

جاذب های سولفورزدایی در فرایندهای کاتالیستی

ZnO Catalyst (Adsorption) & Direct Reduction
Process Handbook



جاذب‌های سولفورزدایی در فرایندهای کاتالیستی
با رویکرد فرایند ریفرمینگ احیا مستقیم

شرکت آریان کاتالیست فناوری (ایران کاتالیست)

جاذب‌های سولفورزدایی در فرایندهای کاتالیستی
با رویکرد فرایند ریفرمینگ احیا مستقیم

سرشناسه:	کتابچه جاذب‌های سولفورزدایی در فرایندهای کاتالیستی با رویکرد فرایند ریفرمینگ احیا مستقیم
گردآوری مطالب:	واحد تحقیق و توسعه شرکت ایران کاتالیست
نشر:	شرکت آریان کاتالیست فناوری (ایران کاتالیست)
تعداد صفحات:	۳۲ صفحه، قطع وزیری
سال	۱۴۰۴
ویرایش	۰۰

تمامی حقوق برای شرکت آریان کاتالیست فناوری به شماره ثبت ۶۱۵۹۳۵ محفوظ است.

تلفن تماس شرکت ایران کاتالیست: ۰۲۱۷۱۰۵۷۱۱۸

پیشنهادات، نظرات، انتقادات و ارتباط با پشتیبانی در فضای مجازی: ۰۹۹۱۵۰۲۵۱۸۷

ایران کاتالیست مرجع صنعت کاتالیست ایران

شرکت آریان کاتالیست فناور به پستوانه دو دهه فعالیت‌های دانشی در صنعت کاتالیست کشور در قالب گروه‌های فناور، فعالیت‌های حرفه‌ای خود را از سال ۱۴۰۲ به شماره ثبت ۶۱۵۹۳۵ با نام تجاری "ایران کاتالیست" رسماً آغاز نمود.

"ایران کاتالیست" به عنوان مرجع صنعت کاتالیست ایران، در راستای ترویج علوم پیشرفته مهندسی شیمی، مواد و متالورژی و علوم پایه خدمات مبتنی بر فناوری خود را در حوزه‌های تولید دانش فنی، تولید مواد شیمیایی پیشرفته، پایه کاتالیست‌ها، جاذب‌ها، و انواع مولکولارسیوها و همچنین خدمات پایش عملکرد فرآیندهای کاتالیستی به صنایع فولاد، پتروشیمی و پالایش نفت ارائه می‌کند. آزمایشگاه شرکت ایران کاتالیست به عنوان نخستین آزمایشگاه تخصصی صنعت جاذب، کاتالیست و مواد شیمیایی کشور شناخته می‌شود که ارائه دهنده کاملترین آنالیزهای مشخصه‌یابی است.

همچنین واحد تحقیق و توسعه شرکت ایران کاتالیست با ارائه گزارش‌های تفسیری و تحلیل‌های کارشناسی در حوزه آنالیزهای مشخصه‌یابی که مبتنی بر تجربیات و مشاهدات میدانی، مقایسه با نمونه‌های خارجی و گزارش‌های عملکردی می‌باشد، راهکارهای فناورانه خود را به متخصصان صنعت نفت، گاز، پالایش و پتروشیمی ارائه می‌کند. شرکت ایران کاتالیست در کنار کالا و خدماتی که ارائه می‌دهد، به برگزاری سمینارها و دوره‌های آموزشی تخصصی صنعت جاذب و کاتالیست تحت "آکادمی ایران کاتالیست" نیز می‌پردازد. این دوره‌ها توسط اساتید هیئت علمی دانشگاه‌های معتبر کشور و همچنین متخصصین شرکت ایران کاتالیست برگزار می‌گردد.

شایان ذکر است در راستای ترویج علوم پیشرفته، دوره‌های آموزشی آنلاین و نیز کتابچه‌های کاربردی در حوزه‌های مختلف صنایع جاذب، کاتالیست و مواد شیمیایی توسط این شرکت منتشر و از طریق پلتفرم ایران کاتالیست به آدرس irancatalyst.ir عرضه می‌شود.

