مدل سازی و شبیه سازی کوره ی واکنش واحد بازیافت گوگرد

مریم پهلوان*[۱]، محمد علی فنائی شیخ الاسلامی[۲]

[۱]دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه فردوسی مشهد
[۲]استادیار، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

کوره ی واکنش قلب واحد بازیافت گوگرد است و شبیه سازی دقیق آن اهمیت بسیاری دارد. مدل های تعادلی و نرم افزارهایی که اغلب برای شبیه سازی این واحد مورد استفاده قرار می گیرند قادر به شبیه سازی دینامیکی کوره نیستند علاوه بر آن ثابت شده که واکنش های کوره به صورت سینتیکی کنترل می شوند بنابراین استفاده از روش سینتیکی نسبت به سایر روش ها برتری دارد اما بدلیل تعداد زیاد ترکیبات کوره و واکنش های بی شماری که در آن انجام می شود، شبیه سازی سینتیکی بسیار پیچیده است. در این مقاله با استفاده از حداکثر اطلاعاتی که از سینتیک واکنش های کوره در دسترس است و تنها در نظر گرفتن اجزایی که به طور معمول در کوره وجود دارند، شبیه سازی سینتیکی کوره انجام شده است. شبیه سازی ها توسط نرم افزار متلب و در شرایط گوناگون و غلظت های مختلف گاز اسیدی انجام شده و نتایج آن با داده های آزمایشگاهی و نتایج نرم افزار پرومکس مقایسه شده است.

کلمات کلیدی

بازیافت گوگرد، واحد کلاوس، کوره ی واکنش، مدل سینتیکی

نکات برجسته پژوهش

- در نظر گرفتن سینتیک پانزده واکنش از واکنش های کوره در مدل سازی کوره ی واکنش
- مقایسه ی نتایج بدست آمده از مدل با داده های آزمایشگاهی و نتایج نرم افزار پرومکس
- بدست آوردن پروفایل دما و غلظت ترکیبات در طول کوره ی واکنش

* maryam.pahlavan@ymail.com

اویل ایندستری
Oilindustry.ir
CLICK HERE

۱- مقدمه

فرآیند بازیافت گوگرد از گاز اسیدی، معمولاً در واحد کلاوس انجام می شود، این فرآیند از دو بخش حرارتی و کاتالیستی تشکیل شده است. بخش حرارتی شامل کوره واکنش و دیگ بازیافت حرارت است. بخش کاتالیستی نیز شامل دو، سه و یا چهار بستر کاتالیستی می باشد [۱].

کوره ی واکنش مهمترین بخش واحد کلاوس است زیرا محل تولید ترکیبات کلیدی است که بر راندمان واحد و عملکرد سایر تجهیزات به ویژه بسترهای کاتالیستی تاثیر بسزایی دارند. برای شبیه سازی کوره ی واکنش معمولاً از یکی از دو روش، مدل تجربی و یا مدل تعادلی استفاده می شود. مدل های تجربی روابط ساده ای هستند که غلظت جریان خروجی را به یک متغیر مثلاً جزء مولی H_2S در خوراک نسبت می دهند. این مدل ها بسیار پراکنده اند و خیلی با یکدیگر سازگار نیستند، با این حال از بین مدل های تجربی روش وسترن (western) نتایج بهتری بدست می دهد [۳]. مدل های تعادلی نیز چندان مناسب نیستند زیرا مطالعات نشان داده اند که واکنش های کوره به صورت سینتیکی کنترل می شوند و جریان گاز خروجی از کوره در حالت تعادل قرار ندارد. شبیه سازی سینتیکی کوره روش بسیار مناسبی برای شبیه سازی کوره است که به دلیل پیچیدگی زیاد چندان مورد استفاده قرار نگرفته است. واکنش هایی که در کوره اتفاق می افتد بسیار پیچیده هستند و سال ها محققان زیادی را به خود مشغول ساخته اند با این حال هنوز اطلاعات کافی از آن ها وجود ندارد. برخی مراجع کوره را با بیش از ۱۵۰۰ واکنش شیمیایی و ۱۳۰ ملکول و رادیکال آزاد در نظر گرفته اند [۴]. در مدلی که در این مقاله برای شبیه سازی کوره به کار گرفته شده هدف بر این است تا در عین حال که از پیچیده کردن بیش از حد برنامه جلوگیری شود به کمک حداکثر اطلاعاتی که از واکنش های کوره در دسترس است مدلی مناسب برای شبیه سازی سینتیکی کوره ارائه گردد.

