

**EXEMPLE D'APPLICATION PROSIMPLUS**

**PROCEDE CLAUS**

**INTERET DE L'EXEMPLE**

Cet exemple traite de la simulation du procédé Claus. Ce procédé permet de récupérer l'élément soufre d'un gaz acide contenant du H<sub>2</sub>S, de l'eau, et potentiellement des hydrocarbures et du dioxyde de carbone.

La particularité de cet exemple réside dans l'utilisation de réacteurs équilibrés calculés par la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs pour simuler les différentes étapes du procédé.

<b>DIFFUSION</b>	<input checked="" type="checkbox"/> <b>Libre Internet</b>	<input type="checkbox"/> <b>Réservé clients ProSim</b>	<input type="checkbox"/> <b>Restreinte</b>	<input type="checkbox"/> <b>Confidentiel</b>
------------------	---	--	--	--

<b>FICHER PROSIMPLUS CORRESPONDANT</b>	<i>PSPS_EX_FR- Procede-Claus.pmp3</i>
--	---------------------------------------

*Il est rappelé au lecteur que ce cas d'utilisation est un exemple et ne doit pas être utilisé à d'autres fins. Bien que cet exemple soit basé sur un cas réel il ne doit pas être considéré comme un modèle de ce type de procédé et les données utilisées ne sont pas toujours les plus exactes disponibles. ProSim ne pourra en aucun cas être tenu pour responsable de l'application qui pourra être faite des calculs basés sur cet exemple*

## TABLE DES MATIÈRES

<b>1.</b>	<b>MODELISATION DU PROCEDE .....</b>	<b>3</b>
1.1.	<i>Présentation du procédé .....</i>	3
1.2.	<i>Schéma de simulation .....</i>	4
1.3.	<i>Constituants et Modèle Thermodynamique.....</i>	5
1.4.	<i>Réactions Chimiques.....</i>	6
1.5.	<i>Conditions opératoires.....</i>	6
1.6.	<i>Module Windows Script.....</i>	9
<b>2.</b>	<b>RESULTATS .....</b>	<b>10</b>
<b>3.</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>11</b>

# 1. MODELISATION DU PROCEDE

## 1.1. Présentation du procédé

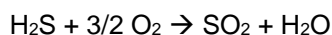
Le procédé Claus est un procédé de désulfuration de gaz permettant de récupérer l'élément soufre d'un flux gazeux de sulfure d'hydrogène. Le premier brevet ayant été déposé par Carl Friedrich Claus en 1883, le procédé Claus est devenu un standard industriel.

Les différentes étapes du procédé Claus permettent de récupérer le soufre d'un flux gazeux de sulfure d'hydrogène contenu dans le gaz naturel ou dans des sous-produits dérivés des produits pétroliers ou d'autres industries. Les sous-produits gazeux proviennent généralement d'unités de traitement de gaz par voie physique ou chimique (par exemple : Selexol, Rectisol, Purisol, laveur aux amines) de raffineries, d'unités de traitement de gaz naturel ou de gaz de synthèse. Ce flux gazeux peut également contenir du cyanure d'hydrogène, des hydrocarbures, du dioxyde de soufre ou de l'ammoniac.

Des flux gazeux avec une teneur en H<sub>2</sub>S supérieure à 25 % sont adaptés pour la récupération de soufre par un procédé Claus alors qu'une plus faible teneur peut être traitée par des configurations alternatives.

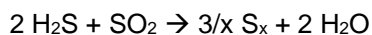
Cet exemple est inspiré du procédé Claus modifié extrait de [1] et [2].

La première étape consiste en un brûleur où a lieu la combustion d'H<sub>2</sub>S et d'hydrocarbures potentiellement présents dans le gaz acide :



Le gaz chaud sortant du brûleur est généralement refroidi dans une unité de récupération de chaleur où de la vapeur est produite : la chaudière.

La réaction principale produisant l'élément soufre est la suivante :



Celle-ci intervient dans le réacteur de combustion mais avec un rendement relativement faible (environ 70 %). Afin d'augmenter le rendement du procédé, la réaction catalytique peut être décrite en plusieurs étapes où la réaction entre H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub> est prise en compte.

