جاذب‌های سولفورزدائی اکسید روی تولیدی شرکت گسترش فناوری خوارزمی

از: مهندس حسن نوائی مدیرعامل شرکت دانش‌بنیان گسترش فناوری خوارزمی

گسترش فناوری خوارزمی

جاذب‌های سولفورزدائی اکسید روی پرکاربردترین و مهم ترین جاذب مورد استفاده برای سولفورزدایی و حذف سولفید هیدروژن از گاز طبیعی، گاز سنتز و جریان دی‌اکسید کربن در صنایع پتروشیمی و فولاد است.

شکل (۱)
جاذب سولفورزدائی اکسید روی

ماهنامه پردازش: تاثیر مخرب گاز سولفید هیدروژن (H_2S) یا همان سولفور برروی کاتالیست‌های مورداستفاده در واحدهای فولاد، پالایشگاهی و پتروشیمی خصوصاً کاتالیست‌های ریفرمینگ حاوی فلز فعال نیکل به صورتی است که سبب می‌شود که میزان فعالیت کاتالیست‌ها به‌طور موقت یا دائمی کاهش پیدا کرده و متعاقب آن سرعت تولید کاهش چشم‌گیری یابد. از دیگر مضرات ورود سولفور به درون راکتورها، می‌توان به کاهش طول عمر کاتالیست‌های مورد استفاده در ریفرمرهای تولید گاز احیاء اشاره‌کرد.از خصوصیات مهم مورد نیاز جاذب‌ها، دانسیته مناسب شارژ، میزان استحکام بالای قطعات، داشتن سطح بهینه، اندازه و حجم حفرات مناسب، ظرفیت جذب بالای سولفور، میزان پایین سایش قطعات (تولید پودر دراثر عبور گاز از درون بستر) و افت فشار پایین در بستر در ابتدا و انتهای طول عمر جاذب است. دست‌یابی به بهترین مقدار در مورد کلیه این پارامترها به طور همزمان باهم به سبب تضاد ماهیتی امکان‌پذیر نیست و تنها باتوجه به پارامترهای فرآیندی و عملیاتی که جاذب باید در آن H_2S را از جریان گاز حذف کند می‌توان مقدار بهینه‌ای برای این خصوصیات فیزیکی و شیمیائی تعیین کرد. به عبارت دیگر تولید تنها یک گرید جاذب که بتواند برای کلیه فرآیندها مورد استفاده قرار بگیرد و بهترین عملکرد را در حذف سولفور داشته باشد امکان نداشته و جاذب‌های مورد استفاده در واحدهای پالایشگاهی، پتروشیمی، گاز، واحدهای شیمیایی واحیاء مستقیم از لحاظ خصوصیات فیزیکی- شیمیائی با هم تفاوت دارند. تنظیم و بهینه‌سازی این خصوصیات، در حین فرآیند تولید امکان‌پذیر بوده و با ایجاد تغییرات در نوع پارامترهای سنتز، کلسیناسیون، شکل‌دهی مواد و مقادیر اختلاط مواد انجام می‌شود.

گازسنتز (Syngas $CO+H_2$) منبع مهمی برای تولید محصولات پتروشیمی مانند اوره آمونیاک، متانول، آهن‌اسفنجی، دی متیل اتر و بسیاری از ترکیبات دیگر و علاوه بر آن تولید سوخت‌های مایع به روش فیشر-تروپش است. گاز سنتز از تبدیل یا ریفرم گاز طبیعی (عمدتاً متان) به‌دست می‌آید

رابطه (۱)

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

فرآیند متداول ریفرمینگ گازطبیعی توسط واکنش گازطبیعی با بخارآب و با کمک کاتالیست‌های حاوی فلزفعال نیکل با پایه‌های آلفا آلومینا، آلومینات‌کلسیم یا آلومینات منیزیم انجام می‌شود.

یکی از چالش‌های کاتالیست‌های حاوی فلز فعال نیکل جهت دست‌یابی به فعالیت مناسب و پایدار کاتالیستی عبارت است از مسمویت کاتالیست توسط ترکیبات کلردار، ترکیبات سولفوردار، تشکیل کربن (کک) برروی کاتالیست و مسدودشدن نقاط فعال

کاتالیستی و همچنین کلوخه شدن یا سینترینگ ذرات نیکل فلزی موجود بر روی سطح کاتالیست است.