از همراهان عزیز درخواست می‌گردد تا نقطه نظرات، پیشنهادات، انتقادات خود را از طریق ebrahimi@irancatalyst.ir با ما در میان بگذارند.

باتشکر و تقدیم احترام
احسان ابراهیمی
مدیرعامل شرکت آریان کاتالیست فناور



فهرست

۸	۱-۱ مقدمه
۱۰	۲-۱ مشخصات جاذب سولفورزدایی
۱۰	۳-۱ الگوی بارگیری جاذب
۱۲	۴-۱ فاکتورهای مؤثر بر کارایی جاذب سولفورزدایی
۱۲	۱-۴-۱ اندازه ذره
۱۲	۲-۴-۱ شکل جاذب
۱۳	۳-۴-۱ دانسیته توده
۱۳	۴-۴-۱ استحکام شکست
۱۳	۵-۴-۱ درصد ZnO
۱۳	۶-۴-۱ مساحت سطحی
۱۴	۷-۴-۱ ظرفیت جذب گوگرد
۱۵	۵-۱ پارامترهای بهره‌برداری
۱۷	۶-۱ شروع به کار
۱۷	۷-۱ در حین بهره‌برداری
۱۸	۸-۱ توقف اضطراری و تخلیه
۲۰	۹-۱ بسته‌بندی و حمل
۲۱	۱۰-۱ بارگذاری
۲۱	۱-۱۰-۱ نیازمندی‌های پیش از بارگذاری
۲۲	۲-۱۰-۱ بارگذاری
۲۴	۱۱-۱ ایمنی
۲۴	۱-۱۱-۱ مشخصات محصول
۲۴	۲-۱۱-۱ ترکیب شیمیایی
۲۴	۳-۱۱-۱ تأثیر بر سلامت
۲۴	۴-۱۱-۱ کمک‌های اولیه
۲۴	۵-۱۱-۱ خطر آتش‌سوزی
۲۵	۶-۱۱-۱ انتشارات زیست‌محیطی
۲۵	۷-۱۱-۱ حمل و ذخیره‌سازی
۲۵	۸-۱۱-۱ کنترل‌های لازم/ محافظت پرسنل
۲۵	۹-۱۱-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی

۶ ♦ جاذب‌های سولفورزدایی در فرایندهای کاتالیستی

۲۵	۱۰-۱۱-۱ پایداری و فعالیت مجدد
۲۶	۱۱-۱۱-۱ اطلاعات سم‌شناسی
۲۶	۱۲-۱۱-۱ ملاحظات مصارف
۲۷	منابع

جاذب‌های سولفورزدایی در فرایندهای کاتالیستی
با رویکرد فرایند ریفرمینگ احیا مستقیم

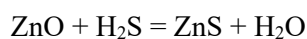
جاذب سولفورزدایی

۱-۱ مقدمه

سولفید هیدروژن ماده‌ای سمی با بوی نامطبوع و خورنده است که علاوه بر آن، یک سم شناخته‌شده برای کاتالیست‌های صنعتی است. همان‌گونه که در فصول قبل اشاره شد، کاتالیست‌های نیکل مورد استفاده در ریفرمرهای احیای مستقیم آهن نسبت به مسمومیت با ترکیبات گوگرد بسیار حساس هستند و حضور سولفید هیدروژن باعث کاهش بازدهی کاتالیست و در نهایت، کاهش ظرفیت تولید می‌شود؛ از این رو، غلظت گوگرد در گاز ورودی به تیوب‌های ریفرمر باید تا زیر ۳ppm کاهش یابد.

سولفورزدایی گاز طبیعی برای ریفرمر میدرکس زمانی در نظر گرفته می‌شود که مقدار سولفور از ۲۰ppmv تجاوز کند.

