تشکیل این ماده از میان سه مسیر معرفی شده شناسایی و ضرایب سینتیکی آن گزارش شد. نتایج بیانگر این مطلب است که شبکه واکنش معرفی شده برای مدل سازی کوره واکنش پالایشگاه های گازی از دقت مناسبی در تخمین غلظت های خروجی برخوردار است به طوری که درصد خطای متوسط مدل با داده های صنعتی ۹/۹۰٪ محاسبه شد. همچنین با به کارگیری شبکه واکنش به دست آمده و مدل توسعه داده شده برای پالایشگاه های گازی، شرایط عملیاتی کوره واکنش در این بخش بهینه شدند.

کلمات کلیدی: بازیافت گوگرد، کوره واکنش، مدل سازی، بهینه سازی، سینتیک.

مقدمه

مواد بی خطر نمود. مهمترین فرایند مورد استفاده در دنیا برای تبدیل H_2S به گوگرد عنصری فرایند کلاوس اصلاح شده است. در واحد کلاوس، سولفید هیدروژن در طی عملیات گرمایی و کاتالیستی به گوگرد عنصری تبدیل می شود. بخش گرمایی واحد کلاوس از یک کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت تشکیل شده است که در آن عمل احتراق سولفید هیدروژن انجام می شود و به دلیل نقش کلیدی

گازهای مشعل پالایشگاه ها که از واحدهای شیرین سازی گاز خارج می شوند عمدتاً از ماده سمی سولفید هیدروژن تشکیل شده اند که قوانین زیست محیطی سخت گیرانه ارسال این گاز به اتمسفر را ممنوع نموده است. بنابراین باید آن را تبدیل به

همکاران [۲]، کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت را با استفاده از ترکیبی از راکتور همزن‌دار پیوسته (CSTR) ^۲ و PFR در دو حالت دمای ثابت و آدیاباتیک مدل‌سازی کردند. ماننتی و همکاران [۳] از مجموع دو راکتور PFR سری برای مدل‌سازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت استفاده کردند. شبکه واکنش به کار رفته در این مطالعه مشابه شبکه واکنش به کار رفته در مدل‌سازی پی‌روچی و همکاران بود با این تفاوت که به شبکه واکنش مذکور، واکنش تفکیک مولکولی به منظور مدل‌سازی بهتر دیگ بازیافت حرارت نیز افزوده شد.

ماننتی و همکاران [۴]، کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت را به کمک چندین راکتور سری شامل ترکیبی از راکتورهای CSTR و PFR شبیه‌سازی کردند. به دلیل اشتعال سریع هیدروژن سولفید نسبت به ترکیبات دیگر، از یک راکتور با اختلاط کامل برای شبیه‌سازی قسمت اول کوره استفاده شد جایی که هیدروژن سولفید به دلیل حضور اکسیژن احتراق می‌یابد و سولفور دی‌اکسید تولید می‌شود و اجزای دیگر واکنش به عنوان ماده خنثی فرض می‌شوند. سپس از دو راکتور جریان تویی برای شبیه‌سازی قسمت باقیمانده کوره واکنش گرمایی و دیگ بازیافت حرارت استفاده شد. آنها در این مدل‌سازی از یک شبکه واکنش با بیش از ۸۰۰ واکنش شیمیایی استفاده کردند. پیش‌گویی مدل با داده‌های صنعتی واحد نانجینگ در چین مقایسه شد. ترکیب درصد گوگرد و اکسیژن خروجی از دیگ بازیافت حرارت با داده‌های صنعتی مطابقت مناسبی دارد ولی مدل در پیش‌گویی ترکیب درصد خروجی کربن مونوکسید و سولفید هیدروژن دقت مناسبی ندارد. هم چنین ترکیب درصد کربونیل سولفید و کربن دی‌سولفید محاسبه شده توسط مدل گزارش نشده است.

در تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد و کاهش انتشار آن به اتمسفر از دیدگاه محیط زیستی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است. قسمت اعظم تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد در حدود ۶۷٪ در کوره واکنش انجام می‌شود. محصول خروجی پس از سردسازی و جداسازی گوگرد تشکیل شده برای ادامه بازیافت به تبدیل‌کننده‌های کاتالیستی هدایت می‌شود. بنابراین شناخت واکنش‌های صورت پذیرفته در کوره واکنش نقش حیاتی در مدل‌سازی و تعیین شرایط بهینه فرایند دارد.

