ستاد محیط زیست و توسعه پایدار شهرداری تهران
سازمان حفاظت محیط زیست
وزارت صنایع و معادن دفتر امور محیط زیست
دانشکده محیط زیست
انجمن مهندسی محیط زیست ایران
چهارمین همایش و نمایشگاه تخصصی مهندسی محیط زیست
The 4 th Conference & Exhibition on Environmental Engineering
تهران- آبان ماه ۱۳۸۹

مدلسازی و شبیه سازی حذف ترکیبات BTX از گازهای اسیدی پالایشگاه های گاز

شهلا خدابخش اقدم
Khodabakhsh.shahla@gmail.com
اکبر شاهسوند
shahsavand@um.ac.ir

چکیده

از آنجایی که حدود ۱۰ تا ۱۵٪ ترکیبات BTX موجود در گاز ترش به گاز ورودی به واحد بازیافت گوگرد منتقل می شوند این ترکیبات به دلیل عدم تجزیه در کوره ی کلاوس باعث مسموم شدن کاتالیست های واحد کلاوس می شوند . این پدیده باعث کاهش بازیافت گوگرد به زیر ۸۵٪ می گردد و بدین ترتیب روزانه مقدار عظیمی از گوگرد به صورت دی اکسید گوگرد ویا سولفید هیدروژن وارد محیط زیست می شود. این گازها از مهمترین گازهای آلوده کننده محیط زیست هستند. مسئله ی دیگر خودترکیبات BTX هستند که بسیار سمی می باشند و در تشکیل مه دود وذرات ثانویه در جو شرکت می کنند. با توجه به مطالعات و شرایط عملیاتی فرایند کلاوس، فرایند بهینه برای حذف این ترکیبات فرایند جذب سطحی می باشد. در این مقاله یک مدل ریاضی برای بسترهای جذب ارائه شده گردیده است. این مدل با نرم افزار MATLAB و Aspen Adsim شبیه سازی شده و نتایج مقایسه شده است.

کلمات کلیدی : کلاوس، ترکیبات BTX، گاز اسیدی، گوگرد

۱.مقدمه:

BTX ترکیبات آروماتیکی سنگینی هستند که متشکل از بنزن،تولوئن و زایلن می باشند که به طور طبیعی در نفت خام وجود دارند و بوسیله ی گاز همراه یا گاز طبیعی وارد پالایشگاه گاز می شوند.این ترکیبات به دلیل پایین بودن دما در کوره ی کلاوس و عدم تجزیه، وارد بستر های کاتالیستی واحد کلاوس شده و بر روی سایت های فعال کاتالیست ها قرار می گیرند و باعث غیر فعال شدن این سایت هامی شوند [۱] .بدین ترتیب باعث مسموم شدن کاتالیزورهای بستر کلاوس گردیده و در نتیجه راندمان بازیافت گوگرد را تا حدود زیر۸۵٪ کاهش می دهند.در اثرکاهش این مقدار بازده، روزانه مقدار زیادی گوگرد وارد محیط شده و باعث آلودگی محیط زیست می شود.در سالهای اخیر قوانین زیست محیطی باعث شده تا حذف ترکیبات BTX از جریانهای گازی مورد بررسی قرار گیرد.در حالت کلی روشهای مختلفی برای حذف ترکیبات BTX از گازهای آلوده به این ترکیبات وجود دارد که به دو دسته ی تخریب وبازیافت طبقه بندی می شوند [۲،۴] .در روش تخریب ترکیبات BTX به ترکیبات ساده و سازگار با محیط زیست تبدیل می شوند. چندین روش برای تخریب این ترکیبات وجود دارد که عبارتنداز:بیو فیلتراسیون،اکسیداسیون گرمایی و اکسیداسیون کاتالیستی[۳] .

BTX مصارف زیادی در صنعت پتروشیمی دارد، بنابراین در بیشتر موارد بازیافت این ترکیبات ترجیح داده می شود.روشهای بازیافت عبارت هستند از:جذب،جذب سطحی ،مایع کردن و جداسازی غشایی[۲] .

