

## بررسی اثر خواص جاذب اکسید روی در فرآیند سولفورزدایی از گاز طبیعی به منظور ارزیابی عملکرد جاذبها

محمد صادق پرندین، حامد رشیدی\*

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، ایران

### مشخصات مقاله

دریافت: ۱۱ اسفند ۱۳۹۷  
دریافت پس از اصلاح: ۱۰ تیر ۱۳۹۸  
پذیرش نهایی: ۲۶ شهریور ۱۳۹۸

### چکیده

در این پژوهش، سولفورزدایی از گاز طبیعی توسط جاذب اکسید روی توسط مدل دانه‌ای، مدل‌سازی شده‌است. جهت آنالیز خواص جاذب، دو نمونه تجاری تحت آزمایش‌های *SEM*، *XRF*، *BET* و تخلخل سنجی جیوه قرار گرفتند. مقایسه نتایج نشان داد که مدل با خطایی کم‌تر از ۲٪ با داده‌های تجربی تطابق دارد. نتایج بدست آمده از تحلیل حساسیت نشان می‌دهند که تخلخل قرص در محدوده ۰/۴ تا ۰/۵۵ بالاترین زمان شکست را دارا می‌باشد و با افزایش چگالی توده، زمان شکست افزایش و باعث افت فشار بستر می‌شود. مقایسه زمان شکست و کسر تبدیل جاذب‌های تجاری، مشخص کرد که جاذب تجاری تاپسو (نمونه ۱) برای شرایط عملیاتی به کار رفته، عملکرد بهتری نسبت به جاذب سودکمی (نمونه ۲) خواهد داشت. زمان شکست و میزان تبدیل جاذب تجاری ۱ به ترتیب ۲۱۵ روز و ۹۰ درصد و برای جاذب تجاری ۲، ۱۸۵ روز و ۸۷ درصد بدست آمده‌است.

### کلمات کلیدی:

واکنش گاز-جامد غیر کاتالیستی  
اکسید روی  
زمان شکست  
میزان تبدیل

## ۱- مقدمه

در صنایع پالایشگاهی و پتروشیمیایی حذف گوگرد از خوراک واحد بسیار حائز اهمیت می‌باشد. خوراکی که وارد واحد شده به طور معمول حاوی مقادیری از گوگرد و ترکیبات آن می‌باشد. گوگرد برای اکثر کاتالیست‌های واحد، یک عامل مسموم کننده است و این امر باعث کاهش زمان عمر کاتالیست‌ها و افزایش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. بنابراین در اکثر واحدهای پتروشیمیایی و پالایشگاهی گاز خوراک ورودی در ابتدا به منظور حذف گوگرد، تحت عملیات هیدروژناسیون و سولفورزدایی قرار می‌گیرد و توسط این دو عملیات، گوگرد موجود در خوراک کاملاً حذف می‌گردد. یکی از پرکاربردترین جاذب‌های مورد استفاده به منظور حذف ناخالصی سولفید هیدروژن از گاز طبیعی و گاز سنتز در راکتورهای سولفورزدایی، اکسید روی می‌باشد [۱، ۲]. اکسید روی در محدوده‌ی گسترده‌ای از دما و فشار با سولفید هیدروژن واکنش می‌دهد. بنابراین، از اکسید روی به عنوان جاذبی مناسب به منظور سولفورزدایی از گاز طبیعی استفاده می‌شود [۳]. فرآیند جذب گوگرد یک واکنش گاز-جامد غیرکاتالیستی می‌باشد.

به طور کلی، راکتورهای صنعتی برای واکنش‌های گاز-جامد غیرکاتالیستی به سه دسته بستر ثابت، بستر متحرک و بستر سیال تقسیم می‌شوند. راکتور بستر ثابت نسبت به سایر راکتورها انعطاف پذیرتر، کارآمدتر و کم هزینه‌تر می‌باشد [۴]. به منظور بررسی عملکرد این راکتورها از مدل سازی استفاده می‌شود.

در مدل سازی واکنش‌های گاز-جامد غیرکاتالیستی در راکتور بستر ثابت، سه ناحیه فضایی درون راکتور، قرص‌های جاذب و دانه‌های<sup>۱</sup> تشکیل دهنده را می‌توان در نظر گرفت. اندازه هر یک از این نواحی به ترتیب در مقیاس متر، سانتی متر و زیر میکرون می‌باشد. فضای بستر، حاوی قرص‌های جاذب می‌باشد. واکنش می‌تواند در سطح جاذب و همچنین در منافذ بستر یا قرص‌های جاذب اتفاق بیفتد. هر دو دیدگاه نفوذ نادرست و مولکولی در نظر گرفته می‌شود، به طوری که مدل می‌تواند رفتار بسترهایی با قرص‌های بسیار ریز و همچنین درشت را پیش‌بینی کند [۵].

مدل سازی رفتار یک راکتور بستر ثابت با توجه به هیدرودینامیک پیچیده‌ی این سیستم، دشوار و چالش‌برانگیز

می‌باشد [۶]. مدل سازی بستر پر شده برای واکنش‌های گاز-جامد غیرکاتالیستی توسط محققان زیادی انجام شده است. سمپس و همکاران<sup>۲</sup> شبیه سازی گذرای واکنش‌های گاز-جامد در یک راکتور بستر پر شده را بررسی نمودند. آن‌ها مجموعه‌ای از معادلات تعادلی یک بعدی هم زمان جرم و انرژی را در جهت محوری با استفاده از تخصیص تعامد<sup>۳</sup> حل کردند. آن‌ها تاثیر مقاومت داخلی و خارجی هر قرص جاذب و همچنین تاثیر پراکندگی محوری در توده سیال را نیز در نظر گرفتند [۵]. هاستنگلو و جبرئیل<sup>۴</sup> یک مدل غیر همدمای دو بعدی را پیشنهاد داده و معادلات را با استفاده از روش تفاضلات محدود حل کردند. آن‌ها مدل خود را با نتایج تجربی مقایسه کردند. مدل آن‌ها تطابق خوبی با نتایج تجربی داشت. آن‌ها همچنین دریافتند که ویژگی‌های قرص در مدل سازی تاثیر مهمی دارد [۶]. در تمام این پژوهش‌ها، روش‌های حل متفاوتی برای ارائه راه حل معادلات حاکم، در نظر گرفته شده است.

یکی از مدل‌های ارائه شده برای واکنش‌های گاز-جامد، مدل دانه‌ای می‌باشد که اولین بار توسط زکلی و همکاران<sup>۵</sup> ارائه شد [۷]. افشار ابراهیمی و آل ابراهیم معادلات واکنش‌های گاز-جامد در بسترهای پر شده را با روش المان محدود حل کردند [۸]. آن‌ها دریافتند که روش المان محدود توانایی بالایی در حل معادلات دیفرانسیل با مشتقات جزئی غیر خطی واکنش‌های گاز-جامد در راکتور بستر پر شده را دارد. همچنین توزیع غلظت در طول راکتور را نیز بررسی کردند. مایا<sup>۶</sup> و جانا<sup>۷</sup> با استفاده از مدل دانه‌ای، واکنش‌های گاز-جامد غیر کاتالیستی را مدل کردند. آن‌ها مدل خود را با استفاده از نتایج آزمایشگاهی برای واکنش سولفورزدایی بین سولفید هیدروژن با یک قرص اکسید روی اعتبار سنجی کردند که مدل آن‌ها تطابق خوبی با مقادیر تجربی داشت [۹]. مدل دانه‌ای به طور گسترده‌ای در مدل سازی تعداد زیادی از واکنش‌های گاز-جامد غیر کاتالیستی مانند احیای اکسید نیکل [۱۰] و واکنش اکسید روی با سولفید هیدروژن [۳] به کار رفته است. رشیدی و همکاران با استفاده از مدل دانه‌ای، سولفورزدایی از گاز طبیعی را بر روی بستر اکسید روی مدل سازی کردند و پس از ابعاد سنجی مدل، تغییرات غلظت سولفید هیدروژن در داخل قرص‌های جاذب و در طول بستر بررسی کردند [۱۱].