در اختیار داشتن مدلی که تخمین مناسبی از ترکیب درصد خروجی از کوره واکنش فرآیند بازیافت گوگرد ارائه دهد به ارتقا عملیات فرآیند و درصد بازیافت گوگرد می‌انجامد. در این راستا اقداماتی در جهت مدل‌سازی این تجهیز صورت پذیرفته است که این مطالعات را میتوان به صورت زیر دسته‌بندی کرد:

- ۱- به‌کارگیری روابط تجربی
 - ۲- مدل‌سازی ترمودینامیکی یا مدل‌سازی بر مبنای نرم‌افزارهای شبیه‌سازی
 - ۳- ترکیب مدل‌سازی ترمودینامیکی و روابط تجربی
 - ۴- مدل‌سازی سینتیکی
- هدف از انجام این مطالعه، ارائه یک شبکه واکنش جهت مدل‌سازی سینتیکی و نهایتاً بهینه‌سازی کوره واکنش است. بنابراین در ادامه به مطالعات انجام پذیرفته در این زمینه اشاره می‌گردد.
- پی‌روچی و همکاران [۱]، مدلی برای شبیه‌سازی کوره واکنش ارائه کردند. در این مدل‌سازی قسمت شعله کوره واکنش به صورت تعادلی و قسمت پس از شعله که میزان اکسیژن در آن کم است مشابه یک راکتور جریان تویی (PFR) ^۱ در نظر گرفته شد. آنها هم چنین بخش دیگ بازیافت حرارت که مستقیماً به کوره واکنش متصل است را با استفاده از یک راکتور PFR مدل‌سازی کردند. آنها در این مطالعه از یک شبکه واکنش حاوی ۱۳۰ ترکیب و بیش از ۱۵۰۰ واکنش ابتدایی استفاده کردند. شون‌برگر و

1. Plug Flow Reactor

2. Continues Stirred Tank Reactor

مدل برای کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت به ترتیب ۷/۶۲ و ۷/۸۸٪ محاسبه شد.

مهمترین ویژگی اکثر مطالعات اخیر تعداد زیاد واکنش‌های بکاررفته در مدل‌سازی کوره واکنش است. همچنین بیشتر مطالعات پیشین در زمینه مدل‌سازی کوره واکنش، تنها به مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه ویلمینگتون کالیفرنیا پرداخته‌اند. لازم به ذکر است که پالایشگاه ویلمینگتون کالیفرنیا، پالایشگاهی نفتی بوده و شبکه واکنش‌های معرفی شده برای کوره واکنش این پالایشگاه قابل تعمیم به کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی نیست. هدف از این مطالعه ارائه یک شبکه واکنش با تعداد واکنش محدود جهت مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی است.

همچنین با توجه به عدم حضور کربن دی سولفید در محصولات کوره واکنش پالایشگاه ویلمینگتون کالیفرنیا، در مطالعه جونز و همکاران [۶] و زارعی و همکاران [۹] واکنشی مولکولی جهت تولید کربن دی سولفید در کوره واکنش صنعتی ارائه نشده است. در این مطالعه واکنش‌هایی که به تولید کربن دی سولفید می‌انجامد، مورد بررسی قرار گرفته و واکنشی جهت تولید این ماده در کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی معرفی می‌گردد. در پایان شرایط عملیاتی بهینه برای یک کوره واکنش فعال در پالایشگاهی گازی شامل دمای خوراک ورودی به کوره و نسبت جریان هوا به گاز اسیدی به دست می‌آید.

داده‌های تجربی

با توجه به ماهیت کار مدل‌سازی که حضور داده‌های تجربی یکی از الزامات آن است، از داده‌های صنعتی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی در این مدل‌سازی استفاده شده است. این داده‌های تجربی شامل سه سری داده است که تفاوت آنها مربوط به غلظت هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید می‌باشد.

ماننتی و همکاران [۵] کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت یک واحد صنعتی را با به‌کارگیری یک شبکه واکنش متشکل از ۱۴۶ جزء و ۲۴۱۲ واکنش شیمیایی مدل‌سازی کردند. آنها در این مدل قسمت شعله کوره واکنش را مشابه یک راکتور CSTR و ناحیه عاری از اکسیژن کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت را با به‌کارگیری دو راکتور جریان توپی مدل‌سازی کردند. آنها از مدل مذکور در مدل‌سازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت مربوط به واحدهای بازیافت گوگرد صنعتی واقع در نانچینگ چین و مومبای هند بهره گرفتند. جونز و همکاران [۶] کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت پالایشگاهی واقع در ویلمینگتون کالیفرنیا [۷] را مدل‌سازی کردند. آنها در این مطالعه از سه راکتور PFR برای مدل‌سازی ناحیه شعله کوره واکنش، ناحیه عاری از اکسیژن کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت استفاده کردند. آنها در این مدل‌سازی شبکه واکنشی متشکل از ده واکنش را برای مدل‌سازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت معرفی کردند و با به‌کارگیری اطلاعات خروجی دیگ بازیافت حرارت، ثوابت سینتیکی آنها را تنظیم کردند. پهلوان و فنایی [۸] با به‌کارگیری تعدادی از واکنش‌های معرفی شده توسط جونز و همکاران [۶] و چند واکنش دیگر، کوره واکنش پالایشگاه ویلمینگتون کالیفرنیا [۷] را مدل‌سازی کردند. تفاوت عمده مدل‌سازی کوره واکنش ارائه شده توسط پهلوان و فنایی با دیگران در ماهیت دینامیکی آن می‌باشد. نتایج مدل بیانگر اختلاف بالای غلظت هیدروژن محاسباتی با مقادیر تجربی است. همچنین میان مقادیر تجربی و مقادیر محاسباتی هیدروژن سولفید نیز اختلاف زیادی مشاهده می‌شود. زارعی و همکاران [۹] شبکه واکنشی جهت مدل‌سازی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت پالایشگاه ویلمینگتون کالیفرنیا [۷] ارائه کردند. نتایج مدل ارائه شده در خروجی کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت تطابق مناسبی با مقادیر تجربی داشت به طوری که درصد خطای