روش سولفورزدایی مناسب بستگی به فاکتورهای زیادی از قبیل مقدار سولفور، مقدار سولفور خروجی مطلوب، ترکیبات خاص سولفوری که باید حذف شود و آنالیز و فشار جریان گاز حاوی سولفور دارد. چندین روش شیمیایی برای حذف سولفید هیدروژن ارائه شده است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به استفاده از فسفات، اکسید آهن، جاذب کربن فعال، غربال مولکولی و اکسید روی اشاره کرد. در میان روش‌های اشاره‌شده، در حال حاضر، حذف سولفید هیدروژن با استفاده از جاذب اکسید روی متداول‌ترین روش است. این جاذب که کاتالیست گوگردزدایی نامیده می‌شود، مخلوطی از ZnO و اکسید آلومینیوم، به همراه برخی مواد پرکننده است. اکسید روی برای حذف سولفید هیدروژن بسیار فعال است و ظرفیت بالایی برای جذب گوگرد دارد و همچنین نسبت به بخار آب خنثی است. سولفید هیدروژن با توجه به واکنش نشان‌داده‌شده در زیر، با اکسید روی واکنش می‌دهد و به سولفید روی تبدیل می‌شود.



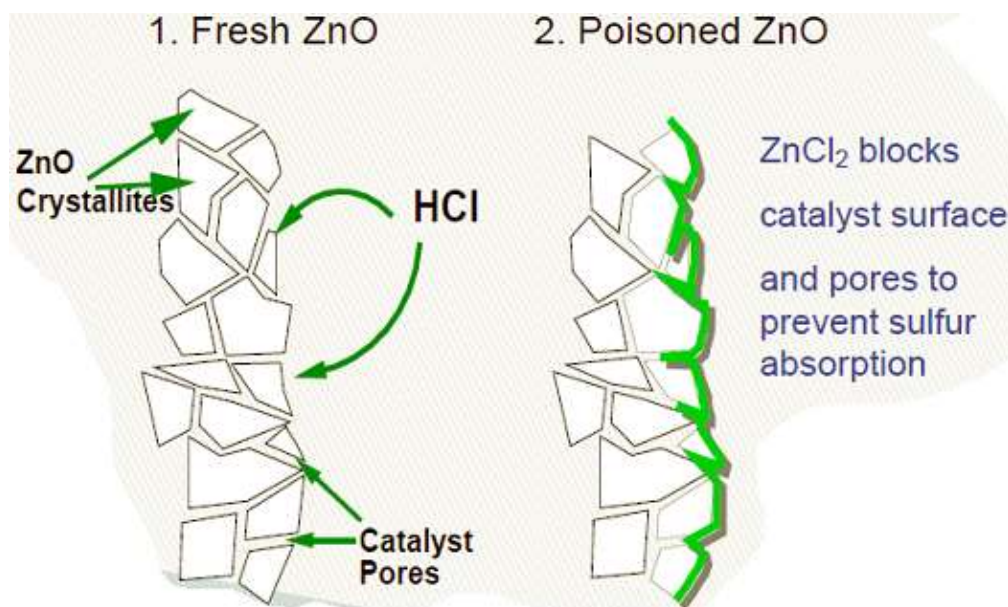
ساختار کریستالی ZnO، شش وجهی و ساختار کریستالی ZnS، مکعبی است. تغییر از ساختار کریستالی شش وجهی به مکعبی، شامل تغییرات ساختاری شدیدی است، زیرا قرار گرفتن یون سولفید با ابعاد کمی بزرگتر، درون شبکه، نیاز به افزایش حجم اتمی ۸۷ درصدی دارد. گفتنی است در طی مراحل جذب سولفید هیدروژن بر روی اکسید روی، سرعت مراحل مختلف واکنش می تواند به روش های مختلف با دما و سایر شرایط بیرونی تغییر کند. در عمل، اغلب نفوذ شبکه ای و نفوذ درون تخلخل ها تعیین کننده سرعت کلی واکنش است.

