

مدلسازی و سینتیک فرآیند حذف تک مرحله‌ای سولفید هیدروژن توسط کیلات آهن در راکتور ایرلیفت*

محمد رضا جعفری نصر^(۱) علی کریمی^(۲) احمد توسلی^(۳) حمیدرضا بختیاری^(۴)

چکیده به منظور حذف تک مرحله‌ای سولفید هیدروژن از گازهای اسیدی توسط محلول کاتالیست کیلات آهن، از یک راکتور ایرلیفت استفاده شده است. در این راکتور معادلات سرعت واکنش‌های جذب و بازیابی تعیین شده‌اند. یک بسته نرم‌افزاری نیز برای طراحی و شبیه‌سازی فرآیند ارائه شده است. چگونگی تغییرات غلظت واکنشگرها و محصولات با زمان، زمان رسیدن به حالت پایدار، توزیع غلظت‌های دو فاز در حالت پایدار، و حجم راکتور لازم در دو بخش جذب و بازیابی، پارامترهای ضروری محاسبه شده در این بررسی می‌باشند. مقایسه نتایج حاصل از این نرم‌افزار با داده‌های تجربی حاصل از آزمایشات بیانگر صحت عمل و دقت بسیار خوب نرم‌افزار می‌باشد.

واژه‌های کلیدی سینتیک، مدلسازی، ایرلیفت، کیلات آهن، سولفید هیدروژن.

Kinetic and Modeling of Single Step H_2S Removal Using

Chelated Iron Solution in an Airlift Reactor

M. R. J. Nasr A. Karimi A. Tavasoli H. R. Bakhtiari

Abstract Selective absorption of H_2S from acid gases has been investigated using an internal loop air-lift reactor. First of all, H_2S absorption and regeneration rate of the catalytic solution were determined and a software for designing and simulating of this reactor is provided. In this research, the concentration profile for reactants and products versus time, steady state concentration profiles of the liquid and gas, required time for steady state concentration and the volume of the reactor are studied. The model predicts values, which are in good agreement with the experimental results.

Key Words Kinetics, Modeling, Air Lift, Chelated Iron, Hydrogen Sulfide.

* - نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۸۰/۹/۷ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۱/۳/۵ به دفتر نشریه رسیده است.

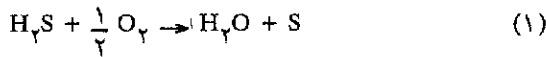
۱ - واحد پژوهش مدلسازی و مدیریت انرژی، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت

۲ و ۳ - پژوهنده، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت

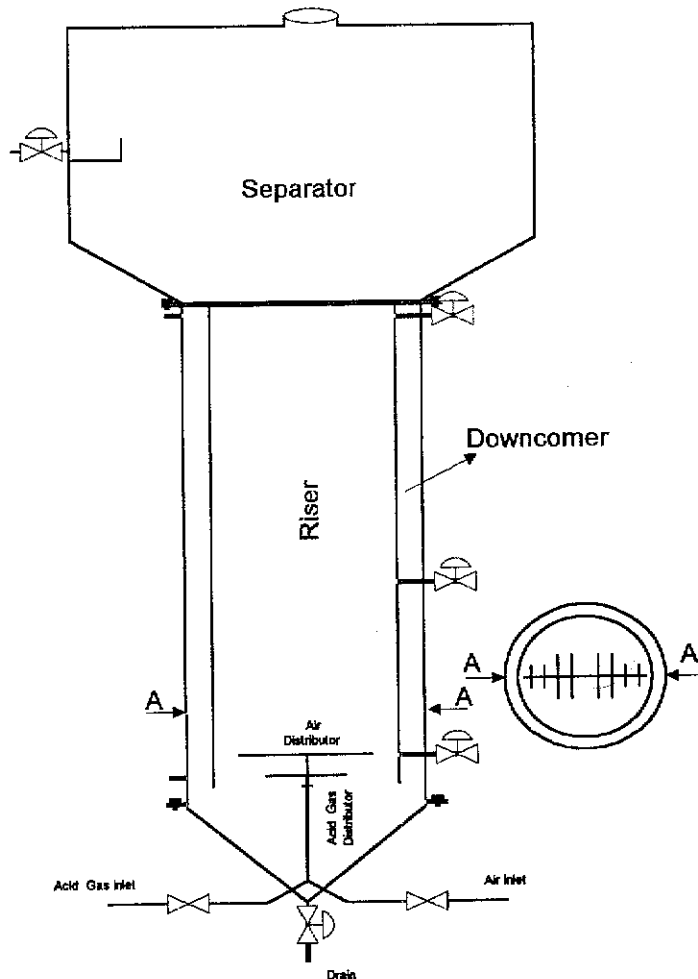
مقدمه

استفاده از کمپلکس آهن به منظور تبدیل سولفید هیدروژن به گوگرد یکی از مناسبترین جانشین‌ها برای سیستمهای موجود گوگردسازی در صنایع نفت، بخصوص برای ظرفیت‌های پائین تولید گوگرد، می‌باشد. سیستم‌های موجود در صنایع نفت علاوه بر اقتصادی نبودن آنها، در مقابل نوسانات شدید جریان و غلظت H_2S ورودی در خوراک، انعطاف (Turndown) ندارند. در این تحقیق، سیستمی پیشنهاد شده است که براساس آن می‌توان واکنش اکسیداسیون سولفید هیدروژن به گوگرد را توسط یک کاتالیست مایع در فشار و دمای محیط،

بدون بروز مشکلات ناشی از ناپایداری‌های حرارتی، در یک مرحله درون یک راکتور حاوی محلول کاتالیستی مطابق واکنش زیر انجام داد:



نمای کلی راکتور پیشنهاد شده در شکل (۱) نشان داده شده است. این راکتور از دو بخش کلی بالابر (Riser) و ناودانی (Downcomer) تشکیل شده است. بخش بالابر شامل یک منطقه جذب و یک منطقه بازیابی است. در منطقه جذب گاز اسیدی درون یک مایع کاتالیستی که بدلیل اختلاف دانسیته ایجاد شده در نتیجه تزریق گاز در حال گردش طبیعی است، توسط توزیع کننده (Gas sparger)



شکل ۱ راکتور آزمایشگاهی

نشان می‌دهد که با تغییر غلظت کیلات آهن و همچنین تغییر pH محلول، درجه واکنش بین یک و دو متغیر است. در این تحقیق پس از تعیین معادلات سرعت واکنش جذب و بازیابی، نرم‌افزاری تهیه گردیده که قادر است چگونگی تغییرات غلظت واکنشگرها و محصولات با زمان، توزیع غلظت‌ها در حالت پایدار (Steady State) در دو فاز و حجم راکتور لازم در دو بخش جذب و بازیابی را در منطقه ایمن جذب (Safe zone operation) محاسبه نماید. مقایسه نتایج حاصل از این نرم‌افزار با داده‌های تجربی حاصل از آزمایشات، بیانگر صحت عمل و دقت بسیار خوب نرم‌افزار می‌باشد.