بر اساس مطالعات انجام گرفته بر روش های فوق با توجه به شرایط فرایند کلاوس فرایند جذب سطحی به عنوان فرایند بهینه انتخاب می شود[۵،۶،۷] .اگر چه کربن اکتیو در حذف ترکیبات آلی فرار از جریان های آب فاضلاب به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرد ولی اطلاعات زیادی برای استفاده از جاذب های جامد برای جذب BTX از جریانهای گازی در دسترس نیست[۷] . سیستم های جذب کربن انعطاف پذیر هستند و از نظر عملیاتی پرهزینه نمی باشند. ازآنجایی که اندازه ی مولکولهای BTX در محدوده ی میکرو می باشد لذا جاذب ها باید دارای حجم میکروحفره های[1] قابل قبولی باشند و شبکه ی مزو حفره ها[2] باید به خوبی گسترده باشد که به راحتی مولکولهای BTX را از هوا به داخل میکروحفره ها ها انتقال دهند.کربن فعال به خاطر مساحت سطح بزرگ که در نتیجه ی زیر ساخت های وسیع حفره ها و میکروحفره ها است، یک جاذب خوبی است و برای جذب در ظرفیت های بالا و جذب غیر انتخابی گازها در دمای محیط مناسب است[۹،۸] . نکته ی مهمی که باید ذکر شود این است که جریان گاز شامل BTX که وارد بستر جذب می شود باید خشک باشد و رطوبت موجود باید گرفته شود، زیرا رطوبت جریان گازی، روی عملکرد جاذب تاثیر می گذارد و مقداری از سایت های فعال را اشغال می کند [۶] .علاوه بر کربن فعال مواد مختلف کربنی به صورت دانه ای ،فیبری و کربن یکپارچه[3] برای حذف ترکیبات BTX به کار می رود[۵] . کیم[4] در سال۱۹۹۸ مطالعه ی آزمایشی و تئوری را روی جذب ترکیبات آروماتیک BTX(مخلوط دو تایی و سه تایی) توسط

[1] micropore
[2] mesopore
[3] areogel
[4] kim

کربن اکتیو در دمای۳۰۳درجه ی کلوین انجام داده است. مدل لانگ موير توسعه یافته با داده های آزمایشی ایزوترم مخلوط های بخار دو تایی و سه تایی موافقت دارد. ایزوترم های پیش بینی شده وآزمایشی برای جذب بنزن و تولوئن و دیگر حلالهای آلی روی زئولیت های نوع Y نیز توسط کیم، یون[1] و چوی[2] مطالعه شده است[۶] .چندین مدل ریاضی برای بسترهای ثابت با فرضیات بسیار ساده کننده توسعه یافته است ولی موارد خیلی کمی در شرایط غیر ایزوترم به دلیل پیچیدگی سیستم ارائه شده است[۱۰] .توماس[3] وهمکارانش جذب مخلوط ترکیبات آروماتیکی را در بسترهای ثابت مورد بررسی قرار داده اند. رایت[4] و همکارانش مطالعات آزمایشی را روی جذب مخلوط دو و سه تایی ترکیبات BTX در شرایط غیر همدما انجام داده اند ولی مدلسازی آزمایش ها مورد بررسی قرار نگرفته است [۱۰] .

در این مقاله یک مدل ریاضی برای جذب ترکیبات BTX در بستر های جذب در شرایط ایزوترم ارائه می شود که با روش تفاضل محدود با استفاده از نرم افزار MATLAB شبیه سازی شده و نتایج حاصل با شبیه سازی با نرم افزار Aspen Adsim مقایسه می شود.

۲.مدل ریاضی جذب سطحی در بستر های جاذب:

مدل ریاضی فرایند جذب سطحی ترکیبات BTX شامل معادلات جرم وانرژی می باشد که در بیشتر موارد شرایط ایزوترم در نظر گرفته می شود ،که در این صورت معادله ی انرژی حذف می شود.موازنه ی جرمی که برای جذب ترکیبات BTX در بستر جذب در یک بعد ارائه می شود به صورت زیر است[۱۱] :

$$-D_L\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}+\frac{\partial(uC)}{\partial Z}+\frac{\partial C}{\partial t}+\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}=0 \qquad (۱)$$