سولفور موجود در جریانات گازی مانند گازطبیعی می‌تواند به شکل‌های مختلفی مانند ترکیبات‌آلی سولفوردار از جمله مرکاپتان‌ها و تیوفن‌ها یا گاز سولفیدهیدروژن باشد. در اثر وجود این عوامل غیرفعال کننده کاتالیست‌ها با کاهش فعالیت مواجه می‌شوند و در نتیجه راندمان واحدهای تولیدی کاهش می‌یابد. بنابراین لازم است که این عوامل تحت کنترل قرارگرفته یا در مورد سموم کاتالیستی از ورود آنها به بستر کاتالیستی جلوگیری شود. از این‌رو زدودن سولفور از خوراک واحدهای صنعتی قبل از ورود به راکتور بسیار ضروری و غیرقابل صرف‌نظر می‌باشد.

حذف سولفید هیدروژن از گازطبیعی می‌تواند توسط اکسیدهای‌فلزی مختلفی مثل اکسیدروی، اکسید کلسیم، اکسیدآهن، اکسید مس و اکسیدمنگنز طبق رابطه (۲) انجام شود.

رابطه(۲)

$$MxOy\ (s) + yH_2S \rightarrow MxSy\ (s) + yH_2O\ (g)$$

به دلیل ترمودینامیک مناسب واکنش اکسیدروی با H_2S (رابطه۳) و قیمت اقتصادی و پایین‌روی نسبت به سایر فلزات جاذب، جاذب‌های اکسیدروی پر کاربردترین و مهم‌ترین ترکیبات مورد استفاده در صنعت به منظور حذف گوگرد از گازهای اولیه در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی می‌باشند.

بنابراین طراحی روشی برای سنتز اکسیدروی به عنوان ماده‌اولیه برای تهیه اینگونه جاذب‌ها و بهینه‌کردن ریزساختار جاذب از اهمیت زیادی برخوردار است.

رابطه(۳)

$$ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$$

تولیدکنندگان جاذب‌های اکسیدروی در تلاش هستند تا میزان ظرفیت جذب سولفور توسط جاذب را به بالاترین حد رسانده و درکنار آن سایر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی جاذب مثل سطح‌ویژه، استحکام فشاری قطعات شکل‌دهی شده، حجم حفرات و مقاومت در برابر ترکیبات نامطلوب موجود در خوراک را بهبود دهند.

به‌علاوه کاهش هزینه تولید با انتخاب مواد اولیه ارزان‌تر و یا پیداکردن روشی که نیازمند به انرژی کمتری باشد یکی از اهداف همه تولیدکنندگان است. به منظور رسیدن به این هدف تحقیقات بر روی فرمولاسیون‌های جدید، روش‌های سنتز و شکل‌دهی بهینه‌تر و همچنین افزودن پروموترها برای بهبود خواص جاذب‌ها همواره ادامه دارد.

از مهم‌ترین مشکلات جاذب‌های اکسیدروی موجود در بازار پایین بودن استحکام و یا پایین بودن جذب سولفور آن‌ها است. قطعاتی که استحکام پایینی دارند در طی فرآیند حمل و نقل و یا در حین فرآیند سولفورزدایی در اثر عبور جریان سریع گاز شکسته و یا پودرشده و موجب مشکلاتی عدیده‌ای در خطوط تولید می‌شوند. همچنین در صورت نامناسب بودن توزیع حفرات در بدنه قطعات جاذب و عدم نفوذپذیری مغزقطعه، ظرفیت جذب سولفور توسط جاذب کم می‌شود که در این حالت بخشی از اکسیدروی موجود در جاذب به صورت دست‌نخورده و واکنش نداده باقی می‌ماند و این امر موجب افزایش هزینه و کاهش راندمان در خطوط تولید وابسته می‌شود.

روش تولید

اجزاء اصلی تشکیل‌دهنده جاذب تهیه شده در اینجا اکسیدروی و بایندر مناسب است. در این نوع جاذب، جزءاصلی و فعال جاذب (۹۵-۸۵ درصد وزنی) و بایندر (۱۵-۵ درصد وزنی) نیز به عنوان استحکام‌دهنده عمل می‌کند.