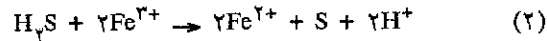
بررسی سینتیک جذب H_2S توسط محلول کیلات آهن (III)

سرعت واکنش جذب H_2S توسط محلول کیلات آهن معمولاً در دو حالت کم فشار و پرفشار بررسی می‌گردد. در حالت پرفشار (High pressure regime)، تغییرات فشار گاز H_2S ناشی از جذب آن درون محلول در مقابل فشار آن در سیستم تقریباً قابل چشم‌پوشی کردن است. بنابراین می‌توان فشار را ثابت در نظر گرفت. در این حالت منحنی $\frac{dp_{H_2S}}{dt}$ در برابر P_{H_2S} کاملاً خطی است. بنابراین یک رابطه خطی کامل بین سرعت جذب و فشار جزئی H_2S وجود دارد که این خط دارای عرض از مبدا قابل توجهی نیز می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که مقدار ضریب تاثیر فیلم مایع (E_{H_2S}) برابر با مقدار لحظه‌ای آن (Instantaneous) یعنی $E_{H_2S, \infty}$ می‌باشد [4]، یعنی:

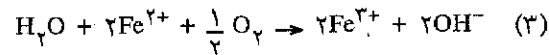
$$E_{H_2S} = E_{H_2S, \infty} = 1 + He \frac{D_{Fe^{3+}, L} C_{Fe^{3+}}}{b_1 D_{H_2S, L} C_{H_2S}^*} \quad (4)$$

اما در حالت کم فشار (Low pressure regime)، تغییرات فشار گاز H_2S نسبت به فشار آن قابل توجه است و نیز، از

مناسبی پراکنده شده و واکنش زیر صورت می‌گیرد:



پس از انجام این واکنش محلول با حرکت به سمت بالا وارد منطقه بازیابی می‌شود در این منطقه با دمیدن هوا توسط یک توزیع‌کننده دیگر که به فاصله معینی از توزیع‌کننده اول قرار دارد، مطابق معادله زیر بازیابی می‌شود:



محلول کاتالیست پس از انجام این واکنش در بالا بر، در اثر چرخش خودبخودی وارد ناودانی شده و مجدداً به محفظه جذب هدایت می‌شود.

پارامترهای هیدرودینامیکی این راکتور از جمله ماندگی گاز، سرعت چرخش مایع، توزیع فشار، قطر حبابها و سرعتهای خطی دو فاز، در بخش اول پروژه تعیین شدند [1]. در این بخش، هدف تعیین معادله سرعت واکنش‌های جذب و بازیابی و ارائه یک مدل کامپیوتری برای طراحی و شبیه‌سازی این فرآیند می‌باشد. لازم به یادآوری است که داده‌های سینتیکی ارائه شده در این زمینه محدود می‌باشند. در قسمت جذب، بدلیل اینکه واکنش H_2S با محلول کیلات آهن دو فاز و تند می‌باشد، نحوه اندازه‌گیری پارامترها و انتخاب مدل مناسب برای آنالیز داده‌ها، در تعیین پارامترهای نهایی مثل ثابت سرعت واکنش موثر است. در بخش بازیابی، همه پژوهشگران به درجه اول بودن واکنش نسبت به غلظت اکسیژن حل شده توافق نظر دارند [2,3]. اما در زمینه درجه واکنش نسبت به غلظت کیلات آهن (II)، نظریات متفاوت می‌باشد. Sada در سال ۱۹۸۷، درجه واکنش را ۰/۵۳۶ گزارش نموده است [2]. گروهی دیگر از پژوهشگران بستگی واکنش نسبت به غلظت کیلات آهن را از درجه یک و گروهی دیگر آنرا از درجه دو گزارش کرده‌اند [3]. بررسی مقالات ارائه شده

تغییرات فشار گاز به صورت زیر مرتبط می‌شود [4]:

$$J_{H_2S} \cdot a \cdot V_L = \frac{V_G}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{-dP_{H_2S}}{dt} \right) \quad (8)$$

میزان حلالیت H_2S در کیلات آهن بالا است، بنابراین مقاومت در فاز گاز قابل چشم‌پوشی کردن است و عملاً غلظت در فصل مشترک برابر حلالیت آن می‌باشد.

$$C_{H_2S}^i = C_{H_2S}^* = \frac{P_{H_2S}}{He} \quad (9)$$

$C_{H_2S}^*$ حلالیت تعادلی H_2S در کیلات آهن و He ثابت هنری می‌باشد. از ترکیب معادلات (5)، (8) و (9)، معادلات زیر حاصل می‌شوند.

$$\frac{-dP_{H_2S}}{dt} = \frac{V_L \cdot R \cdot T}{V_G \cdot He} \cdot K_L \cdot a \cdot E_{H_2S} \cdot P_{H_2S} \quad (10)$$

$$\ln\left(\frac{P_{H_2S}^*}{P_{H_2S}}\right) = \frac{V_G}{RT \cdot V_L} \cdot He \cdot K_L \cdot a \cdot E_{H_2S} \cdot t \quad (11)$$

در روابط فوق، E_{H_2S} ضریب تاثیر فیلم مایع است که از معادله (6) بدست می‌آید. با قراردادن معادله (6) در معادله (10)، معادله نهایی زیر حاصل می‌شود.

$$\frac{-dP_{H_2S}}{P_{H_2S}} \frac{V_L \cdot R \cdot T}{V_G \cdot He} \cdot a \cdot \sqrt{D \cdot k_1 \cdot C_{Fe^{2+}}^{m_1} \cdot dt} \quad (12)$$

تعیین درجه واکنش نسبت به H_2S در این آزمایش غلظت فاز مایع بسیار بالا گرفته می‌شود تا بتوان از تغییرات آن در طول آزمایش چشم‌پوشی نمود. ابتدا سیستم تحت خلاء قرار گرفته و مقدار ۷۰۰ میلی لیتر از محلول کیلات آهن به داخل ظرف تزریق می‌گردد. برای جلوگیری از تماس اولیه گاز و مایع قبل از شروع ثلثت داده‌ها، مقداری گوگرد خشک به سیستم افزوده می‌شود

لحاظ درجه بزرگی (Order of magnitude) تقریباً برابرند. در این حالت سرعت جذب به هر دو عامل سرعت انتقال جرم و سرعت واکنش بستگی دارد که این حالت، خاص واکنش‌های تند (Fast) می‌باشد.

$$J_{H_2S} = K_L \cdot E_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^i \quad (5)$$

در این حالت E_{H_2S} با حالت قبلی متفاوت و مستقل از فشار است. در این شرایط، $2 \ll E_{H_2S} \ll E_{H_2S, \infty}$ است و به صورت زیر تعریف می‌شود [4]:

$$E_{H_2S} = Ha = \sqrt{\frac{D \cdot k_1 \cdot C_{Fe^{2+}}^{m_1}}{K_L^2}} \quad (6)$$

در این مقاله، با توجه به اینکه فشار جزئی گاز H_2S در گاز اسیدی کم می‌باشد از حالت کم فشار (Low pressure regime) استفاده گردیده است. بدین ترتیب واکنش جذب، از نوع تند (Fast) خواهد بود. مقادیر بدست آمده برای عدد Ha که در محدود ۸-۹ بوده است، نیز صحت فرض واکنش تند را نشان می‌دهد. چگونگی جذب H_2S توسط محلول کیلات آهن در معادله (2) بیان شده است. با استفاده از مدل توانی، معادله سرعت ذاتی واکنش را می‌توان به صورت زیر نوشت [5]:

$$r_{H_2S} = \frac{-d[H_2S]}{dt} = k_1 [H_2S]^{n_1} \cdot [Fe^{2+}]^{m_1} \quad (7)$$

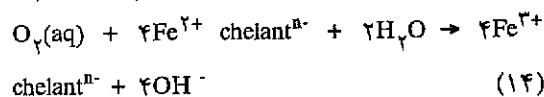
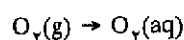
هدف تعیین n_1 و m_1 می‌باشد. سیستم آزمایشگاهی در شکل (2) آورده شده است. در این سیستم، تغییرات غلظت فاز مایع توسط یک الکتروود اندازه‌گیری پتانسیل اکسایش و کاهش (Redox electrode) که به یک کامپیوتر متصل است، اندازه‌گیری می‌شود. بدلیل اهمیت، pH محلول همواره اندازه‌گیری و در مقدار ثابتی کنترل می‌شود. تغییرات فشار فاز گاز توسط یک مانومتر اندازه‌گیری می‌گردد. سرعت جذب H_2S در فاز مایع با

H₂S شروع شد. با استفاده از معادله (۱۲) اطلاعات بدست آمده جهت تعیین ثابت سرعت واکنش در دمای ۲۲°C آنالیز می‌شوند و معادله سرعت واکنش جذب H₂S توسط کیلات آهن در دمای ۲۲°C و pH=(۸-۱۰) بصورت زیر تعیین می‌شود:

$$r_{H_2S} = \frac{-dC_{H_2S}}{dt} = 16/815 \cdot C_{H_2S} \cdot C_{Fe^{2+}} \quad (13)$$

بررسی سینتیک بازیابی کیلات آهن (II)

چگونگی احیای کیلات آهن توسط اکسیژن هوا با واکنشهای زیر بیان می‌گردد:



با استفاده از مدل توانی، معادله سرعت واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود [3]:

$$-r_{Fe^{2+}} = \frac{-dC_{Fe^{2+}}}{dt} = k_p \cdot C_{O_2}^{n_1} \cdot C_{Fe^{2+}}^{m_2} \quad (15)$$

هدف از این آزمایشات، تعیین m_۲، n_۱ و k_p برای شرایط مورد نظر می‌باشد. با استفاده از روش Isolation در هر آن مرحله با بالا گرفتن غلظت یکی از واکنش‌گرها عملاً تغییرات به صفر رسانده شده و چگونگی تغییرات غلظت واکنشگر دوم با زمان بررسی شده است.