۲- مدل سازی کوره ی واکنش

کوره به صورت یک راکتور لوله ای آدیاباتیک در نظر گرفته شده است. برای مدلسازی این راکتور به تعداد اجزائی که در کوره حضور دارند موازنه ی جرم و یک موازنه انرژی نوشته شده است و بایستی این معادلات در هر مقطع مکان و زمان به طور همزمان حل شوند.

موازنه جرم جزء i در مقطع j :

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{(FC_i)_{j-1} - (FC_i)_j}{\alpha A_C} + r_{i_j} \qquad (۱)$$

موازنه انرژی در مقطع j :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(F_M H)_{j-1} - (F_M H)_j}{\rho C_V \alpha A_C} \qquad (۲)$$

جدول ۱: فهرست علایم و نشانه ها

سطح مقطع راکتور	A_C	سرعت واکنش جزء i در مقطع j	r_{i_j}
غلظت جزء i	C_i	زمان	t
ظرفیت حرارتی ویژه در حجم ثابت	C_V	دما	T
دبی حجمی	F	دانسیته	ρ
دبی مولی	F_M	طول گام مکان	α
آنتالپی مخلوط	H		

گسسته سازی مکان توسط روش تفاضل محدود[1] انجام شده است در نتیجه یک دستگاه معادلات دیفرانسیل حاصل می گردد. برای حل دستگاه معادلات دیفرانسیل ایجاد شده از تابع ode15s نرم افزار متلب استفاده شده است. باید توجه داشت در رابطه ی ۲ در تعریف آنتالپی، آنتالپی تشکیل اجزاء نیز در نظر گرفته شده است بنابراین نیازی نیست آنتالپی واکنش

[1] Finite difference

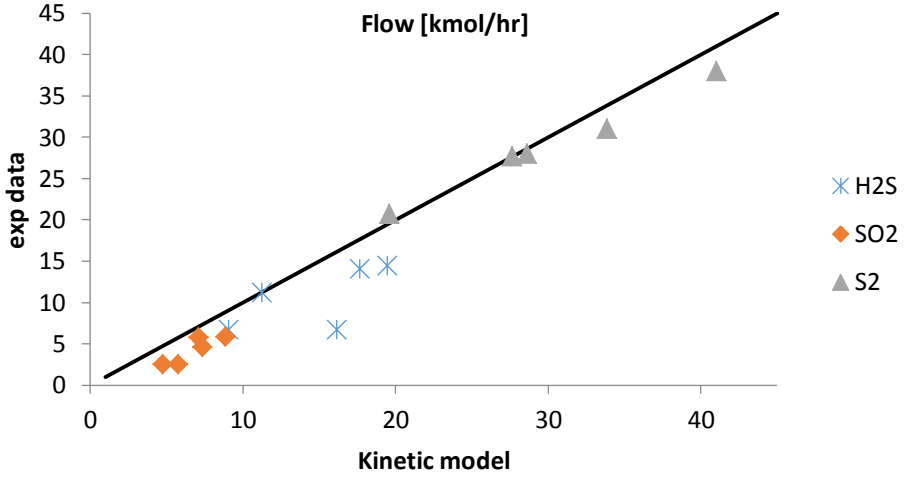
را به صورت ترم جداگانه در نظر گرفت. تعداد واکنش هایی که در کوره اتفاق می افتد بسیار زیاد است و در نظر گرفتن همه ی آن ها کار بسیار دشواری است علاوه بر آن سینتیک همه ی این واکنش ها مشخص نیست. با بررسی مقالات متعدد و استخراج سینتیک تعدادی از واکنش های کوره از مراجع مختلف [۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰] در نهایت روشی که در این جا برای شبیه سازی سینتیکی کوره مورد استفاده قرار گرفته است شامل ۱۵ واکنش از مهمترین واکنش های کوره است. در جدول ۲ فهرست این واکنش ها آمده است.