<sup>55</sup> Szekly et al

<sup>66</sup> Maya

<sup>77</sup> Jana

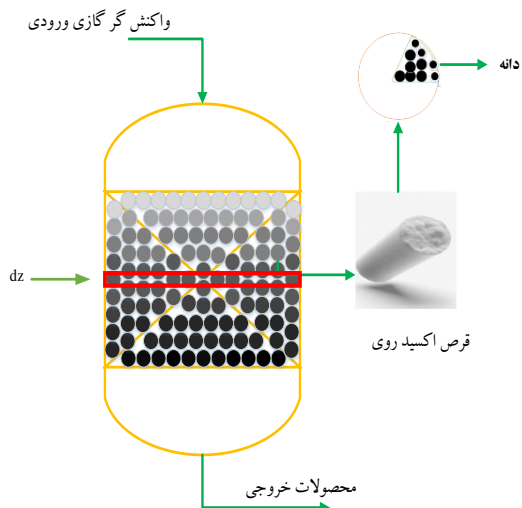
<sup>1</sup> Grain

<sup>2</sup> Sampath

<sup>3</sup> Orthogonal collocation

<sup>4</sup> Hastaoglu and Jibril

می‌دهند و به محصولات واکنش تبدیل می‌شوند. با توجه به مقدارهای مختلف سرعت واکنش، سرعت نفوذ و سرعت جریان و منحنی تغییرات غلظت واکنش‌گر گازی، می‌تواند شکل‌های مختلفی در بستر و در میان قرص داشته باشد.



شکل ۱- بستر پر شده، قرص و دانه‌ها

## ۲-۱- فرضیات مدل

فرضیات بکار رفته در توسعه مدل عبارتند از:

- ۱- واکنش شیمیایی نسبت به واکنش‌گر گازی برگشت ناپذیر و از درجه اول فرض می‌شود [۱۲].
- ۲- جریان به صورت قالبی فرض می‌شود [۱۳].
- ۳- با توجه به شکل جاذب، قرص‌ها استوانه‌ای و ذرات داخل آن کروی فرض شده و اندازه آن‌ها در طول واکنش بدون تغییر فرض می‌شود.
- ۴- با توجه به غلظت پایین سولفید هیدروژن در گاز خوراک، شرایط دما ثابت در قرص‌ها و کل بستر فرض می‌شود.
- ۵- به دلیل قالبی بودن جریان، غلظت گاز فقط در جهت محوری تغییر می‌کند.

## ۲-۲- معادلات حاکم

با استفاده از فرضیات ذکر شده، معادلات حاکم برای

بستر و قرص‌ها به صورت بی بعد زیر نوشته شوند [۱۱].

با نوشتن موازنه جرم بستر، معادله (۲) به دست می‌آید.

$$D_z \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial Z^2} - \frac{\partial \bar{C}}{\partial Z} - \alpha[\bar{C} - C(\xi = 1)] = \frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} \quad (2)$$

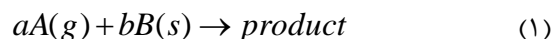
$$Z = \frac{Z_r}{L_b} \quad (3)$$

با توجه به بررسی‌های به عمل آمده، به نظر می‌رسد که مطالعات انجام شده روی جاذب اکسید روی منحصر به یک قرص می‌باشد و به مدل‌سازی فرآیند سولفورزدایی توسط جاذب اکسید روی در راکتور بستر ثابت کم‌تر پرداخته شده است. در این مطالعه با استفاده از مدل دانه‌ای، فرآیند جذب واکنشی سولفید هیدروژن روی بستر جاذب اکسید روی مدل‌سازی می‌شود. سپس، با استفاده از این مدل می‌توان تاثیر خواص جاذب، نظیر تخلخل قرص جاذب و چگالی توده را بررسی کرد. همچنین با استفاده از مدل‌سازی انجام شده، دو نمونه جاذب تجاری با یکدیگر مقایسه می‌شوند. زمان شکست و درصد تبدیل جاذب به عنوان دو پارامتر تاثیر گذار در عملکرد بستر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- مدل‌سازی ریاضی

شکل کلی واکنش گاز-جامد غیرکاتالیستی به صورت زیر

در نظر گرفته می‌شود:



که در آن  $A$  و  $B$  به ترتیب واکنش دهنده گاز و جامد،  $a$  و  $b$  مربوط به ضرایب استوکیومتری می‌باشند. محصولات در نظر گرفته شده، شامل هر دو فاز گاز و جامد می‌باشند. مدل دانه‌ای [۴] برای توصیف فرآیند جذب در قرص در نظر گرفته شده است. در مدل دانه‌ای، فرض بر این است که قرص، متشکل از ذرات کوچک یا دانه‌های غیرمتخلخل است که بر اساس مدل هسته کوچک شونده واکنش می‌دهند. واکنش‌گر گازی از طریق شکاف‌های بین دانه‌ها نفوذ کرده و با هر دانه واکنش می‌دهد. اگر سرعت واکنش شیمیایی نسبت به سرعت نفوذ در میان قرص، کم‌تر باشد، واکنش شیمیایی کنترل کننده سرعت بوده و توزیع غلظت قرص به صورت خطی خواهد بود. حالت دیگر این است که نفوذ در میان قرص، تعیین کننده سرعت و نقش اصلی را ایفا کند و منجر به توزیع غیرخطی غلظت قرص می‌شود. همچنین کل قرص را می‌توان به دو منطقه در طول زمان واکنش، یعنی ناحیه واکنش داده و مناطق واکنش نداده تقسیم کرد.

در یک راکتور بستر ثابت، واکنش‌گر جامد در میان راکتور بارگیری می‌شود. به منظور جلوگیری از سیال شدن جاذب‌ها در بستر، واکنش‌گر گازی از بالای بستر وارد می‌شود و از میان شکاف‌های ایجاد شده بین قرص‌ها، جریان می‌یابد. همان‌طور که در شکل (۱) دیده می‌شود، هر قرص متشکل از ذرات ریزتر و یا دانه‌ای می‌باشد. قرص‌های جاذب با واکنش‌گر گازی واکنش

با نوشتن موازنه جرم برای قرص جاذب و بی بعد کردن آن، معادله (۱۴) به دست آمده است [۱۱].

$$\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi \frac{\partial C}{\partial \xi} \right) - \phi^2 \rho^2 C = N \frac{\partial C}{\partial \theta} \quad (14)$$

$$\phi = R \sqrt{\frac{3k_r(1-\varepsilon_p)}{D_e r_g}} \quad (15)$$

$$\rho = \frac{r_c}{r_g} \quad (16)$$

$$N = \frac{\varepsilon_p R^2 C_{in} k_r}{D_e r_g \rho_s} \quad (17)$$

$$\theta = \frac{C_{in} k_r}{r_g \rho_s} \quad (18)$$

در معادله‌های (۱۴-۱۸) که برای قرص با شکل استوانه‌ای می‌باشد،  $\varepsilon_p$  تخلخل قرص،  $r_g$  شعاع ذرات داخل قرص و  $r_c$  شعاع قسمتی از ذره می‌باشد که هنوز واکنش نداده است.  $k_r$  سرعت واکنش شیمیایی،  $D_e$  ضریب نفوذ موثر واکنش‌گر گازی در میان قرص،  $\rho_s$  چگالی مولی واکنش‌گر جامد و  $\theta$  زمان بدون بعد می‌باشد. شرایط مرزی بدون بعد برای معادله (۱۴) به صورت زیر بیان می‌شود.