بررسی درجه واکنش نسبت به اکسیژن. سیستم آزمایشگاهی استفاده شده در این مرحله همانند بخش قبل می‌باشد. ابتدا سیستم تحت خلاء قرار می‌گیرد و ۷۰۰ میلی لیتر از کیلات آهن (II) با غلظت بالا به درون راکتور تزریق می‌گردد. سپس گاز اکسیژن خالص تا فشار معین به درون راکتور تزریق می‌شود. کلیه ورودی‌ها و خروجی‌ها بسته شده و تغییرات فشار گاز اکسیژن توسط

تا با ایجاد کف ناشی از چرخش موتور در فصل مشترک، از تماس گاز و مایع جلوگیری گردد. سپس گاز H₂S خالص تا فشار معین به داخل راکتور تزریق می‌گردد. کلیه ورودی‌ها و خروجی‌ها بسته شده و موتور شروع به گردش می‌کند. در این شرایط، تغییرات فشار فاز گاز اندازه‌گیری می‌شود. در شکل (۳)، ln($\frac{dP_{H_2S}}{P_{H_2S}}$) با زمان ترسیم شده است. خط حاصل، مطابق معادله (۱۱) نشان می‌دهد که این واکنش نسبت به H₂S در شرایط ذکر شده از درجه اول است. محققین دیگر نیز درجه اول بودن واکنش را تایید کرده‌اند [4,5].

تعیین درجه واکنش نسبت به کیلات آهن (III). در این آزمایش، فشار گاز H₂S بالای راکتور با تزریق مداوم گاز ثابت نگه‌داشته می‌شود. مطابق روش قبلی سیستم تحت خلاء قرار می‌گیرد و مقدار ۷۰۰ میلی لیتر از کیلات آهن با غلظت ۲۰۰۰ ppm به سیستم تزریق می‌گردد. از گوگرد خشک برای جلوگیری از تماس اولیه گاز و مایع استفاده می‌شود. موتور با دور مشخصی شروع به کار کرده و ثبت داده‌ها آغاز می‌گردد. برای تعیین درجه واکنش نسبت به کیلات آهن (III)، از روش انتگرالی آنالیز داده‌ها، مطابق شکل (۴)، استفاده شده است. خط راست حاصل با ضریب همبستگی ۰/۹۹۵ نشان می‌دهد که واکنش جذب H₂S توسط کیلات آهن نسبت به کیلات از درجه اول می‌باشد. در شکل (۵) مقدار E_{H₂S} با غلظت کیلات آهن رسم شده است. شیب خط حاصل مطابق معادله (۶) برابر با ۰/۵۳ = $\frac{m_1}{p}$ می‌باشد که مجدداً درجه اول بودن واکنش را اثبات می‌کند.

ثابت سرعت واکنش. بدون خارج کردن تغییرات یکی از واکنشگرها از سیستم، آزمایش با غلظت ۲۰۰۰ ppm از کیلات آهن و فشار اولیه ۳۵ mmHg از گاز

را تأیید کرده‌اند [3].

تعیین ضریب ثابت سرعت واکنش. در این مرحله، تغییرات هر دو جزء با زمان بررسی شده است. روش عمل مانند بخش قبل می‌باشد. با این تفاوت که بعد از رسیدن غلظت اکسیژن به میزان حداکثر، تزریق هوا قطع می‌گردد و غلظت‌های هر دو جزء با زمان ثبت می‌شوند. در شکل (۹)، داده‌های حاصل از یک آزمایش رسم شده است. شیب خط حاصل برابر 0.215 است که با استفاده از آن مقدار k تعیین می‌گردد. این آزمایش در دماهای متفاوت تکرار شده است. نتایج این آزمایشات در شکل (۱۰) آورده شده است. با استفاده از این شکل مقدار انرژی اکتیواسیون و ثابت آرنیوس برای واکنش بازبایی تعیین و ثابت سرعت واکنش نیز بصورت زیر برآورد می‌شود.

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (16)$$

$$k_0 = 381/V \text{ m}^6/\text{mol}^2 \cdot \text{s}$$

$$E_a = 25/159 \text{ kJ/mol}$$

مدل سازی راکتور

محفظه جذب. المانی از محفظه جذب در شکل (۱۱) نشان داده شده است. با نوشتن موازنه جرم برای فاز گاز حول المان نشان داده شده، روابط زیر بدست می‌آیند [6].

$$Q_g \frac{P}{RT} dY_{H_2S} - K_g \cdot a \cdot P(Y_{H_2S} - Y_{H_2S}^*) \cdot A \cdot dx =$$

$$Q_g \frac{P}{RT} dY_{H_2S} - E_{H_2S} \cdot K_L \cdot a(C_{H_2S}^* - C_{H_2S}) \cdot A \cdot dx = 0 \quad (17)$$

معادله موازنه جرم برای فاز مایع حول المان نشان داده شده نیز بصورت زیر است.

$$Q_L dC_{H_2S} - (1 - \epsilon) \cdot b_1 \cdot r_{H_2S} \cdot A \cdot dx = 0$$

معادله سرعت ذاتی واکنش است که در معادله

یک فشارسنج دقیق اندازه‌گیری می‌شود. در شکل (۶) تغییرات $\ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0}$ با زمان رسم شده است. خط مستقیم حاصل با ضریب همبستگی 0.992 و شیب 0.0023 نشان می‌دهد که واکنش بازبایی نسبت به اکسیژن از درجه اول می‌باشد. پژوهشگران دیگر نیز درجه اول بودن واکنش را تأیید کرده‌اند [2,3].

درجه واکنش نسبت به کیلات آهن (II). در این مرحله غلظت اکسیژن حل شده درون محلول را به حالت اضافی گرفته و تغییرات غلظت کیلات آهن (II) با زمان بررسی می‌شود. به منظور از بین بردن مقاومت فاز گاز و همچنین پائین بودن حلالیت اکسیژن در مایع مورد نظر، از یک توزیع کننده گاز در راکتور مطابق شکل (۲) استفاده شده است. محلول رقیقی از کیلات آهن (II) ساخته شده و حدود 700 میلی‌لیتر از آن به داخل ظرف ریخته می‌شود. هوا با شدت جریان حجمی زیاد به داخل ظرف تزریق و اکسیژن موجود در آن در محلول حل می‌شود. هنگامی که انحلال اکسیژن به حداکثر مقدار و غلظت اکسیژن حل شده در محلول ثابت شد موتور با دور مشخص شروع به کار نموده و تغییرات غلظت آهن (II) با زمان ثبت می‌شود. نمونه‌ای از داده‌های حاصل از آزمایش در شکل (۷) دیده می‌شود. ارتباط خطی حاصل از ترسیم $\frac{1}{(C_{Fe^{2+}})}$ با زمان بیانگر این است که واکنش بازبایی کیلات آهن نسبت به غلظت آهن (II) از درجه دوم است. قابل ذکر است که pH محلول در طول آزمایش همواره ثابت نگه داشته می‌شود. در شکل (۸) مقادیر $\ln \left(\frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{O_2}} \right)$ با $\ln \left(\frac{C_{Fe^{2+}}}{C_{O_2}} \right)$ رسم شده است که شیب خط حاصل، درجه واکنش نسبت به کیلات آهن را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، مقدار شیب برابر $1/9933$ است و این مجدداً درجه دوم بودن واکنش را تایید می‌نماید. پژوهشگران دیگر نیز درجه دوم بودن واکنش

