

# مدل سازی منحنی رخنه بستر جذب ترکیبات گوگردی از جریان پروپان و بوتان با نانوجاذب زئولیتی

عبدالله خسروانیان<sup>۱</sup>، فلور شایق\*<sup>۲</sup>، محمد سلطانیه<sup>۱</sup>، سعید سلطانی<sup>۱</sup> و علیمیراد رشیدی<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۲- مرکز توسعه فناوری نانو و کربن، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۳/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۵/۹/۶

## چکیده

در پژوهش حاضر، جذب ترکیبات گوگردی از جریان گاز واقعی پروپان و بوتان عسلویه به وسیله جاذب زئولیتی نوع Faujasite در دما و فشار ثابت در بستر جذب انجام شد. به منظور تعیین اثر اندازه جاذب بر مقدار جذب ترکیبات گوگردی، جاذب زئولیتی در آزمایشگاه ساخته شد. پس از مشخصه‌سازی جاذب ساخته شده با آنالیزهای XRD و FE-SEM, ASAP سه جاذب با اندازه‌های ۶۰، ۸۰۰ و ۲۴۰۰ nm انتخاب گردید و میزان جذب کل ترکیبات گوگردی به وسیله پتانسیومتری اندازه‌گیری شد. زمان اشباع سه جاذب به ترتیب ۱۵۰، ۲۷۰ و ۳۵۰ min برای گاز پروپان و ۱۰۰، ۱۶۰ و ۲۵۰ min برای گاز بوتان بود. منحنی رخنه برای هر کدام از گازهای خوراک با جاذب مورد استفاده رسم شد و با مدل‌های (BDST) Bed Depth Service Time و Yoon-Nelson مدل‌سازی گردید تا اثر اندازه جاذب، نوع گاز خوراک و میزان ترکیبات گوگردی گاز خوراک بر پارامترهای هر دو مدل تعیین گردد. میزان خطا در تطبیق نتایج آزمایشگاهی با مدل‌سازی از حدود ۱٪ برای مدل BDST، گاز پروپان جاذب ۸۰۰ nm تا حدود ۱۷٪ برای گاز پروپان، مدل Yoon-Nelson، جاذب ۲۴۰۰ nm متغیر بود. پس از مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی منحنی‌های رخنه مشاهده گردید که با کاهش اندازه جاذب شاخص ظرفیت جذب در مدل BDST افزایش یافته در حالی که ثابت تناسب مدل کاهش می‌یابد. در مدل Yoon-Nelson نیز با کاهش اندازه ذرات زمان رسیدن به ۵۰٪ منحنی رخنه افزایش یافته و همچنین ثابت سرعت مدل کاهش می‌یابد.

**کلمات کلیدی:** زئولیت، جذب سطحی، گوگردزایی و مدل‌سازی بستر جذب، منحنی رخنه

## مقدمه

سازمان‌های حامی محیط زیست بیشتر از گذشته خواهان کاهش این ترکیبات در منابع استحصال شده‌ی نفت و گاز می‌باشند [۳]. افزایش توجه سازمان‌های زیست محیطی به کاهش ترکیبات گوگردی در جریان‌های نفت و گاز، شرکت‌ها و متخصصین را بر آن داشته است که به دنبال

وجود ترکیبات گوگردی مانند مرکاپتان‌ها در منابع گازی و نفتی خطرات و مضرات زیست محیطی زیادی به همراه دارد [۱ و ۲]. از این رو در سالیان اخیر

\*مسئول مکاتبات  
shayeghf@ripi.ir

آدرس الکترونیکی

در کار و همچنین ویژگی‌های مناسب (سطح فعال بالاتر نسبت به زئولیت X، دوام حرارتی بیشتر) در این پژوهش از زئولیت Y به عنوان جاذب استفاده شده است. با هدف ایجاد درک بهتر از میزان اثربخشی جاذب و مقایسه آن با جاذب‌های دیگر در شرایط متفاوت عملیاتی، منحنی‌های رخنه<sup>۲</sup> جاذب‌ها رسم می‌شوند که این منحنی‌ها مدت زمان اشباع جاذب، مدت زمان رسیدن گاز حامل به غلظت مشخص را ارائه می‌دهند. منحنی‌های رخنه را با روش‌های مختلفی مدل‌سازی می‌کنند که هدف از این مدل‌سازی محاسبه پارامترهای مشخصه‌سازی ستون جاذب (طول، قطر، زمان ماند و...) برای طراحی فرآیند در مقیاس‌های بزرگتر است. همچنین، مقایسه شاخص‌های خروجی از مدل‌های انجام شده، میزان بازدهی جاذب را تعیین می‌کند. [۱۴-۱۶] دو مدل پرکاربرد به منظور بررسی عملکرد جاذب‌ها BDST و Yoon nelson می‌باشند که معیاری از ظرفیت جاذب جاذب و مدت زمان اشباع جاذب را ارائه می‌دهند. [۱۶ و ۱۷].

هدف از این پژوهش بررسی اثر اندازه ذرات زئولیت Y بر مدت زمان اشباع منحنی رخنه جاذب ترکیبات گوگردی به وسیله نانو جاذب زئولیتی Y از جریان گاز واقعی پروپان و بوتان، همچنین مدل‌سازی این منحنی‌ها با مدل‌های BDST و Yoon nelson و تعیین اثر اندازه ذرات بر متغیرهای این دو مدل می‌باشد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

به منظور ساخت جاذب زئولیتی مورد نظر از سیلیکای کلئیدی ( $\text{SiO}_2$ )، ۴۰ درصد وزنی ساخت شرکت Sigma Aldrich به عنوان منبع سیلیس، سدیم آلومینات ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ۵۵-۵۳٪، Carlo Erba Reagenti) به عنوان منبع آلومینیوم، سدیم هیدروکسید ۹۸ درصد وزنی ساخت شرکت Merck به عنوان