در معادله فوق، عبارات اول سمت چپ بیانگر ضریب پراکندگی و عبارت دوم تغییرات سرعت سیال در جهت محوری می باشد. عبارات سوم و چهارم نشانگر تجمع بر روی واحد جرم جاذب می باشند. در مدل ارائه شده q نشان دهنده ی رابطه ی تعادلی در داخل جاذب است، که در واقع مدل ایزوترم تعادلی جذب است. ایزوترم های مختلفی برای فرایند جذب وجود دارد که در بین این ایزتروم ها، ایزو ترم لانگ موير برای این مسئله مناسب می باشد

$$q_{ads}=q_{\max}\frac{bP_i}{1+bP_i} \qquad (۲)$$

عبارت چهارم تغییرات q را در ذرات جاذب نشان می دهد که از متوسط گیری نرخ جذب بر روی ذرات جاذب بدست می آید. مقدار متوسط جذب بر روی ذرات کروی جاذب از رابطه زیر بدست می آید:

[1] yun
[2] choi
[3] thomas
[4] wright

$$\bar{q} = \left(\frac{3}{R_p^3}\right)\int_0^{R_p} r^2 q dr$$

(۳)

مقدار R_p در معادله فوق برابر شعاع ذرات جاذب می باشد.

شرایط مرزی و اولیه:

$$c_t(z=0,t) = c_0 \qquad z = 0$$

$$\frac{dc}{dz}(z=L,t) = 0 \qquad z = L$$

$$c(z,t=0) = c_* \qquad t > 0$$

رابطه ی(۱) رابطه اصلی موازنه جرم در بسترهای ثابت جذب سطحی می باشد. برای حل معادله فوق روش های زیادی پیشنهاد گردیده است که یکی از این روشها تفاضل محدود است..فرضیاتی که برای حل مدل انجام می شود:

۱) افت فشار در بستر نادیده گرفته می شود.

۲)سرعت در طول بستر ثابت است این مدل با روش تفاضل محدود در محیط MATLAB حل می شود که ترم نفوذ به صورت تفاضل مرکزی ،ترم جابجایی پسرو وترم تجمع پیشرو در نظر گرفته می شود.

۳.شبیه سازی با نرم افزار Aspen Adsim:

نرم افزار Aspen Adsim یکی از زیر شاخه های Aspen Engineering Suite می باشد و از آن می توان برای طراحی و شبیه سازی فرآیندهای جذب سطحی، شامل فازهای مایع (یا گاز) و جامد استفاده نمود. برای انجام شبیه سازی مناسب فرایند جذب و یا دفع سطحی، می بایست مجموعه ای از اطلاعات مورد نیاز در خصوص شرایط عملیاتی سیستم با اولویت بندی مشخصی در اختیار نرم افزار قرار داده شوند. برخی از ضروری ترین اطلاعات لازم برای نرم افزار Aspen Adsim جهت شبیه سازی یک بستر حاوی جاذب سطحی، به ترتیب اولویت عبارتند از:

- تعریف تمامی مواد موجود در فرایند به کمک نرم افزار Aspen Properties و فراخوانی آنها
- مشخصات عملیاتی جریان ورودی مانند دما، فشار، دبی و ترکیب درصد
- اطلاعات مکانیکی برج مانند ارتفاع، قطر و تخلخل کلی بستر
- مشخصات جاذب مانند شعاع متوسط ذرات، تخلخل درونی جاذب، دانسیته، ظرفیت گرمایی ویژه و ضریب هدایت حرارتی (برای حالت شبیه سازی غیر همدما)
- نوع و مقدار پارامترهای ایزوترم هر یک از مواد جذب شونده
- ضریب انتقال جرم هر یک از مواد جذب شونده
- ضریب کلی انتقال حرارت و ضریب هدایت حرارتی سیال (در حالت شبیه سازی غیر همدما)
- مشخصات عملیاتی فرایند مانند مدت زمان سیکل جذب و دفع

در این شبیه سازی داده های آزمایشی برای جذب سطحی تولوئن از گاز طبیعی با بکار بردن کربن فعال مورد استفاده قرار گرفته است[12]. از آنجایی که خواص تولوئن متوسط خواص بنزن و زایلن است، بنابراین تولوئن به عنوان یک تقریب مناسب برای ترکیبات BTX است. جدول(۱) ثابت های معادله ی ایزوترم لانگ موير را برای جذب تولوئن روی کربن اکتیو در دمای مورد نظر نشان می دهد و تعدادی از خواص فیزیکی مورد نیاز جاذب کربن فعال بکار برده شده در این آزمایش در جدول ۲ آورده شده است[۱۲،۱۳].