Archive of SID

تدوین نرم افزار

با استفاده از روابط تعیین شده برای سرعت واکنش‌ها در دو بخش جذب و باز یابی و معادلات ارائه شده، نرم‌افزاری تدوین شده که قادر است با حل این معادلات کلیه پارامترهای ذکر شده و نهایتاً عملکرد کلی راکتور را در منطقه جذب و باز یابی پیش‌بینی نماید. برای حل معادلات فوق نیازمند به داشتن ماندگی گاز، سرعت‌های دوفاز، ضرایب انتقال جرم و توزیع فشار در راکتور می‌باشیم. این پارامترها در پژوهش اولیه تعیین شدند [1]. در منطقه جذب، با حل همزمان معادلات (17) و (18) ارتفاع لازم برای جذب کامل H_{pS} و توزیع غلظت‌های دو فاز در حالت‌های پایدار و ناپایدار مشخص می‌شوند. در قسمت باز یابی، برای تعیین عملکرد راکتور، معادلات (20) و (23) بطور همزمان حل می‌شوند. توزیع غلظت‌ها و درصد تبدیل در حالت‌های پایدار و ناپایدار پارامترهایی هستند که از حل این معادلات بدست می‌آیند.

شبیه‌سازی راکتور آزمایشگاهی و مقایسه نتایج با آزمایشات تجربی

راکتور ظرفی از جنس شیشه است که مشخصات آن در جدول (1) آورده شده است. در جدول (2) مشخصات محلول کاتالستی و مشخصات فاز گاز ارائه شده است. نتایج حاصل شبیه‌سازی این راکتور، شامل توزیع غلظت‌ها در حالت پایدار و چگونگی تغییرات غلظت‌ها با زمان، تغییرات غلظت تعادلی با نسبت AIR/H_{pS} که معادل یک سرعت گاز ورودی می‌باشد. مقایسه نتایج با مشاهدات تجربی در شکل‌های (12)، (13-1)، (2-13) و (1-14)، (2-14) آورده شده است. جدول (3) نتایج کلی حاصل از شبیه‌سازی و آزمایشات را نشان می‌دهد.

(13) آورده شده است. در رابطه (17)، $E_{H_{pS}}$ ضریب تاثیر می‌باشد که از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$E_{H_{pS}} = \sqrt{\frac{D \cdot k_p \cdot C_{Fe^{2+}}}{K_L}} \quad (19)$$

محفظه باز یابی. در این بخش، با توجه به بالا بودن سرعت هوای تزریقی، از تغییرات فاز گاز چشم‌پوشی می‌شود. با نوشتن معادله موازنه جرم حول آلمان برای فاز مایع در قسمت باز یابی رابطه زیر بدست می‌آید:

$$D_{Fe^{2+},L} \frac{dC_{Fe^{2+}}}{dx} (1-\varepsilon) \cdot A \cdot dx - Q_L dC_{Fe^{2+}} - (1-\varepsilon) \cdot b_p \cdot r_{Fe^{2+}} \cdot A \cdot dx = 0 \quad (20)$$

b_p ضریب استوکیومتری واکنش باز یابی است. با چشم‌پوشی از پراکندگی محوری، ترم اول معادله فوق حذف خواهد شد. $r_{Fe^{2+}}$ در رابطه فوق، سرعت ذاتی واکنش احیاء است که بصورت زیر نوشته می‌شود [6].

$$r_{Fe^{2+}} = \frac{dFe^{2+}}{dt} = k_p \cdot C_{O_2} \cdot C_{Fe^{2+}}^2$$

$$k_p = 381/V \exp\left(\frac{-25/159}{RT}\right) \quad (21)$$

با توجه به اینکه در این واکنش، مسائل انتقال جرم دخالت دارند، لذا سرعت جذب اکسیژن به ازای واحد حجم فاز پراکنده به شکل زیر بیان می‌گردد:

$$r_{Fe^{2+}} = K_L \cdot a \cdot \phi [(C_{O_2})_i - (C_{O_2})_o] = k_p \cdot C_{O_2} \cdot C_{Fe^{2+}}^2 \quad (22)$$

در این رابطه ϕ فاکتور تاثیر می‌باشد. با جایگذاری روابط معادله کلی سرعت واکنش باز یابی به شکل زیر خواهد بود:

$$r_{Fe^{2+}} = \frac{dFe^{2+}}{dt} = 4 \cdot k_p \cdot (C_{O_2})_i \left\{ \frac{1}{k_p \cdot C_{Fe^{2+}}} + \frac{1}{K_L \cdot a} \right\} \quad (23)$$

۵- استفاده از این نوع راکتورها برای حذف H_2S از جریان گازهای ترش، تجربه جدیدی است. بهبود مدل و توسعه نرم‌افزار برای انجام آزمایش در مرحله افزایش مقیاس در دست مطالعه است.

علائم و نشانه‌ها

r : سرعت واکنش

n, m : درجه واکنش ($mol/m^2.s$)

V_L, V_G : حجم فاز گاز و فاز مایع (m^3)

J : سرعت جذب (mol/s)

ε : متوسط ماندگی گاز در هر سطح مقطع

Z : فاصله از توزیع کننده (m)

R : ثابت جهانی گازها ($J/mol.K$) (8.314)

a : مساحت فصل مشترک گاز - مایع بر واحد حجم

مایع و گاز (m^2/m^3)

Q_g : شدت جریان حجمی گاز (m^3/s)

Y_{H_2S} : جزء مولی H_2S در فاز گاز

$C_{H_2S}^*$ و C_{H_2S} : غلظت H_2S در فاز مایع و فصل

مشترک (mol/m^3)

A : سطح مقطع ظرف (m^2)

K_L, K_g : ضریب انتقال جرم مایع و گاز (m/s)

E_{H_2S} : ضریب تاثیر فیلم مایع

C_{O_2} : غلظت اکسیژن در فصل مشترک (mol/lit)

C_{O_2} : غلظت اولیه اکسیژن (mol/lit)

He : ثابت هنری (kPa)

D : ضریب نفوذ (m^2/s)

k_p, k_g : ضریب ثابت سرعت واکنشهای جذب و بازبازی

($m^3/mol.s$)

E_a : انرژی اکتیواسیون (kJ/mol)

جدول ۱ مشخصات راکتور

پارامتر	واحد	مقدار
طول: قطر: ارتفاع مایع	متر: سانتیمتر: سانتیمتر	۱/۸: ۱۴/۵: ۶۰
نوع آنتنی	توزیع کننده	توزیع کننده
قطر: روزنه (هو): تعداد روزنه (گازاسیدی):	متر: سانتیمتر	۱/۸: ۱۷/۴: ۲۴: ۸

جدول ۲ مشخصات دوفاز

گاز	مایع
درصد H_2S : ۲٪	غلظت: ۲۰۰ ppm
ویسکوزیته: 1.65×10^{-5}	ویسکوزیته: ۰/۰۰۱۰۰۵ Pa.s
دانسیته: $1/3 kg/m^3$	دانسیته: $1000 kg/m^3$

نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۱- واکنش جذب سولفید هیدروژن توسط محلول کبالت آهن (III) نسبت به هر دو واکنشگر از درجه اول است.