روش‌های موثرتر و نوین‌تری برای به حداقل رساندن این ترکیبات مضر باشند. روش‌هایی مانند جذب سطحی، گوگرد زدایی استخراجی، شست و شو با کاستیک مورد توجه شرکت‌ها و متخصصین قرار گرفتند [۴-۸]. پالایشگاه‌های گاز به منظور حذف ترکیبات گوگردی از روش شست‌وشو با کاستیک استفاده می‌کنند که این روش توانایی کاهش ترکیبات گوگردی تا ۸۰ ppm را دارد که با استانداردهای جدید زیست‌محیطی سازگار نیست. شرکت اکسنز<sup>۱</sup> به عنوان تعیین کننده استانداردهای زیست‌محیطی میزان این ترکیبات گوگردی در جریان‌ها را ۳۰ ppm مشخص کرده است که استاندارد جدید باعث شده دانشمندان به دنبال روش‌های مختلفی برای کاهش ترکیبات گوگردی باشند. یکی از روش‌هایی که بسیار مورد توجه متخصصین قرار گرفت حذف گوگرد به روش جذب سطحی می‌باشد، به این صورت که جریان حاوی ترکیبات گوگردی را از روی جاذب عبور داده تا جاذب مورد نظر با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود ترکیبات گوگردی درون جریان را جذب کند. از نمونه جاذب‌های پرکاربرد در این زمینه زئولیت‌های گروه Faujasite می‌باشند که به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد مانند سطح فعال بالا، دوام بالای حرارتی، اندازه و حجم حفرات مناسب در جذب مرکاپتان توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند [۹-۱۲]. در تحقیقات پیشین از نانو زئولیت‌های گروه Faujasite به منظور حذف ترکیبات مرکاپتانی از جریان‌های مختلفی مانند برش‌های نفتی، گاز طبیعی، مرکاپتان خالص استفاده شده است و نتایج مثبتی نیز ارائه گردیده است. به عنوان مثال از نانو زئولیت Y در حذف ترکیبات گوگردی از برش‌های نفتی استفاده شد که نتایج قابل قبولی داشت. [۱۲] از نانو زئولیت X در جذب چند نمونه مرکاپتان در شرایط عملیاتی مختلف استفاده شد که این نانو جاذب عملکرد بسیار خوبی از خود نشان داد [۱۳]. به دلیل نوآوری

1. Axenst

2. Breakthrough

می‌باشند که گاز پروپان حاوی ۴۵۰ ppm ترکیبات گوگردی شامل اتیل مرکاپتان و متیل مرکاپتان و گاز بوتان حاوی ۱۱۰۰ ppm ترکیبات گوگردی شامل اتیل مرکاپتان و متیل مرکاپتان می‌باشند. نمودارهای رخنه بر اساس غلظت خروجی به غلظت ورودی بر حسب زمان رسم گردید.

#### دستگاه دینامیکی جذب مرکاپتان

دستگاه آزمایشگاهی فرآیند جذب طبق شکل ۱ طراحی گردید که از اجزای زیر تشکیل می‌شود: ۱- منبع گاز ورودی (کپسول پروپان و بوتان)، ۲- فشارسنج، ۳- کنترل کننده دبی گاز، ۴- ستون جذب از جنس کوارتز، ۵- کوره (به منظور ایجاد دمای مورد نیاز)، ۶- بستر جذب، ۷- اسپارژر، ۸- شیرهای اتصال، ۹- لوله‌ها و اتصالات

#### شرح دستگاه

جریان گاز ورودی پس از خروج از کپسول گاز وارد شیر فشار شکن شده تا فشار آن به فشار دلخواه تغییر کند. جریان پس از خروج از شیر فشار شکن وارد کنترل کننده دبی شده تا به دبی مورد نظر برسد. جریان گاز پس از خروج از کنترل کننده دبی وارد ستون جذب شده که به وسیله کوره استوانه‌ای در دمای ثابت نگاه داشته شده است. در مسیر گاز و قبل از رسیدن به بستر جذب پشم سنگ تعبیه شده است. همچنین به منظور جلوگیری از خروج جاذب از بستر جذب بعد از بستر جذب نیز پشم سنگ استفاده گردید. جریان گاز پس از عبور از بستر جذب وارد محلول با غلظت مشخص سود شده و به آن زمان داده شد تا در محلول سود گفته شده حل شود. تحلیل و محاسبه مقدار ترکیبات گوگردی جذب شده در بستر جذب با پتانسیومتری انجام شد.

#### نتایج و بحث

##### بررسی خصوصیات جاذب‌های سنتز شده

به منظور تعیین نوع زئولیت تشکیل شده و میزان بلورینگی آن‌ها از آنالیز XRD استفاده شد.

منبع سدیم، تترا متیل آمونیوم هیدروکسید ۲۵ درصد وزنی در آب ساخت شرکت Merck به عنوان قالب‌ساز و آب دی یونیزه به عنوان منبع آب استفاده شد.