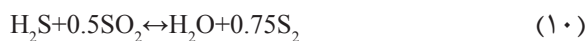
$$\frac{dF_j}{dt_R} = \frac{RT \sum_j F_j}{P} \sum_i v_{ij} r_{ij} \quad j=1, \dots, n_c \quad i=1, \dots, n_R \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dt_R} = \frac{RT \sum_j F_j}{P} \sum_j h_j \sum_i v_{ij} r_{ij} \quad (5)$$

دما و غلظت خروجی از کوره واکنش به صورت تابعی از زمان اقامت از حل توامان معادلات ۴ و ۵ به دست می‌آید. روش حل این معادلات دیفرانسیلی از درجه اول، رانگ کوتاه مرتبه ۴ است. در حل این معادلات از نرم افزار متلب و کدهای دستوری آن استفاده شده است.

مدل سینتیکی

هدف از این بخش ارائه یک مدل سینتیکی مناسب جهت مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی است. تا بحال شبکه واکنش مناسبی جهت مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی ارائه نشده است و شبکه واکنش‌های معرفی شده در این زمینه مربوط به کار جونز و همکاران [۶]، پهلوان و فنایی [۸] و زارعی و همکاران [۹] توسط کوره واکنش پالایشگاه‌های نفتی است. بنابراین شبکه واکنشی متشکل از هفت واکنش مختلف جهت مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی در نظر گرفته شد:



اطلاعات مربوط به مشخصات خوراک ورودی شامل ترکیب درصد، دما و فشار خوراک ورودی و زمان اقامت در کوره واکنش است. این داده‌های تجربی مربوط به فاز ۹ و ۱۰ پارس جنوبی است. این سه داده تجربی در جدول ۱ ارائه شده است.

مدل

مدل راکتور

زارعی و همکاران [۹] با استفاده از شبکه‌های راکتوری مختلف شامل راکتور جریان تویی، راکتور همزن‌دار و ترکیبی از این دو به مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه ویلمینگتون کالیفرنیا پرداختند. آنها دریافتند که با به کارگیری یک راکتور PFR برای مدل‌سازی کوره واکنش می‌توان کوره واکنش را با دقت مناسب مدل‌سازی کرد. بنابراین در این مطالعه به منظور مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی با فرض جریان آدیاباتیک و افت فشار ناچیز از یک راکتور PFR استفاده می‌شود. معادلات موازنه جرم، انرژی و زمان اقامت راکتور جریان تویی به صورت تابعی از طول راکتور به شرح زیر است:

$$\frac{dF_j}{dz} = A \sum_i v_{ij} r_{ij} \quad j=1, \dots, n_c \quad i=1, \dots, n_R \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dz} = A \sum_j h_j \sum_i v_{ij} r_{ij} \quad (2)$$

$$\frac{dt_R}{dz} = (AP)(RT)^{-1} \left(\sum_j F_j \right)^{-1} \quad (3)$$

با توجه به در دسترس بودن اطلاعات مربوط به زمان اقامت کوره واکنش و به منظور حل معادلات فوق به صورت تابعی از زمان اقامت، معادلات فوق به صورت تابعی از زمان اقامت تبدیل می‌شوند:

جدول ۱ مشخصات خوراک ورودی به کوره واکنش (مخلوط گاز اسیدی و هوا).

شماره داده	ترکیب درصد مولی خوراک						دمای کوره واکنش (K)	فشار (kPa)	زمان اقامت (s)
	H ₂ S	H ₂ O	CO ₂	N ₂	O ₂	CH ₄			
۱	۱۷/۳۲	۸/۵۸	۲۵/۵۶	۳۷/۲۵	۹/۹۴	۱/۳۶	۴۹۱/۲۰	۱۶۸	۱/۶۰
۲	۱۲/۵۳	۸/۵۳	۳۰/۲۳	۳۶/۴۵	۹/۷۲	۲/۵۳	۴۸۸/۸۵	۱۶۸	۱/۶۶
۳	۱۰/۰۲	۸/۴۴	۳۲/۴۸	۳۷/۱۴	۹/۶۶	۲/۲۶	۴۸۸/۴۴	۱۶۸	۳/۰۷