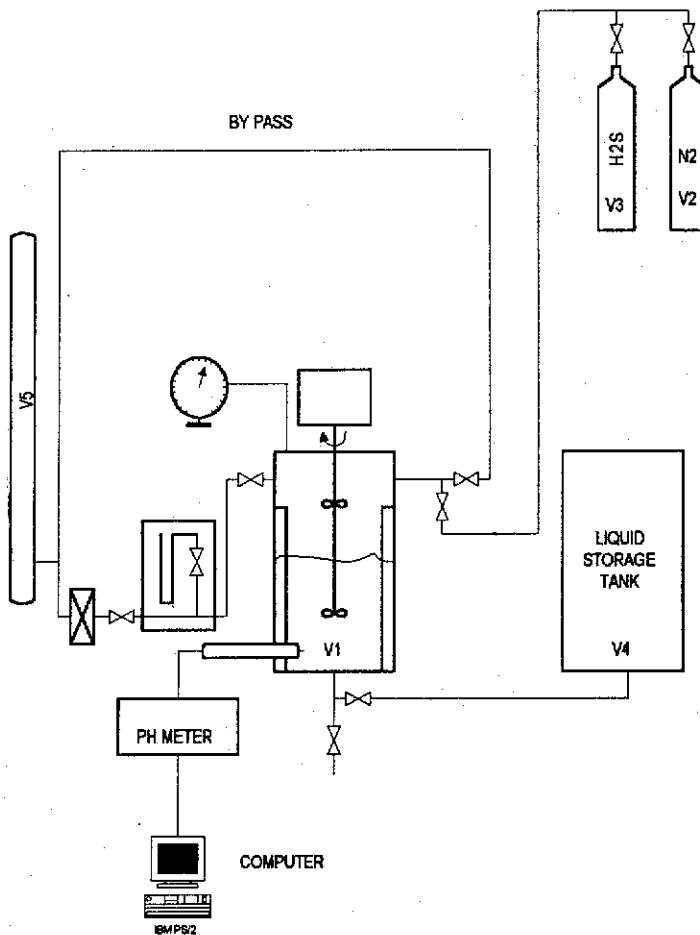
۲- در محدوده غلظت (۴۰۰۰-۱۰۰۰۰) ppm کبالت آهن واکنش بازیابی توسط اکسیژن نسبت به اکسیژن از درجه یک و نسبت به کبالت آهن از درجه دو است.

۳- بررسی نتایج حاصل از شبیه‌سازی راکتور و مقایسه آن با نتایج تجربی نشان می‌دهد که نرم‌افزار تدوین شده از دقت بسیار خوبی برخوردار است.

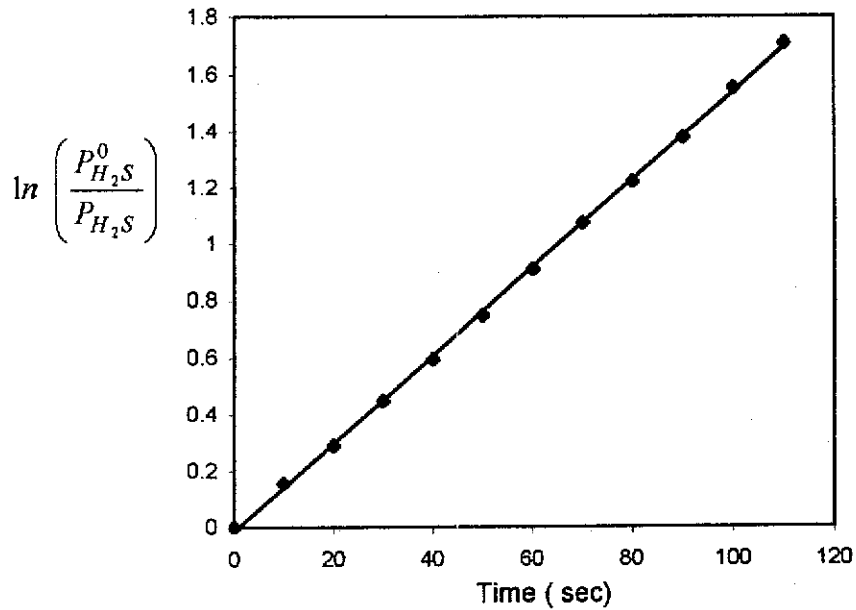
۴- بسته نرم‌افزاری فوق، افزون بر طراحی راکتورهای جدید، می‌تواند بستر مناسبی برای بهینه‌سازی راکتورهای مشابه موجود در صنعت باشد.

جدول ۳ نتایج حاصل از شبیه سازی راکتور

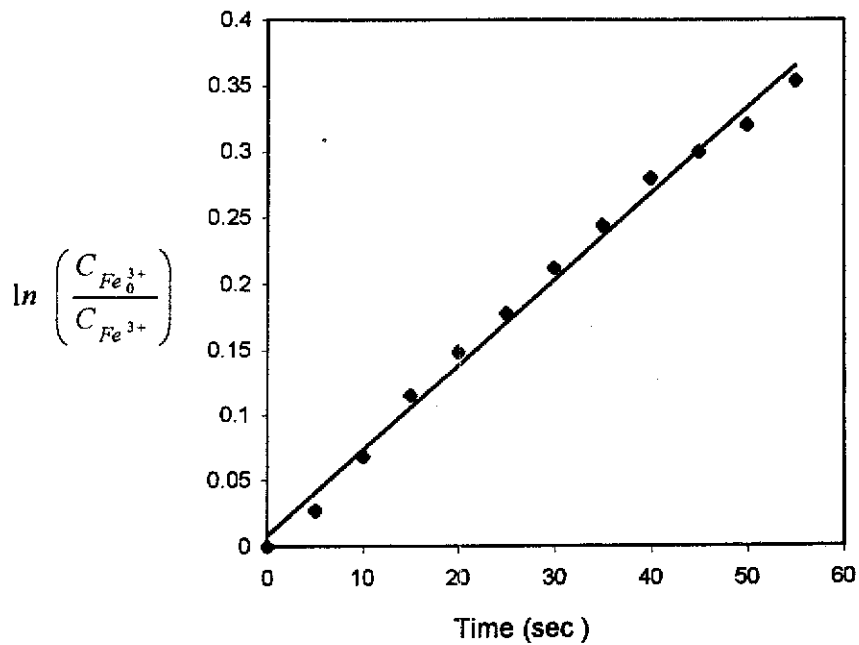
غلظت تعادلی Fe^{+2} در انتهای جذب (ppm)	ارتفاع ستون جذب (m)	پتانسیل تعادلی (mv)	غلظت تعادلی Fe^{+2} بازایی (ppm)	دبی جرمی مایع (kg/s)	سرعت در ناودانی (m/s)	ماندگی گاز	زمان ماند (ثانیه)
۱۶۶/۵۲۵۰	۰/۰۳	-۱۰۱	۶۹/۲۳۳۴	۰/۸۸۴۴	۰/۱۷۵	۰/۰۱۲	۳۳/۶



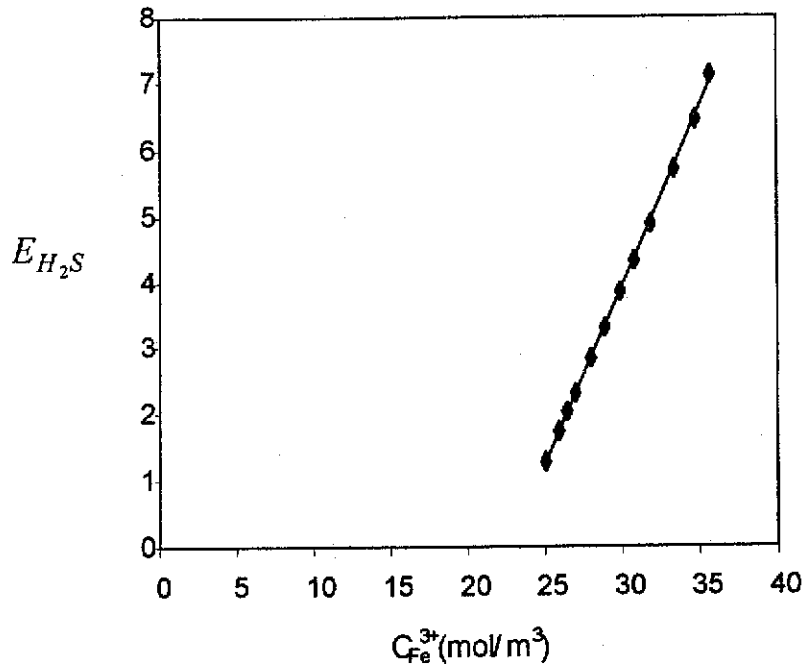
شکل ۲ سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در مطالعات سینتیکی