#### مشخصه‌سازی جاذب‌های زئولیتی

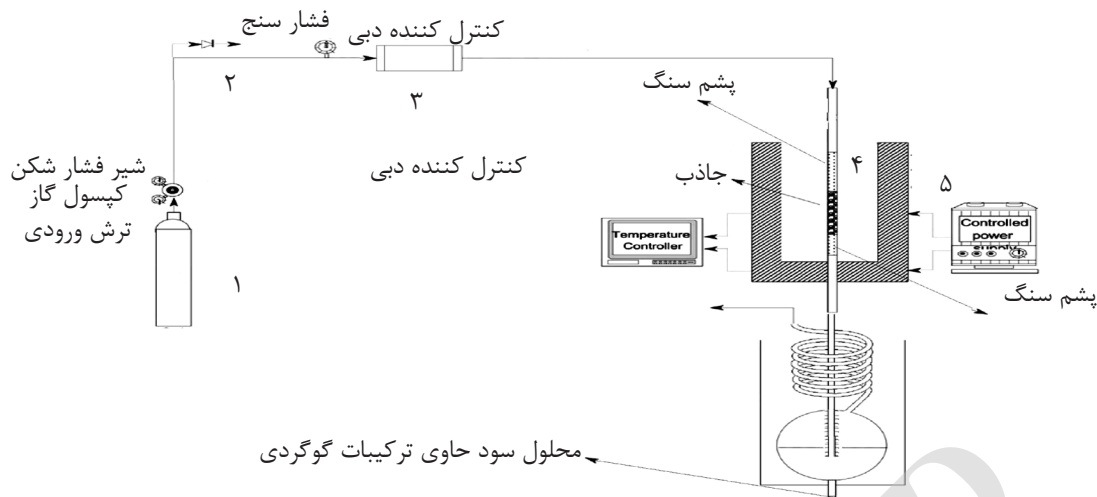
آنالیز XRD جاذب‌های سنتز شده با استفاده از دستگاه (Philips PW 1840 XRD) با لامپ تابش کبالت گرفته شد. اندازه ذرات جاذب‌ها به وسیله آنالیز FE-SEM مدل (ZEISS, SIGMA Series) و SEM مدل (Tescan vega model) به دست آمد. به منظور تعیین سطح فعال، حجم حفرات، اندازه حفرات، ایزوترم جذب جاذب‌ها از دستگاه ASAP مدل (micromeritic ASAP 2010 analyzer) استفاده شد. میزان ترکیبات مرکاپتانی توسط دستگاه پتانسیومتری مدل Mettler DL40 با الکتروود DM141 به دست آمد.

#### ساخت جاذب

به منظور سنتز جاذب‌های مورد نظر از روش هیدروترمال استفاده شد. ژل اولیه با میزان مول  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : ۱۵/۲ NaOH: ۳۲۱/۴  $\text{H}_2\text{O}$  ۲۰-۵۰ TMAOH ۲:۴ SiO ۱:۱ به این ترتیب ساخته شد: [۱۸] در دمای اتاق ابتدا سود و سدیم آلومینات را داخل آب دی یونیزه شده حل کرده تا رنگ محلول شفاف شود، سپس قالب ساز را به محلول اضافه نموده و محلول حاصل را به آرامی به سیلیکای کلئیدی که در حال هم خوردن می‌باشد اضافه کرده تا به مدت ۲۴ hr در دمای اتاق هم بخورد. پس از گذشت ۲۴ hr محلول حاصل را به ظرف تفلونی منتقل کرده و ظرف تفلونی را درون بمب حرارتی قرار داده تا در مدت ۵ hr در کوره با دمای ۳۷۳ K سنتز انجام شود. پس از خروج از کوره محصول تا pH حدود ۷ با آب دی یونیزه شست و شو داده شد. پس از شست و شو مواد حاصل به مدت ۱۲ hr در دمای ۳۸۳ K خشک گردید. در پایان پودر حاصل به مدت ۵ hr در دمای ۸۲۳ K کلسینه شد.

#### فرآیند جذب

پروپان و بوتان استفاده شده خوراک گاز واقعی



شکل ۱ شماتیک دستگاه جذب.

BDST و Yoon-nelson به منظور مدل‌سازی منحنی رخنه جذب مرکاپتان انتخاب شدند. [۱۹]

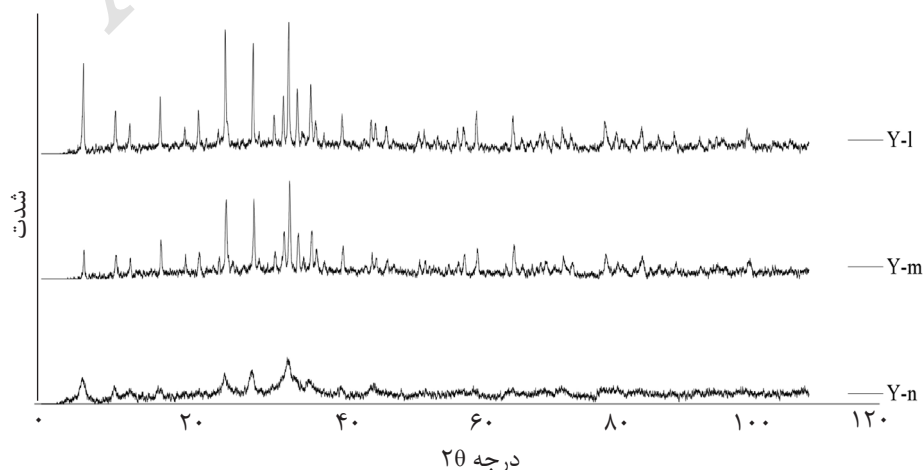
#### مدل BDST

شرح مختصری از مدل: به طور کلی این نکته پذیرفته شده است که مدل BDST ساده‌ترین تخمین و سریع‌ترین پیش‌بینی را برای طراحی و عملکرد جذب فراهم می‌آورد. این مدل رابطه‌ای را بین اندازه بستر و زمان بیان می‌کند و میزان ظرفیت حداکثری جذب و ثابت تناسب را تخمین می‌زند. در این مدل نرخ جذب متناسب با ظرفیت باقی مانده جذب و غلظت ذرات جذب‌شونده است.

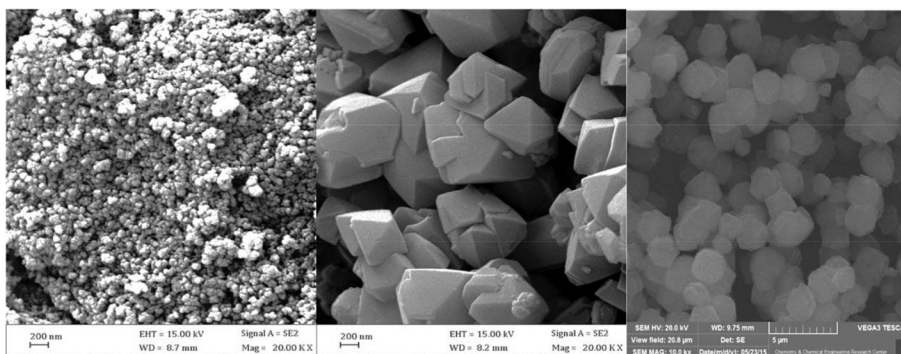
شکل ۲ آنالیز XRD جذب‌های سنتز شده را نشان می‌دهد که با توجه به شکل و مقایسه آنها با نمونه‌های مرجع همچنین، نرم‌افزار X'pert High score مشخص گردید که نمونه‌ها زئولیت نوع NaY هستند. با استفاده از تصاویر آنالیز FE-SEM و همچنین نرم‌افزار Image میانگین اندازه ذرات سنتز شده ۶۰، ۸۰۰ و ۲۴۰۰ nm گزارش شد. که به ترتیب با نام‌های Y-l و Y-n، Y-m نامگذاری شدند. شکل ۳ آنالیز FE-SEM را نشان می‌دهد. جدول ۱ خلاصه‌ای از آنالیز ASAP نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد.