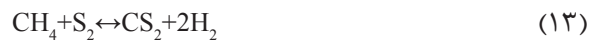
ترکیباتی نظیر هیدروژن سولفید، کربن مونوکسید و کربن دی سولفید از یک روش سه مرحله‌ای جهت تنظیم پارامترهای سینتیکی استفاده شد. بدین صورت که برای ترکیبات هیدروژن سولفید، هیدروژن، سولفور دی اکسید و آب از تابع هدف زیر استفاده شده و ثوابت سینتیکی واکنشهای احتراق هیدروژن سولفید و واکنش دوم کلاوس با به کارگیری این تابع هدف تنظیم می‌شود.

$$OB = \sum_j \left| \frac{x_{j,cal} - x_{j,exp}}{x_{j,exp}} \right| \quad (16)$$

در مرحله بعد ثوابت سینتیکی واکنشهای فوق با پارامترهای تنظیم شده اصلاح می‌گردد. سپس ثوابت سینتیکی واکنشهای تفکیک کربونیل سولفید، واکنش میان کربن مونوکسید و هیدروژن سولفید، واکنش انتقال گازی آب و واکنش احتراق متان با به کارگیری تابع هدف زیر برای ترکیبات کربن مونوکسید، کربونیل سولفید و کربن دی اکسید تنظیم می‌شود.

$$OB = \sum_j |x_{j,cal} - x_{j,exp}| \quad (17)$$

عبارات سرعت این شبکه واکنش مطابق جدول ۲ می‌باشد. لازم به ذکر است که در غلظت خروجی از کوره واکنش پالایشگاههای گازی مقادیری کربن دی سولفید یافت می‌گردد که مسیری برای تولید آن دیده نشده است. بنابراین سه مسیر واکنش با معادله زیر بعنوان مسیرهای محتمل برای تولید کربن دی سولفید در نظر گرفته شد:



همان‌طور که پیشتر بدان اشاره شد جهت مدل‌سازی سینتیکی کوره واکنش، الگوی جریان در کوره واکنش مشابه مطالعات پیشین در این زمینه [۱، ۴، ۶، ۱۵ و ۱۶] جریان توپی در نظر گرفته می‌شود و از انتقال حرارت میان کوره واکنش و محیط پیرامون صرف نظر می‌شود. به عبارت دیگر در مدل‌سازی کوره واکنش از فرض راکتور جریان توپی و جریان انتقال حرارت آدیاباتیک استفاده می‌شود.

روش تنظیم پارامترهای سینتیکی

با توجه به تفاوت مرتبه بزرگی ترکیب درصد

جدول ۲ عبارت سرعت واکنشهای کوره واکنش.

واکنش	عبارت سرعت واکنش	مرجع
$H_2S \leftrightarrow H_2 + 0.5S_2$	$-r_{H_2} \left(\frac{mol}{m^3 s} \right) = 4.3 \times 10^6 \exp\left(-\frac{109.17}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) C_{H_2} P_{S_2} (atm) - 3.6 \times 10^8 \exp\left(-\frac{201.55}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) C_{H_2S}$	[۱۰]
$CO + 0.5S_2 \leftrightarrow COS$	$-r_{CO} \left(\frac{kmol}{m^3 s} \right) = 3.18 \times 10^5 \exp\left(-\frac{55.8}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) C_{CO} C_{S_2} - 4.12 \times 10^8 \exp\left(-\frac{145.09}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) C_{COS} C_{S_2}^{0.5}$	[۱۱]
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	$-r_{CO_2} \left(\frac{kmol}{m^3 s} \right) = 8.59 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{270.50}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) C_{CO_2} C_{H_2}^{0.5} - 1.64 \times 10^9 \exp\left(-\frac{233.96}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{C_{H_2}^{0.5}}$	[۱۱]
$CO + H_2S \leftrightarrow COS + H_2$	$-r_{CO} \left(\frac{kmol}{m^3 s} \right) = 1.59 \times 10^5 \exp\left(-\frac{110.91}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) C_{CO} C_{H_2S}^{0.5} - 6.06 \times 10^6 \exp\left(-\frac{112.98}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) \frac{C_{COS} C_{H_2}}{C_{H_2S}^{0.5}}$	[۱۱]
$H_2S + 0.5SO_2 \leftrightarrow H_2O + 0.75S_2$	$-r_{H_2S} \left(\frac{mol}{m^3 s} \right) = 3.18 \times 10^6 \exp\left(-\frac{60.50}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) C_{H_2S} C_{SO_2}^{0.5} - 31081 \exp\left(-\frac{35.69}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) C_{H_2O} C_{S_2}^{0.75}$	[۱۲]
$CH_4 + 1.5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2O$	$-r_{CH_4} \left(\frac{mol}{cm^3 s} \right) = 1.58 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{203.23}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) C_{CH_4}^{0.7} C_{O_2}^{0.8}$	[۱۳]
$H_2S + 1.5O_2 \leftrightarrow SO_2 + H_2O$	$-r_{H_2S} \left(\frac{mol}{cm^3 sec} \right) = 14 \exp\left(-\frac{46.20}{RT} \left(\frac{kJ}{mol} \right)\right) P_{H_2S} (atm) P_{O_2}^{1.5}$	[۱۴]