جدول ۱: پارامتر های معادله ی لانگ موير

$T(K)$	$q_{max}\ (mol\ kg^{-1})$	$10^3 b$
333.15	4.39	8.572

جدول۲:پارامترهای جاذب

$\rho_b (kg/m^3)$	720
$a_p (m^2/m^3)$	1680
$d_p (m)$	0.002
$d_{pore} (A^0)$	0.1
ε_p	0.67
τ	30
$S_{BET} (m^2/kg)$	1.3e6
ε_b	0.44

شرایط عملیاتی سیستم جذب در جدول ۳ لیست شده است

جدول ۳: شرایط آزمایشی

پارامتر	مقدار
$u_s(m/s)$	2
$L(m)$	1
$D(m)$	0.05
T(K)	333.15

۳.۱.محاسبه ی ضرایب انتقال جرم کلی:

در مباحث مربوط به جذب سطحی، انتقال جرم از پارامترهای مهم می‌باشد که با افزایش آن می توان میزان جذب را افزایش داد.

انتقال جرم در داخل جاذب:

$$N_A * A_{pore} = D_e / (\tau . d_{pore}) * (C_{Ai} - C_{Ai}) * A_{pore} \quad (۴)$$

در رابطه ی بالا τ ضریب پیچش است.برای کربن فعال رایج ضریب پیچش بین ۵-۶۵ گزارش شده است که در این مقاله ضریب پیچش ۳۵ فرض می شود.

انتقال جرم در فاز گاز:

$$N_A * A = K_C * (C_A - C_{Ai}) * A \quad (۵)$$

در رابطه ی بالا A مساحت سطح کل ذرات جاذب است. از تساوی انتقال جرم در داخل جاذب با انتقال جرم در فاز گاز:

$$\frac{1}{K_{total}} = \frac{1}{K_c} + \frac{1}{K_c'} \quad (۶)$$

ضریب اتقال جرم در فاز سیال K_C در بسترهای آکنده از رابطه ی زیر محاسبه می شود[۷] :

$$Sh = 2 + 1.1 Sc^{0.33} \mathrm{Re}^{0.6}$$

$$3 < \mathrm{Re} < 10^4 \quad (۷)$$

$$Sh = \frac{K_C * d_p}{D_m}$$

$$K_C' = D_e / (\tau * d_p) \quad (۸)$$

ضریب انقال جرم در داخل جاذب به صورت بالا فرض می شود که برای محاسبهآن ابتدا باید ضریب نفوذ موثر محاسبه

شود.که محاسبه ی ضریب نفوذ موثر در بسترهای آکنده به صورت زیر است:

ضریب نفوذ موثر در داخل حفرات با استفاده از فرمول زیر تعیین می شود[۷] .

$$D_e = {(D * \varepsilon_P)}/{\tau} \qquad (۹)$$

تخلخل در داخل ذرات جاذب است ضریب نفوذ ترکیبی D در داخل ماکروحفره ها ذرات جاذب ترکیبی از ضریب نفوذ نودسن D_k و ضریب نفوذ مولکولی D_m است[۷] .

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_m} \qquad (۱۰)$$

ضریب نفوذ نودسن از رابطه ی زیر بدست می آید:

$$D_K = \frac{d_{pore}}{3} * \left(\frac{8 * g_C * R * T}{\pi * M}\right)^{0.5} \qquad (۱۱)$$

بدین ترتیب ضریب انتقال جرم که پارامتر مهمی در جذب سطحی است محاسبه می شود.

۴.تحلیل نتایج:

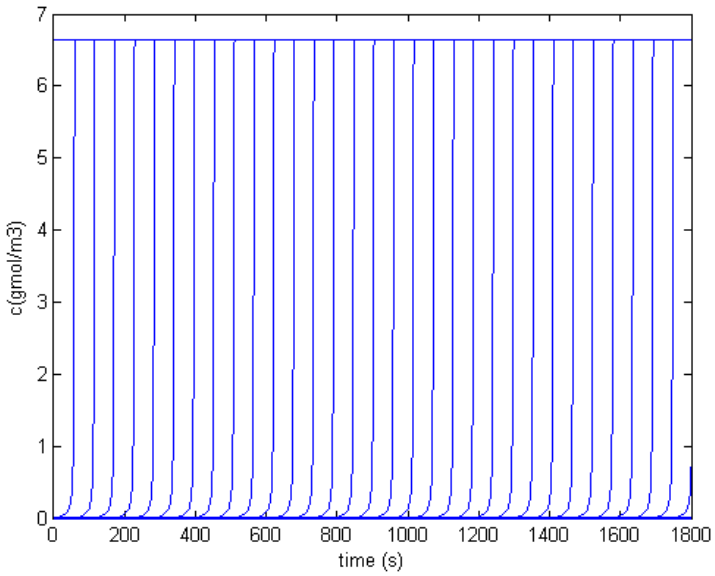
مدل ریاضی بالا برای شبیه سازی جذب تولوئن روی کربن فعال بکار برده می شود.شکل ۱ و۲ نتایج شبیه سازی را با نرم افزار مطلب نشان می دهد.

شکل (۱)نشان دهنده ی غلظت تولوئن در فاز جامد است که با گذشت زمان غلظت در فاز جامد افزایش می یابد.این افزایش تا جایی است که غلظت در فاز جامد به غلظت ورودی تولوئن برسد.همانطوری که از شکل (۱) معلوم است بستر با گذشت زمان اشباع می شود ومنحنی رخنه[1] در طول بستر حرکت می کند و هنوز پس از گذشت ۱۸۰۰ ثانیه بستر در حال جذب است.شکل (۱) اطلاعات کافی در مورد اینکه چه مقدار از بستر اشباع شده است را نمی دهد. شکل (۲) منحنی رخنه را بر حسب مکان نشان می دهد. همانطوری که از شکل (۲) مشخص است با گذشت ۱۸۰۰ ثانیه فقط ۰.۳ بستر اشباع شده است. از جمله موارد مهم در فرآیندجذب سطحی غلظت خروجی سیال از بستر می باشد که تابع پارامترهای گوناگونی از جمله سرعت سیال عبوری، نرخ انتقال جرم بین سیال و جاذب، ضریب پراکندگی محوری و ظرفیت جاذب می باشد. بدیهی است که چنانچه غلظت جزء مورد نظر در خروجی بستر به اندازه حد مجاز آن برسد، آنگاه می بایست جریان خوراک ورودی قطع گردد و بستر جهت بازیابی آماده گردد. یکی از مولفه هایی که نشان می دهد بستر اشباع گردیده و باید برای فرآیند احیاء آماده گردد منحنی رخنه می باشد. اگر منحنی رخنه در بستر به انتهای آن برسد بدین معنا است که جاذب دیگر قادر نخواهد بود اجزای ناخالصی را از جریان اصلی بزداید و باید جریان ورودی قطع شده و بستر احیاء گردد.

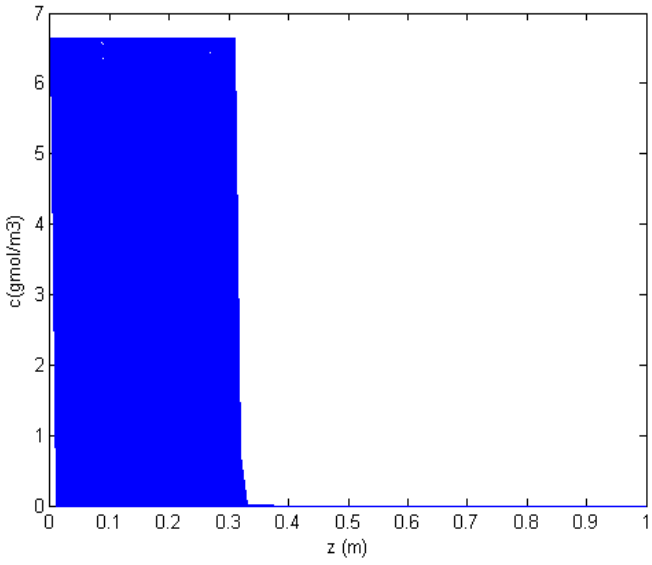
ووقتی منحنی رخنه از بستر خارج شد دیگر بستر اشباع می شود.پارامترهای زیادی از جمله غلظت ورودی ،دما،اندازه ی ذرات جاذب بر روی منحنی رخنه تاثیر می گذارد. شکل منحنی های رخنه نشان می دهد که نتایج شبیه سازی

[1] Breakthrough curve

روند درستی را طی می کنند که در ادامه این نتایج بانتایج حاصل از نرم افزار Aspen Adim مقایسه می شود.