همانطور که در بالا بیان‌شد، در این جاذب‌ها خصوصیاتی همچون سطح‌ویژه، میزان حجم حفرات و توزیع اندازه حفرات در کنار دانسیته توده‌ای و

شکل (۲)

جاذب‌های تولیدی و بسته‌بندی شده سولفورزدائی اکسیدروی شرکت گسترش فناوری خوارزمی

دانسیته خود قطعه، میزان استحکام قطعات تولیدی و مقاومت در برابر سایش باید براساس فرآیندی که در آنها جاذب مورد استفاده است دقیقاً تنظیم شده یا به عبارت دیگر یک جاذب سفارشی تولید شود.

مقدار اکسیدروی 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 است.

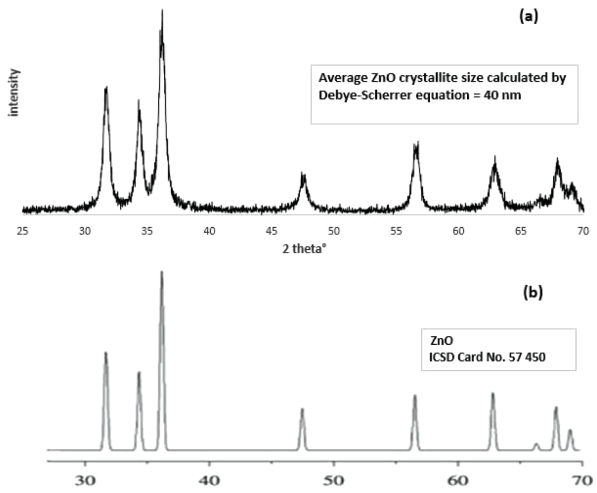
روش تولید به این صورت است که ابتدا با فرآیند خاصی اکسیدروی مزوحفره نانوساختار با خصوصیات مناسب (سطح‌ویژه، اندازه تخلخل‌ها و حجم حفرات مناسب) تهیه می‌شود.

سپس اکسید نانوساختار تولیدی با بایندر مناسب

شکل (۳)

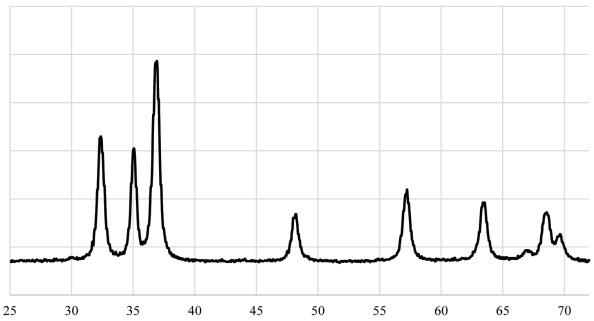
بشکه های حاوی جاذب‌های سولفورزدائی تولیدی شرکت گسترش فناوری خوارزمی

شکل (۴)



آنالیز XRD جاذب سولفور، براساس روش دبای شرر میانگین اندازه کریستالیست‌های ZnO ۴۰ نانومتر است (a)
کارت ICSD اکسیدروی با شماره ۵۷ ۴۵۰ (b)

شکل (۵)



آنالیز XRD کاتالیست سولفورزدائی Actisorb S۲ تولید شده توسط شرکت خارجی Sud-Chemie India

مخلوط شده و با اضافه نمودن افزودنی‌های مناسب مانند ماده روانساز، رطوبت مناسب و یک بایندر خاص دیگر، شکل‌دهی 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 می‌شود تا محصول‌نهائی به‌دست آید. نتیجه آنالیز شیمیائی محصول نهایی نشان‌دهنده میزان اکسیدروی بیشتر از ۹۰ درصد در نمونه‌ها است و باقیمانده شامل بایندر مورد استفاده می‌باشد.

آنالیزهای پراش پرتوی ایکس پودر سنتز شده در شکل (٤) آورده شده است. همچنین آنالیز XRD جاذب تجاری سولفورزدائی Actisorb S_2 تولیدی شرکت خارجی (Sud-Chemie India) در شکل (۵) آورده شده است.

با استفاده از آنالیز XRD، اندازه میانگین کریستالیت‌های ZnO جاذب تولیدی این شرکت براساس روش دبای شرر حدود 40nm می‌باشد.

دانه‌های نانومتری جاذب همچنین در تصویر TEM دیده می‌شوند (شکل٦).