#### مروری بر مدل‌های جذب

به دلیل سادگی تحلیل پارامترهای خروجی دو مدل



شکل ۲ آنالیز XRD جذب‌های سنتز شده.



شکل ۳ آنالیز FE-SEM جاذب‌های سنتز شده.

جدول ۱ خلاصه‌ای از آنالیز ASAP جاذب‌ها.

نمونه	اندازه جاذب (nm)	سطح فعال (m <sup>2</sup> /gr <sub>adsorbnt</sub> )	حجم حفرات (cc/gr <sub>adsorbnt</sub> )	قطر حفرات (Å)
Y-n	۶۰	۷۵۰	۰/۱۴	۱۲
Y-m	۸۰۰	۶۲۰	۰/۱۷	۱۵
Y-l	۲۴۰۰	۳۱۰	۰/۲۴	۲۰

### بحث و نتایج

#### رسم منحنی‌های رخنه جاذب ترکیبات گوگردی از جریان پروپان و بوتان

جریان پروپان با دبی ۲۰۰ cc/sec و مقدار ترکیبات گوگردی ۴۵۰ ppm در دمای ۳۵۳ K شکل ۴ منحنی شکست این جریان برای زئولیت با اندازه‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل این نتیجه حاصل می‌شود که به دلیل سطح فعال بالاتر، طول مسیر کوتاه‌تر برای حرکت مولکول‌های جاذب شونده و سایت‌های فعال بیشتر برای جاذب ۶۰ nm نسبت به دو جاذب دیگر، زمان رخنه جاذب ۶۰ nm طولانی‌تر می‌باشد.

جریان بوتان با دبی ۲۰۰ cc/sec و مقدار ترکیبات گوگردی ۱۱۰۰ ppm در دمای ۳۵۳ K شکل ۵ نمودار منحنی شکست این جریان برای زئولیت با اندازه‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل این نتیجه حاصل می‌شود که همانند گاز پروپان در جریان بوتان نیز جاذب ۶۰ nm عملکرد بهتری را نشان می‌دهد با این تفاوت که نسبت به گاز پروپان اشباع جاذب در زمان کم‌تری رخ می‌دهد که دلیل اصلی آن افزایش مقدار ترکیبات گوگردی در گاز بوتان است.

در این مدل یک رابطه خطی بین ارتفاع بستر و زمان بیان شده است. ثوابت معادله بیانگر موارد زیر است:

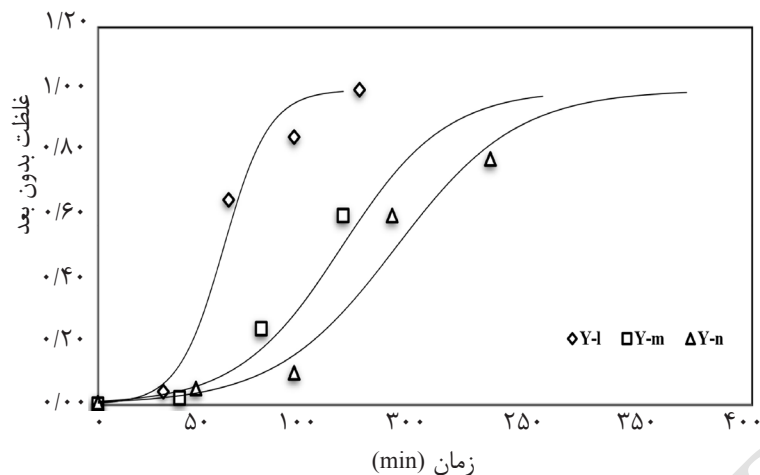
$C_0$  غلظت ورودی mg/L،  $C_b$  غلظت در هر لحظه mg/L،  $Z$  ارتفاع پر شده بستر cm،  $v$  سرعت خطی cm/min،  $K_a$  ثابت تناسب l/mg.min. تعیین پارامترهای مدل BDST با رسم نمودار زمان بر حسب  $\ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right)$  می‌توان ثابت تناسب و ظرفیت جاذب را به دست آورد.

#### مدل Yoon-Nelson

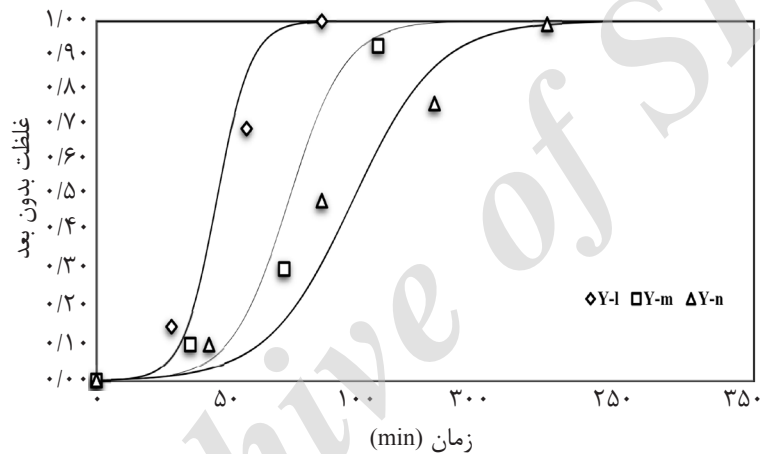
شرح مختصر مدل Yoon-Nelson مدلی براساس این فرض ارائه می‌کند که نرخ کاهش در جاذب مولکول‌های جاذب شونده متناسب با منحنی‌های شکست و جاذب جاذب شونده بر روی جاذب مورد نظر است. Yoon-Nelson یک مدل خطی برای یک سیستم یک جزئی را به صورت زیر بیان کرده است.