جدول ۲: فهرست واکنش های کوره

$H_2S+1.5O_2 \rightarrow SO_2+2H_2O$	R.1	$CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2$	R.9
$CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$	R.2	$CO+0.5S_2 \rightarrow COS$	R.10
$H_2+0.5O_2 \rightarrow H_2O$	R.3	$CO+H_2S \rightarrow COS+H_2$	R.11
$CO_2+H_2 \rightarrow CO+H_2O$	R.4	$CH_4+2S_2 \rightarrow CS_2+2H_2S$	R.12
$H_2S+0.5SO_2 \rightarrow 0.75S_2+H_2O$	R.5	$H_2S+SO_2+H_2 \rightarrow S_2+2H_2O$	R.13
$H_2S \rightarrow H_2+0.5S_2$	R.6	$NH_3+0.75O_2 \rightarrow 1.5H_2O+0.5N_2$	R.14
$CH_4+S_2+H_2O \rightarrow COS+H_2S+2H_2$	R.7	$NH_3+0.75SO_2 \rightarrow .375S_2+1.5H_2O+0.5N_2$	R.15
$CH_4+CO_2 \rightarrow 2CO+2H_2$	R.8		

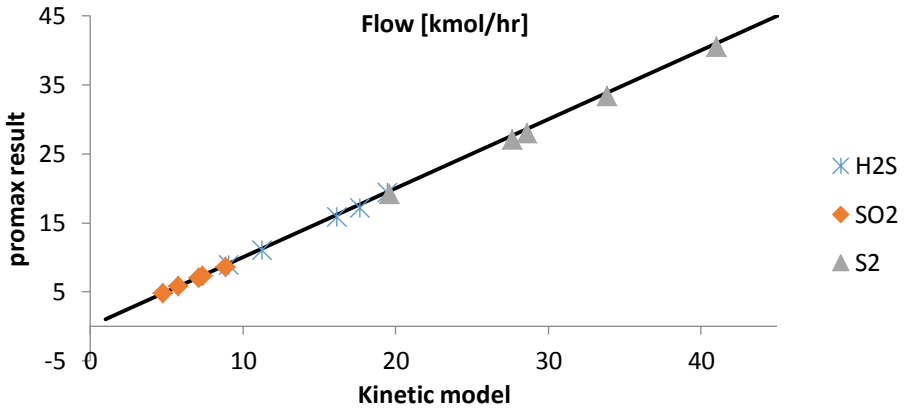
۳- نتایج شبیه سازی

در بین ترکیباتی که از کوره خارج می شوند میزان گوگرد تولیدی و مقادیر H_2S و SO_2 بیشترین اهمیت را دارند. شکل ۱ دبی این ترکیبات را در خروجی کوره برای پنج حالت مختلف نشان می دهد. هر یک از این حالات در دبی و غلظت های مختلف گاز اسیدی و شرایط متفاوت هوای ورودی هستند (مشخصات گازهای ورودی به کوره در مرجع ۵ به طور کامل آمده است). محور عمودی داده های آزمایشگاهی و محور افقی نتایج بدست آمده از مدل است.



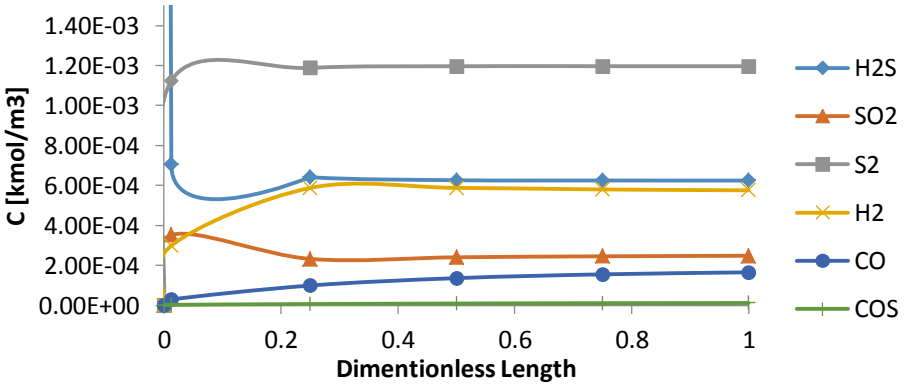
شکل ۱: دبی گازهای خروجی از کوره: مقایسه ی داده های آزمایشگاهی و مدل سینتیکی

در شکل ۲ مدل سینتیکی با نتایج بدست آمده از نرم افزار پرومکس مقایسه شده است. همانطور که مشخص است نتایج مدل تا حد زیادی با نتایج نرم افزار پرومکس مطابقت دارد.