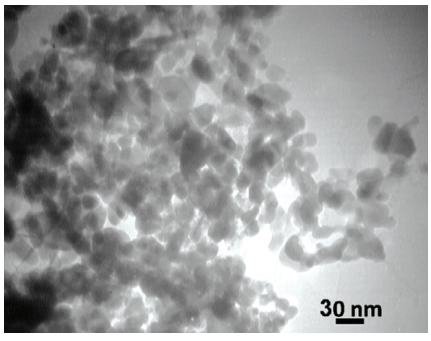
در جدول (۱) نتیجه آنالیز مربوط به سطح ویژه به روش BET نمونه‌های تجاری تولیدی شرکت Sud-Chemie India و خوارزمی نشان داده شده است که نتایج نشان‌دهنده سطح ویژه معادل جاذب تولیدی این شرکت در مقایسه با نمونه تجاری خارجی می‌باشد.

از مهمترین خصوصیات یک جاذب رشته‌ای اکسیدروی، میزان استحکام قطعات است زیرا حین بارگذاری یا حمل و نقل ممکن است در صورت داشتن استحکام اندک، قطعات زیادی خردشده و به همین سبب افت فشار بستر در ابتدای امر و حتی حین عملیات بالاتر از حالت عادی باشد.

میزان استحکام قطعات تولیدی این شرکت در قیاس با نمونه‌های خارجی نیز بالاتر بوده به نحوی که میزان میانگین استحکام بیش از ۱۰۰ قطعه جاذب خوارزمی بیش از 10kgf و همین میزان این پارامتر در مورد همین تعداد نمونه از جاذب Actisorb S_2 تولیدی شرکت Sud-Chemie India زیر ۷ 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 مهمترین پارامترهایی هست که

شکل (۶)



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

جدول (۱)

نام نمونه	نتیجه آنالیز BET (مترمربع برگرم)
جاذب سولفورزدایی تولیدی خوارزمی	۴۸/۸۸
جاذب سولفورزدایی تولیدی Sud-Chemie	۴۵/۱

نتیجه آنالیز اندازه‌گیری سطح‌ویژه یک نمونه جاذب سولفورزدائی اکسیدروی

خصوصاً واحدهای احیاء مستقیم با آن مواجه هستند و اکثراً مخازن مورد استفاده در این واحدها قبل از رسیدن به حالتی که Breakthrough در آنها رخ دهد به سبب افت فشار بالا از سرویس خارج شده و جاذب‌ها تخلیه می‌شوند.

یکی از مواردی که ایجاد افت فشار می‌کند 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 اندازه‌گیری با دستگاه اندازه گیری سایش۳/۸ درصد به طور میانگین برای Batchهای مختلف تولیدی بوده در حالی‌که این عدد در مورد نمونه Actisorb S۲ تولیدی شرکت Sud-Chemie India تا ۹ درصد گزارش شد که نشان از افت فشار کمتر بستر حاوی جاذب های اکسید روی این شرکت در قیاس با رقیب خارجی 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 مهمترین پارامترهای تولیدی میزان دانسته شارژ است. این پارامتر در واقع میزان کیلوگرم جاذب شارژ شده در یک حجم مشخص را نشان می‌دهد.

دست‌یابی به درصد جذب بالاتر سولفور طبیعتاً مطلوب‌تر بوده ولی باید دقت داشت که این امر موجب کاهش میزان حجم تخلخل‌های قطعات و کاهش شدید سطح نشود. میزان دانسیته توده‌ای اندازه گیری شده جاذب‌های تولیدی این شرکت در قیاس با نمونه‌خارجی یکسان و حدود 1/2 kg/L بود. درنهایت میزان ظرفیت جذب جاذب سولفور تولیدی این شرکت، اندازه‌گیری شده توسط پژوهشگاه صنعت نفت، در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، میزان سرعت فضایی ۲۰۰۰ بر ساعت و فشار اتمسفریک که مشابه شرایط موجود در واحدهای احیاء مستقیم است برابر ۳۰ درصد اندازه‌گیری شد که مشابه نمونه خارجی است.

لازم به ذکر است میزان ظرفیت جذب نمونه‌های جاذب با افزایش‌دما افزایش می‌یابد ولی میزان دمای فرآیند نباید از ٤۰۰ درجه سانتی‌گراد فراتر رود زیرا باعث افت‌تدریجی سطح ذرات اکسیدروی در اثر فرآیند کلوخه‌شدن شده و میزان جذب کاهش می‌یابد.