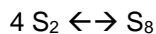
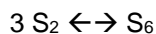
Cette dernière réaction produit du soufre gazeux sous diverses formes (S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>7</sub> et S<sub>8</sub>). En générale, les espèces prépondérantes dans le procédé Claus sont S<sub>2</sub>, S<sub>6</sub> et S<sub>8</sub>. Dans le brûleur, la température est telle (950-1400 °C) que la présence des espèces S<sub>6</sub> et S<sub>8</sub> sont négligeables, alors qu'elles sont prédominantes dans le convertisseur catalytique (150-300 °C).

Dans cet exemple, les sous-produits H<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub> et CO qui peuvent être formés durant la combustion sont également pris en compte [2].

Le schéma réactionnel complet est complexe et n'est pas encore connu parfaitement. Le procédé Claus est généralement modélisé à l'équilibre thermodynamique dans les étapes réactionnelles calculées par minimisation de l'énergie libre de Gibbs. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que la compréhension du schéma réactionnel n'est pas nécessaire, seuls les constituants potentiellement présents sont considérés. Dans ProSimPlus, cette méthode est implémentée dans le module « réacteur équilibré ». Ce module est particulièrement bien adapté pour la simulation d'une réaction monophasique (vapeur, liquide ou solide) avec la formation éventuelle d'une phase solide.

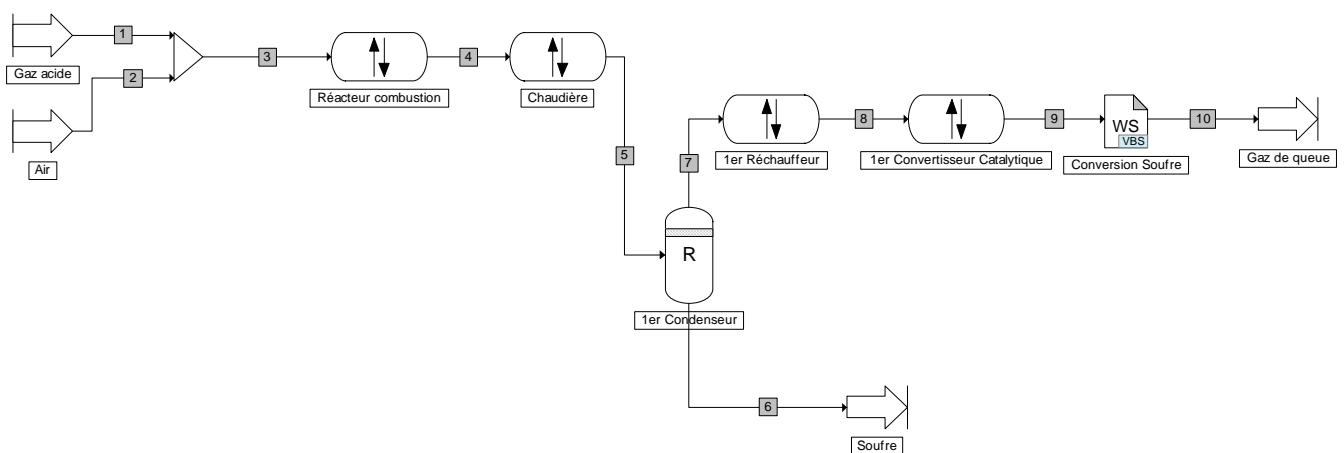
Les étapes de simulation de cet exemple sont les suivantes :

1. Mélange de gaz acide et d'air.
2. Réacteur de combustion (phase gaz) : simulé avec un module « réacteur équilibré ».
3. Chaudière (phase gaz) : simulé avec un module « réacteur équilibré ».
4. Premier condenseur (diphasique) : permet de récupérer le soufre sous forme liquide. Cette étape est simulée à l'aide d'un flash réactif. Les réactions équilibrées qui ont lieu dans cette étape sont les suivantes :



5. Premier réchauffeur (phase gaz) : permet de préchauffer le flux vapeur afin d'éviter la condensation dans le convertisseur catalytique. Il est simulé avec un module « réacteur équilibré ».
6. Premier convertisseur catalytique (phase gaz) : simulé avec un module « réacteur équilibré ».

