

شیوه‌های نوین بازیابی گوگرد در صنایع نفت و گاز

اکبر شاهسونند*، امیر انفرادی

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام‌نگار: shahsavand@um.ac.ir

چکیده

کشور ایران با دارا بودن حدود ۹۷۴ تریلیون فوت مکعب گاز طبیعی در ابتدای سال ۲۰۰۷ میلادی (حدود ۱۶ درصد از ذخائر جهانی)، دومین دارنده ذخائر گاز طبیعی بشمار می‌رود [۱]. بخش اعظم گازهای مذکور حاوی سولفید هیدروژن بوده و به اصطلاح ترش می‌باشند. به همین جهت، تبدیل سولفید هیدروژن موجود در گاز طبیعی به گوگرد از اهمیت ویژه‌ای در کشور ما برخوردار است. متأسفانه تمامی واحدهای موجود بازیافت گوگرد^۱ پالایشگاه‌های گاز طبیعی کشور و حتی واحدهای گوگردسازی در حال ساخت منطقه عسلویه، مبتنی بر فرایند بسیار قدیمی "کلاوس" می‌باشند. فرایند مذکور به دلیل نیاز به کاتالیزورهای ویژه نسبتاً گران‌قیمت بوده و به خاطر دارا بودن راندمان پایین بازیافت گوگرد باعث تخریب قابل توجه محیط زیست می‌گردد.

در این مقاله، ضمن معرفی برخی تکنولوژی‌های نوین بازیافت گوگرد از قبیل روش‌های مبتنی بر زیست فناوری (به کارگیری میکروارگانسیم‌ها) و تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن، نسبت به بررسی فنی - اقتصادی فرایند ترمولیز سولفید هیدروژن و مقایسه آن با فرایند متداول کلاوس اقدام شده است. در فرایند اخیر، سولفید هیدروژن مستقیماً تبدیل به هیدروژن و گوگرد شده و توسط یک راکتور غشائی، اجزای فوق‌الذکر از یکدیگر جدا می‌شوند. در این روش، نه تنها مقدار بسیار ناچیزی گوگرد از طریق مشعل و به صورت اکسیدهای مختلف گوگرد وارد محیط زیست می‌شود؛ بلکه مقدار متناهی گاز هیدروژن نیز تولید می‌گردد که می‌تواند به عنوان یک منبع انرژی قابل اطمینان، پاک و سازگار با محیط زیست در صنایع مختلف نفت، گاز و پتروشیمی (مانند تولید متانول و آمونیاک) و یا جهت سوخت خودرو مورد استفاده قرار گیرد. اگرچه در حال حاضر، اغلب فرایندهای مذکور در مقیاس آزمایشگاهی بوده و هنوز کاربرد صنعتی پیدا ننموده‌اند، لیکن پیش‌بینی می‌شود که فرایند تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن تا سال ۲۰۱۰ میلادی به مرحله کامل تجاری شدن رسیده و جایگزین فرایند کلاوس در پالایشگاه‌های گاز دنیا شود.

کلمات کلیدی: گاز طبیعی ترش، سولفید هیدروژن، گوگردزایی، کلاوس، ترمولیز حرارتی

مقدمه

کشور بالغ بر ۴۰۰ میلیون متر مکعب می‌باشد که با راه‌اندازی فازهای ۷ و ۸ پارس جنوبی این مقدار به بیش از ۴۵۰ میلیون متر مکعب در روز خواهد رسید. در حال حاضر، در تمامی پالایشگاه‌های گاز طبیعی

هم اکنون حداکثر تولید روزانه گاز طبیعی در پالایشگاه‌های مختلف

1. Sulfur Recovery Unit (SRU)

شده از گاز طبیعی یا نفت، عموماً بر پایه سیستم‌های احیا و اکسایش در فاز مایع^۱ و فرایند کلاوس^۲ استوار می‌باشند. فرایندهای دسته اول؛ معمولاً برای ظرفیت‌های نسبتاً پایین تولید گوگرد (۱ تا ۲۰ تن در روز) استفاده شده و واحدهای مبتنی بر واکنش کلاوس عمدتاً جهت تولید بیش از ۲۰ تن گوگرد در روز مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳].

۱-۲- فرایندهای بازیافت گوگرد بر اساس سیستم‌های احیا و اکسایش در فاز مایع

اصول کلی سیستم‌های احیا و اکسایش بر اساس واکنش یک ماده واسط با ترکیبات گوگردی و اکسایش ترکیبات HS⁻ و S²⁻ به گوگرد عنصری^۳ می‌باشد. در طی این فرایند، ماده واسط ابتدا احیا و در نهایت، اکسید می‌شود. با شروع قرن بیستم، مطالعات فراوانی پیرامون توسعه فرایندهایی در فاز مایع که دارای قابلیت احیاء نیز باشند، جهت تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد خالص، صورت گرفت. نتیجه این تحقیقات، معرفی بیش از ۲۵ فرایند در این زمینه بود که تنها برخی از آنها مانند فرایندهای استرترفورد^۴ و لوکات^۵ به موفقیت‌های تجاری محدودی دست یافتند [۴].

تفاوت عمده فرایندهای مختلف احیا و اکسایش در فاز مایع، عموماً در نوع ماده واسط استفاده شده در آنها می‌باشد. نیاز جدی به لزوم برطرف نمودن مشکلات عملیاتی و خطرات زیست محیطی همراه با بهبود شیمی فرایند، پژوهشگران و شرکت‌های تجاری را به سمت کشف ماده واسط مناسب‌تر و توسعه روش‌های جدید اکسایش در فاز مایع سوق داده است.

۲-۲- فرایندهای کلاوس

فرایندهای مبتنی بر واکنش‌های کلاوس از متداول‌ترین واحدهای بازیافت گوگرد در پالایشگاه‌های گاز کشور می‌باشند که معمولاً برای عملیات با دبی نسبتاً زیاد (بیش از ۵ میلیون فوت مکعب گاز اسیدی در روز) مقرون به صرفه هستند. راندمان جهانی فرایندهای مذکور بیش از ۹۷٪ بوده و راندمان ملی آنها به دلیل وجود ناخالصی‌های

کشور از فرایند بسیار قدیمی کلاوس جهت تولید گوگرد از گازهای اسیدی استفاده می‌گردد.

راندمان جهانی بازیافت گوگرد در فرایند مذکور حدود ۹۷ درصد می‌باشد که به دلیل مشکلات عدیده فرایندی (مانند وجود بیش از حد دی اکسید کربن در گازهای اسیدی و عدم دسترسی به کاتالیزورهای مناسب) این مقدار در برخی از پالایشگاه‌های گاز طبیعی به کمتر از ۸۵ درصد نیز می‌رسد. برای مثال، در برخی از پالایشگاه‌های گاز کشور روزانه حداقل دو هزار تن گوگرد با استفاده از فرایند کلاوس تولید می‌گردد که به دلایل فوق، بالغ بر ۳۰۰ تن گوگرد در روز سوزانیده شده و باعث آلودگی محیط زیست می‌شود [۲].