سرعت واکنش تابعی از دما، فشار و فرایندهای نفوذ است. هر مولکول H_2S ، پیش از انجام واکنش و تولید سولفید روی و آب، باید درون اکسید روی نفوذ کند. آب تولیدی باید از محل واکنش در درون جاذب به سمت خارج نفوذ کند؛ در حالی که، سولفید روی درون لایه های داخلی جاذب تشکیل، و جایگزین اکسید روی می شود. این فرایند ادامه می یابد، تا زمانی که کل ساختار به سولفید روی تبدیل شود. مقدار سولفید هیدروژن جذب شده به وسیله اکسید روی، وابسته به مقدار آن در گاز ورودی و میزان تماس گاز و بستر ZnO و همچنین ظرفیت جذب اکسید روی است. نتایج آزمایشگاهی نشان داده است که، در ابتدای کار، غلظت H_2S در گاز ورودی به بستر سولفورزدا، تنظیم و تعیین کننده واکنش جذب گوگرد است. در دماهای پایین تر از $200^{\circ}C$ ، سرعت واکنش سطحی بین گاز و جاذب تعیین کننده است و در دماهای بالاتر از $400^{\circ}C$ ، سرعت نفوذ گاز درون کاتالیست، تعیین کننده سرعت واکنش است.

از آنجا که سولفید هیدروژن به وسیله واکنش شیمیایی حذف می شود، سولفید هیدروژن باقی مانده، با استفاده از تعادل ترمودینامیکی واکنش کنترل می شود. برخلاف جذب فیزیکی، که در آن از غریبال مولکولی یا کربن استفاده می شود، گوگرد باقی مانده از فشار جزئی و طبیعت ترکیبات گوگرد موجود تأثیر نمی پذیرد.

همچنین برخلاف غریبال مولکولی، اکسید روی تشکیل COS را تسریع نمی سازد؛ درواقع، COS را به وسیله ثابت سازی گوگرد به صورت سولفید روی حذف می کند. یکی از عوامل مسمومیت کاتالیست ZnO، وجود کلر (Cl) درون گاز ورودی به بستر کاتالیست گوگردزدایی است. Cl با بخار آب، HCl تولید می کند و پس از تماس با ZnO، تولید $ZnCl_2$ حاصل می شود که به صورت یک پوسته سخت، سطح کاتالیست را می پوشاند و کاتالیست گوگردزدایی را غیرفعال می کند. (شکل ۱-۱).

حجم بهینه کاتالیست مورد نیاز برای هر واحد، به چندین فاکتور بستگی دارد که از جمله آنها می توان به شرایط بهره برداری، مقدار گوگرد گاز فرایند و برنامه تعمیراتی واحد اشاره کرد.



شکل ۱-۱ تأثیر کلر بر کارایی جاذب سولفورزدا.

۲-۱ مشخصات جاذب سولفورزدایی

در جدول ۱-۱ مشخصات فیزیکی و شیمیایی یک نوع جاذب گوگردزدایی بارگیری شده در دو رآکتور سولفورزدایی، با قطر ۵/۵ متر و ارتفاع ۲/۵ متر، در یک واحد احیای مستقیم آهن نشان داده شده است.

۳-۱ الگوی بارگیری جاذب

الگوی بارگیری جاذب برای مخزنی با قطر ۵/۵m و ارتفاع ۲/۵m در شکل ۲-۱ آورده شده است. مقدار جاذب مورد نیاز برای بارگیری مخزن، بر اساس حجم مخزن و دانسیته توده جاذب تعیین می شود. بنابراین برای نمونه و بر اساس مشخصات فیزیکی گزارش شده در جدول ۱-۱، مقدار کاتالیست و گلوله های سرامیکی موردنیاز برای بارگیری درون هر مخزن عبارت است از:

$$20\text{mm} \text{ قطر گلوله های سرامیکی} = 3.14 \times 2.75^2 \times 0.3 \times 1.5 \times 1000 = 10685 \text{ Kg}$$

$$50\text{mm} \text{ قطر گلوله های سرامیکی} = 3.14 \times 2.75^2 \times 0.1 \times 1.45 \times 1000 = 4100 \text{ Kg}$$

$$\text{ZnO کاتالیست} = 3.14 \times 2.75^2 \times 2.1 \times 1.2 \times 1000 = 64827 \text{ Kg}$$