$$\ln \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_t} = k_{YN} t - \tau k_{YN} \quad (2)$$

$k_{YN}$  ثابت سرعت مدل (L min<sup>-1</sup>) و  $\tau$  زمان لازم برای رسیدن به ۵۰٪ منحنی شکست (min) می‌باشند. با رسم نمودار خطی  $\ln[C_0/(C_0 - C_t)]$  بر حسب زمان می‌توان مقادیر ثابت سرعت و  $\tau$  را محاسبه نمود.



شکل ۴ منحنی های شکست زئولیت های مختلف برای گاز پروپان.



شکل ۵ منحنی های شکست زئولیت های مختلف برای گاز بوتان.

جذب از نتایج این شکل هستند.

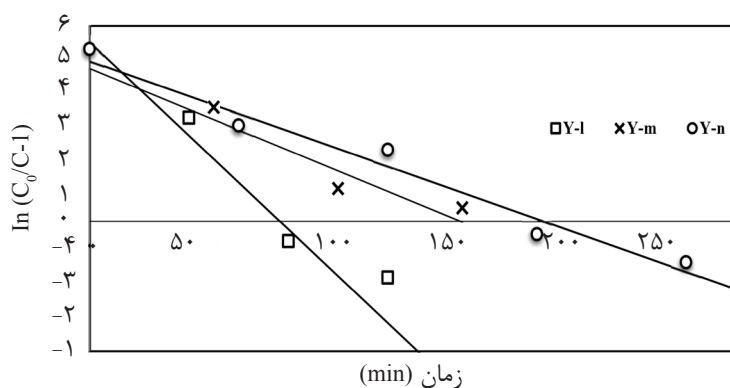
جدول ۲ پارامترهای مدل BDST را نشان می دهد. ثابت تناسب و ظرفیت جذب به دست آمده برای جاذب های مختلف نشان گر این است که هرچه میزان ثابت تعادل کمتر باشد، عملکرد جاذب بهتر و هرچه ظرفیت جذب بیشتر باشد بیانگر قابلیت جذب بیشتر توسط جاذب می باشد.

شکل ۸ نمودار و داده های مربوط به مدل Yoon-Nelson را برای جاذب های زئولیتی در اندازه های مختلف برای گاز پروپان با مقدار کل ترکیبات گوگردی ۴۵۰ ppm را نشان می دهد که ثابت تناسب مدل و ظرفیت جذب از نتایج این شکل هستند.

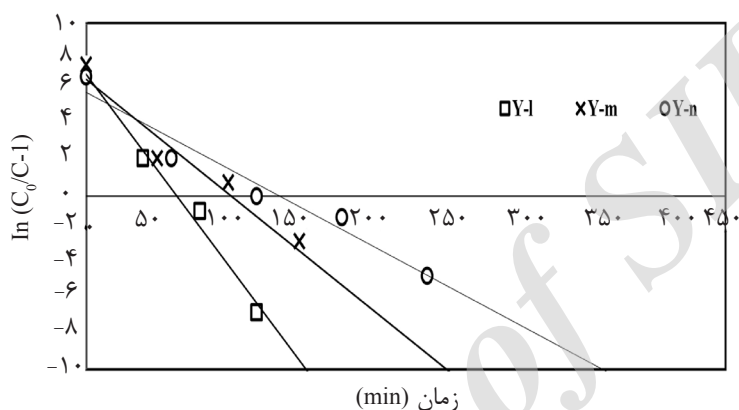
#### مدل سازی منحنی های رخنه

منحنی های شکست زئولیت در سه اندازه گفته شده توسط مدل های BDST و Yoon-Nelson مدل سازی شدند. شکل ۶ نمودار و داده های مربوط به مدل BDST را برای جاذب های زئولیتی در اندازه های مختلف برای گاز پروپان با مقدار کل ترکیبات گوگردی ۴۵۰ ppm را نشان می دهد که ثابت تناسب مدل و ظرفیت جذب از نتایج این شکل هستند.

شکل ۷ نمودار و داده های مربوط به مدل BDST را برای جاذب های زئولیتی در اندازه های مختلف برای گاز بوتان با مقدار کل ترکیبات گوگردی ۱۱۰۰ ppm را نشان می دهد که ثابت تناسب مدل و ظرفیت



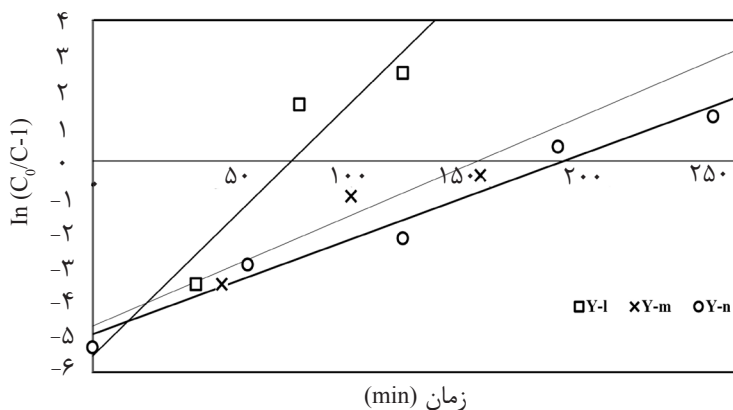
شکل ۶ مدل سازی منحنی شکست گاز پروپان با مدل BDST.



شکل ۷ مدل سازی منحنی شکست گاز بوتان با مدل BDST.