در طی ۱۰ سال آینده قرار است حدود ۲۰ فاز دیگر از مجموعه پارس جنوبی هر یک به ظرفیت پالایش ۲۵ میلیون متر مکعب گاز طبیعی در روز در منطقه عسلویه به بهره‌برداری برسد. نظر به اینکه هر یک از واحدهای مذکور بیش از ۲۰۰ تن گوگرد در روز تولید خواهند نمود، پس به کارگیری تکنولوژی‌های نوین در ساخت پالایشگاه‌های مذکور از اولویت خاصی برخوردار می‌باشد.

در صورت ادامه روند فعلی و استفاده از فرایند قدیمی کلاوس، احتمال وقوع فاجعه زیست محیطی در منطقه عسلویه بسیار زیاد بوده و از هم اکنون می‌بایست نسبت به بررسی امکان جایگزینی فرایند کلاوس با شیوه‌های نوین گوگردزدایی، که دارای راندمان بازیافت گوگرد بسیار بیشتری می‌باشند (حدود ۹۹٪)، اقدام گردد. این امر به ویژه در ساخت واحدهای جدید مربوط به فازهای آتی پارس جنوبی از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشد. استفاده از فرایندهای نوین نه تنها باعث پایش مناسب محیط زیست می‌گردد، بلکه هر ساله مقادیر عظیمی از سوخت بسیار ارزشمند هیدروژن نیز تولید می‌نماید.

در مقاله حاضر، ضمن بررسی مختصر انواع روش‌های گوگردسازی در پالایشگاه‌های گاز طبیعی، نسبت به مطالعه روش‌های نوین بازیافت گوگرد از قبیل تجزیه حرارتی پرداخته شده و در انتها نسبت به ارائه نتایج محاسبات مربوط به بررسی فنی اقتصادی روش مذکور جهت یکی از واحدهای تصفیه گاز ترش پارس جنوبی به عنوان نمونه اقدام خواهد شد.

۲- روش‌های متداول بازیافت گوگرد

فناوری‌های بازیافت و تولید گوگرد از گاز سولفید هیدروژن استخراج

1. Liquid Redox
2. Claus
3. Elemental Sulfur
4. Stretford
5. Locat

کندانسور با جریان نسبتاً کمی از گاز داغ خروجی از محفظه احتراق^۱ استفاده نمود. جریان گاز گرم شده، سپس وارد راکتور اول، شامل بستری از کاتالیست "کبالت-مولیبدن" بر پایه "آلومینای فعال" به عمق حدود ۳۶ تا ۴۸ اینچ می‌گردد [۵].

گاز خروجی از راکتور اول مجدداً تا حدود ۱۸۰ درجه سلسیوس سرد می‌شود. دمای گاز ورودی به بسترهای کاتالیستی دوم و سوم به ترتیب برابر ۲۴۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس می‌باشند. بدیهی است به علت انجام واکنش گرمای تولید گوگرد از سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد در بسترهای کاتالیزوری، گازهای خروجی از راکتورهای مذکور همواره اندکی گرم‌تر از گازهای ورودی خواهند بود. نمودار جریانی ساده شده فرایند کلاوس برای دو بستر کاتالیزوری در نمودار (۱) ارائه شده است. در صورت نیاز می‌توان از تعداد بیشتری بسترهای کاتالیزوری برای بازیابی گوگرد موجود در گاز اسیدی تا میزان مورد نظر استفاده نمود.

در کشورهای پیشرفته به منظور صیانت محیط زیست و جدا نمودن مقدار بسیار ناچیز گوگرد باقیمانده در گاز خروجی از آخرین کندانسور، از واحد "تصفیه نهایی گاز"^۲ استفاده می‌گردد. متأسفانه در کشور ما علیرغم آنکه میزان گوگرد موجود در گاز خروجی از فرایند به مراتب بیش از مقدار مجاز جهانی می‌باشد، لیکن معمولاً هیچگونه تلاشی جهت جداسازی آن انجام نگرفته و گازهای خروجی از آخرین کندانسور سوزانیده می‌شوند.

علاوه بر واکنش‌های گرمای فوق‌الذکر، مطابق نمودار (۲) مقداری از سولفید هیدروژن نیز در دمای نسبتاً بالای محفظه احتراق مستقیماً تجزیه شده و تولید مقدار قابل توجهی بخار گوگرد می‌نماید. انجام واکنش گرماگیر در معادله (۴) باعث کاهش نسبی دمای کوره می‌گردد.



$$\Delta H^\circ = + 20 \text{ kJ / gmole}$$

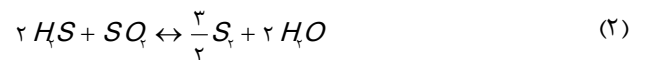
با توجه به این که مطابق نمودار (۲) حصول دمای بیش از ۱۰۰۰ °C در محفظه احتراق (کوره) جهت انجام واکنش تجزیه سولفید هیدروژن بسیار ضروری است، بنابراین، می‌بایست با حذف ناخالصی‌ها از گاز اسیدی، دمای مذکور را تا حد ممکن افزایش داد. چنانچه به هر دلیل

فراوان در گاز اسیدی و همچنین استفاده از کاتالیزورهای نامرغوب حتی ممکن است به کمتر از ۸۵٪ نیز کاهش یابد.

مطابق واکنش‌های زیر، فرایند کلاوس عمدتاً به صورت اکسایش جزئی گاز اسیدی می‌باشد. در این فرایند، حدود یک سوم از گاز اسیدی در محفظه احتراق اکسید شده و تولید گاز دی اکسید گوگرد می‌نماید. گاز مذکور با باقیمانده سولفید هیدروژن، ابتدا در محفظه احتراق (کوره) و سپس در راکتورهای کاتالیزوری واکنش داده و مطابق واکنش‌های زیر تولید بخار گوگرد می‌کند:

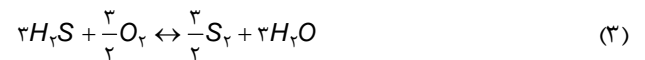


$$\Delta H^\circ = -760 \text{ kJ / gmole}$$



$$\Delta H^\circ = -147 \text{ kJ / gmole}$$

واکنش‌های فوق را معمولاً به صورت زیر خلاصه می‌نمایند:



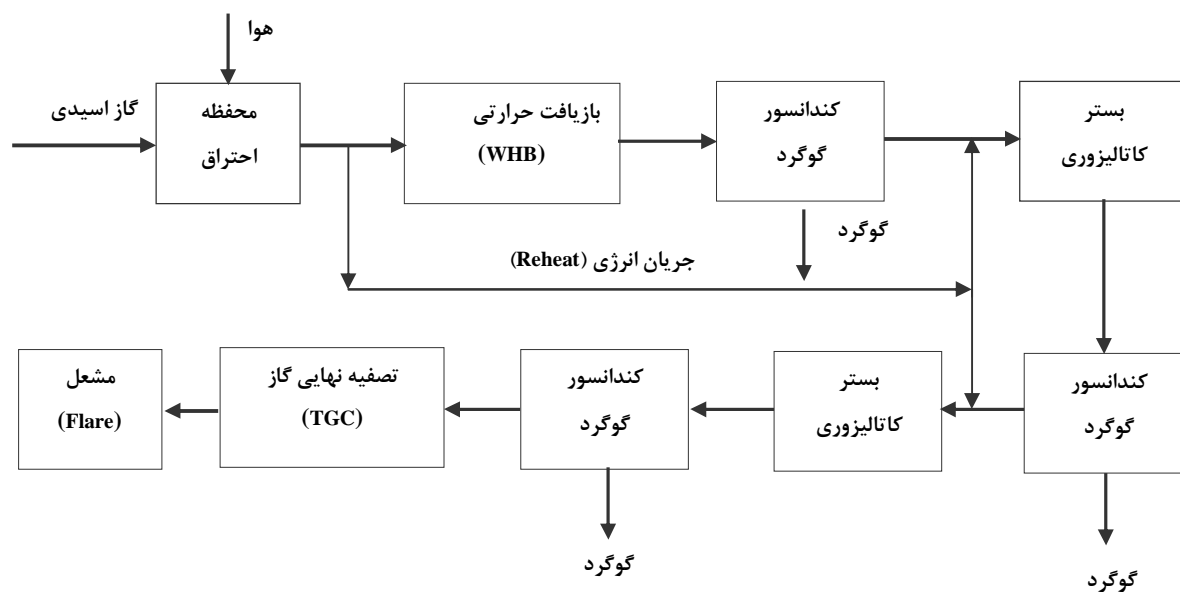
به طوری که ملاحظه می‌گردد هر دو واکنش اصلی فرایند کلاوس گرمازا بوده و به همین جهت در صورت عدم وجود ناخالصی در گاز اسیدی، دمای کوره به بیش از ۱۲۰۰ °C بالغ می‌گردد. محصولات داغ خروجی از کوره در طی چند مرحله تا دمای حدود ۱۷۰ تا ۱۹۰ درجه سلسیوس سرد شده و گوگرد موجود در آن به صورت مایع از جریان گاز جدا می‌گردد.

به دلیل انجام واکنش گرمای سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد، طبق اصل لوشاتلیه می‌بایست دمای گازهای ورودی به راکتورها در حداقل ممکن باشند. با توجه به بالا بودن نسبی غلظت‌های سولفید هیدروژن و دی اکسید گوگرد در راکتور اول، غلظت گوگرد تولیدی در گاز درون راکتور نسبتاً بالا است. به منظور جلوگیری از میعان گوگرد بر روی بستر کاتالیستی، گاز خروجی از کندانسور می‌بایست قبل از ورود به راکتور اول تا حدود ۳۲۰ درجه سلسیوس گرم شود. برای این منظور می‌توان از مبدل حرارتی یا مخلوط نمودن گاز سرد خروجی از

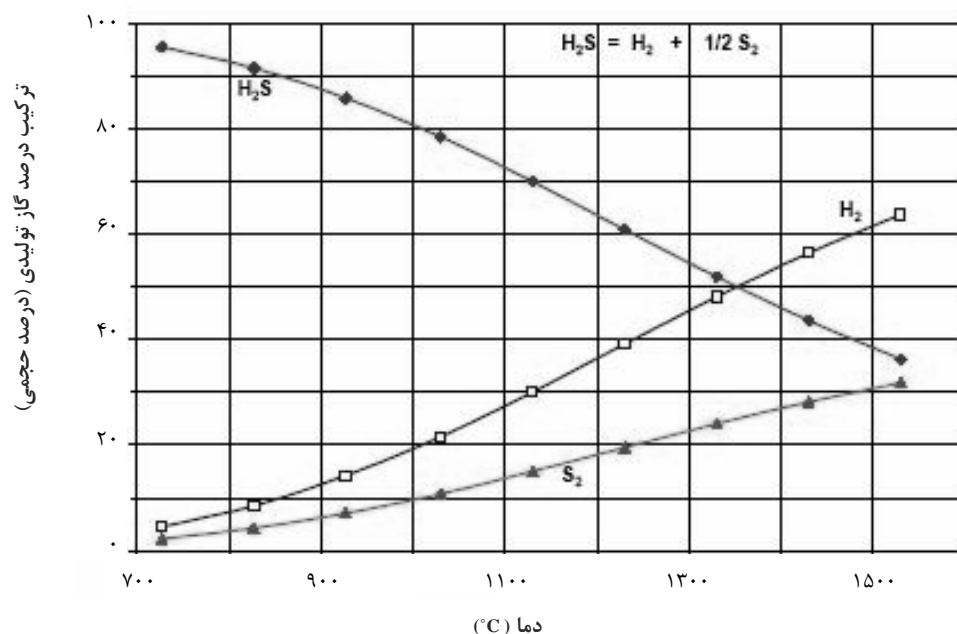
1. Reheat
2. Tail Gas Clean-up (TGC)

شناخته می‌شود، قادر به افزایش دمای محفظه احتراق تا حدود 1350°C می‌باشد. همانگونه که در نمودار (۲) ملاحظه می‌شود، در این دما حدود ۵۰ درصد از سولفید هیدروژن در واکنش تجزیه تبدیل به بخار گوگرد می‌گردد.

نتوان ناخالصی‌های موجود در گاز اسیدی را جدا نمود، با استفاده از احتراق گاز حاوی آمونیاک می‌توان نسبت به افزایش دمای کوره تا حد مورد نیاز اقدام کرد. در صورت عدم دسترسی به گاز آمونیاک، می‌توان با استفاده از فرایند غشائی نسبت به تغلیظ اکسیژن هوای ورودی اقدام نمود. این فرایند که عموماً به نام فرایند "اصلاح شده کلاوس"^۱



نمودار ۱- شکل ساده شده جریان فرایند کلاوس



نمودار ۲- وابستگی دمائی تجزیه سولفید هیدروژن

1. Modified Claus (MC)

عملیاتی، استفاده کمتر از مواد شیمیایی به عنوان ماده افزودنی و عدم نیاز به کاتالیزور برشمرد.

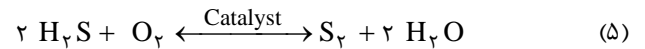
عمل اکسایش زیستی توسط باکتری‌ها به صورت طبیعی در برکه‌ها و لجن‌زارها انجام می‌شود. با مرگ موجودات زنده و فاسد شدن لاشه آنها، باکتری‌های مذکور گوگرد موجود در بافت‌ها را به صورت سولفات در می‌آورند. این گونه باکتری‌ها را معمولاً به دو دسته چروتروپیک^۳ و فتوتروپیک^۴ تقسیم می‌نمایند. باکتری‌های دسته نخست از انرژی آزاد شده از واکنش سولفید هیدروژن با اکسیژن محلول استفاده نموده و باکتری‌های دسته دوم از انرژی نور مادون قرمز جهت اکسایش سولفید هیدروژن استفاده می‌کنند [۶ و ۷].

