جاذب های سولفورزدائی اکسید روی تولیدی گسترش فناوری خوارزمی

حسن نوایی
مدیرعامل شرکت گسترش فناوری خوارزمی

جاذب های سولفورزدائی اکسید روی پرکاربردترین و مهم ترین جاذب مورد استفاده برای سولفورزدایی و حذف سولفید هیدروژن از گاز طبیعی، گاز سنتز و جریان دی اکسیدکربن در صنایع پتروشیمی و فولاد است. تاثیر مخرب سولفور (H2S) بر روی کاتالیست های مورد استفاده در واحدهای فولاد، پالایشگاهی و پتروشیمی خصوصاً کاتالیست‌های ریفرمینگ نیکل به صورتی است که سبب می شود که میزان فعالیت کاتالیست ها به طور موقت یا دائمی کاهش پیدا کرده و سرعت تولید کاهش چشم گیری یابد. از دیگر مضرات ورود سولفور به درون راکتورها، می توان به کاهش طول عمر کاتالیست های مورد استفاده در ریفرمرهای تولید گاز احیاء اشاره کرد.

از خصوصیات مهم مورد نیاز جاذب ها، دانسیته مناسب شارژ، میزان استحکام بالای قطعات، داشتن سطح ویژه، اندازه و حجم حفرات مناسب، ظرفیت جذب بالای سولفور، میزان پایین سایش قطعات (تولید پودر در اثر عبور گاز از درون بستر) و افت فشار بستر است.

دستیابی به بالاترین حد در مورد کلیه این پارامترها به طور همزمان با هم به سبب تضاد ماهیتی امکان پذیر نیست و تنها با توجه به پارامترهای فرآیندی و عملیاتی که جاذب باید در آن H2S را از جریان گاز حذف کند می توان مقدار بهینه ای برای این خصوصیات فیزیکی و شیمیایی تعیین کرد. به عبارت دیگر تولید یک نوع جاذب که بتوان برای کلیه فرآیندها مورد استفاده قرار بگیرد و بهترین عملکرد را در حذف سولفور داشته باشد امکان نداشته و جاذب های مورد استفاده در واحدهای پالایشگاهی، پتروشیمی، گاز، واحدهای شیمیایی و احیاء مستقیم با هم تفاوت دارند. تنظیم و بهینه سازی این خصوصیات، در حین فرآیند تولید امکان پذیر بوده و با ایجاد تغییرات در نوع پارامترهای سنتز، کلسیناسیون، شکل دهی مواد و مقادیر اختلاط مواد انجام می شود.

مقدمه

گاز سنتز ($Syngas\ CO+H_2$) منبع مهمی براي توليد محصولات پتروشيمي مانند اوره آمونياک، متانول، آهن اسفنجی، دي متيل اتر و بسیاری از ترکیبات دیگر و علاوه بر آن توليد سوخت هاي مايع به روش فيشر- تروپش است. گاز سنتز از تبديل يا ريفرم گاز طبيعي (عمدتاً متان) بدست مي‌آيد (رابطه ۱).

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \text{رابطه ۱}$$

فرآیند متداول ریفرمینگ گاز طبیعی توسط واکنش گاز طبیعی با بخار آب و با کمک کاتالیست‌های حاوی فلز فعال نیکل با پایه‌های آلفا آلومینا، آلومینات کلسیم یا آلومینات منیزیم انجام می‌شود. یکی از چالش‌های کاتالیست‌هاي پایه نیکل جهت دستیابی به فعالیت مناسب و پایدار کاتالیستی عبارت است از مسمویت کاتالیست توسط ترکیبات کلردار، ترکیبات سولفوردار، تشکیل کربن(کک) بر روی کاتالیست و مسدود شدن نقاط فعال کاتالیستی و همچنین کلوخه شدن یا سینترین ذرات نیکل فلزی موجود بر روی سطح کاتالیست است. سولفور موجود درجریانات گازی مانند گازطبیعي مي‌تواند به شکل‌هاي مختلفی مانند ترکیبات آلي سولفوردار از جمله مرکاپتان‌ها و تیوفنها یا گاز سولفید هیدروژن باشد.

در اثر وجود این عوامل غیرفعال کننده کاتالیست ها با کاهش فعالیت مواجه می‌شوند و در نتیجه راندمان واحدهای تولیدی کاهش می یابد. بنابراین لازم است که این عوامل تحت کنترل قرار گرفته یا در مورد سموم کاتالیستی از ورود آنها به بستر کاتالیستی جلوگیری شود. از این رو زدودن سولفور به صورت H_2S از خوراک واحدهای صنعتی قبل از ورود به راکتور بسیار ضروري و غیرقابل صرف‌نظر می باشد.