می‌کند. بنابراین از این واکنش در مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی استفاده شد. عبارت سرعت واکنش (۱۵) ابتدائی بوده و به صورت زیر است:

$$r_{CS_2} \left(\frac{kmol}{m^3 \cdot s} \right) = k \left(C_{CH_4} \left(\frac{kmol}{m^3} \right) C_{H_2S}^2 - \frac{1}{K_{eq}} C_{CS_2} C_{H_2}^4 \right) \quad (18)$$

نتایج غلظت خروجی از کوره واکنش در مقایسه با مقادیر تجربی در جدول ۴ آمده و برای مقایسه بهتر در شکل ۱ رسم شده است. همان‌طور که مشخص است کربن دی‌اکسید و کربونیل سولفید با درصد خطاهای ۰/۵۲٪ و ۱/۷/۳۰٪ کمترین درصد خطا را به خود اختصاص داده‌اند. همان‌طور که پیشتر بدان اشاره شد کربونیل سولفید و کربن دی‌سولفید دو ترکیبی هستند که نقش مهمی در انتشار ترکیبات گوگردی به اتمسفر دارند. مطابق جدول، درصد خطای مدل برای این دو ترکیب به ترتیب ۰/۷/۳۰٪ و ۱۵/۹۲٪ محاسبه می‌شود. با بررسی نتایج جدول ۴ شاید خطای ترکیب CS_2 نسبتاً زیاد به نظر برسد اما این مطلب به دلیل مقدار کم این ترکیب می‌باشد و همانگونه که در شکل ۱ مشخص است مقدار این ماده با خط ۴۵ درجه فاصله زیادی ندارد. درصد خطای متوسط مدل برای کل ترکیبات حدود ۹/۹۰٪ می‌باشد.

در این مرحله پارامترهای سینتیکی واکنش‌های تفکیک کربونیل سولفید، واکنش کربن مونوکسید و هیدروژن سولفید، واکنش احتراق متان با پارامترهای سینتیکی به‌دست آمده جای‌گذاری می‌شوند. در مرحله سوم مسیرهای تولید کربن دی‌سولفید با به‌کارگیری تابع هدف شماره ۱۷ مورد بررسی قرار می‌گیرد. مسیری که درصد خطای کمتری برای کربن دی‌سولفید ارائه می‌کند بعنوان واکنش تولید کربن دی‌سولفید در پالایشگاه‌های گازی معرفی می‌گردد.

نتایج و بحث

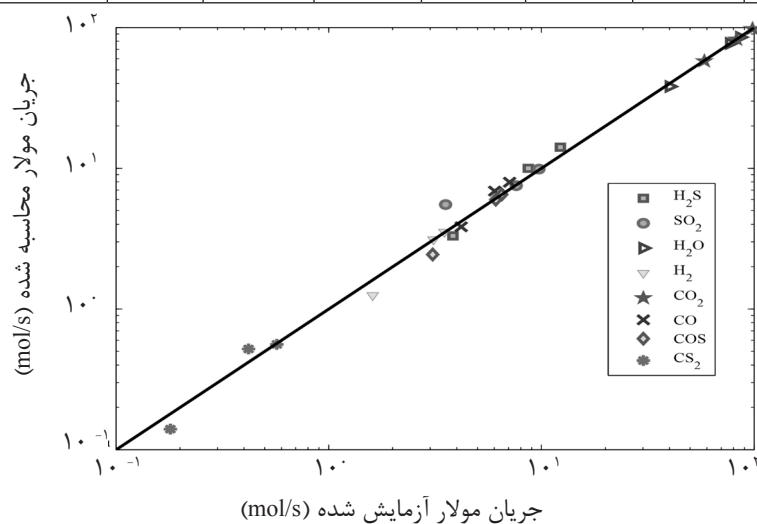
پس از تنظیم ثوابت سینتیکی شبکه واکنش مطابق روش فوق و بررسی مسیرهای اشاره شده برای تولید کربن‌دی‌سولفید، شبکه واکنش منتخب جهت مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی به‌دست آمد. مقادیر ثوابت سینتیکی تنظیم شده در جدول ۳ ارائه شده است. پارامترهای سینتیکی واکنش‌هایی از جدول ۲ که در جدول ۳ ارائه نشدند، بدون تغییر در مدل نهایی مدل استفاده قرار گرفتند. مطابق محاسبات صورت گرفته، شبکه واکنش حاوی واکنش (۱۵)، ترکیب درصد کربن‌دی‌سولفید را با درصد خطای کمتری محاسبه

جدول ۳ پارامترهای تنظیم شده جهت مدل‌سازی کوره واکنش‌های پالایشگاه‌های گازی.