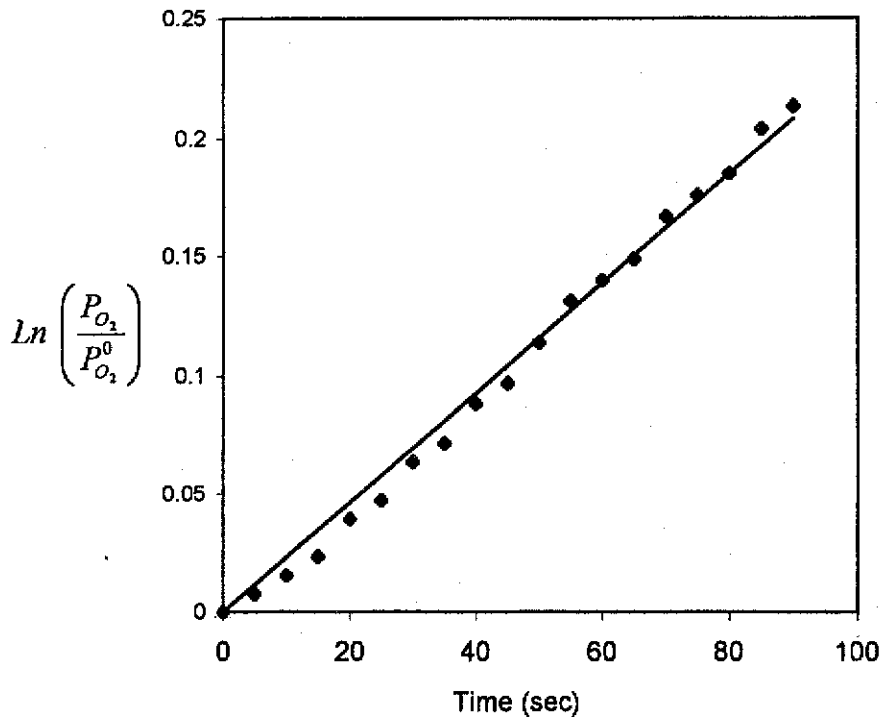
شکل ۳ تعیین درجه واکنش جذب نسبت به H_2S به روش انتگرالی



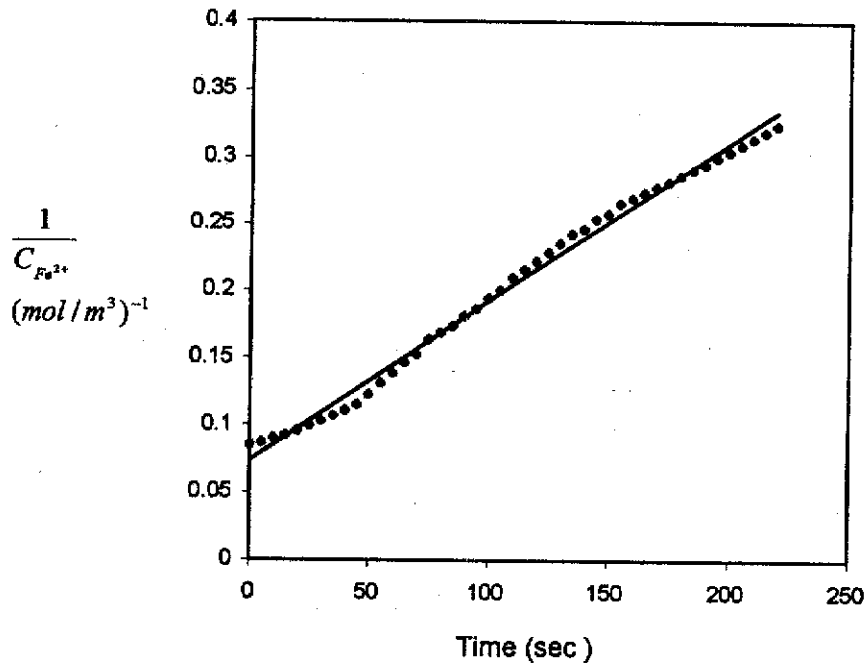
شکل ۴ تعیین درجه واکنش جذب نسبت به کیلات آهن (III) به روش انتگرالی



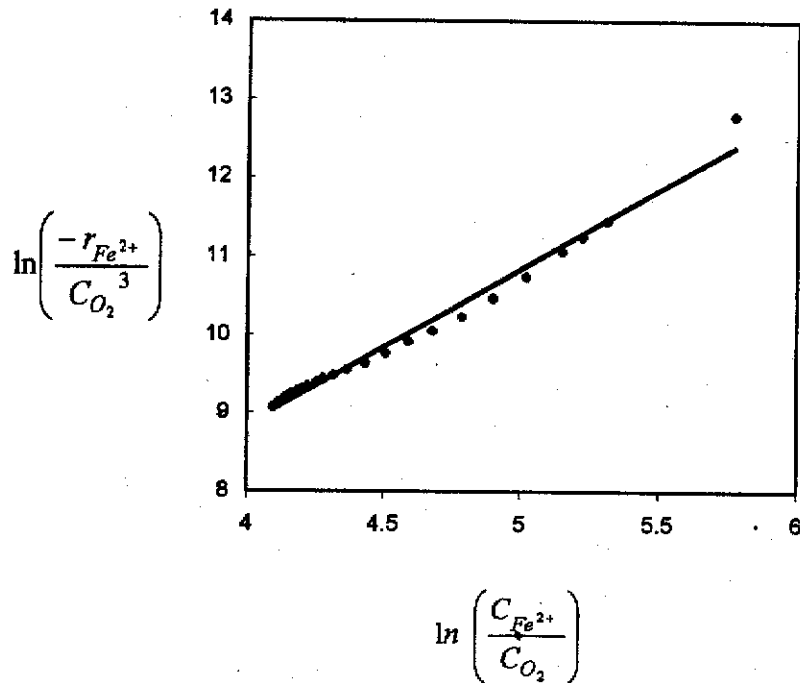
شکل ۵ تعیین درجه واکنش جذب نسبت به کیلات آهن (III) به روش انتگرالی



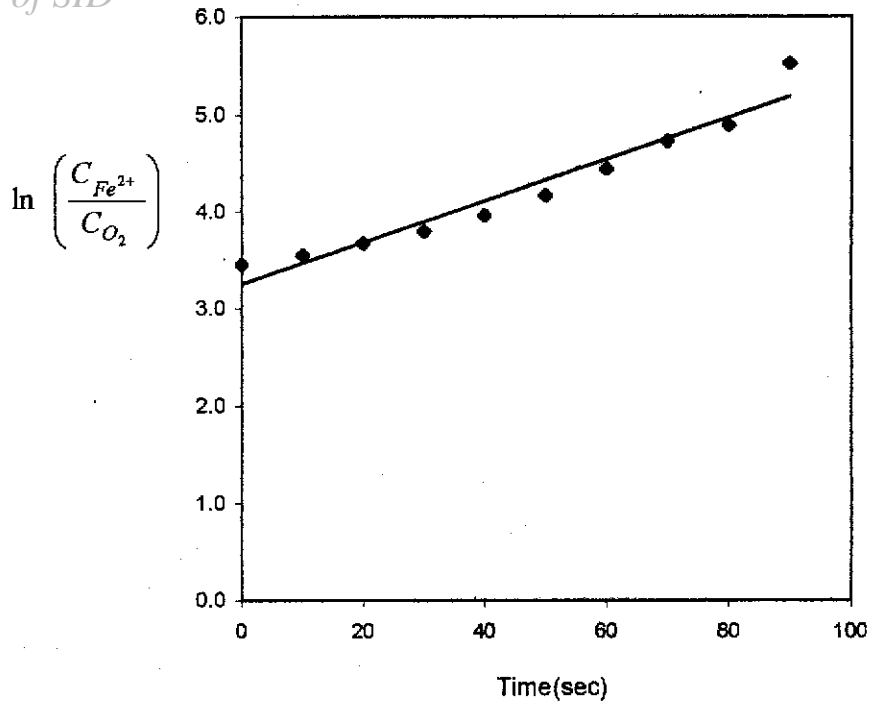
شکل ۶ تعیین درجه واکنش بازایی نسبت به O_2 به روش انتگرالی