حذف سولفید هیدروژن از گاز طبیعي مي تواند توسط اکسیدهاي فلزي مختلفي مثل اکسید روی، اکسید کلسیم، اکسید آهن، اکسید مس و اکسید منگنز طبق رابطه ۲ انجام شود.

$$M_xO_y(s) + yH_2S \leftrightarrow M_xS_y(s) + yH_2O\ (g) \qquad \text{رابطه ۲}$$

به دلیل ترمودینامیک مناسب واکنش اکسید روی با H_2S (رابطه ۳) و قیمت اقتصادی و پایین روی نسبت به سایر فلزات جاذب، جاذب‌هاي اکسید روي پرکاربردترین و مهم ترین ترکیبات مورد استفاده در صنعت به منظور حذف گوگرد از گازهاي اولیه در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی می‌باشند. بنابراین طراحی روشی براي سنتز اکسید روي به عنوان ماده اولیه برای تهیه این گونه جاذب‌ها و بهینه کردن ریزساختار جاذب از اهمیت زیادی برخوردار است.

شکل ۱. جاذب سولفورزدائی اکسید روی

$$ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O \qquad \text{رابطه ۳}$$

تولیدکنندگان جاذب های اکسیدروی در تلاش هستند تا میزان ظرفیت جذب سولفور توسط جاذب را به بالاترین حد رسانده و در کنار آن سایر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی جاذب مثل سطح ویژه، استحکام فشاری قطعات شکل‌دهی شده، حجم حفرات و مقاومت در برابر ترکیبات نامطلوب موجود در خوراک را بهبود دهند. به علاوه کاهش هزینه تولید با انتخاب مواد اولیه ارزان‌تر و یا پیدا کردن روشی که نیازمند به انرژی کمتری باشد یکی از اهداف همه تولیدکنندگان است. به منظور رسیدن به این اهدف تحقیقات بر روی فرمولاسیون‌های جدید، روش های سنتز و شکل دهی بهینه تر و همچنین افزودن پروموترها برای بهبود خواص جاذب ها همواره ادامه دارد.

شکل ۲. جاذب های تولیدی و بسته بندی شده سولفورزدائی اکسید روی شرکت گسترش فناوری خوارزمی

از مهم ترین مشکلات جاذب های اکسید روی موجود در بازار پایین بودن استحکام و یا پایین بودن جذب سولفور آن ها است. قطعاتی که استحکام پایینی دارند در طی فرآیند حمل و نقل و یا در حین فرآیند سولفور زدایی در اثر عبور جریان سریع گاز شکسته و یا پودر شده و موجب مشکلات عدیده ای در خطوط تولید می شوند. همچنین در صورت نامناسب بودن توزیع حفرات در بدنه قطعات جاذب و عدم نفوذپذیری مغز قطعه، ظرفیت جذب سولفور توسط جاذب کم می شود که در این حالت بخشی از اکسید روی موجود در جاذب به صورت دست نخورده و واکنش نداده باقی می ماند و این امر موجب افزایش هزینه و کاهش راندمان در خطوط تولید وابسته می شود.

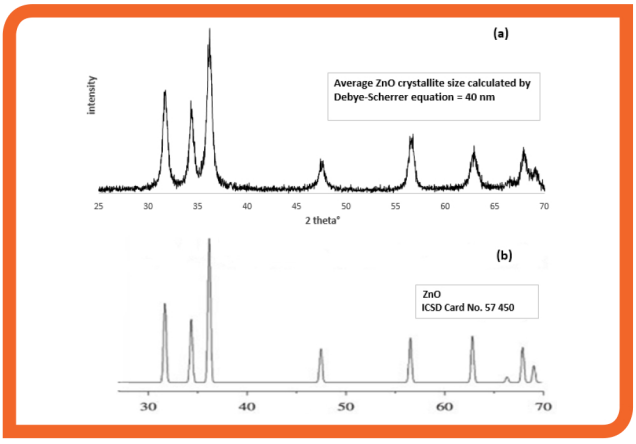
روش تولید

اجزاء اصلی تشکیل دهنده جاذب تهیه شده در اینجا اکسید روی و بایندر مناسب است. در این نوع جاذب، جزء اصلی و فعال جاذب (۸۵-۹۵ ٪ وزنی) و بایندر(۵-۱۵٪ وزنی) نیز به عنوان استحکام دهنده عمل می کند. همان طور که در بالا بیان شد، در این جاذب ها خصوصیاتی همچون سطح ویژه، میزان حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات در کنار دانسیته توده ای و دانسیته خود قطعه، میزان استحکام قطعات تولیدی و مقاومت در برابر سایش باید بر اساس فرآیندی که در آنها جاذب مورد استفاده است دقیقاً تنظیم شده یا به عبارت دیگر یک جاذب سفارشی تولید شود. مقدار اکسید روی درون جاذب نیز پارامتر موثری بوده که بر روی خصوصیات فوق و نهایتاً میزان جذب تاثیر مستقیم دارد. باید دقت داشت تولید جاذب با سطح ویژه و حجم حفرات بالا در کنار استحکام و دانسیته شارژ مناسب، هنر سازنده جاذب است. همچنین میزان ظرفیت جذب این جاذب باید با توجه به خصوصیات و پارامترهای فرآیندی متناسب باشد که این ظرفیت متاثر از خصوصیات فیزیکی شمیایی بیان شده در بالا می باشد.