علیرغم آن که فرایندهای بازیافت زیستی گوگرد بسیار متنوع می‌باشند، لیکن به دلیل برخی مشکلات عملیاتی از قبیل زمان زیاد مورد نیاز برای فراورش مناسب و کیفیت نامناسب محصول، اغلب روش‌های مذکور در مقیاس آزمایشگاهی باقی مانده‌اند. تنها تعداد کمی از فرایندهای فوق آن هم به صورت نسبتاً محدود در مقیاس صنعتی ساخته شده‌اند. به عنوان مثال، فرایند شل پکس^۵ و فرایند استفاده از اکسایش آهن که هر دو جزو فرایندهای زیستی هوازی می‌باشند، براساس توانایی‌های باکتری "تیوباسیلیوس" طراحی شده‌اند. باکتری مذکور را می‌توان با نشاندن بر روی سطح ذرات کربن فعال - آکنه در بیوراکتور - مورد استفاده قرار داد. اینگونه فرایندها که قادر به بازیافت بیش از ۹۹/۹٪ گوگرد می‌باشند، فقط برای تولید گوگرد تا سقف ۵۰ تن در روز مناسب هستند [۸].

علیرغم درصد بازیافت بالاتر، گوگرد تولید شده در این گونه فرایندها معمولاً در مقایسه با گوگردهای بلوری حاصل از فرایندهای کلاوس ناخالصی بیشتری دارند. این امر از کیفیت بیوگوگرد تولید شده تا حد زیادی می‌کاهد. ناخالصی گوگردهای مذکور بیشتر مربوط به لایه‌ای پلیمری است که از جنس پروتئین بوده و عمدتاً حاوی لاشه باکتری‌ها می‌باشد. به همین دلیل ویژگی، گوگرد زیستی تولید شده معمولاً آب دوست بوده و از این رو فرایندهای زیستی، بیشتر برای بازیافت گوگرد از ترکیبات گوگردی موجود در فاز مایع به ویژه فاضلاب‌ها مناسب است.

به علت وجود ناخالصی‌های فوق، از بیوگوگردهای تولید شده می‌توان

علاوه بر فرایند فوق، فرایند دیگری نیز با عنوان "سوپر کلاوس"^۱ جهت بهبود راندمان بازیافت گوگرد طراحی و ساخته شده است. مهمترین ویژگی این فرایند نسبت به فرایند اصلاح شده کلاوس، استفاده از بستر کاتالیزوری مناسب جهت اکسیداسیون انتخاب‌پذیر سولفید هیدروژن باقیمانده در گاز خروجی از فرایند کلاوس و تبدیل آن به گوگرد می‌باشد.



وجود کاتالیزور نه تنها واکنش اکسایش فوق را تسریع می‌نماید، بلکه از واکنش معکوس بین آب و گوگرد برای تولید H_2S نیز جلوگیری می‌کند. بازیافت گوگرد در این روش، بالای ۹۹٪ بوده که بستگی به ترکیب درصد گاز خوراک دارد.

۳- روش‌های نوین بازیافت گوگرد

روش‌های متداول گفته شده به علت نیاز به کاتالیزورهای متعدد معمولاً گران‌قیمت بوده و به دلیل عدم وجود راندمان کافی بازیافت گوگرد، باعث بروز مشکلات زیست محیطی متعددی می‌گردند. به همین جهت، استفاده از روش‌های نوین بازیافت گوگرد یکی از اولویت‌های پژوهشی صنایع نفت و گاز در سطح جهانی می‌باشد که متأسفانه در کشور ما چندان به آن پرداخته نشده است. روش‌های نوین مذکور شامل طیف وسیعی از فرایندهای گوناگون می‌گردد که در این مقاله تنها به دو نمونه مهم آنها یعنی فرایندهای تجزیه زیستی و تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن به اختصار پرداخته شده است.

۱-۳- فرایندهای مبتنی بر تجزیه زیستی

با استفاده از موجودات زنده یا باکتری‌ها می‌توان نسبت به تصفیه سولفید هیدروژن از گاز اسیدی و تبدیل آن به گوگرد اقدام نمود. اساس کار اینگونه روش‌ها که با عنوان کلی "سولفور زدایی زیستی"^۲ شناخته می‌شوند، استفاده از باکتری‌های هوازی و بی‌هوازی به عنوان عامل اکسیدکننده سولفید هیدروژن می‌باشد. مزیت عمده روش‌های فوق نسبت به فرایندهای سنتی متداول را می‌توان در هزینه پایین

3. Chertotropic
4. Phototropic
5. Shell-Paques

1. Super Claus (SC)
2. Biodesulfurization

میلاادی مؤسسه پرکس ایر^۴ با مشارکت وزارت انرژی آمریکا با بودجه‌ای حدود ۸۰۰ هزار دلار به انجام پژوهشی جهت ساخت راکتور غشائی مناسب اقدام نموده است [۱۱]. در صورت کاهش غلظت گوگرد در هیدروژن خروجی از فرایند (تا حد مجاز) می‌توان از هیدروژن مذکور به عنوان یک سوخت ارزشمند و زیست سازگار استفاده نمود. همچنین هیدروژن مذکور می‌تواند به عنوان خوراک در بسیاری از فرایندهای شیمیایی از قبیل تولید آمونیاک، متانول، سولفورزایی و هیدروکراکینگ در پالایشگاه‌ها استفاده شود.

علیرغم آن که مطالعات بسیاری در خصوص تولید گوگرد از تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن در مقیاس‌های آزمایشگاهی و نیمه صنعتی در دست انجام است، لیکن به دلیل گران بودن راکتورهای غشایی مورد استفاده، در حال حاضر، هنوز هیچ واحد صنعتی بر اساس این فرایند در جهان ساخته نشده است. انتظار می‌رود که فرایند فوق تا سال ۲۰۱۰ میلادی به مرحله تجاری شدن رسیده و راندمان جداسازی هیدروژن با نصف هزینه‌های فعلی غشائی، به سه برابر افزایش یابد [۱۲].

۳-۲-۱- بررسی سینتیکی فرایند تجزیه حرارتی

گاز سولفید هیدروژن در اثر حرارت به هیدروژن و گوگرد تجزیه می‌شود. آزمایش‌ها نشان می‌دهند که در محدوده دمایی ۸۵۰ - ۷۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۴۰۵ - ۱۰۱ کیلو پاسکال، مولکول‌های گوگرد دو اتمی (S_2) بیش از ۹۸٪ از کل مولکول‌های گوگرد را در فاز گاز (بخار) تشکیل می‌دهند [۱۲]. با توجه به این که واکنش تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن نیاز به دمایی بالاتر از ۷۰۰ درجه سلسیوس (در حضور کاتالیزور) دارد، لذا بخش اعظمی از گوگرد تولیدی لزوماً به شکل دو اتمی خواهد بود.