## 1.2. Schéma de simulation



### 1.3. Constituants et Modèle Thermodynamique

Les constituants pris en compte dans la simulation sont les suivants :

- ❖ Sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ )
- ❖ Dioxyde carbone ( $CO_2$ )
- ❖ Eau ( $H_2O$ )
- ❖ Méthane ( $CH_4$ )
- ❖ Dioxyde de soufre ( $SO_2$ )
- ❖ Azote ( $N_2$ )
- ❖ Oxygène ( $O_2$ )
- ❖ Espèce soufre  $S_2$
- ❖ Espèce soufre  $S_6$
- ❖ Espèce soufre  $S_8$
- ❖ Hydrogène ( $H_2$ )
- ❖ Monoxyde de carbone ( $CO$ )
- ❖ Oxysulfure de Carbone ( $COS$ )
- ❖ Sulfure de Carbone ( $CS_2$ )

Les propriétés de corps purs sont disponibles dans la base de données standard de ProSim, issue de la base de données DIPPR® de l'AIChE [2], à l'exception des constituants  $S_2$ ,  $S_6$  et  $S_8$  qui ont été créés à partir de données issues de la bibliographie, notamment [4], [5]. Les propriétés nécessaires pour la simulation sont :

- formule chimique,
- numéro CAS,
- masse molaire,
- pression de vapeur saturante,
- chaleur spécifique gaz parfait,
- enthalpie de formation gaz parfait,
- enthalpie libre de formation gaz parfait,
- entropie absolue gaz parfait.

Le profil thermodynamique idéal est choisi.

## 1.4. Réactions Chimiques

Les unités diphasiques (le condenseur et éventuellement la chaudière dans d'autres exemples de procédés Claus) sont simulées avec un flash diphasique réactif où les équilibres entre les espèces soufres sont prises en compte. Les lois d'équilibre sont extraites de [6].

Réaction	Type	Modèle	Loi
$4 S_2 \leftrightarrow S_8$	Equilibre	Fugacité	$\ln(K) = -52,559 + 49539/T$
$3 S_2 \leftrightarrow S_6$	Equilibre	Fugacité	$\ln(K) = -33,876 + 33163/T$

## 1.5. Conditions opératoires

./ Alimentations du procédé

	Gaz acide (H <sub>2</sub> S)	Air
Température (°C)	Point de rosée	82,2
Pression (kPa)	143	143
Débit molaire partiel (kmol/h)	H <sub>2</sub> S: 132,06 CO <sub>2</sub> : 70,05 H <sub>2</sub> O : 13,50 CH <sub>4</sub> : 2,14	N <sub>2</sub> : 264,36 O <sub>2</sub> : 70,31 H <sub>2</sub> O: 9,94

./ Réacteur de combustion

Paramètres opératoires	Valeur
Type de réacteur	Equilibre
Méthode	Minimisation de l'énergie libre de Gibbs
Etat physique des constituants	Vapeur
Spécification	Adiabatique
Perte de charge (kPa)	11 (via le bouton « Options... »)
Inertes	Aucun (via le bouton « Décomposition atomique »)

## ./ Chaudière

<i>Paramètres opératoires</i>	<i>Valeur</i>
Type de réacteur	Equilibre
Méthode	Minimisation de l'énergie libre de Gibbs
Etat physique des constituants	Vapeur
Spécification	Température d'équilibre = 371 °C
Perte de charge (kPa)	0
Inertes	Tous sauf S <sub>2</sub> , S <sub>6</sub> et S <sub>8</sub>

./ 1<sup>er</sup> Condenseur

<i>Paramètres opératoires</i>	<i>Valeur</i>
Type de module	Flash diphasique réactif
Jeu de réaction	Global set
Mode de fonctionnement	Température de sortie spécifiée = 177 °C
Perte de charge (kPa)	3,44
Etat physique du courant sortant	Diphasique
Méthode de calcul des fonctions résiduelles	Logarithmique (via le bouton « Paramètres numériques ... »)