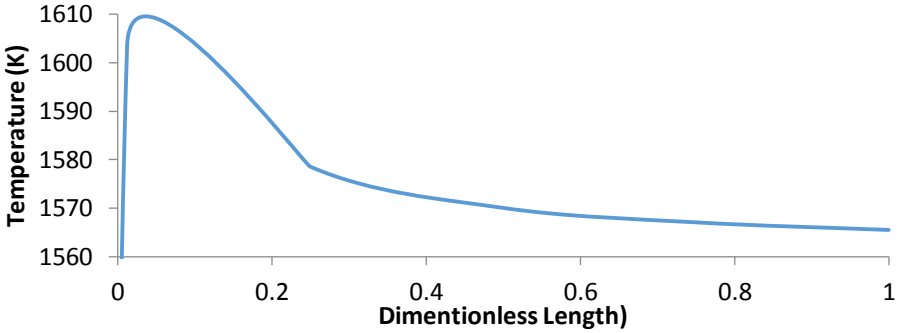


شکل ۲: دبی گازهای خروجی از کوره: مقایسه ی مدل سینتیکی و نتایج نرم افزار پرومکس

مزیت عمده ای که مدل سینتیکی نسبت به نرم افزار پرومکس دارد امکان شبیه سازی کوره به صورت دینامیکی است در صورتی که این امکان در نرم افزار پرومکس وجود ندارد از طرفی به کمک این روش می توان نحوه ی تغییرات غلظت اجزاء و همچنین پروفایل دما در طول کوره را بدست آورد. به عنوان نمونه پروفایل دما و غلظت ترکیبات در طول کوره برای حالت اول جدول ۱، به صورت زیر بدست آمده است.



شکل ۵: پروفایل غلظت ترکیبات مختلف در کوره



شکل ۶: پروفایل دما در کوره

۴- نتیجه‌گیری

از آن جایی که واکنش های کوره به صورت سینتیکی کنترل می شوند بهترین روش برای شبیه سازی کوره ی واکنش استفاده از مدل سینتیکی است. مدلی که در این مقاله برای شبیه سازی کوره مورد استفاده قرار گرفته است شامل ۱۵ واکنش از مهمترین واکنش های کوره است. نتایج بدست آمده از این مدل مشابه اعداد بدست آمده از نرم افزار پرومکس است با این مزیت که این مدل توانایی شبیه سازی دینامیکی کوره را نیز دارد از طرفی به کمک این مدل می توان پروفایل دما و غلظت ترکیبات در طول کوره را بدست آورد.

مراجع

1. *GPSA Engineering data book*, 11 Edition (electronic), SI
2. Hamid Reza Mahdipoor, Keyvan Khorsand, Reza Hayati, Hooman Javaherizadeh "*Effect of Reaction Furnace and Converter Temperatures on Performance of Sulfur Recovery Units (SRUs)*". JPSR Volume 1, Issue 1, PP. 1-3, 2012.
3. Wayne D.Monnery, William Y.Svrcek, Leo A.Behie "*Modelling the Modified Claus Process Reaction Furnace and the Implications on Plant Design and Recovery*" the Canadian journal of chemical engineering, volume 71, PP 711-724, 1993.
4. G. Manenti, D. Papasidero, F. Manenti, G. Bozzano, S. Pierucci " *Design of SRU Thermal Reactor and Waste Heat Boiler Considering Recombination Reactions*", Procedia Engineering, Volume 42, Pages 376-383, 2012.
5. Dustin Douglas Jones," *Steady State and Dynamic Modeling of the Modified Claus Process as part of an IGCC Power Plant*" Master thesis, Department of chemical engineering, Morgantown, West Virginia university 2011
6. Kelly Anne Howboldt, "*kinetic modeling of key reaction in the modified claus plant front end furnace*", thesis, department of chemical and petroleum engineering, the university of Calgary 1998
7. Norman I. Dowling, James B. Hyne, Dennis M. Brown,"*Kinetics of the Reaction between Hydrogen and Sulfur under High-Temperature Claus Furnace Conditions*", Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 29, No. 12, 1990
8. Dustin Jones, Debangsu Bhattacharyya, Richard Turton, Stephen E. Zitney, "*Rigorous Kinetic Modeling and Optimization Study of a Modified Claus Unit for an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Power Plant with CO2 Capture*" Ind. Eng. Chem. Res. Vol 51, pages 2362–2375, 2012.
9. Kunal Karan, Anil K. Mehrotra, and Leo A. Behie," *COS-Forming Reaction between CO and Sulfur: A High-Temperature Intrinsic Kinetics Study*", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, No. 12, 1998
10. Kunal Karan, Leo A. Behie," *CS2 Formation in the Claus Reaction Furnace: A Kinetic Study of Methane-Sulfur and Methane-Hydrogen Sulfide Reactions*", Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 43, No. 13, 2004