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = N_{sh}^* (\bar{C} - C) \quad \xi = 1 \quad (19)$$

$$N_{sh}^* = \frac{k_m R}{D_e} \quad (20)$$

$N_{sh}^*$  عدد شروود اصلاح شده<sup>۲</sup> می‌باشد. در معادله (۱۹) انتقال جرم واکنش‌گر گازی از جریان توده به سطح قرص، معادل با نفوذ واکنش‌گر گازی در میان بستر جاذب و روی سطح قرص‌های جاذب در نظر گرفته شده است.

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} = 0 \quad \xi = 0 \quad (21)$$

در معادله (۲۱) به دلیل تقارن، فرض می‌شود که گرادیان غلظت برای واکنش‌گر گازی در مرکز قرص وجود ندارد. شرایط اولیه بدون بعد برای معادله (۱۴) به صورت زیر می‌باشد.

$$C = 0 \quad \theta = 0 \quad (22)$$

$$0 \leq \xi \leq 1$$

در مرحله‌ی بعد نیاز است که معادله سرعت واکنش در میان قرص جاذب مشخص شود. با نوشتن موازنه جرم و بی بعد سازی آن، معادله (۲۳) حاصل می‌شود [۱۱].

$$\bar{C} = \frac{C_b}{C_{in}} \quad (4)$$

$$C = \frac{C_p}{C_{in}} \quad (5)$$

$$D_z = \frac{D_d}{U_s L_b} \quad (6)$$

$$\alpha = \frac{a_s k_m L_b}{U_s} \quad (7)$$

$$\tau = \frac{U_s}{\varepsilon_b L_b} t \quad (8)$$

$$\xi = \frac{r}{R} \quad (9)$$

$$a_s = \frac{3(1-\varepsilon_b)}{R} \quad (10)$$

در معادله‌های (۶-۲)  $C_b$  غلظت واکنش‌گر گازی در میان بستر و  $C_p$  غلظت واکنش‌گر گازی در میان قرص،  $C_{in}$  غلظت گاز ورودی به راکتور،  $L_b$  در معادله طول بستر،  $U_s$  سرعت ظاهری گاز عبوری از بستر راکتور،  $\varepsilon_b$  تخلخل بستر،  $D_d$  ضریب پراکندگی محوری<sup>۱</sup>،  $k_m$  ضریب انتقال جرم جابه‌جایی اطراف قرص،  $R$  شعاع قرص،  $r$  بعد شعاعی در قرص‌ها،  $Z_r$  و  $t$  پارامترهای مستقل فاصله از ابتدای بستر و زمان می‌باشند.  $a_s$  مساحت سطح جامد بر واحد حجم بستر می‌باشد.

شرایط مرزی برای معادله (۳) در ورودی و خروجی راکتور به صورت زیر می‌باشد.

$$D_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial Z} = \bar{C} - 1 \quad Z = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial Z} = 0 \quad Z = 1 \quad (12)$$

در معادله (۱۱)، انتقال جرم در ورودی راکتور ناشی از انتقال جرم جابه‌جایی و پراکندگی محوری در نظر گرفته شده است، درحالی‌که در خروجی راکتور فقط انتقال جرم جابه‌جایی مدنظر می‌باشد.

در معادله (۱۲)، فرض شده است که هیچ تغییری در غلظت واکنش‌گر گازی خروجی از بستر وجود ندارد. شرایط اولیه برای معادله (۲) به صورت زیر می‌باشد.

$$\bar{C} = 0 \quad \tau = 0 \quad (13)$$

$$0 \leq Z \leq 1$$

<sup>2</sup> Modified Sherwood number

<sup>1</sup> Axial mass dispersion coefficient

$$\frac{\varepsilon_b D_d}{D_{AM}} = 10 + 0.5 N_{Re} N_{Sc} \quad (30)$$

در این جا مقاومت نفوذ در میان لایه محصول اطراف قرص به دلیل کوچک بودن ذرات، نادیده ناچیز می باشد.

شرایط اولیه بدون بعد برای معادله (23) به صورت زیر است.

$$\rho = 1 \quad \theta = 0 \quad (24)$$

$$0 \leq \xi \leq 1$$

برای محاسبه میزان تبدیل جاذب از معادله (25) استفاده می شود [14].

$$N_{Sh} = \frac{2.06}{0.79 \varepsilon_p} N_{Sc}^{0.425} N_{Re}^{\frac{1}{3}} \quad (31)$$

#### ۲-۴- شرایط عملیاتی راکتور سولفور زدایی

گاز خوراک ورودی به واحد بعد از خروج از راکتور هیدروژناسیون که تمامی ترکیبات گوگردی آن به صورت سولفید هیدروژن قرار دارد، وارد راکتورهای سولفورزدایی می گردد که به طور شماتیک در شکل (2) نشان داده شده است. گاز سولفید هیدروژن در راکتور سولفورزدایی با اکسید روی واکنش می دهد و از جریان گاز طبیعی خوراک جدا می شود. میزان سولفید هیدروژن گاز خروجی از راکتورهای سولفورزدایی باید کم تر از 1 ppm باشد.

شرایط عملیاتی راکتور سولفورزدایی در جدول (1) و ترکیبات خوراک در جدول (2) گزارش شده است. مطابق جدول، گاز ورودی با فشار 42/3 بار مطلق و دمای 371°C وارد راکتور می گردد. با توجه به غلظت پایین گوگرد تغییرات دمای خروجی راکتور زیاد نمی باشد به طوری که دمای خروجی از راکتور 370°C می باشد. بنابراین فرض دما ثابت بودن سیستم می تواند با واقعیت سازگار باشد.

$$\frac{\partial \rho}{\partial \theta} = -C \quad (23)$$

به منظور بررسی میزان تبدیل در مدل سازی، معادله (25) به صورت معادله بی بعد (26) تبدیل می شود

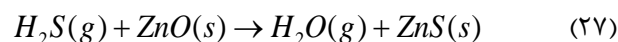
$$X = \frac{2}{R^2} \int_0^R \int_0^R \left( 1 - \left( \frac{r_c}{r_g} \right)^3 \right) r dr dz \quad (25)$$

به منظور بررسی میزان تبدیل در مدل سازی، معادله (25) به صورت معادله بی بعد (26) تبدیل می شود

$$X = 2 \int_0^1 \int_0^1 (1 - \rho^3) \xi d \xi d Z \quad (26)$$

#### ۲-۳- تعریف پارامترهای مدل

به منظور اجرای مدل سازی، ابتدا باید پارامترهای مدل مشخص شود. واکنش سولفورزدایی توسط اکسید روی به صورت زیر انجام می شود.



ثابت سرعت واکنش (27) از معادله آرنیوس به صورت زیر محاسبه می شود [15].

$$k_r = 3.33 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-31400}{RT}\right) \quad (28)$$

ضریب نفوذ موثر سولفید هیدروژن در میان جاذب، شامل دو ترم ضریب نفوذ در گاز و ضریب نفوذ نادرین می باشد [16].

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{\varepsilon_p^2} \left( \frac{1}{D_{AM}} + \frac{1}{D_{AK}} \right) \quad (29)$$

$D_{AM}$  ضریب نفوذ سولفید هیدروژن در گاز می باشد که می تواند توسط معادله چاپمن-انسکوگ<sup>2</sup> محاسبه شود [17].  $D_{AK}$  نیز ضریب نفوذ نادرین می باشد [18]. با توجه با بالا بودن فشار نفوذ نادرین قابل صرف نظر می باشد.

دیگر پارامتر مورد نیاز در مدل سازی ضریب پراکندگی محوری  $D_d$  می باشد که جهت تخمین آن از رابطه (30) استفاده شده است [19].