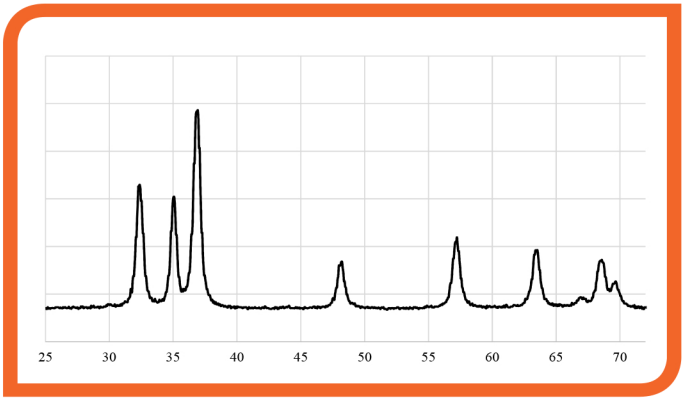
روش تولید به این صورت است که ابتدا با فرآیند خاصی اکسید روی مزوحفره نانوساختار با خصوصیات مناسب (سطح ویژه، اندازه تخلخل ها و حجم حفرات مناسب) تهیه می شود. سپس اکسید نانوساختار تولیدی با بایندر مناسب مخلوط شده و با اضافه نمودن افزودنی های مناسب مانند ماده روانساز، رطوبت مناسب و یک بایندر خاص دیگر، شکل دهی با روش اکستروژن انجام شده و سپس جاذب خشک و در دمای مناسب جهت دستیابی به مقدار سطح ویژه، دانسیته قطعه و میزان حجم حفره مناسب کلسینه می شود تا محصول نهایی به دست آید. نتیجه آنالیز شیمیایی محصول نهایی نشان دهنده میزان اکسید روی بیشتر از ۹۰ درصد در نمونه ها است و باقیمانده شامل بایندر مورد استفاده می باشد.

شکل ۳. بشکه های حاوی جاذب های سولفورزدائی تولیدی این شرکت.

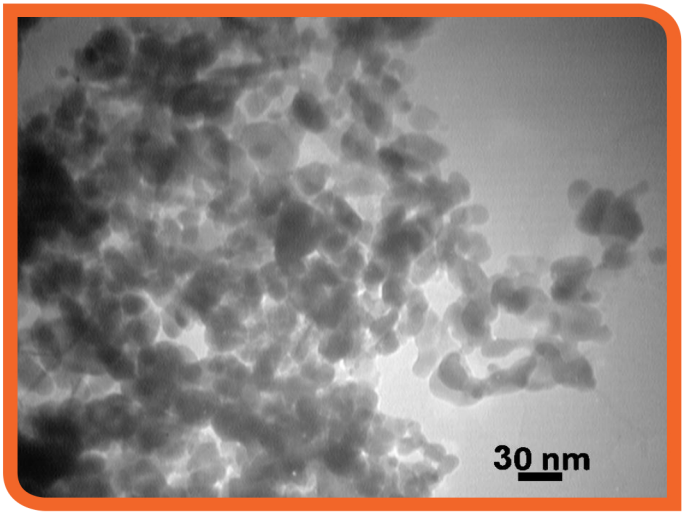
آنالیزهای پراش پرتوی ایکس پودر سنتز شده در شکل۴ آورده شده است. همچنین آنالیز XRD جاذب تجاری سولفورزدائی Actisorb S۲ تولیدی شرکت خارجی (Sud-Chemie India) در شکل ۵ آورده شده است.



شکل ۴. آنالیزXRDجاذب سولفور- بر اساس روش دبای شرر میانگین اندازه کریستالیست‌هایZnO ۴۰ نانومتراست (a) کارت ICSDاکسید روی با شماره ۴۵۰ ۵۷ (b)



شکل ۵.آنالیزXRD کاتالیست سولفورزدائیActisorb S۲ تولید شده توسط شرکت خارجی Sud-Chemie India



شکل ۶. آنالیز TEM جاذب سولفورزدائی تولیدی شرکت خوارزمی با ریزساختاری نانومتری و یکنواخت

با استفاده از آنالیز XRD، اندازه میانگین کریستالیت های ZnO جاذب تولیدی این شرکت بر اساس روش دبای شرر حدود nm۴۰ میباشد. دانه های نانومتری جاذب همچنین در تصویر TEM دیده می شوند (شکل ۶)

در جدول ۱ نتیجه آنالیز مربوط به سطح ویژه به روش BET نمونه های تجاری تولیدی شرکت های Sud-Chemie India و خوارزمی نشان داده شده است که نتایج نشان دهنده سطح معادل جاذب تولیدی این شرکت در مقایسه با نمونه تجاری خارجی می باشد.