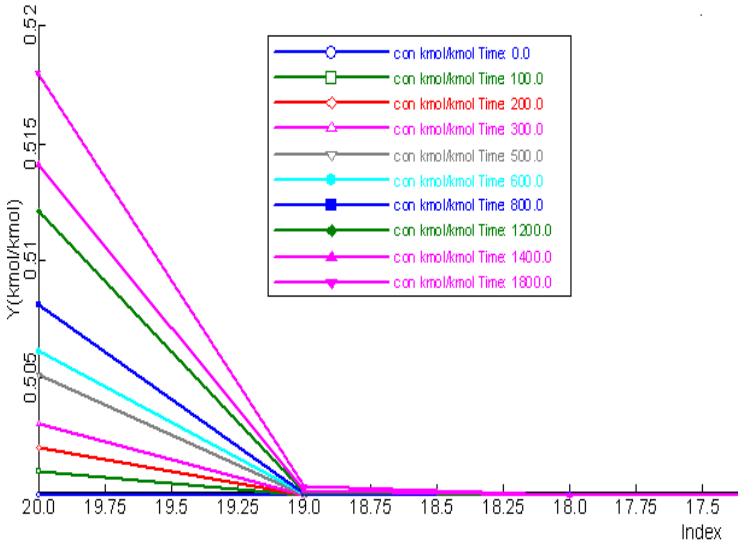
شکل ۱:توزیع غلظت تولوئن در بستر جذب



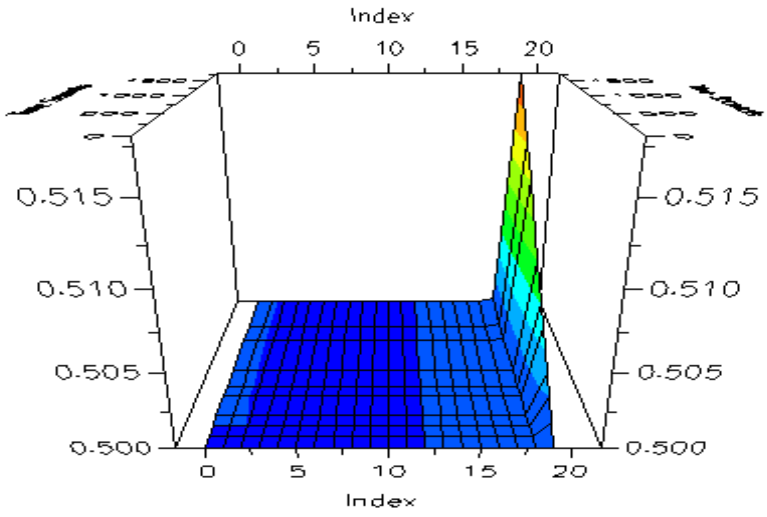
شکل ۲:توزیع غلظت تولوئن در داخل بستر بر حسب مکان

شکل (۳)و(۴)کسر مولی تولوئن را در طول بستر در حالت دو بعدی و سه بعدی نشان می دهد. طول بستر یک متر می باشد که توسط نرم افزار به ۲۰ گره تقسیم می شود و عددهای نشان داده شده درمحور افقی شماره ی گره ها

می باشد. همانطوری که در شکل نشان داده شده است پس از گذشت ۱۸۰۰ ثانیه فقط یک گره از بستر اشباع شده است.همانطوری که از شکل مشخص است منحنی ها به صورت خط راست هستند که دلیل این امر زمان ۱۸۰۰ ثانیه است که برای اجرای شبیه سازی زمان کمی است.واز شکل منحنی رخنه می توان فهمید ظرفیت برج جذب زیاد است زیرا هرچه گستردگی عرض منحنی رخنه کم باشد مقدار کمتری از بستر استفاده شده است .