جدول ۲ پارامترهای مدل BDST

$R^2$	(ppm.cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> )	$K (1/(\text{ppm} \cdot \text{min}) \times 10^4)$	نانو جاذب
۰/۶۲۹۸	۴۳۷۶۷۹۱/۹۹	۰/۴۰۰۱	Y-n و گاز بوتان
۰/۹۵۵۶	۴۰۹۹۹۸۷/۹	۰/۵۶۴۳	Y-n و گاز پروپان
۰/۹۸۸۹	۳۵۷۶۸۱۲/۳	۰/۶۰	Y-m و گاز بوتان
۰/۹۹۲۹	۳۰۰۰۸۱۲/۷۱	۰/۶۹۷۹	Y-m و گاز پروپان
۰/۸۵۴۶	۱۸۷۶۷۹۹/۸۸	۹/۹	Y-l و گاز بوتان
۰/۸۳۳۲	۱۳۷۶۸۱۲/۳	۱۵/۹۸۸	Y-l و گاز پروپان



شکل ۸ مدل سازی منحنی شکست گاز پروپان با مدل Yoon-nelson.

اندازه‌های مختلفی از جاذب مورد آزمایش قرار گرفت تا موثر بودن کاهش اندازه ذرات تا مقیاس نانومتر بررسی گردد. با توجه به جدول ۱ زئولیت با اندازه ذرات ۶۰ nm دارای بیشترین سطح بستر می‌باشد و جاذب‌های ۸۰۰ nm و ۲۴۰۰ nm به ترتیب در مکان‌های بعدی قرار گرفته‌اند. افزایش سطح بستر جاذب موجب افزایش میزان جذب ترکیبات گوگردی می‌شود. البته این نکته قابل ذکر می‌باشد که عواملی دیگری همچون نوع گاز ورودی، غلظت ترکیبات گوگردی در گاز ورودی و دبی گاز ورودی تاثیر بسزایی در میزان جذب و مدت زمان اشباع جاذب دارند. جاذب ۶۰ nm که در حذف ترکیبات گوگردی از جریان پروپان استفاده شد بیشترین زمان اشباع و جاذب ۲۴۰۰ nm که در حذف ترکیبات گوگردی از گاز بوتان استفاده شد دارای کم‌ترین زمان اشباع بود. این مشاهدات در توافق با مشاهدات پیشین بود [۲۰ و ۲۱].

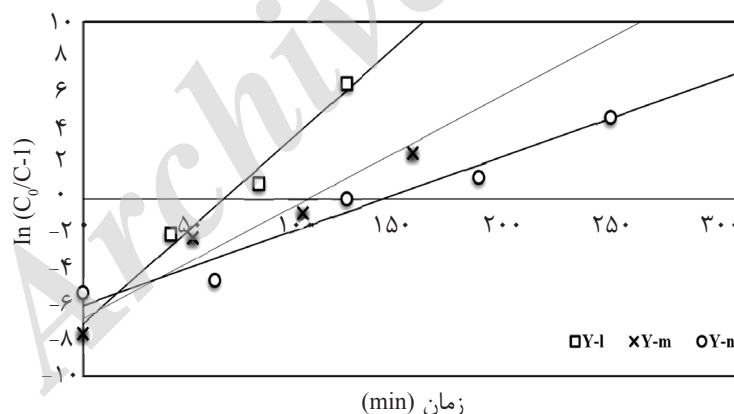
شکل ۹ نمودار و داده‌های مربوط به مدل Yoon-Nelson را برای جاذب‌های زئولیتی در اندازه‌های مختلف برای گاز بوتان با مقدار کل ترکیبات گوگردی ۱۱۰۰ ppm را نشان می‌دهد که ثابت تناسب مدل و ظرفیت جذب از نتایج این شکل هستند.

با توجه به جدول ۳ نتایج هرچه میزان ثابت تعادل کمتر باشد کارایی جاذب بیشتر است و هرچه میزان  $\tau$  بیشتر باشد کارایی جاذب مورد بررسی بیشتر می‌باشد.

### بررسی عملکرد جاذب‌ها

#### بررسی منحنی رخنه زئولیت با اندازه‌های مختلف

هدف اصلی در استفاده از این نوع جاذب جایگزینی جذب سطحی به جای شست و شو با کاستیک در حذف مرکاپتان از جریان پروپان و بوتان می‌باشد. اندازه جاذب که تعیین کننده سطح فعال جاذب است یکی از عوامل بسیار حیاتی در میزان جذب ترکیبات گوگردی می‌باشد، به همین منظور



شکل ۹ مدل سازی منحنی شکست گاز بوتان با مدل Yoon-nelson.

جدول ۳ پارامترهای مدل یانگ- نیلسون.

$R^2$	$\tau$ (min)	$k_{YN}$ (L.min <sup>-1</sup> )	نانو جاذب
۰/۹۸۲۶	۴۲/۱۳۶	۰/۰۴۴	Y-n و گاز بوتان
۰/۰۹۵۰۴	۳۷/۱۸۲	۰/۰۲۷	Y-n و گاز پروپان
۰/۰۹۹۵۸	۱۰۲/۳	۰/۰۶۶	Y-m و گاز بوتان
۰/۰۹۹۳۴	۱۴۹/۰۳	۰/۰۳۱۵	Y-m و گاز پروپان
۰/۰۹۶۷۳	۶۳/۹۸	۰/۱۱	Y-I و گاز بوتان
۰/۰۹۷۵۹	۷۶/۹۷	۰/۰۷۲	Y-I و گاز پروپان