نمودار (۳) نمایانگر تابعیت تغییرات سرعت تجزیه سولفید هیدروژن نسبت به فشار جزئی گاز مذکور و دما می‌باشد. به طوری که ملاحظه می‌شود با افزایش فشار جزئی سولفید هیدروژن، غلظت آن در فاز گاز زیاد شده و در نتیجه سرعت واکنش درجه اول $(-r_{H_2S} = k P_A / RT)$ مذکور به صورت خطی افزایش می‌یابد. بدیهی است که طبق معادله آرنیوس $(k = k_0 \exp[-E/RT])$ ، با افزایش دما نیز می‌بایست سرعت واکنش ترمولیز سولفید هیدروژن به

به عنوان کود کشاورزی استفاده نمود. بدیهی است پروتئین‌های موجود در بیوگوگرد که حدود ۳۰ تا ۴۰ درصد آن را تشکیل می‌دهند، می‌توانند به عنوان یک کود آلی بسیار مطلوب مورد استفاده قرار گیرند. البته بایستی توجه داشت که استفاده از کود مذکور بسیار محدود بوده و در صورت استفاده بیش از حد از آن، ممکن است مشکلاتی از قبیل آلودگی زمین‌های کشاورزی به گوگرد و در نهایت اسیدی شدن خاک به وجود آید.

۳-۲-۲- فرایند تجزیه حرارتی (ترمولیز) سولفید هیدروژن

در سال ۱۹۷۵ برای نخستین بار "ریمونت"^۱ به مطالعه علمی فرایند ترمولیز سولفید هیدروژن در تز دکترای خود پرداخت. در سال ۱۹۸۰ نیز مطالعاتی در خصوص تولید هیدروژن از سولفید هیدروژن با استفاده از امواج میکروویو در "انستیتو کورچاتوف مسکو" انجام شد. همچنین در سال ۱۹۹۳، "ادلاند و پلجر"^۲ به مطالعه راکتور غشائی برای فرایند ترمولیز سولفید هیدروژن پرداختند. به دنبال مطالعات فوق، وزارت انرژی آمریکا^۳ نیز نسبت به انجام سرمایه‌گذاری در زمینه ساخت غشاءهای سرامیکی و فلزی اقدام نمود.

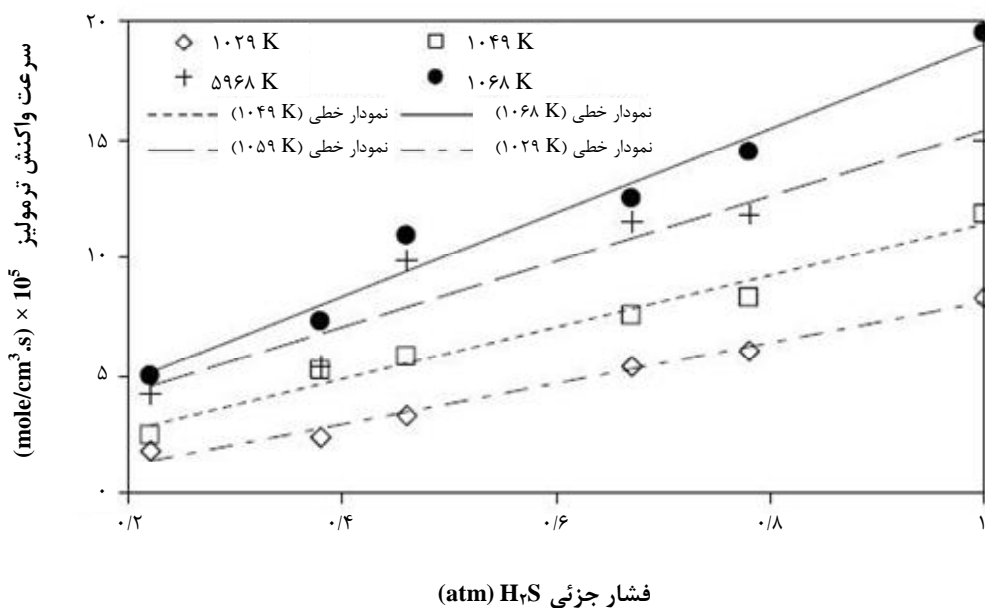
به طوری که در نمودار (۲) ملاحظه می‌گردد، در صورت گرم نمودن گاز اسیدی تادمای ۱۵۰۰ درجه سلسیوس و در غیاب کاتالیزور، بیش از ۶۰ درصد سولفید هیدروژن به بخار گوگرد و هیدروژن تجزیه می‌گردد. چنانچه از کاتالیزور پلاتین استفاده شود، میزان تجزیه H_2S در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس و فشار حدود ۸ اتمسفر، بیش از ۹۹/۴٪ خواهد بود [۹]. با توجه به اختلاف اندازه مولکول‌های گوگرد و هیدروژن تولید شده، می‌توان آنها را توسط غشا از یکدیگر جدا نمود. معمولاً هر دو مرحله واکنش و جداسازی به صورت همزمان در یک راکتور غشایی انجام می‌گیرد. در اینگونه راکتورها، معمولاً بخش‌هایی از قسمت فوقانی غشاء با لایه‌ای از کاتالیزور پوشانیده می‌شوند [۱۰].

در حال حاضر، گازهای هیدروژن استحصال شده از راکتورهای غشایی حاوی مقداری گوگرد و سولفید هیدروژن می‌باشند که برای استفاده‌های صنعتی چندان مناسب نیستند. مطالعات فراوانی جهت بهبود کیفیت غشا به منظور کاهش غلظت گوگرد در هیدروژن خروجی از فرایند در دست انجام است. برای مثال، در سال ۲۰۰۵

1. Raymont
2. Edlund and Pledger
3. DOE

برای ثابت‌های مذکور برحسب دما در فشارهای جزئی مختلف می‌باشد. مطابق نمودار (۴)، پس از رسم منحنی‌های شش گانه $\ln(k)$ برحسب $1/T$ نسبت به محاسبه شیب $(-E/R)$ و عرض از مبدا $(\ln(k_0))$ منحنی‌های مربوطه اقدام گردید. به طوری که ملاحظه می‌شود، تمامی منحنی‌های رسم شده علیرغم تفاوت نسبتاً زیاد در دما و فشارهای جزئی، بسیار به یکدیگر نزدیک می‌باشند.