از مهم ترین خصوصیات یک جاذب رشته ای اکسید روی، میزان استحکام قطعات است زیرا حین بارگذاری یا حمل و نقل ممکن است در صورت داشتن استحکام اندک، قطعات زیادی خرد شده و به همین سبب افت فشار بستر در ابتدای امر

نام نمونه	نتیجه آنالیز BET (متر مربع بر گرم)
جاذب سولفورزدایی تولیدی خوارزمی	۴۸,۸۸
جاذب سولفورزدایی تولیدی Sud-Chemie	۴۵,۱

جدول ۱. نتیجه آنالیز اندازه گیری سطح ویژه یک نمونه جاذب سولفورزدایی اکسید روی

و حتی حین عملیات بالاتر از حالت عادی باشد. میزان استحکام قطعات تولیدی این شرکت در قیاس با نمونه های خارجی نیز بالاتر بوده به نحوی که میزان میانگین استحکام بیش از ۱۰۰ قطعه جاذب خوارزمی بیش از ۸ و همین میزان این پارامتر در مورد همین تعداد نمونه از جاذب Actisorb S۲ تولیدی شرکت Sud-Chemie India زیر۷ بود.

مقدار سایش قطعات تولیدی این شرکت از دیگر پارامترهای بسیار مهم بوده که نقش اساسی در تعیین میزان افت فشار بستر جاذب دارد. در واقع این پارامتر یکی از مهم ترین پارامترهایی است که خصوصاً واحدهای احیاء مستقیم با آن مواجه هستند و اکثراً مخازن مورد استفاده در این واحدها قبل از رسیدن به حالتی که Breakthrough در آن ها رخ دهد به سبب افت فشار بالا از سرویس خارج شده و جاذب ها تخلیه می شوند. یکی از مواردی که ایجاد افت فشار می کند تولید پودرهای ناشی از سایش جریان گازی از روی قطعات است. میزان سایش قطعات تولیدی این شرکت طبق برگه مشخصات فنی محصول تولیدی زیر ۵ درصد است که طبق اندازه گیری با دستگاه اندازه گیری سایش ۳,۸ درصد به‌طور میانگین برای Batch های مختلف تولیدی بوده در حالی که این عدد در مورد نمونه Actisorb S۲ تولیدی شرکت Sud-Chemie India تا ۹ درصد گزارش شد که نشان از کاهش کمتر افت فشار بستر با زمان در مورد کاتالیست‌های تولیدی این شرکت دارد. در واقع کاهش میزان درصد فضاهای خالی یکی از دلایل افزایش میزان افت فشار است. البته دلایل دیگر همچون ورود خاکه و پودرها از تجهیزات بالادستی یا کلوخه ای شدن ذرات در اثر دمای بالا نیز تاثیرگذار است.

یکی از مهم ترین پارامترهای تولیدی میزان دانسیته شارژ است. این پارامتر در واقع میزان کیلوگرم جاذب شارژ شده در یک حجم مشخص را نشان می دهد. دستیابی به عدد بالاتر مطلوب تر بوده ولی باید دقت داشت که این امر موجب کاهش میزان حجم تخلخل های قطعات و کاهش شدید سطح نشود. میزان دانسیته توده ای اندازه گیری شده جاذب های تولیدی این شرکت در قیاس با نمونه خارجی یکسان و حدود ۱,۲ kg/L بود.

در نهایت میزان ظرفیت جذب جاذب سولفور تولیدی این شرکت، اندازه‌گیری شده توسط پژوهشگاه صنعت نفت، در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد، میزان سرعت فضایی ۲۰۰۰ بر ساعت و فشار اتمسفری که مشابه شرایط موجود در واحدهای احیاء مستقیم است برابر ۲۹ درصد اندازه گیری شد که مشابه نمونه خارجی است. لازم به ذکر است میزان ظرفیت جذب نمونه های جاذب با افزایش دما افزایش می یابد ولی میزان دمای فرآیند نباید از ۴۰۰ درجه سانتی گراد فراتر رود زیرا باعث افت تدریجی سطح ذرات اکسید روی در اثر فرآیند کلوخه شدن شده و میزان جذب کاهش می یابد.