شکل ۳:توزیع غلظت تولوئن در بستر جذب بر حسب طول بستر



شکل ۴:توزیع غلظت تولوئن در بستر جذب در نمایش سه بعدی

نتیجه گیری:

همانطور که نتایج شبیه سازی بانرم افزار مطلب و Aspen Adsim نشان می دهد غلظت در طول بستر با گذشت زمان در فاز جامد افزایش می یابد و جذب صورت می گیرد.البته این امر به دلیل زیاد بودن تعدا نقاط در بعد زمان و شیب زیاد منحنی هادر منحنی (۲) به وضوح دیده نمی شود.مدل ارائه شده برای بستر جذب سطحی با فرضیات ساده کننده ای همراه است که این فرضیات باعث شده نتایج شبیه سازی حاصل ازنرم افزار مطلب با نرم افزار Aspen Adsim تفاوت داشته باشد. به همین جهت بهتر است بدون در نظر گرفتن فرضیات فوق (یا حداقل بخشی از آنها) نسبت به استفاده از مدل های کلی تر اقدام نمود. البته به دلیل نبود داده های تجربی نمی توان نتیجه گرفت کدام روش کارایی بهتری را دارد. در کارهای آینده مدل مورد نظر با روش Orthogonal Collocation حل شده و کارایی روشهای حل وکارایی شبیه سازی با نتایج آزمایشگاهی مقایسه می شود.

۵.مراجع:

[1] Norman, J., BOC, et al,Oxygen: the Solution for Sulfur Recovery and BTX, Chemical Engineering and Processing 45 (2006) 1-13.

[2] Faisal I. Khan , A. K. G. ,Review Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 13 (2000) 527-545.

[3]Wang Geun Shim, J.W.L.,Sang Chai Kim ,Analysis of catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported palladium catalyst with different pretreatments based on heterogeneous adsorption properties,Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 133–141.

[4]Patkar, A. N., & Laznow, J. Hazardous air pollutant control technologies. Hazmat World, 2, 78 February(1992).

[5]Francisco Carrasco-Marı´n, D. F. n.-J. n., Carlos Moreno-Castilla ,Carbon aerogels from gallic acid–resorcinol mixtures as adsorbents of benzene, toluene and xylenes from dry and wet air under dynamic conditions, Carbon, 47 (2009) 463-469.

[6]Vineet K. Gupta, N. V,Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption, Chemical Engineering Science 57 (2002) 2679 – 2696.

[7]P. Dwivedi, V. G., A. Sharma, N. Verma ,Comparative study of removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation and adsorption by activated carbon fiber, Separation and Purification Technology 39 (2004) 23-37

[8]Ray, I.. Adsorption with activated carbon. Chemical Processing, 11 (1997) 32.

[9]Hussey, F., & Gupta, A, Removal of VOCs from industrial process exhaust with carbon and zeolite adsorbents, Chemical Engineering and Processing, 41 (2002) 785-792.

[10]Daeho Ko, M. K., and Moon and Choi ,Novel Thermal Swing Adsorption Process with a Cooling Jacket for Benzene-Toluene-p-Xylene Purification, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 4973-4982.

[11]Jeong-Ho Yun and Dae-Ki Cho, Sung-Hyun Kim, Equilibria and Dynamics for Mixed Vapors of BTX in an Activated Carbon Bed, AIChE Journal April 1999 Vol. 45, No. 4 751

[12]Jamal Benkhedda, J.-N. l. J., and Danielle Barth and L. Perrin ,Experimental and Modeled Results Describing the Adsorption of Toluene onto Activated Carbon,J. Chem. Eng. Data, 45(2000) 650-

653.

[13]Lee, J.-W. P. a. S.-S., D.-K. C. a. Y.-W. Lee, et al,Adsorption Equilibria of Toluene, Dichloromethane, and Trichloroethylene onto Activated Carbon Fiber, J. Chem. Eng. Data, 47(2002) 980-983.

[14]Zheng-Hong Huanga, b., Feiyu Kanga, and J. H. Kai-Ming Liang, Breakthrough of methyethylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds, Journal of Hazardous Materials B.98 (2003) 107–115.

[15]Velasco, M. A. H. n. a. J. A. and S. S. s. M. Asomoza, F. Rojas, and V. H. Lara ,Adsorption of Benzene, Toluene, and p-Xylene on Microporous SiO2, Ind. Eng. Chem. Res., 43(2004) 1779-1787.