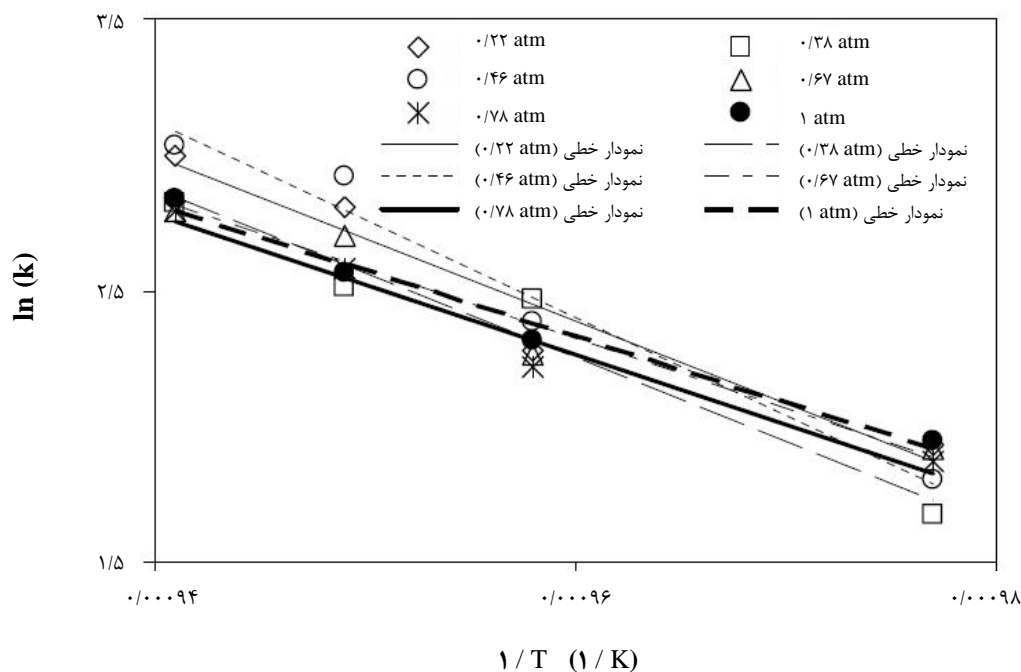
صورت غیرخطی زیاد شود [۱۳]. همانگونه که می‌دانیم، برای محاسبه پارامترهای رابطه آرنیوس $(k_0$ و $E)$ می‌بایست نسبت به رسم تغییرات تابعیت $\ln(k)$ برحسب $1/T$ اقدام نمود. با توجه به معلوم بودن مقادیر فشارهای جزئی، دما و سرعت واکنش (نمودار ۳)، می‌توان به سهولت مقادیر ثابت سرعت واکنش (k) را محاسبه کرد. جدول (۱) نمایانگر مقادیر محاسبه شده



نمودار ۳- تأثیر فشار جزئی سولفید هیدروژن و دما بر سرعت واکنش ترمولیز H_2S

جدول ۱- مقادیر ثابت‌های سرعت واکنش ترمولیز H_2S برحسب دما در فشارهای جزئی مختلف

k (1/s)						T (k)
1 atm	0.78 atm	0.67 atm	0.46 atm	0.38 atm	0.22 atm	
7/008157	6/495048	6/805259	6/057338	5/332776	6/908369	1029
10/15706	9/159448	9/635456	10/85315	11/77892	9/781448	1049
13/0346	13/146	14/91521	18/5129	12/34856	16/58949	1059
17/08898	16/2912	16/34996	20/76588	16/8353	19/91723	1068



نمودار ۴- منحنی‌های مربوط به محاسبه پارامترهای رابطه آرنیوس برای واکنش ترمولیز H_2S

جدول ۲- مقادیر محاسبه شده پارامترهای رابطه آرنیوس

برای واکنش ترمولیز H_2S

E (kJ/gmole)	k_0 (1/s)	P_{H_2S} (atm)
۲۴۸/۰	۲۰/۱	۰/۲۲
۲۶۹/۲	۱۸/۲	۰/۳۸
۲۸۸/۵	۲۲/۲	۰/۴۶
۲۰۵/۳	۱۶/۴	۰/۶۷
۲۱۵/۴	۱۴/۹	۰/۷۸
۲۰۸/۷	۱۵/۶	۱
۲۳۹/۲	۱۷/۹	میانگین

۳-۲-۳- بررسی فنی - اقتصادی یک واحد نمونه تجزیه حرارتی

مطابق نمودار (۵)، در این مقاله با فرض استفاده از احتراق گاز طبیعی

جدول (۲) نمایانگر مقادیر ثابت سرعت اولیه (k_0) و انرژی فعال‌سازی واکنش (E) می‌باشد که به روش فوق محاسبه شده‌اند. بدین طریق، معادله سرعت واکنش تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن را می‌توان به صورت ذیل نوشت:

$$-r_{H_2S} = 17.9 e^{-239.2/RT} (P_{H_2S}/RT) \quad (6)$$

۳-۲-۲- تأمین گرمای مورد نیاز واکنش

با توجه به اینکه دمای گاز سولفید هیدروژن در درون راکتور کاتالیزوری می‌بایست حداقل به ۷۰۰ درجه سلسیوس رسیده و در این دما واکنش گرماگیر تجزیه سولفید هیدروژن انجام شود، لذا برای تأمین حرارت مورد نیاز جهت گرم نمودن گازهای اسیدی و همچنین انجام واکنش، روش‌های متفاوتی از قبیل سوزاندن بخشی از گاز اسیدی و یا استفاده از گرمای احتراق گاز طبیعی پیشنهاد شده است [۹، ۱۴].

هر روز نیاز به حدود ۶۴۸ گیگاژول انرژی می‌باشد. بهای روزانه گاز مذکور بر مبنای قیمت جهانی (۸ دلار به ازای هر گیگاژول در ژانویه ۲۰۰۷) حدود ۶۵۰۰ دلار بوده و بر مبنای قیمت گاز صادراتی ایران در سال ۱۳۸۵ حدود ۱۳۰۰ دلار است [۱۶].

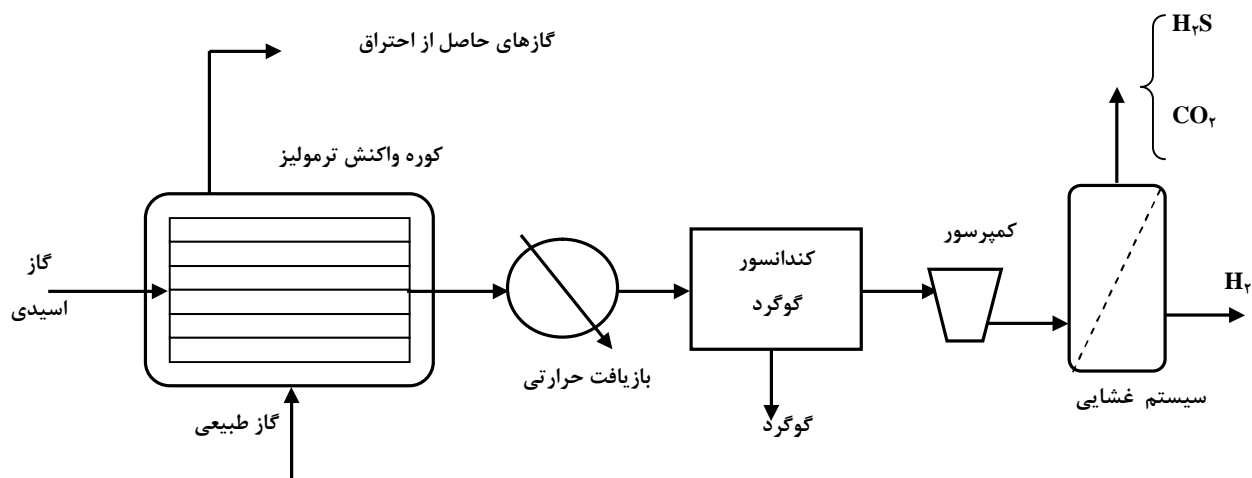
حدود ۲۶/۲ تن مول در روز گاز خروجی از کوره واکنش حاوی تقریباً ۵۵٪ دی اکسید کربن، ۳۰٪ هیدروژن، ۱۵٪ گوگرد (به صورت S_2) و مقدار بسیار کمی سولفید هیدروژن در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس وارد واحد بازیافت حرارتی شده و تا دمای حدود ۱۴۰ درجه سلسیوس سرد می‌شود. پس از جداسازی بیش از ۹۹/۹۶ درصد گوگرد تولید شده در کندانسور، مابقی گازها وارد کمپرسور می‌گردد. در اثر تراکم گازهای مذکور تا فشار ۲۰۰ پوند بر اینچ مربع (پام)، دمای گاز تا حدود ۴۵۰ درجه سلسیوس افزایش می‌یابد. مطابق اطلاعات مندرج در جدول (۴)، دمای عملیاتی غشاهای جداسازی هیدروژن از ترکیبات گوگردی و دی اکسید کربن معمولاً بین ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد [۹].