<sup>3</sup> Reynolds number

<sup>4</sup> Schmidt number

<sup>1</sup> Product layer

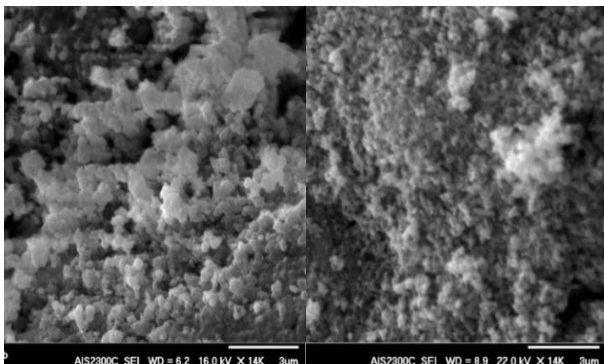
<sup>2</sup> Chapman-Enskog

## بررسی اثر خواص جاذب اکسید روی در فرآیند سولفورزدایی از گاز طبیعی به منظور ارزیابی عملکرد جاذبها

۳۶۰	دمای خروجی (°C)
۴۳/۳	فشار ورودی (بار مطلق)
۴۲	فشار خروجی (بار مطلق)
بخار	فاز
۴/۱۵۵	سطح مقطع (m <sup>2</sup> )
۸/۶۲	طول بستر (m)

جدول ۱- ترکیب خوراک گاز ورودی

مقدار بر حسب درصد	ترکیبات گاز خوراک واحد
۲/۸۸۳	H <sub>2</sub>
۵/۵۷۴	N <sub>2</sub>
۸۵/۸۸	CH <sub>4</sub>
۴/۷۰۲	CO <sub>2</sub>
۰/۹۶۱	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>

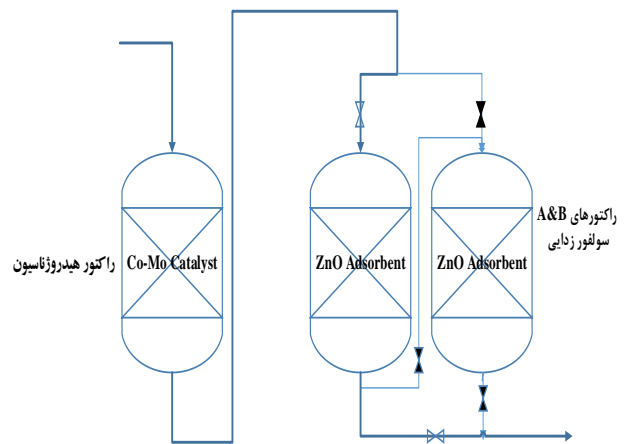


شکل ۳- آ- نمونه‌ی SEM جاذب اکسید روی (نمونه ۱)      شکل ۳- ب- نمونه‌ی جاذب اکسید روی (نمونه ۲)

نتیجه حاصل از BET در جدول (۳) آمده است. به منظور محاسبه اندازه شعاع ذرات کروی داخل قرصها، همان طور که در معادله (۳۲) مشخص است از مساحت سطح حاصل از BET استفاده شده است [۱۵].

$$r_g = \frac{3}{A_{BET} \rho_s} \quad (32)$$

به منظور تعیین میزان حجم حفره‌ها جاذب از تخلخل سنجی جیوه استفاده شده است. با استفاده از حجم حفره‌ها به دست آمده برای هر جاذب می‌توان تخلخل آن جاذب را نیز به دست آورد. تخلخل هر جاذب یک پارامتر مهم در مدل‌سازی به شمار می‌آید. برای جاذب اکسید روی، تخلخل سنجی جیوه انجام شده است. در جدول (۳) نتایج حاصل از تخلخل سنجی جیوه آورده شده است. به منظور تعیین میزان تخلخل بستر جاذب یا  $\epsilon_B$  از معادله (۳۳) استفاده می‌شود. مشخصات مربوط به شکل و اندازه جاذب نیز در جدول (۳) آورده شده است.



شکل ۲- نمودار فرآیند سولفورزدایی از گاز متان

۸۵٪ گاز ورودی متان و مابقی آن نیتروژن، دی اکسید کربن و مقدار کمی از ترکیبات سنگین‌تر مانند اتان و پروپان تشکیل شده است. فشار خروجی از راکتور ۴۳ بار مطلق، می‌باشد. میزان غلظت سولفید هیدروژن در گاز خوراک، براساس اطلاعات طراحی واحد، ۴۰ ppm می‌باشد.

### ۲-۵- مشخصات جاذب اکسید روی

در این مطالعه دو نمونه جاذب تجاری اکسید روی، جاذب تجاری تاپسو<sup>۱</sup> (نمونه ۱) و جاذب تجاری سودکمی<sup>۲</sup> (نمونه ۲) بررسی شدند. به منظور بررسی خصوصیات فیزیکی جاذبها، برای هر جاذب آنالیزهای XRF، BET، SEM و تخلخل سنجی جیوه انجام شد. با آنالیز XRF میزان خلوص اکسید روی در جاذب مشخص شد. با انجام آنالیز BET برای جاذب اکسید روی، مساحت سطح جاذب مشخص شد. با توجه به حجم حفره‌ها حاصل از تخلخل سنجی جیوه، چگالی جاذب و تخلخل قرصها محاسبه شد. شکل (۳-آ و ۳-ب) تصویر SEM نمونه‌های جاذبهای تجاری را نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان دریافت که ذرات دانه‌ای داخل هر قرص جاذب تقریباً کروی شکل می‌باشد [۱۸]. در جدول (۳) مشخصات فیزیکی حاصل از آنالیزهای انجام شده برای جاذب تجاری اکسید روی آورده شده است.

جدول ۱- شرایط عملیاتی و فیزیکی راکتور سولفورزدایی

پارامتر	مقدار
چگالی (kg/m <sup>3</sup> )	۱۴
جریان جرمی در شرایط طراحی (kg/h)	۲۷۱۳۲
دمای ورودی (°C)	۳۷۱

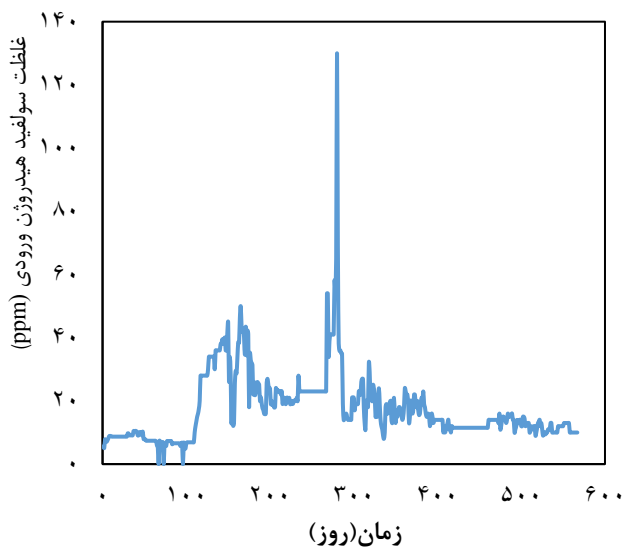
## ۳-۱- اعتبار سنجی مدل

شکل (۴) غلظت سولفید هیدروژن ورودی به راکتور سولفورزدایی از زمان راه اندازی راکتور تا رسیدن به زمان شکست نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل (۴) مشخص می‌باشد، غلظت سولفید هیدروژن به طور معمول زیر ppm ۲۰ بوده است.