واکنش‌ها	پارامترهای اولیه		پارامترهای تنظیم شده	
	k	E(kJ/mol)	k	E(kJ/mol)
$COS \rightarrow CO + 0.5S_2$	$4/12 \times 10^8$	۱۴۵/۰۹	$5/77 \times 10^8$	۱۳۲/۳۰
$CO + 0.5S_2 \rightarrow COS$	$3/18 \times 10^5$	۵۵/۸۰	$2/84 \times 10^5$	۱۳/۸۶
$H_2S + 0.5SO_2 \rightarrow 0.75S_2 + H_2O$	$3/18 \times 10^6$	۶۰/۰۵	$2/54 \times 10^6$	۶۱/۹۸
$0.75S_2 + H_2O \rightarrow H_2S + 0.5SO_2$	۳۱۰۸۱	۳۵/۶۹	۳۴۱۳۲	۳۶/۲۸
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$8/59 \times 10^{10}$	۲۷/۵۰	$7/83 \times 10^{10}$	۲۱۹/۹۷
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$1/64 \times 10^9$	۲۳۳/۹۶	$1/05 \times 10^9$	۱۸۱/۹۷
$CO + H_2S \rightarrow COS + H_2$	$1/59 \times 10^5$	۱۱۰/۹۱	$1/52 \times 10^5$	۱۰۹/۰۰
$COS + H_2 \rightarrow CO + H_2S$	$6/06 \times 10^6$	۱۱۲/۹۸	$5/90 \times 10^6$	۱۴۱/۵۲
$CH_4 + 2H_2S \rightarrow CS_2 + 4H_2$	-	-	$4/87 \times 10^{13}$	۱۰۸/۲۹
$CH_4 + 1.5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	$1/58 \times 10^{13}$	۲۰۳/۲۳	$1/79 \times 10^{13}$	۱۲۷/۰۲

جدول ۴ نتایج شدت جریان مولار (mol/s) خروجی از کوره واکنش در مقایسه با مقادیر محاسباتی.

		H ₂ S	SO ₂	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	COS	CS ₂
تست ۱	محاسباتی	۱۴/۱۰	۹/۸۶	۸۵/۳۷	۳/۵۳	۸۲/۴۲	۶/۸۸	۶/۵۱	۰/۵۶
	مقادیر تجربی	۱۲/۲۸	۹/۷۳	۸۵/۹۰	۳/۵۰	۸۲/۷۱	۶/۰۳	۶/۵۱	۰/۵۷
تست ۲	مقادیر محاسباتی	۱۰/۰۰	۷/۵۱	۷۷/۰۹	۳/۱۲	۹۷/۸۸	۷/۹۵	۵/۹۹	۰/۵۲
	مقادیر تجربی	۸/۶۸	۷/۶۱	۷۶/۹۸	۳/۱۱	۹۸/۲۱	۷/۰۹	۶/۱۰	۰/۴۲
تست ۳	مقادیر محاسباتی	۳/۳۱	۵/۵۲	۳۸/۱۱	۱/۲۵	۵۷/۸۳	۳/۸۴	۲/۴۴	۰/۱۴
	مقادیر تجربی	۳/۸۴	۳/۵۴	۴۰/۰۷	۱/۶۱	۵۸/۳۴	۴/۲۰	۳/۰۸	۰/۱۸
درصد خطای متوسط		۱۴/۶۱	۱۹/۵۳	۱/۸۸	۷/۸۴	۰/۵۲	۱۱/۵۹	۷/۳۰	۱۵/۹۲



شکل ۱ مقایسه نتایج مدل با داده‌های صنعتی برای شدت جریان مولار (mol/s) ترکیبات خروجی از کوره واکنش.

بهینه‌سازی

یکی از سه کوره واکنش فعال در پالایشگاه‌های گازی بهینه گردید. در این راستا از روش بهینه‌سازی چند تابع هدفی با الگوریتم ژنتیک در نرم‌افزار متلب استفاده شد. الگوریتم ژنتیک یکی از روش‌های فراتکاملی حل مسائل بهینه‌سازی است که از نحوه تکامل در طبیعت الهام گرفته شده است. الگوریتم ژنتیک، الگوریتم‌های جستجویی هستند که بر اساس فرآیند ژنتیک طبیعی کار می‌کنند. آنها با استفاده از نوعی تبادل اطلاعاتی، بقای خود را تضمین می‌کنند. آنها با ترکیب تصادفی کارکردهایی با میزان صلاحیت مشخص، کارکردهای جدیدی را تولید می‌کنند. در هر بار تولید، مجموعه جدیدی از رشته‌ها با استفاده از بیت‌ها و قطعات سازگار رشته قبلی به وجود می‌آیند. جمعیت جدید به گونه‌ای است که در عین انتخاب تصادفی، از صلاحیت

پس از مدل‌سازی سینتیکی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی و ارائه شبکه واکنش بهینه جهت مدل‌سازی این کوره واکنش‌ها با دقت مناسب، بهینه‌سازی این کوره واکنش‌ها انجام شد. هدف از این بهینه‌سازی، برقراری نسبت هیدروژن سولفید به سولفور دی‌اکسید در مقدار ثابت دو و افزایش دمای کوره واکنش با به‌کارگیری متغیرهای دمای خوراک ورودی و نسبت هوا به جریان گاز اسیدی است. برای دستیابی به بیشینه تبدیل هیدروژن سولفید، نسبت هیدروژن سولفید به سولفور دی‌اکسید در خروجی کوره واکنش باید دو باشد [۱۷]. این نسبت از واکنش دوم کلاوس که در مراحل عملیاتی پایین دست انجام می‌پذیرد، حاصل شده است. در این راستا شرایط عملیاتی