جهت تأمین گرمای واکنش، نسبت به انجام بررسی فنی اقتصادی فرایند تجزیه حرارتی برای استحصال حدود ۲۰۰ تن گوگرد از پانصد هزار متر مکعب در روز (در شرایط استاندارد) گازهای اسیدی اخذ شده از ۲۵ میلیون متر مکعب در روز گاز ترش طبیعی مربوط به هر فاز پارس جنوبی، اقدام شده است. جدول (۳) نشانگر آنالیز گاز ترش ورودی به پالایشگاه‌های عسلویه می‌باشد [۱۵]. گاز اسیدی خروجی از برج‌های احیای پالایشگاه‌های عسلویه معمولاً حاوی حدود ۳۵٪ سولفید هیدروژن و مابقی دی اکسید کربن است. فشار عملیاتی کلیه مراحل قبل از کمپرسور (نمودار ۵) حدود ۱/۷ اتمسفر می‌باشد.

به منظور تجزیه ۲۶۵/۶ تن سولفید هیدروژن موجود در پانصد هزار متر مکعب در روز (در شرایط استاندارد) گازهای اسیدی، نیاز به حدود ۱۵۶ گیگاژول در روز حرارت می‌باشد. این میزان گرما از طریق احتراق روزانه تقریباً چهار هزار متر مکعب گاز طبیعی در شرایط استاندارد تأمین می‌شود. همچنین برای گرم کردن گازهای اسیدی ورودی به راکتور از دمای ۵۰ درجه سلسیوس به دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، در

جدول ۳- آنالیز گاز طبیعی ترش و خشک مخزن پارس جنوبی

جزء	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6^+	CO_2	H_2S	N_2
درصد مولی	۸۵/۳۰	۵/۴۵	۱/۹۹	۰/۱۸۶	۰/۲۶	۰/۱۴	۱/۸۳	۰/۶۹	۳/۴۸



نمودار ۵ - نمودار جریانی ساده شده فرایند تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن بر اساس احتراق گاز طبیعی

جدول ۴- مشخصات غشاهای فعلی و آتی ویژه جداسازی هیدروژن

مشخصه	۲۰۱۰	۲۰۰۵
دبی جریان (SCFH / ft ²)	۲۰۰	۱۰۰
هزینه (\$ / ft ²)	۱۰۰	۱۰۰-۱۵۰
دمای عملیاتی (°C)	۳۰۰-۶۰۰	۳۰۰-۶۰۰
مدت عملکرد ^۱ (hr)	۱۰۰۰۰۰	۵۰۰۰۰

و می‌بایست قبل از ورود به مشعل به میزان کافی با گاز طبیعی مخلوط شود. چنانچه قبل از ورود گاز اسیدی به فرایند تجزیه حرارتی بتوان حداقل هشتاد درصد از دی اکسید کربن موجود در آن را جدا نمود، در این صورت ضمن آنکه قریب به یک میلیون دلار در مصرف گاز طبیعی مورد نیاز برای گرم کردن گازهای اسیدی ورودی به راکتور از دمای ۵۰ درجه سلسیوس به دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس، صرفه جویی می‌شود، گاز ارسالی به مشعل نیز تنها حاوی ۷۷٪ دی اکسید کربن خواهد بود.

جدول (۵) نمایانگر نتایج محاسبات اقتصادی انجام شده در مرجع [۱۷] در خصوص فرایند تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن (نمودار ۵) می‌باشد. هزینه‌های مذکور شامل قیمت خرید و نصب تمامی تجهیزات مورد نیاز در سال ۲۰۰۷ میلادی می‌باشد. بهای تقریبی ساخت یک واحد گوگردسازی سنتی (در سال ۲۰۰۶) براساس واکنش کلاوس برای تولید پانصد تن گوگرد در روز حدود ۲۰ میلیون دلار است [۱۸].

در صورت جداسازی ۹۰٪ هیدروژن تولید شده در سیستم غشایی، روزانه بالغ بر ۱۵۵ هزار متر مکعب گاز هیدروژن در شرایط استاندارد با ارزش حرارتی ۱۷۰۰ گیگاژول حاصل می‌گردد. حداقل بهای گاز مذکور (به عنوان سوخت) بالغ بر ۱۳۵۰۰ دلار در روز می‌باشد که پس از کسر ۶۵۰۰ دلار در روز بهای گاز طبیعی مورد نیاز برای کوره واکنش، افزون بر ۲/۵ میلیون دلار در سال ارز وارد کشور می‌نماید. چنانچه گاز هیدروژن فوق‌الذکر به جای ۴۲۵۰۰ متر مکعب گاز طبیعی در شرایط استاندارد به عنوان سوخت مصرف شود، از ورود بیش از ۸۳۰۰ تن کربن در هر سال به محیط زیست جلوگیری می‌شود. با توجه به اینکه ورود چنین حجمی از کربن به اتمسفر باعث آلودگی شدید محیط زیست و اثرات گلخانه‌ای می‌گردد، بنابراین ممانعت از ورود آن باعث حفاظت هر چه بهتر محیط زیست خواهد شد.

با توجه به اینکه گاز خروجی از واحد غشایی^۲ حاوی بیش از ۹۴٪ دی اکسید کربن می‌باشد، بنابراین در شرایط مذکور قابل احتراق نبوده

جدول ۵- ظرفیت و هزینه خرید و نصب تجهیزات مورد نیاز در فرایند تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن

تجهیزات	ظرفیت	قیمت در سال ۲۰۰۷ (دلار)
کوره واکنش ترمولیز	۸۰۴ گیگا ژول در روز	۱/۷۰۰/۰۰۰
مبدل بازیافت حرارتی	۱۱۶۸ گیگا ژول در روز	۵۰۰/۰۰۰
کندانسور گوگرد	۶۳۳ هزار متر مکعب در روز	۵۰/۰۰۰
کمپرسور	۳ مگاوات	۱۲/۰۰۰/۰۰۰
سیستم غشایی	۵/۵ MMSCFD	۳۵۰/۰۰۰
جمع		۱۴/۶۰۰/۰۰۰

1. Durability
2. Reject

اقتصادی، اهمیت بسیاری از حیث پایش محیط زیست داشته و چنانچه به جای استفاده از گاز مذکور به عنوان سوخت، از آن به عنوان ماده خام صنعتی استفاده گردد، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف نفت، گاز و پتروشیمی (مانند تولید متانول و آمونیاک) خواهد داشت.