نسبت شدت جریان گاز خوراک ورودی به واحد آمونیاک در شرایط واقعی به شدت جریان طراحی، ظرفیت واحد بر مبنای گاز خوراک ورودی نامیده می‌شود. شکل (۵) ظرفیت واحد آمونیاک بر مبنای گاز خوراک ورودی را بر حسب درصد در طول زمان نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشخص می‌شود که به طور متوسط، شدت جریان گاز ورودی به راکتور ۹۲٪ شرایط طراحی یعنی معادل با  $25000 \text{ kg/h}$  می‌باشد.

به منظور محاسبه غلظت متوسط سولفید هیدروژن ورودی به راکتور سولفورزدایی از رابطه‌ی زیر استفاده شده است:

$$\bar{C}_{in} = \frac{\sum C_{in} F_{in}}{\sum F_{in}} \quad (34)$$



شکل ۴- غلظت سولفید هیدروژن ورودی به راکتور سولفورزدایی

در رابطه (۳۴)،  $F_{in}$  شدت جریان ورودی به راکتور بر حسب  $\text{kg/h}$  در هر روز،  $C_{in}$  غلظت سولفید هیدروژن ورودی به راکتور بر حسب ppm در هر روز و همچنین  $\bar{C}_{in}$  غلظت متوسط سولفید هیدروژن ورودی به راکتور سولفورزدایی بر حسب ppm می‌باشد. با توجه به رابطه (۳۴) و داده‌های موجود در جدول‌های (۱) و (۲)، غلظت متوسط سولفید هیدروژن ورودی به راکتور معادل با ppm ۱۷/۳۲ می‌باشد.

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{\rho_{ZnO(bulk)}}{\rho_{ZnO(pure)}(1 - \varepsilon_p)} \quad (33)$$

## جدول ۳- نتایج حاصل از آنالیزهای جاذب‌های تجاری ۱ و ۲

نمونه جاذب اکسید روی	نمونه تجاری ۱	نمونه تجاری ۲
خلوص اکسید روی	۹۹/۵۲٪	۸۹/۴۱٪
شکل جاذب	اکستروود	اکستروود
طول جاذب (mm)	۱۰	۱۰
قطر جاذب (mm)	۴	۴/۵
اندازه شعاع ذرات (nm)	۸۸/۵	۱۷
مساحت سطح ( $\frac{m^2}{g}$ )	۶/۰۱۹۹	۲۸/۱۶۸۴
چگالی توده ( $\text{g/cm}^3$ )	۱/۳	۱/۲۸
حجم حفره‌ها ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	۰/۲۳۳۳	۰/۲۱۳۶
تخلخل قرص	۰/۵۶۶۸	۰/۵۴۵
تخلخل بستر جاذب	۰/۴۶۵	۰/۴۹۸

با توجه به شرایط عملیاتی گاز ورودی به راکتور، اعداد بی بعد رینولدز و اشمیت در جدول (۴) آورده شده است. همچنین با روابط قبلی می‌توان ضریب انتقال جرم، ضریب نفوذ موثر برای هر جاذب را به دست آورد. نتایج محاسبات در جدول (۵) آمده است

## جدول ۴- اعداد بی بعد در شرایط گاز ورودی به راکتور

پارامتر	مقدار
عدد رینولدز	۶۸۳/۳۱
عدد اشمیت	۰/۹۰۰۵

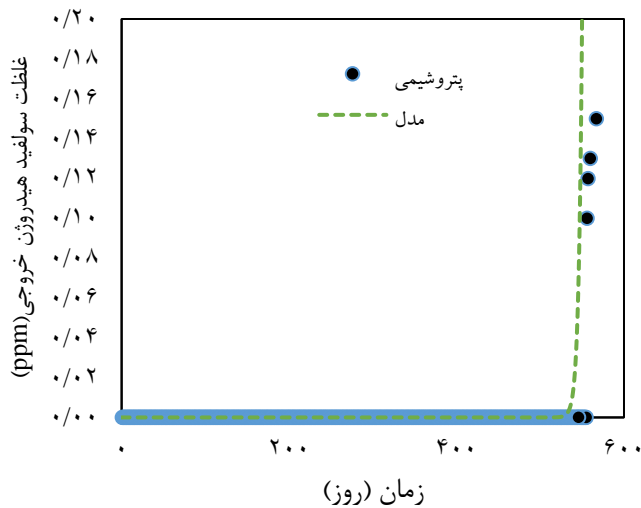
  

جدول ۵- پارامترهای مدل برای جاذب‌های اکسید روی		
پارامتر	نمونه ۱	نمونه ۲
عدد شروع	۷۴	۷۶/۷
ضریب نفوذ موثر ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$5/36 \times 10^{-7}$	$4/94 \times 10^{-7}$
ضریب انتقال جرم ( $\text{m/s}$ )	$1/15 \times 10^{-2}$	$9/85 \times 10^{-2}$

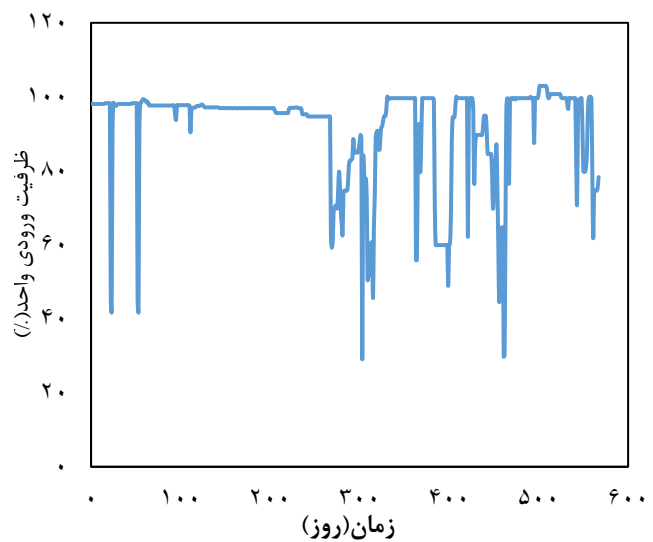
## ۳- نتایج

با توجه به پیچیدگی و روابط متقابل معادلات (۲)، (۱۴) و (۲۳) حاصل از موازنه جرم در بستر، قرص و شرایط مرزی آن‌ها که به صورت معادلات دیفرانسیل جزئی و غیر خطی می‌باشند، هیچ‌گونه راه حل تحلیلی برای این معادلات وجود ندارد. بدین ترتیب باید با استفاده از روش‌های عددی یا تقریبی حل گردد. در این مطالعه از روش تفاضلات محدود مرکزی استفاده شده است.

## بررسی اثر خواص جاذب اکسید روی در فرآیند سولفورزدایی از گاز طبیعی به منظور ارزیابی عملکرد جاذب‌ها



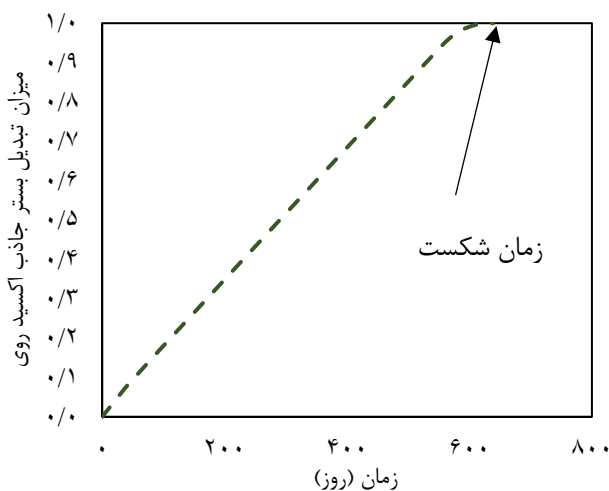
شکل ۶- تغییرات غلظت سولفید هیدروژن خروجی از راکتور



شکل ۵- ظرفیت واحد آمونیاک بر مبنای گاز خوراک ورودی

### ۳-۳- آنالیز حساسیت

به منظور بررسی میزان تاثیر خواص جاذب، در فرآیند سولفورزدایی، ابتدا آنالیز حساسیت انجام می‌شود تا تاثیر پارامترها مشخص شوند. دو پارامتر تخلخل قرص و تخلخل بستر برای جاذب اکسید روی به عنوان خواص جاذب بررسی شدند. به همین منظور با استفاده از شرایط عملیاتی طراحی که در جدول (۲) آمده است و با در نظر گرفتن غلظت ورودی ۴۰ ppm مدل سازی برای نمونه تجاری ۱ انجام شد.