./ 1<sup>er</sup> Réchauffeur

<i>Paramètres opératoires</i>	<i>Valeur</i>
Type de réacteur	Equilibre
Méthode	Minimisation de l'énergie libre de Gibbs
Etat physique des constituants	Vapeur
Spécification	Température d'équilibre = 246 °C
Perte de charge (kPa)	3,44
Inertes	Tous sauf S <sub>2</sub> , S <sub>6</sub> et S <sub>8</sub>

./ 1<sup>er</sup> Convertisseur Catalytique

<i>Paramètres opératoires</i>	<i>Valeur</i>
Type de réacteur	Equilibre
Méthode	Minimisation de l'énergie libre de Gibbs
Etat physique des constituants	Vapeur
Spécification	Adiabatique
Perte de charge (kPa)	3,45
Inertes	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>



## 1.6. Module Windows Script

Un module Windows Script "Conversion Soufre" est ajouté à la simulation afin de calculer :

- ❖ La conversion d'H<sub>2</sub>S en espèces soufre dans le réacteur de combustion et le convertisseur catalytique
- ❖ Le rendement en soufre dans le 1<sup>er</sup> condenseur, correspondant au rapport entre le débit molaire partiel du soufre élémentaire dans le courant liquide et le débit molaire partiel en H<sub>2</sub>S dans l'alimentation de gaz acide (courant 1).

Le code écrit en VBScript pour effectuer ces calculs peut être édité (et modifié si besoin) dans la fenêtre suivante :

The screenshot shows a window titled "Module de script (\$XTMO)" with a tabbed interface. The "Scripts" tab is active, displaying the code for a script named "Conversion Soufre". The code is written in VBScript and includes a table of parameters on the left and a main function on the right.

Indice	Par	Info
1	0	
2	0	
3	0	
4	0	
5	0	
6	0	
7	0	
8	0	
9	0	
10	0	
11	0	
12	0	
13	0	
14	0	
15	0	
16	0	
17	0	
18	0	
19	0	
20	0	

```

1 Function OnCalculation()
2
3 Module.OutputStream(1).CopyFrom(Module.InputStream(1))
4 i_H2S = -1
5 i_SO2 = -1
6 i_S2 = -1
7 i_S6 = -1
8 i_S8 = -1
9
10 for i = 0 to Project.VBSCompounds.Count - 1
11
12 text = Project.VBSCompounds.Items(i).CasRegistryNumber
13 if (text = "7783-06-4") then
14 i_H2S = i
15 end if
16 if (text = "7446-09-5") then
17 i_SO2 = i
18 end if
19 if (text = "23550-45-0") then
20 i_S2 = i
21 end if
22 if (text = "13798-23-7") then
23 i_S6 = i
24 end if
25 if (text = "10544-50-0") then
26 i_S8 = i
27 end if
28 next
29
30 ' Combustion: Conversion en Soufre
31 D_H2S_E = Project.Streams("3").PartialMolarFlowrate(i_H2S + 1)
32
33 D_S2_S = Project.Streams("4").PartialMolarFlowrate(i_S2 + 1)
34 D_S6_S = Project.Streams("4").PartialMolarFlowrate(i_S6 + 1)
35 D_S8_S = Project.Streams("4").PartialMolarFlowrate(i_S8 + 1)
36
37 D_Sx_S = 2*D_S2_S + 6*D_S6_S + 8*D_S8_S
38 Conversion = D_Sx_S / (D_H2S_E) * 100
39 Module.Parameter(1) = Conversion
40
41 ' 1er condenseur : Rendement en Soufre
42 D_S2_COND = Project.Streams("6").PartialMolarFlowrate(i_S2 + 1)
43 D_S6_COND = Project.Streams("6").PartialMolarFlowrate(i_S6 + 1)
44 D_S8_COND = Project.Streams("6").PartialMolarFlowrate(i_S8 + 1)
45
46 D_Sx_COND = 2*D_S2_COND + 6*D_S6_COND + 8*D_S8_COND
47 Condi_Yield = D_Sx_COND / (D_H2S_E) * 100
48 Module.Parameter(6) = Condi_Yield
49
50 ' 1er convertisseur catalytique : Conversion en Soufre
51 D_H2S_ECC = Project.Streams("8").PartialMolarFlowrate(i_H2S + 1)
52
53 D_S2_CC = Project.Streams("9").PartialMolarFlowrate(i_S2 + 1) - Project.Streams("8").PartialMolarFlo

```

## 2. RESULTATS

Le tableau ci-dessous présente les bilans matière et énergie obtenus.