دمای خوراک ورودی در شرایط اولیه و مقادیر بهینه در جدول ۵ ارائه شده است. همچنین مقادیر تابع هدف در شرایط اولیه پیش از بهینه‌سازی و در حالت بهینه‌سازی در جدول ۶ آمده است. مطابق جدول، با بهینه‌سازی انجام شده، نسبت هیدروژن سولفید به سولفور دی اکسید به مقدار بهینه دو بسیار نزدیک شد اما دمای کوره واکنش تغییر چندانی با مقدار اولیه نداشت.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه شبکه واکنشی جهت مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی کشور ارائه شد. همچنین با توجه به اینکه تاکنون مسیری جهت تولید کربن دی سولفید ارائه نشده است در این مطالعه واکنش تولید کربن دی سولفید شناسایی و ثوابت سینتیکی آن تنظیم شد. نتایج بیانگر تطابق مناسبی میان مقادیر تجربی پالایشگاه‌های گازی و مقادیر محاسباتی توسط این شبکه واکنش است به طوری که درصد خطای متوسط مدل ۹۰/۹٪ به دست آمد. با استفاده از شبکه واکنش بهینه برای مدل‌سازی کوره واکنش پالایشگاه‌های گازی، شرایط عملیاتی یک کوره واکنش فعال در این بخش بهینه شد. نتایج بیانگر وجود یک شرایط بهینه به منظور دستیابی نسبت هیدروژن سولفید به سولفور دی اکسید به مقدار ثابت دو است اما این شرایط بهینه تغییر چندانی در دمای کوره واکنش بوجود نیاورد.

بیشتری از جمعیت قبل برخوردار است. الگوریتم ژنتیک از سه عملگر تکثیر، آمیزش و جهش جهت دستیابی به جواب بهینه استفاده می‌کند. با توجه به این مطالب، یک الگوریتم ژنتیک در خلال یک چرخه از مراحل زیر تشکیل شده است:

۱- ایجاد جمعیتی جدید از رشته‌ها

۲- ارزیابی هر رشته

۳- انتخاب بهترین رشته‌ها

۴- دستکاری ژنتیکی به منظور ایجاد جمعیت جدیدی از رشته‌ها

در هر دوره نسل جدیدی از جواب‌های ممکن را برای یک مساله ایجاد می‌کند.

با توجه به اینکه هدف از این بخش بهینه‌سازی با بیش از یک تابع هدف است، توابع بهینه‌سازی را باید به نوعی به یک تابع هدف تبدیل کرد که روش توابع وزنی متداولترین روش است. در این روش با استفاده از وزن مختلف برای هر تابع و مجموع توابع، توابع هدف به یک تابع هدف تبدیل می‌شوند. مهمترین مشکل روش توابع وزن، مقیاس‌بندی توابع هدف است که به کارگیری توابع وزن مختلف، جواب متفاوتی را تولید می‌کند. استفاده از روش بهینه‌سازی چند تابع هدفه این مشکلات را ایجاد کرده و جواب بهینه‌سازی مجموعی از جواب‌ها است که بدون در نظر گرفتن سایر توابع هدف به دست آمده‌اند. به عبارتی توابع هدف بر هم و جواب بهینه اثر ندارند [۱۸].

مقادیر نسبت جریان هوا به جریان گاز اسیدی و

جدول ۵ نسبت هوا به جریان گاز اسیدی و دمای خوراک ورودی به کوره واکنش در شرایط بهینه.

کوره واکنش	نسبت جریان هوا به جریان گاز اسیدی	دمای خوراک ورودی (K)
پالایشگاه گازی	۰/۹۵	۵۴۶/۹۹

جدول ۶ مقادیر تابع هدف قبل و بعد از بهینه‌سازی.

کوره واکنش	مقادیر اولیه تابع هدف		مقادیر تابع هدف در شرایط بهینه	
	(K) دمای کوره واکنش T	abs (H ₂ S/SO ₂ -۲)	(K) دمای کوره واکنش T	abs (H ₂ S/SO ₂ -۲)
داده شماره یک	۱۲۶۸/۴	۰/۶۱۹۴۳۰	۱۲۶۷/۷	۰/۰۵۶۷۰۹