شکل ۷- میزان تبدیل بستر جاذب اکسید روی

### ۳-۳-۱- آنالیز حساسیت تخلخل قرص

شکل (۸) میزان تبدیل اکسید روی در کل راکتور را برای تخلخل‌های متفاوت قرص نشان می‌دهد. با توجه به شکل، با افزایش تخلخل قرص، زمان مورد نیاز برای مصرف کامل جاذب کاهش می‌یابد. افزایش تخلخل جاذب، باعث افزایش فضای

با توجه به شرایط عملیاتی خوراک واحد و بارگیری جاذب تجاری ۱ در راکتور پتروشیمی کرمانشاه، مدل‌سازی انجام گردید. شکل (۶) تغییرات غلظت سولفید هیدروژن خروجی از راکتور را برای نتایج حاصل از مدل‌سازی و داده‌های پتروشیمی نشان می‌دهد. با توجه به نتیجه حاصل از مدل‌سازی، بعد از گذشت ۵۴۸ روز، غلظت سولفید هیدروژن خروجی از حد مجاز (۰/۱ ppm) بیش‌تر می‌شود و به زمان شکست بستر خواهد رسید. با توجه به نتایج حاصل از داده‌های پتروشیمی، زمان شکست بستر ۵۵۶ روز می‌باشد. همان‌طور که در شکل (۶) مشخص می‌باشد نتایج حاصل از مدل برای زمان شکست، به خوبی با شرایط واقعی در صنعت با خطای کم‌تر از ۲٪ تطابق دارد.

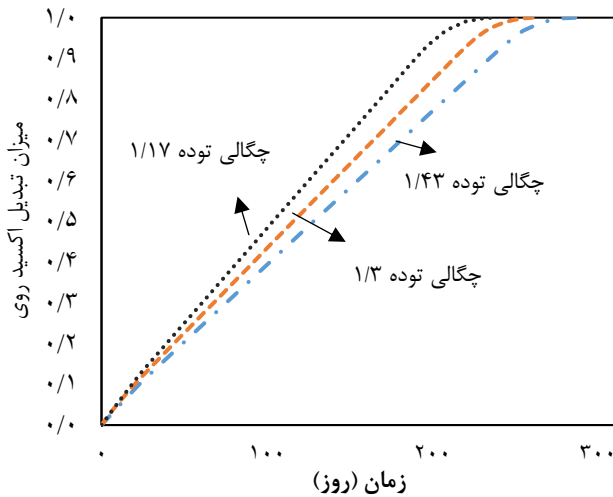
### ۳-۳-۲- بررسی میزان تبدیل جاذب اکسید روی و زمان شکست

در شکل (۷) میزان تبدیل جاذب اکسید روی در کل بستر و تغییرات غلظت سولفید هیدروژن خروجی نسبت به غلظت ورودی نشان داده شده است. هدف از مدل‌سازی، تعیین زمانی می‌باشد که غلظت گاز سولفید هیدروژن خروجی از حد مجاز (کم‌تر از ۰/۱ ppm) بیش‌تر می‌شود. با توجه به شکل، در زمان شکست که حدود ۵۴۸ روز بعد از سرویس‌گذاری بستر می‌باشد ۹۰٪ از کل بستر مصرف شده است.



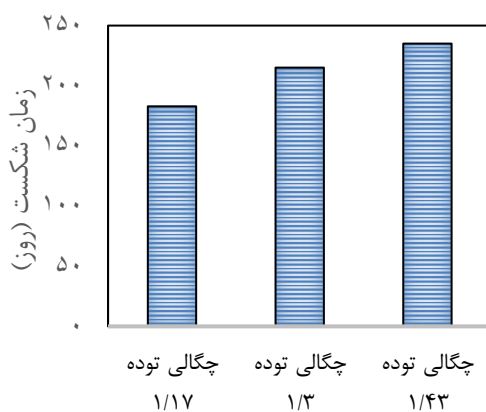
مصرف جاذب می شود، زمان شکست نیز افزایش می یابد. در این تحقیق برای محاسبه افت فشار از معادله ارگان<sup>۲</sup> (۳۵) استفاده شده است، افت فشار بستر به تخلخل بستر وابسته می باشد [۲۰].

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{150(1-\varepsilon_b)^2 G \mu}{\varepsilon_b^3 d_p^2 \rho_g} + \frac{1.75(1-\varepsilon_b) G^2}{\varepsilon_b^2 d_p \rho_g} \quad (35)$$



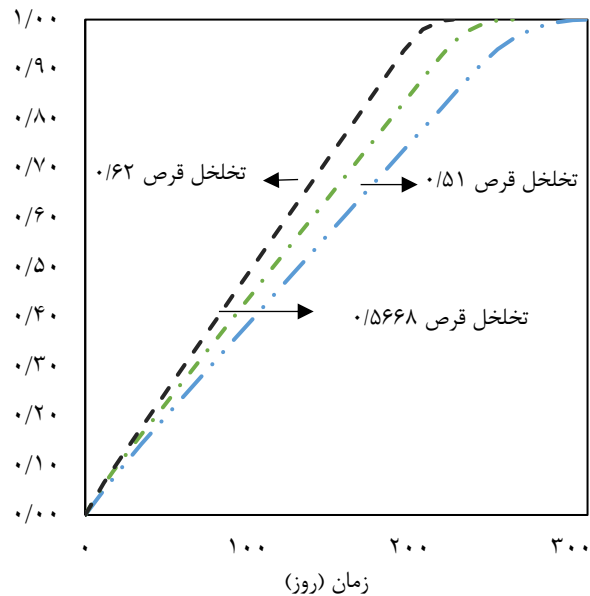
شکل ۹- اثر چگالی توده بر میزان تبدیل جاذب اکسید روی

شکل (۱۲) تغییرات افت فشار بستر را در مقابل تغییر تخلخل بستر نشان می دهد. افزایش چگالی توده باعث کاهش تخلخل بستر می شود. با کاهش تخلخل بستر، میزان افت فشار بستر افزایش می یابد. بنابراین افزایش چگالی توده تا اندازه ای قابل قبول است که منجر به افزایش افت فشار قابل توجهی نگردد.



شکل ۱۰- تاثیر چگالی توده بر روی زمان شکست

خالی در داخل جاذب و کاهش مقدار جاذب بارگیری شده در راکتور می شود. از طرف دیگر با افزایش تخلخل، ضریب نفوذ موثر افزایش می یابد. با توجه به این که نفوذ کنترل کننده فرآیند می باشد. در نتیجه افزایش ضریب نفوذ موثر، باعث افزایش سرعت جذب می شود. این دو پدیده یعنی کاهش مقدار جاذب بارگیری شده در راکتور و افزایش ضریب نفوذ موثر در تقابل با هم هستند.