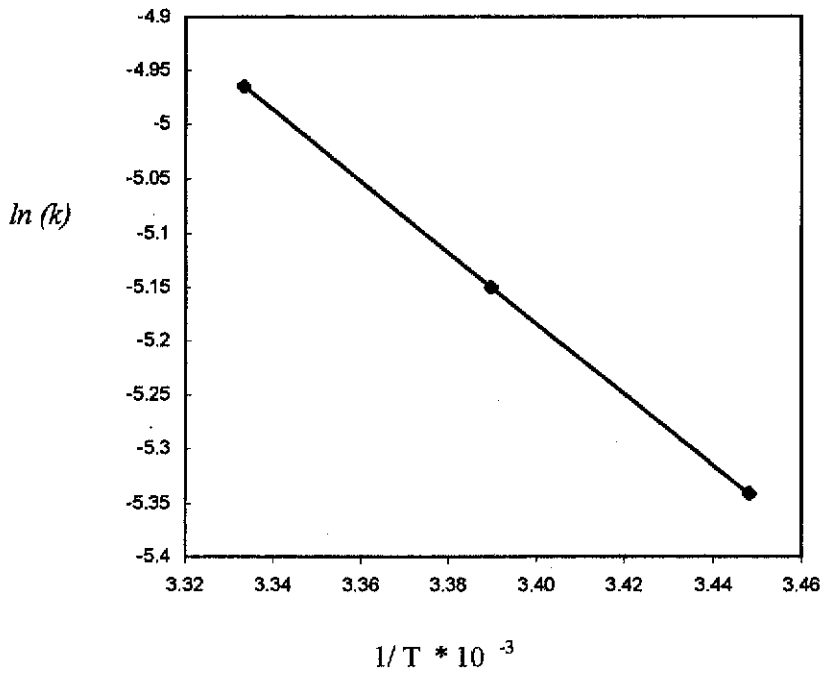
شکل ۷ تعیین درجه واکنش بازیابی نسبت به کیلات آهن (II) به روش انتگرالی



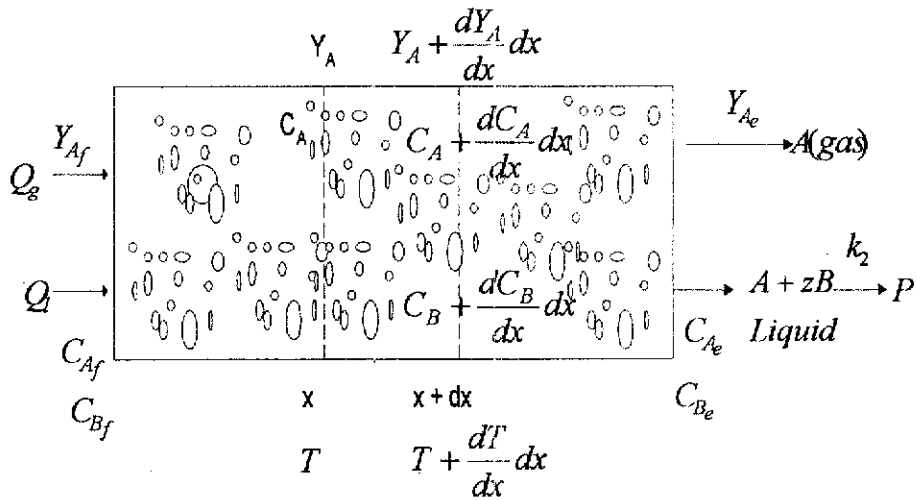
شکل ۸ تعیین درجه واکنش بازیابی نسبت به کیلات آهن (II) به روش دیفرانسیلی



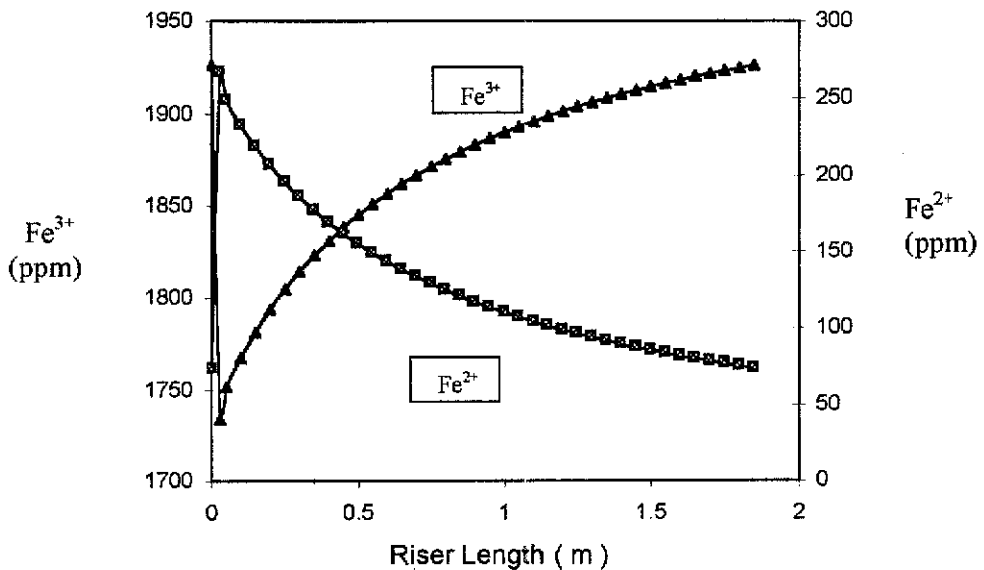
شکل ۹ ثابت سرعت واکنش بازیابی در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد



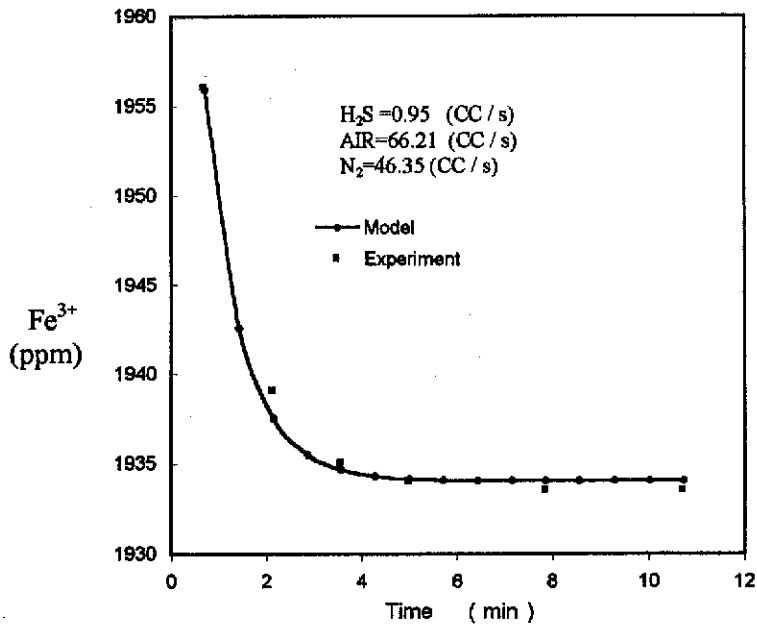
شکل ۱۰ مقادیر ثابت سرعت واکنش با دما



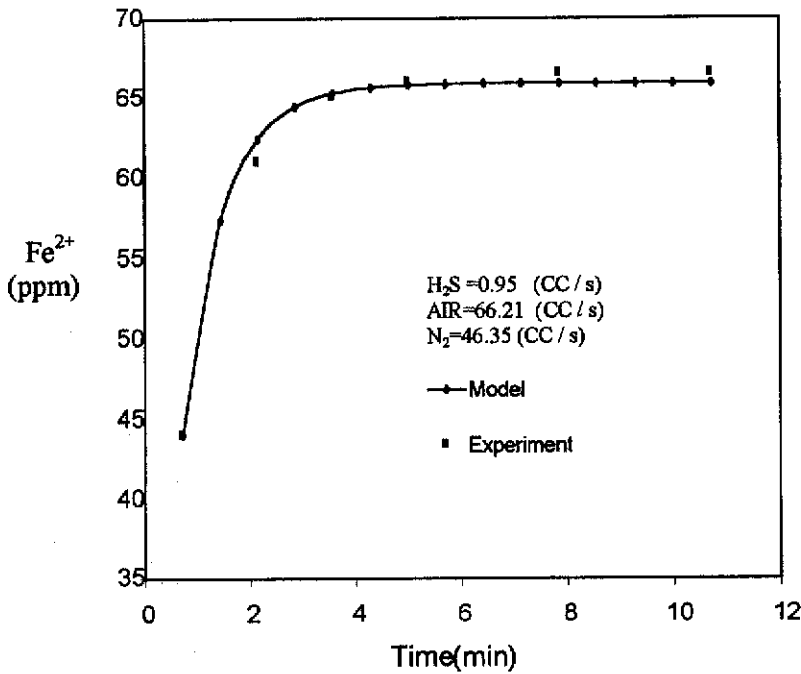
شکل ۱۱ محفظه جذب راکتور



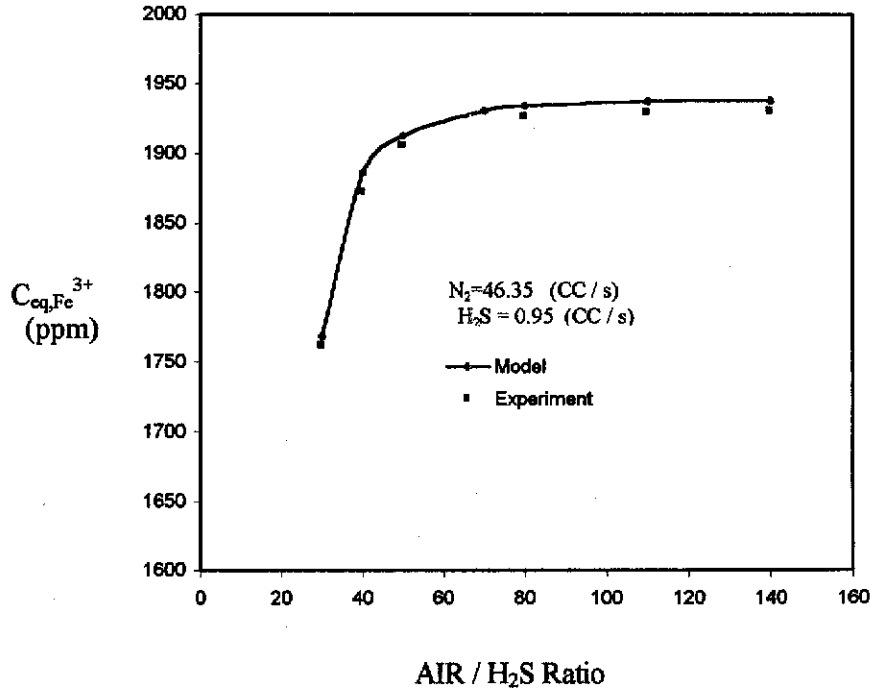
شکل ۱۲ توزیع غلظتها در حالت پایدار



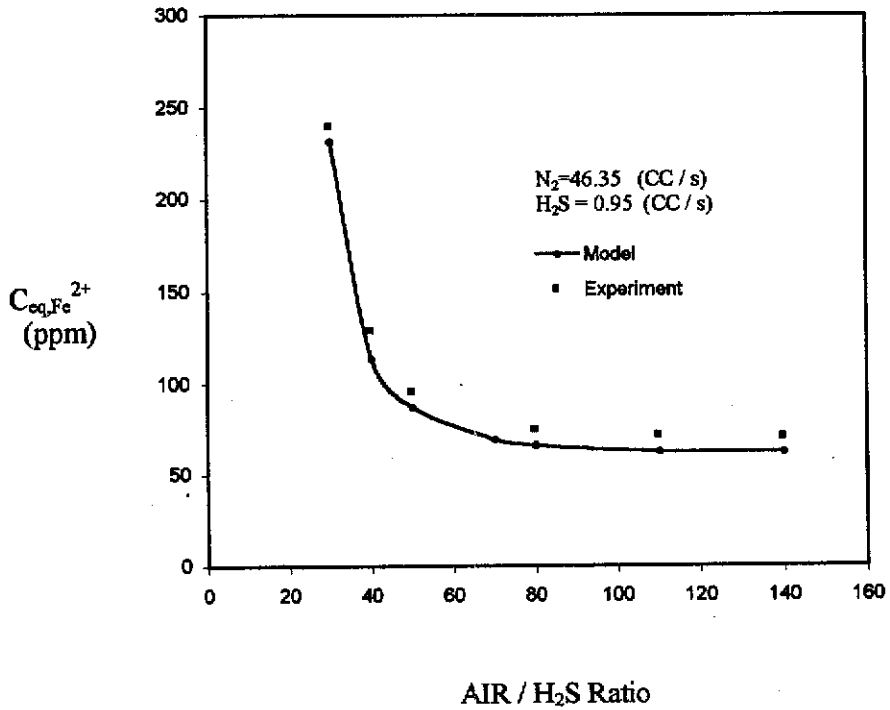
شکل ۱-۱۳ تغییرات غلظت Fe^{3+} با زمان، در انتهای محفظه بازیابی راکتور



شکل ۲-۱۳ تغییرات غلظت Fe^{2+} با زمان، در انتهای محفظه بازیابی راکتور



شکل ۱-۴ تغییرات غلظت تعادلی Fe^{3+} با نسبت Air/H_2S ورودی



شکل ۲-۴ تغییرات غلظت تعادلی Fe^{2+} با نسبت Air/H_2S ورودی

مراجع

1. Jafari Nasr, M. R., Tavasoli, A., Bakhtiari, H. R., and Karimi, A., "Modeling of autocirculation reactor for one step H_2S removal from acid gas using iron-chelate catalyst", *Tahghigh*, Vol. 11, No. 40, pp. 34-41, Spring, (2001).
2. Sada, E., Kumazawa, and H., Machida, H., "Oxidation kinetics of Fe^{II} - EDTA and Fe^{II} - NTA chelates by dissolved oxygen", *Ind. Eng. Res.*, Vol. 26, No. 7, pp. 1468-1472, (1987).
3. Wubs, H. J., and Beenackers, A. A. C. M., "Kinetics of the oxidation of ferrous chelates of EDTA and HEDTA in aqueous solution", *Ind. Eng. Chem.*, pp. 2580-2593, (1993).
4. Wubs, H. J., and Beenackers, A. A. C. M., "Kinetics of H_2S absorption into aqueous ferric solution of EDTA and HEDTA", *AIChE Journal*, Vol. 40, No. 3, pp. 433-443, March, (1993).
5. Demmink, J. F., and Beenackers, A. A. C. M., "Gas desulfurization with ferric chelates of EDTA and HEDTA : new model for the oxidative absorption of hydrogen sulfide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp. 1444-1453, (1993).
6. Gianetto, A., and Silvestion, P. L., "*Multiphase Chemical Reactors*", Hemisphere Publishing Corporation, (1995).