Courants		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Débits partiels		kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h
H2S		132,0600	0,0000	132,0600	21,8834	21,8834	0,0022	21,8811	21,8811	4,4148	4,4148
CO2		70,0500	0,0000	70,0500	62,3477	62,3477	0,0016	62,3461	62,3461	62,3461	62,3461
H2O		13,5000	9,9400	23,4400	128,8537	128,8537	0,3840	128,4697	128,4697	145,9360	145,9360
CH4		2,1400	0,0000	2,1400	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
SO2		0,0000	0,0000	0,0000	20,3852	20,3852	0,0055	20,3798	20,3798	11,6466	11,6466
N2		0,0000	264,3600	264,3600	264,3600	264,3600	0,0000	264,3600	264,3600	264,3600	264,3600
O2		0,0000	70,3100	70,3100	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S2		0,0000	0,0000	0,0000	44,4140	0,9628	0,0000	0,0000	0,0046	0,0624	0,0624
S6		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	5,1254	0,3828	0,0136	0,1442	1,3273	1,3273
S8		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	7,0188	10,4351	0,3711	0,2720	2,6451	2,6451
H2		0,0000	0,0000	0,0000	9,0429	9,0429	0,0000	9,0429	9,0429	9,0429	9,0429
CO		0,0000	0,0000	0,0000	8,8807	8,8807	0,0000	8,8807	8,8807	8,8807	8,8807
COS		0,0000	0,0000	0,0000	0,9597	0,9597	0,0001	0,9596	0,9596	0,9596	0,9596
CS2		0,0000	0,0000	0,0000	0,0018	0,0018	0,0000	0,0018	0,0018	0,0018	0,0018
Débit total	kmol/h	217,7500	344,6100	562,3600	561,1292	529,8222	11,2114	516,7065	516,7426	511,6235	511,6235
Etat physique		Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Liquide	Vapeur	Vapeur	Vapeur	Vapeur
Température	°C	44,10	82,20	65,62	1094,05	371,00	177,00	177,00	246,00	294,95	294,95
Pression	kPa	143,00	143,00	143,00	132,00	132,00	128,56	128,56	125,12	121,67	121,67
Flux enthalpique	kJ/h	147177	578598	725776	22210133	6643366	-644931	2568417	3772943	4677686	4677686

Les résultats en termes de conversion et de rendement calculés dans le module Windows Script sont les suivants :

- Conversion en soufre dans le réacteur de combustion : 67,26 %
- Conversion en soufre dans le 1<sup>er</sup> convertisseur catalytique : 79,82 %
- Rendement en soufre dans le 1<sup>er</sup> condenseur : 64,95 %.

### 3. BIBLIOGRAPHIE

- [1] GPSA  
Engineering Data Book  
SI Version, 12th ed., Vol II, Section 22, 2004
  
- [2] MONNERY W. D., SVRCEK W. Y., BEHIE L. A.  
Modelling the modified Claus process reaction furnace and the implications on plant design and recovery  
Can. J. of Chem. Eng., 71, 1993
  
- [3] ROWLEY R. L., WILDING W. V., OSCARSON J. L., YANG Y., GILES N. F.  
DIPPR® Data Compilation of Pure Chemical Properties  
Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, 2009
  
- [4] NIST Standard Reference  
Data WebBook de Chimie  
<http://webbook.nist.gov>
  
- [5] CHASE M. W.  
NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed.  
J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998
  
- [6] FISCHER H.  
Burner/fire box design improves sulfur recovery  
Hydrocarbon Processing, 1974