شکل ۸- میزان تبدیل جاذب اکسید روی در کل راکتور با تخلخل های متفاوت قرص جاذب

شکل (۹) تاثیر تخلخل قرص بر روی زمان شکست را نشان می دهد. با افزایش تخلخل قرص، ضریب نفوذ موثر بالا رفته و در نتیجه مقدار بیش تری از گاز ورودی مصرف می شود اما این افزایش تا تخلخل ۰/۴ ادامه می یابد. زمانی که تخلخل قرص بیش تر از ۰/۴ می شود، با کاهش میزان چگالی جاذب، میزان مصرف گاز سولفید هیدروژن نیز کاهش یافته و زمان شکست کم می شود. بنابراین برای تخلخل قرص یک مقدار بهینه بین تخلخل ۰/۴ تا ۰/۵۵ وجود دارد.

### ۳-۲-۳- آنالیز حساسیت چگالی توده<sup>۱</sup>

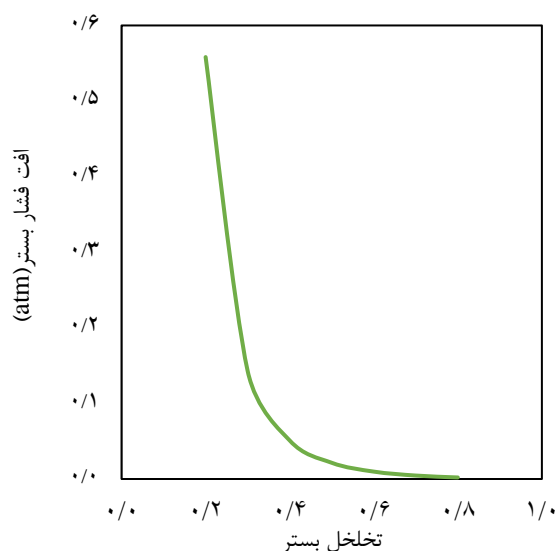
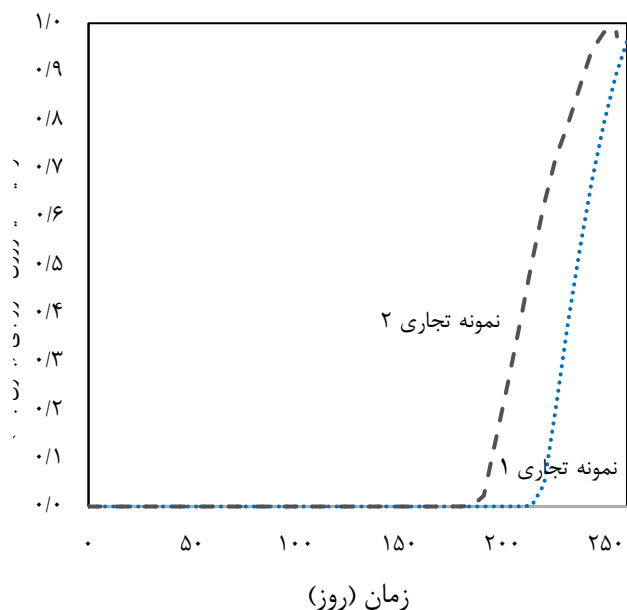
شکل (۱۰) میزان تبدیل اکسید روی را برای چگالی های متفاوت توده نشان می دهد. با توجه به شکل، با افزایش چگالی توده، زمان مصرف جاذب افزایش می یابد. افزایش چگالی توده، باعث کاهش تخلخل بستر می شود.

شکل (۱۱) تاثیر چگالی توده بر روی زمان شکست را نشان می دهد. با افزایش چگالی توده که باعث افزایش زمان

<sup>2</sup> Ergun

<sup>1</sup> Bulk density

## بررسی اثر خواص جاذب اکسید روی در فرآیند سولفورزدایی از گاز طبیعی به منظور ارزیابی عملکرد جاذب‌ها



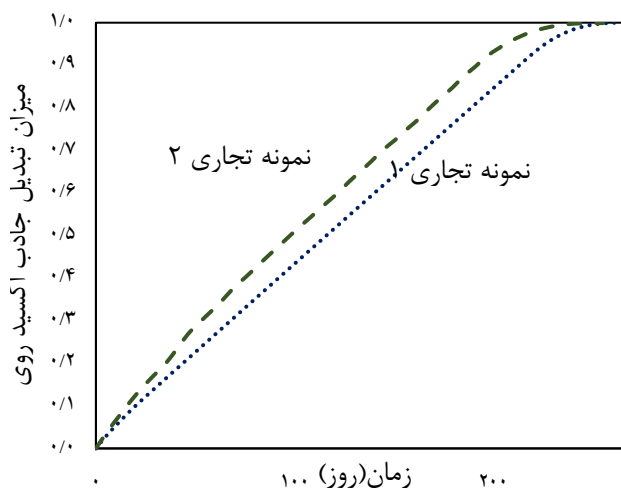
شکل ۱۱- اثر تغییر تخلخل بستر بر روی افت فشار بستر

شکل ۱۲- نتایج حاصل از مدل‌سازی به منظور بررسی تغییرات غلظت گاز سولفید هیدروژن خروجی از راکتور با دو جاذب تجاری شماره ۱ و ۲

### ۳-۴- مقایسه جاذب‌های تجاری ۱ و ۲ در فرآیند سولفورزدایی گاز طبیعی

برای جاذب اکسید روی نمونه ۲ نیز مدل‌سازی فرآیند سولفورزدایی با در نظر گرفتن غلظت ۴۰ ppm برای گاز سولفید هیدروژن ورودی به راکتور، انجام شد. دو پارامتر میزان تبدیل و زمان شکست بسیار مهم می‌باشند. با توجه به این دو پارامتر، جاذبی مناسب است که زمان شکست بالاتری داشته باشد و تا حد امکان کل جاذب بستر مصرف شده باشد.

شکل (۱۳) تغییرات غلظت گاز سولفید هیدروژن خروجی از راکتور را برای دو نمونه جاذب ۱ و ۲ نشان می‌دهد. شکل (۱۴) میزان تبدیل دو نمونه جاذب ۱ و ۲ را نشان می‌دهد. زمان شکست برای جاذب تجاری ۱ و ۲ به ترتیب ۲۱۵ و ۱۸۵ روز می‌باشد. در نقطه شکست، زمانی که غلظت خروجی بیش‌تر از ۰/۱ ppm می‌شود، میزان تبدیل جاذب تجاری ۱ و ۲ به ترتیب، ۹۰٪ و ۸۷٪ می‌باشد. با توجه به بالاتر بودن میزان مورد نیاز برای تعویض بستر و همچنین بالاتر بودن میزان تبدیل جاذب در زمان شکست، جاذب تجاری ۱ برای شرایط عملیاتی به کار رفته در این مطالعه، می‌تواند عملکرد بهتری داشته باشد. با توجه به این‌که تخلخل قرص در هر دو جاذب در محدوده بهینه می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که خلوص اکسید روی در جاذب عامل تاثیرگذاری در زمان شکست می‌باشد. نمونه ۱ با ۹۹٪ اکسید روی نسبت به جاذب ۲ که ۸۹٪ اکسید روی دارد، از زمان شکست بالاتری برخوردار می‌باشد.