## بررسی مدل BDST

اندازه ذرات و کاهش سطح فعال جاذب، سطح فعال بستر به طور محسوس کاهش می‌یابد، بنابراین سایت‌های فعال کمتری در اختیار مولکول‌های جذب شونده و گاز حامل آن قرار می‌گیرد که باعث کاهش زمان اشباع جاذب و بستر جذب شده و زمان رسیدن به ۵۰٪ منحنی شکست را کاهش می‌دهد. از طرفی با افزایش اندازه ذرات جاذب ثابت تناسب مدل افزایش پیدا می‌کند. در اندازه ثابت جاذب و با تغییر نوع گاز خوراک که باعث تغییر غلظت ترکیبات گوگردی در گاز خوراک گردید، این نتایج حاصل شد که با افزایش غلظت ترکیبات گوگردی در خوراک و همچنین عدم تغییر نوع ترکیبات گوگردی، زمان رسیدن به ۵۰٪ منحنی رخنه به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. این نتیجه را می‌توان اینگونه شرح داد که با افزایش غلظت ترکیبات گوگردی در گاز خوراک، برخورد این ترکیبات با سطح فعال بستر افزایش می‌یابد در حالی که با عدم تغییر اندازه ذرات بستر سطح فعال آن ثابت است، بنابراین حفره‌ها و سایت‌های فعال جاذب در جاذب در زمان کوتاه‌تری اشباع شده و زمان رسیدن به ۵۰٪ منحنی شکست کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت ترکیبات گوگردی در گاز خوراک ثابت تناسب مدل افزایش پیدا می‌کند.

## نتیجه‌گیری

هدف این پژوهش بررسی اثرات اندازه نانو جاذب ژئولیتی بر منحنی رخنه جذب ترکیبات گوگردی و همچنین مدلسازی منحنی‌های رخنه جذب ترکیبات گوگردی از گاز خوراک شامل پروپان خالص با مجموع ترکیبات گوگردی ppm ۴۵۰ و بوتان خالص با مجموع ترکیبات گوگردی ppm ۱۱۰۰، به وسیله مدل‌های Yoon Nelson و BDST بود. پس از انجام آزمایش‌ها مشخص شد که برای گاز پروپان با کاهش اندازه ذرات نانو جاذب زمان اشباع جاذب از ۱۵۰ min برای جاذب ۲۴۰۰ nm تا حدود ۳۵۰ min برای جاذب ۶۰ nm و برای گاز بوتان این زمان

با توجه به مدل‌سازی منحنی‌های رخنه مربوط به هر جاذب مشاهده می‌شود که در مدل BDST با کاهش اندازه نانو جاذب و به تبع آن افزایش سطح فعال نانوجاذب ظرفیت جذب بستر در غلظت ورودی معین افزایش و ثابت تناسب جذب کاهش می‌یابد. دلیل آن را می‌توان اینگونه شرح داد که با کاهش اندازه نانوجاذب و افزایش سطح فعال آن بخش اعظمی از بستر جذب در تماس با گاز حاوی ترکیبات گوگردی قرار می‌گیرد و ترکیبات گوگردی بیشتری جذب حفرات و کانال‌های جاذب می‌شوند که از یک سو باعث طولانی‌تر شدن زمان اشباع جاذب می‌شود و از سوی دیگر با جذب بیشتر ترکیبات گوگردی ظرفیت جذب در مدل BDST به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. همچنین، با توجه به اطلاعات خروجی از مدل‌سازی بستر جذب این نتیجه حاصل شد که در اندازه ثابت جاذب با تغییر نوع گاز از پروپان به بوتان که باعث افزایش غلظت ترکیبات گوگردی در خوراک شد، مقدار ظرفیت جذب افزایش و ثابت تناسب مدل کاهش پیدا کرد. دلیل آن را می‌توان اینگونه شرح داد که با افزایش غلظت ترکیبات گوگردی در خوراک و در نظر داشتن عدم تغییر نوع ترکیبات گوگردی، بستر بیشتر از حالت قبل در تماس با ترکیبات گوگردی قرار می‌گیرد، بنابراین جذب ترکیبات گوگردی روی آن بیشتر و سریعتر انجام شده که باعث کاهش محسوس زمان اشباع بستر می‌گردد، همچنین شاخص ظرفیت جذب در مدل افزایش می‌یابد [۲۲].

## بررسی مدل Yoon-Nelson

با توجه به اطلاعات خروجی از مدل Yoon-Nelson و بررسی آنها این نتیجه حاصل شد که با افزایش اندازه ذرات و به تبع آن کاهش سطح فعال جاذب زمان رسیدن به ۵۰٪ منحنی شکست به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۲۳]. دلیل اصلی این موضوع را می‌توان اینگونه شرح داد که با افزایش

گوگردی در گاز ورودی باعث ۵۰٪ زمان رخنه کاهش یافته و ثابت مدل افزایش می‌یابد.

### کاربرد نتایج و پیشنهادات

نتایج این پژوهش در راستای تغییر روش حذف ترکیبات گوگردی از جریان‌های گازی در پالایشگاه‌های گاز است. در حال حاضر روش متدوال برای حذف ترکیبات گوگردی شست‌وشو با کاستیک می‌باشد که میزان عملکرد کاستیک در کاهش این ترکیبات با معیارهای اخیر زیست‌محیطی همخوانی ندارد، بنابراین کاربرد این تحقیق رساندن میزان ترکیبات گوگردی در جریان پروپان و بوتان به زیر ۳۰ ppm (معیار جدید جهانی) می‌باشد.

- برای ادامه مطالعه موارد زیر پیشنهاد می‌گردد:
- استفاده از غلظت‌های مختلف ترکیبات گوگردی و تعیین اثر نوع ترکیب گوگردی
- تغییر شرایط عملیاتی و تعیین اثر آن بر میزان جذب
- تغییر کاتیون جاذب و تعیین اثر نوع کاتیون

از حدود ۱۰۰ min برای جاذب دئ ۲۴۰۰ تا حدود ۲۵۰ nm برای جاذب ۶۰ nm، افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش اندازه ذرات جاذب ظرفیت جذب و ثابت مدل BDST به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند. همچنین با توجه به میزان خطا در این تطبیق داده‌های آزمایشگاهی در این مدل جاذب ۸۰۰ nm در جذب از گاز پروپان بهترین تطبیق (۱٪ خطا) داده‌های آزمایشگاهی با مدل و جاذب ۲۴۰۰ nm در جذب از گاز پروپان کمترین تطبیق (۱۷٪ خطا) را از خود نشان می‌دهند.