R : ثابت جهانی گاز (۸/۳۱۴ J/mol K)	علائم و نشانه‌ها
t_R : زمان اقامت (s)	A : سطح مقطع (m^2)
T : دما (K)	C : غلظت (mol/m^3)
x : ترکیب درصد مولی	F : شدت جریان مولی (mol/s)
z : طول راکتور	h : انتالپی (J/mol)
v_{ij} : ضریب استوکیومتری جز z در واکنش i	k : ثابت سرعت واکنش
	K_{eq} : ثابت تعادل
اندیس‌ها	n_C : تعداد اجزا
cal : محاسباتی	n_R : تعداد واکنشها
exp : تجربی	OB : تابع هدف
i : شماره واکنش	P : فشار (Pa)
z : شماره اجزا	r : شدت واکنش (mol/m^3s)

مراجع

- [1]. Pierucci S., Ranzi E., and Molinari L., "Modeling a claus process reaction furnace via a radical kinetic scheme," Computer Aided Chemical Engineering, Vol. 18, No. 1, pp. 463-468, 2004.
- [2]. Schöneberger J., Arellano-Garcia H., Thielert H., and Wozny G., "An efficient approach to robust simulation of claus processes in coking plants," Computer Aided Chemical Engineering, Vol. 24, No. pp. 521-526, 2007.
- [3]. Manenti G., Papisidero D., Manenti F., Bozzano G., and Pierucci S., "Design of SRU Thermal Reactor and Waste Heat Boiler Considering Recombination Reactions," Procedia Engineering, Vol. 42, No. 1, pp. 414-421, 2012.
- [4]. Manenti F., Papisidero D., Cuoci A., Frassoldati A., Faravelli T., Pierucci S., Ranzi E., and Buzzi-Ferraris G., "Reactor network analysis of Claus furnace with detailed kinetics," Computer Aided Chemical Engineering, Vol. 30, No. 1, pp. 1007-1012, 2012.
- [5]. Manenti F., Papisidero D., Bozzano G., Pierucci S., Ranzi E., and Buzzi-Ferraris G., "Total plant integrated optimization of sulfur recovery and steam generation for Claus processes using detailed kinetic schemes," Computer Aided Chemical Engineering, Vol. 32, No. 1, pp. 811-816, 2013.
- [6]. Jones D., Bhattacharyya D., Turton R., and Zitney S.E., "Rigorous kinetic modeling and optimization study of a modified claus unit for an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant with CO₂ capture," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 51, No. 5, pp. 2362-2375, 2012.
- [7]. Sames J. A., Paskall H. G., Brown D. M., Chen M. S. K., and Sulkowski D., "Field measurements of hydrogen production in an oxygen-enriched claus furnace," Proceedings Sulfur 1990 International Conference, Cancun, Mexico; British Sulphur Corp. Ltd, pp. 89-105.
- [8]. Pahlavan m. and Fanaei M. A., "Modeling and simulation of claus unit reaction furnace," Iranian journal of Oil and Gas Sciecnce and Technology, Vol. 5, No. 1, pp. 42-52, 2015.
- [9]. Zarei S., Ganji H., Sadi M., and Rashidzadeh M., "Kinetic Modeling and Optimization of Claus Reaction

- furnace*,” Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 31, No. 1, pp. 747-757, 2016.
- [10]. Dowling N. I., Hyne J. B., and Brown D. M., “Kinetics of the reaction between hydrogen and sulfur under high-temperature Claus furnace conditions,” Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 29, No. 12, pp. 2327-2332, 1990.
- [11]. Karan K., Mehrotra A. K., and Behie L. A., “COS-forming reaction between CO and sulfur: A high-temperature intrinsic kinetics study,” Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 37, No. 12, pp. 4609-4616, 1998.
- [12]. Tesner P., Nemirovskii M., and Motyl D., “Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen sulfide at 600-1200oC,” Kinetics and catalysis, Vol. 31, No. 5, pp. 1081-1083, 1990.
- [13]. Dryer F. L. and Glassman I., “High-temperature oxidation of CO and CH₄,” Symposium (International) on Combustion, Vol. 14, No. 1, pp. 987-1003, 1973.
- [14]. Monnery W. D., Svrcek W. Y., and Behie L. A., “Modelling the modified claus process reaction furnace and the implications on plant design and recovery,” The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 71, No. 5, pp. 711-724, 1993.
- [15]. Karan K., “An experimental and modeling study of homogeneous gas phase reactions occurring in the modified claus process,” Ph.D. Thesis, Chemical and Petroleum Engineering, Calgary, 1998.
- [16]. Manenti F., Papasidero D., Frassoldati A., Bozzano G., Pierucci S., and Ranzi E., “Multi-scale modeling of Claus thermal furnace and waste heat boiler using detailed kinetic,” Computers & Chemical Engineering, Vol. 59, No. 1, pp. 219-225, 2013.
- [17]. ZareNezhad B. and Hosseinpour N., “Evaluation of different alternatives for increasing the reaction furnace temperature of Claus SRU by chemical equilibrium calculations,” Applied Thermal Engineering, Vol. 28, No. 7, pp. 738-744, 2008.
- [18]. Konak A., W. Coit D., E. and Smith A., “Multi-objective optimization using genetic algorithms: A tutorial,” Reliability Engineering and System Safety, Vol. 91, No.1 , pp. 992-1007, 2006.