شکل ۱۳- بررسی میزان تبدیل دو جاذب تجاری ۱ و ۲

## ۴- جمع بندی

در این پژوهش، مدل سازی حذف سولفید هیدروژن از گاز طبیعی توسط بستر جاذب اکسید روی با استفاده از مدل دانه‌ای انجام گردیده است. عملکرد مدل در مقیاس صنعتی مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور داده‌های عملیاتی مربوط به غلظت سولفید هیدروژن ورودی و خروجی راکتور سولفورزدایی و همچنین شدت جریان گاز ورودی به راکتور از زمان راه‌اندازی راکتور تا رسیدن به زمان شکست، با بررسی داده‌های عملیاتی واحد آمونیاک پتروشیمی محاسبه شدند. مدل سازی راکتور سولفورزدایی با نتایج تجربی تطابق خوبی داشت. نتایج حاصل از مدل برای زمان شکست، به خوبی با شرایط واقعی در صنعت با خطایی کم‌تر از ۲٪ تطابق داشت. با بررسی نمودار میزان تبدیل بستر جاذب، مشخص گردید که در زمان شکست، حدود ۹۰٪ از کل بستر جاذب مصرف شده است. در ادامه به بررسی تاثیر خواص جاذب اکسید روی شامل تخلخل قرص و چگالی توده، روی زمان شکست و میزان تبدیل جاذب پرداخته شد. نتایج نشان دادند که مقدار بهینه تخلخل قرص در محدوده ۰/۴ تا ۰/۵۵ می‌باشد که در آن بالاترین زمان شکست وجود دارد. همچنین مشخص گردید با افزایش چگالی توده زمان شکست افزایش می‌یابد اما این مسئله باعث افزایش افت فشار بستر نیز می‌شود. با مقایسه زمان شکست و کسر تبدیل دو جاذب تجاری ۱ و ۲، مشخص گردید که جاذب تجاری ۱ برای شرایط عملیاتی مذکور، عملکرد بهتری خواهد داشت. با توجه به این که تخلخل قرص در هر دو جاذب در محدوده بهینه می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که خلوص اکسید روی در جاذب ۱ عامل تاثیرگذاری در زمان شکست می‌باشد. نمونه ۱ با ۹۹٪ اکسید روی نسبت به جاذب ۲ که ۸۹٪ اکسید روی دارد، از زمان شکست بالاتری برخوردار می‌باشد. با استفاده از مدل ارائه شده در این مطالعه امکان ارزیابی و مقایسه جاذب های تجاری قبل از بارگیری در راکتور امکان پذیر می‌گردد.

## مراجع

- [1] Atimtay, A.T.(2001), Cleaner energy production with integrated gasification combined cycle systems and use of metal oxide sorbents for H<sub>2</sub>S cleanup from coal gas. Clean products and processes, 2(4): p. 197-208<sup>1</sup>.
- [2] Novochinskii, I.I., et al.,(2004). *Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from steam-containing gas mixtures with ZnO for fuel cell application. 1. ZnO particles and extrudates.* Energy & Fuels, 18(2): p. 576-583.
- [3] Gibson III, J.B. and D.P. Harrison,(1980). *The reaction between hydrogen sulfide and spherical pellets of zinc oxide.* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 19(2): p. 231-237.
- [4] Nashtae, P.S.b. and B. Khoshandam, (2014). *Noncatalytic gas-solid reactions in packed bed reactors: a comparison between numerical and approximate solution techniques.* Chemical Engineering Communications,201(1): p. 120-152.
- [5] Sampath, B., P. Ramachandran, and R. Hughes, (1975). *Modelling of non-catalytic gas–solid reactions—II. Transient simulation of a packed bed reactor.* Chemical Engineering Science, 30(1): p. 135-143.
- [6] Hastaoglu, M.A. and B.E. Jibril,(2003).*Transient modeling of hydrodesulfurization in a fixed-bed reactor.* Chemical Engineering Communications, 190(2): p. 151-170.
- [7] Sohn, H. and J. Szekely, (1972). *A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary—III: A general dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas.* Chemical Engineering Science, 27(4): p. 763-778.
- [8] AFSHAR, E.A. and E.H. ALE, (2012). *Solution of Noncatalytic Packed Bed Reactors Equations by Finite Element Method.*
- [9] Maya, J.C. and F.C. Janna, (2016).*Novel model for non catalytic solid–gas reactions with structural changes by chemical reaction and sintering.* Chemical Engineering Science, 142: p.2.268—58.
- [10] Szekeley, J. and C. Lin, (1976). *The reduction of nickel oxide disks with carbon monoxide.* Metallurgical Transactions B, 7(3): p. 493-495.
- [11] Parandin, M.S. and H. Rashidi, (2018). *Deep desulfurization of natural gas by a commercial ZnO adsorbent: A mathematical study for fixed-bed reactors.* Journal of Natural Gas Science and Engineering, 59: p. 116-123.
- [12] Monazam, E.R., L.J. Shadle, and D.A. Berry,(2008) *Modeling and analysis of S-sorption with ZnO in a transport reactor.* Chemical Engineering Science .(10)13 : p. 2614-2623.

[۱۳] یوند واله، شیدا؛ حامد رشیدی و گلشن سیاحت شایسته، ۱۳۹۵، مطالعه CFD توزیع جریان گاز طبیعی در راکتور جداسازی سولفید هیدروژن، سومین کنفرانس بین المللی دستاوردهای

## بررسی اثر خواص جاذب اکسید روی در فرآیند سولفورزدایی از گاز طبیعی به منظور ارزیابی عملکرد جاذب‌ها

- [19] Green, D.W. and R.H. Perry,(1973). *Perry's Chemical Engineers' Handbook/edición Don W. Green y Robert H. Perry*.
- [20] Salatino, P. and L.(1990). Massimilla, *Pressure drop in flow of a nearly critical fluid through packed beds of spheres*. Chemical Engineering Communications, 93(1): p. 101-109.
- نوین پژوهشی در شیمی و مهندسی شیمی، تهران، کنفدراسیون بین‌المللی مخترعان جهان.
- [14] Khoshandam, B., R. Kumar, and E. Jamshidi,(2005). *Simulation of non-catalytic gas–solid reactions: application of grain model for the reduction of cobalt oxide with methane*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 114(1): p. 10-22.
- [15] Turton, R., et al., (2004). *Evaluation of zinc oxide sorbents in a pilot-scale transport reactor: sulfidation kinetics and reactor modeling*. Industrial & Engineering Chemistry Research,43(5): p. 1235-1243.
- [16] Rashidi, H., H.A. Ebrahim, and B. Dabir,(2013). *Reduction kinetics of nickel oxide by methane as reducing agent based on thermogravimetry*. Thermochimica acta, 561: p. 41-48.
- [17] Bird, R., W. Stewart, and E. Lightfoot, (2007) *Transport Phenomena (revised second ed.) John Wiley & Sons*. New York.
- [18] Rosso, I., et al.,(2003). *Zinc oxide sorbents for the removal of hydrogen sulfide from syngas*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(8): p. 1688-1697.

# Investigating the effect of ZnO adsorbent properties on natural gas desulfurization process to evaluate the performance of the adsorbents

Mohammad sadegh parandin, Hamed Rashidi\*

Chemical Engineering Department, Kermanshah University of Technology, Iran

---

## ABSTRACT

In this research, natural gas desulfurization process by zinc oxide adsorbent was model by using grain model. In order to analyze the adsorbent properties, two commercial samples were tested by BET, XRF, SEM and mercury porosimetry. The results showed that the model with an error of less than 2% corresponds to experimental data. The obtained results from sensitivity analysis indicated that the pellet porosity has the highest breakthrough time within 0.4-0.55. It was also found that by increasing of the bulk density, breakthrough time increases, but also it increases the pressure drop of the bed. Comparing the breakthrough time and conversion of commercial adsorbents samples, it was observed that Topsoe commercial adsorbent (1) had a better performance than Sud-chemie commercial adsorbent for specific operational conditions. The breakthrough time and the conversion of commercial adsorbent 1 has been calculated 215 days and 90%, respectively, and for commercial adsorption 2, 185 days and 87% respectively.

---

## ARTICLE INFO

---

Article history:

Received: March 2, 2019

Received in revised form: July 1, 2019

Accepted: September 17, 2019

---

### Key words:

Non-catalytic gas-solid  
reaction  
zinc oxide  
breakthrough time  
conversion

---

All right reserved.

\* Corresponding author  
h\_rashidi@kut.ac.ir

---