در مدل Yoon Nelson با کاهش اندازه ذرات ۵۰٪ زمان رخنه افزایش یافته و ثابت مدل کاهش می‌یابد. میزان خطا در این مدل از ۱٪ برای گاز بوتان جاذب ۸۰۰ nm تا ۵٪ گاز پروپان جاذب ۶۰ nm متغیر بود. افزایش مقدار ترکیبات گوگردی در جریان گاز باعث کاهش زمان اشباع جاذب و همچنین افزایش ظرفیت جذب و کاهش ثابت مدل BDST شد. افزون بر این افزایش مقدار ترکیبات

### مراجع

- [1]. U. S. Energy Information Administration "The transition to ultra- low-sulfur diesel fuel: effects on prices and supply", SR/OIAF/ 200101.
- [۲]. پورصابری ط،، حسنی سعدی م،، ترکستانی ک. و کریمی زند ا، "استفاده از نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با مایعات یونی جهت حذف ترکیبات گوگردی آروماتیک بنزین" مجله پژوهش نفت، شماره ۷۰، صفحه ۷۷-۸۴، سال ۱۳۹۱.
- [3]. Largeteau D., Ross J., Laborde M., and Wisdom L., "Challenges and opportunities of 10 ppm sulphur gasoline: part 2," Petroleum Technology Quarterly, Vol. 17, 2012.
- [4]. Su B. M., Zhang S., and Zhang Z. C., "Structural elucidation of thiophene interaction with ionic liquids by multinuclear NMR spectroscopy," The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 108, pp. 19510-19517, 2004.
- [5]. Carrado K., Kim J., Song C., Castagnola N., Marshall C., and Schwartz M., "HDS and deep HDS activity of CoMoS-mesostructured clay catalysts," Catalysis today, Vol. 116, pp. 478-484, 2006.
- [6]. Jiang M. and Ng F. T., "Adsorption of benzothiophene on Y zeolites investigated by infrared spectroscopy and flow calorimetry," Catalysis today, Vol. 116, pp. 530-536, 2006.
- [7]. Bashkova S., Bagreev A., and Badosz T. J., "Adsorption of methyl mercaptan on activated carbons," Environmental science & technology, Vol. 36, pp. 2777-2782, 2002.

- [8]. Thomas M., Toth E., LeComte F., Meyer P., and Ambrosino J. L., "Method of purifying a natural gas by mercaptan adsorption," ed: Google Patents, 2008.
- [9]. Sang S., Liu Z., Tian P., Liu Z., Qu L., and Zhang Y., "Synthesis of small crystals zeolite NaY," Materials Letters, Vol. 60, pp. 1131-1133, 2006.
- [10]. Weber G., Benoit F., Bellat J. P., Paulin C., Mouglin P., and Thomas M., "Selective adsorption of ethyl mercaptan on NaX zeolite," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 109, pp. 184-192, 2008.
- [11]. Tian F., Shen Q., Fu Z., Wu Y., and Jia C., "Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite Y," Fuel Processing Technology, Vol. 128, pp. 176-182, 2014.
- [12]. Seyedeyn-Azad F., Ghandy A. H., Aghamiri S. F., and Khaleghian-Moghadam R., "Removal of mercaptans from light oil cuts using Cu (II)-Y type Zeolite," Fuel Processing Technology, Vol. 90, pp. 1459-1463, 2009.
- [13]. Barzamini R., Falamaki C., and Mahmoudi R., "Adsorption of ethyl, iso-propyl, n-butyl and iso-butyl mercaptans on AgX zeolite: Equilibrium and kinetic study. Fuel," Vol. 130: pp. 46-53, 2014..
- [14]. Kizito S., Wu Sh., Wandera S. M., Guo L. and Dong R., "Evaluation of ammonium adsorption in biochar-fixed beds for treatment of anaerobically digested swine slurry: Experimental optimization and modeling," Science of The Total Environment, 563: pp. 1095-1104, 2016.
- [15]. Afroze S., Sen T. K., and Ang H., "Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptus sheathiana bark biomass," Research on Chemical Intermediates, Vol. 42, pp. 2343-2364, 2016.
- [16]. Ryzhikov A., Hulea V., Tichit D., Leroi C., Anglerot D., Coq B., and Trens Ph., "Methyl mercaptan and carbonyl sulfide traces removal through adsorption and catalysis on zeolites and layered double hydroxides," Applied Catalysis A: General, Vol. 397, Issues 1-2, pp. 218-22430 Apr. 2011.
- [17]. Patiño Y., Díaz E., and Ordóñez S., "Pre-concentration of nalidixic acid through adsorption-desorption cycles: Adsorbent selection and modeling," Chemical Engineering Journal, Vol. 283, pp. 486-494, 2016.
- [18]. Mastropietro T., Drioli E. and Poerio T., "Low temperature synthesis of nanosized NaY zeolite crystals from organic-free gel by using supported seeds," RSC Advances, Vol. 4, pp. 21951-21957, 2014.
- [19]. Eskandari A., Jahangiri M. and Anbia M., "Effect of particle size of nax zeolite on adsorption of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>," IJE Transactions A: Basics Vol. 29, No. 1, pp. 1-7, Janu. 2016.
- [20]. Kim K. J. and Ahn H. G., "The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating," Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 152, pp. 78-83, 2012.
- [21]. Galhotra P., Navea J. G., Larsen S. C. and Grassian V. H., "Carbon dioxide (C 16 O 2 and C 18 O 2) adsorption in zeolite Y materials: effect of cation, adsorbed water and particle size," Energy & Environmental Science, Vol. 2, pp. 401-409, 2009.
- [22]. Kundu S. and Gupta A., "As (III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): experimental and modeling studies," Chemical Engineering Journal, Vol. 129, pp. 123-131, 2007.
- [23]. Chica A., Strohmaier K. G. and Iglesia E., "Effects of zeolite structure and aluminum content on thiophene adsorption, desorption, and surface reactions," Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 60, pp. 223-232, 2005.