مراجع

- [1] www.eia.doe.gov
- [۲] محمد مستخدمین حسینی، "استفاده از روش تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن جهت بازیافت گوگرد"، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، (۱۳۸۵).
- [3] Monnery, W.D. and Nikiforuk, C.F. "Economic sulphur recovery in the 0.1 to 20 t/d range", PhD Thesis, Alberta university, Canada, (2003).
- [4] Edwards wichert, "Overview of small scale of H₂S to Sulfur process", sogapro engineering ltd, (2003).
- [5] www.ortloff.com, modified, "claus sulfur recovery process"
- [6] Henshaw, P.F. and Bewtra, J.K. "Hydrogen sulphide conversion to elemental sulphur in a suspended-growth continuous stirred tank reactor using chlorobium limicola", *Wat. res.*, vol.32, no.6, pp.1769-1778, (1998).
- [7] Henshaw, P.F. and Wei Zhu, "Biological conversion of hydrogen sulphide to elemental sulphur in a fixed-film continuous flow photo-reactor", *Wat.res.*, vol.35, no.15, pp.3605-3610, (2001).
- [8] Hanssen, A.J.H. Lettinga, G. Dekeizer, A. "Removal of hydrogen sulphide from wastewater and waste gases bybiological conversion to elemental sulphur colloidal and interfacial aspects of biologically produced sulphur particles", *Colloids and Curfaces.* vol.151, pp.389-397, (1999).
- [9] Edlund, D.J. and Pledger, W.A. "Thermolysis of hydrogen sulfide in a metal membrane reactor", *J. Membrane Sci.*, vol.77, pp 255-264, (1993).
- [10] Edlund, D.J. "A membrane reactor for H₂ decomposition", *J. Membrane Sci.*, vol.77, pp.255-261, (1993).
- [11] Damle, A. Schwartz, J. and Apte, P. "Palladium-Alloy Based Membrane Reactor Process for Hydrogen Generation" *2005 Fuel Cell Seminar*, Palm Springs, CA, November 17, (2005).
- [12] Zamn, J. and Chakma, A. "Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide", *J. Fuel Processing Tech.*, vol. 41, pp.159-198, (1995).
- [13] Adenisa, A.A. Meeyoo, V. and Foulds, G. "Thermolysis of hydrogen sulphide in an open tubular reactor", *Int. J. Hydrogen energy*, vol. 20, no.10, pp.777-783, (1995).
- [14] Edlund, D.J., Brooke, J.W. Friesen, D.T. and Dlachapelle, E. "Hydrogen separation membranes-phase II.", *Final Report To The National Science Foundationon Grant no.ISI-8722212*, from bend research, (1991).

بدین طریق مشاهده می‌گردد که هزینه‌های واحد مورد نیاز براساس تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن نسبتاً نزدیک به واحد مشابه مبتنی بر فرایند کلاوس می‌باشد. تنها نقطه ضعف این روش نیاز به هزینه عملیاتی نسبتاً بالای کمپرسور لازم برای تراکم گازهای ورودی به سیستم غشایی می‌باشد. بدیهی است که بهای هیدروژن تولیدی و اثرات مثبت زیست محیطی فرایند ترمولیز حرارتی می‌تواند آن را بسیار مناسب‌تر معرفی نماید. ضمن آنکه به مرور زمان و با به بازار آمدن غشاهای مناسب‌تر می‌توان فرایند مذکور را بسیار اقتصادی‌تر نمود و از توان کمپرسور مورد نیاز تا حد زیادی کاست.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به قدیمی بودن فرایند کلاوس، در طی دو دهه گذشته در کشورهای پیشرفته جهان از ویرایش‌های پیشرفته فرایند مذکور مانند فرایند تصحیح شده کلاوس یا سوپر کلاوس جهت بازیافت گوگرد از گازهای اسیدی سولفید هیدروژن استفاده می‌شد. اگرچه راندمان فرایندهای مذکور به مراتب بیش از فرایند اصلی کلاوس می‌باشد، لیکن معمولاً اینگونه فرایندها گران‌قیمت بوده و هنوز مقدار نسبتاً قابل توجهی از ترکیبات گوگردی را وارد محیط زیست می‌نمایند. طی دهه اخیر، تحقیقات بسیار گسترده‌ای از سوی کشورهای پیشرفته جهان جهت استفاده از فرایندهای نوین بازیافت گوگرد مانند به کارگیری میکروارگانسیم‌ها و یا استفاده از تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن انجام شده است. در حال حاضر، اغلب فرایندهای مذکور در مقیاس آزمایشگاهی بوده و هنوز کاربرد صنعتی پیدا ننموده‌اند. پیش‌بینی می‌شود که فرایند تجزیه حرارتی سولفید هیدروژن تا سال ۲۰۱۰ میلادی به مرحله کامل تجاری شدن رسیده و جایگزین فرایند کلاوس در پالایشگاه‌های گاز شود. در کشور ما، با توجه به ساخت بیش از ۲۰ واحد دیگر بازیافت گوگرد در منطقه عسلویه تا سال ۲۰۱۵ میلادی لازم است که استفاده از اینگونه فرایندهای نوین به صورت جدی مورد بررسی قرار گیرد.

نتایج پژوهش ارائه شده در این مقاله، حاکی از آن است که فرایند تجزیه حرارتی نه تنها از نظر اقتصادی کاملاً قابل رقابت با فرایند سنتی کلاوس می‌باشد، بلکه از لحاظ مسایل زیست محیطی نیز به مراتب بر آن ارجحیت دارد. همچنین چنانچه میلیون‌ها متر مکعب گاز هیدروژن تولید شده در فرایند ترمولیز، علاوه بر ارزش فراوان

[۱۵] علی احمد پور و اکبر شاهسوند " بررسی فنی- اقتصادی و زیست محیطی اثرات انتقال نیتروژن به همراه گاز طبیعی در خطوط انتقال گاز و روش‌های حذف آن از گاز خروجی پالایشگاه‌های گاز"، پروژه کاربردی با شرکت ملی گاز ایران، (۱۳۸۲).

[16] www.gulfoilandgas.com

[۱۷] امیر انفرادی و مازیار شاه چراغی، " بررسی روش‌های نوین بازیابی گوگرد از سولفید هیدروژن در پالایشگاه‌های گاز"، پایان نامه کارشناسی، دانشگاه فردوسی مشهد، (۱۳۸۶).

[۱۸] محمد اسماعیل شیبانی، "ذخیره‌سازی گاز طبیعی"، رساله کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، (۱۳۸۶).