

کاتالیزورهای فرآیند کلاوس بهبود یافته برای بازیابی گوگرد

حسن انصاری^۱، عبدالله ایران خواه^{۲*}

^۱ کارشناس مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

^۲ استادیار، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

دریافت: ۹۴/۲/۱۱ پذیرش: ۹۴/۹/۱۰

چکیده

امروزه تأکید بر ایمن بودن محیط های عملیاتی واحد بازیابی گوگرد به لحاظ زیست محیطی می باشد. کاتالیزورهای مورد استفاده در رآکتورهای این واحد می توانند سهم مهمی در کنترل و کاهش گازهای آلاینده داشته باشند. اگر نوع کاتالیزورهای انتخابی و نحوه چینش آنها در رآکتور به گونه ای باشد که تبدیل بیشینه باشد در این صورت میزان گازهای آلاینده H_2S و SO_2 در جریان خروجی از واحد به طور قابل توجهی کاهش می یابد. در این مطالعه انواع کاتالیزورهای مورد استفاده در این واحد بررسی گردیده و مشخص شد که علاوه بر آلومینا و تیتانیا، کاتالیزورهایی مرسوم برای تولید گوگرد، با مقاومت و تبدیل بالا، مواد طبیعی مثل فوژاسیت، سپیولیت و پامیس نیز می توانند به عنوان کاتالیست جایگزین استفاده شوند. از بین این مواد سپیولیت به علت فراوانی، هزینه پایین و فعالیت بالا امکان بالقوه مناسب تری برای کاتالیست جایگزین دارد. کاتالیست سریا نیز در مقیاس آزمایشگاهی فعالیت بالایی از خود نشان می دهد.

کلمات کلیدی

کاتالیست کلاوس، آلومینا، فوژاسیت، سپیولیت، پامیس

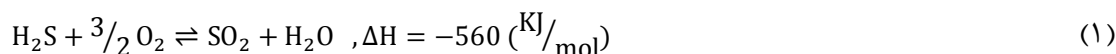
مقدمه

در جهان صنعتی امروز سولفید هیدروژن به عنوان یک محصول فرعی در فرآیندهای مربوط به سوخت های فسیلی نظیر گاز طبیعی و نفت خام وجود دارد. این ترکیب در گاز طبیعی مهم ترین ماده ای دارای گوگرد است. فرآیند کلاوس به طور گسترده برای تبدیل این محصول فرعی به گوگرد مورد استفاده قرار می گیرد. عواملی که باعث می شوند از این فرآیند استفاده شود، عبارت اند از:

- شرایط عملیاتی پیشرفته

*Irakhah@Kashanu.ac.ir

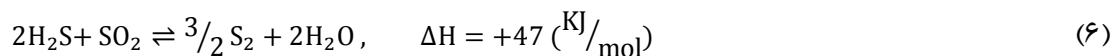
- انعطاف‌پذیری در پالایشگاه‌ها و واحدهای پالایشی گاز
- قوانین سخت‌گیرانه و کنترل انتشار گازهای آلاینده، به‌ویژه گازهای حاوی ترکیبات گوگردی.
بر طبق فرآیند کلاوس بهبودیافته که در دهه‌ی ۱۹۳۰ میلادی توسط یک شرکت آلمانی از تغییرات در فرآیند اولیه حاصل گردید، ابتدا در کوره واکنش یک‌سوم سولفید هیدروژن سوزانده شده تا دی‌اکسید گوگرد تشکیل شود، علاوه بر این در این مرحله بخشی از سولفید هیدروژن به گوگرد عنصری تبدیل می‌گردد. سپس گازهای باقی‌مانده با دوسوم باقیمانده‌ی سولفید هیدروژن در یک واکنشگاه کاتالیستی ترکیب‌شده تا گوگرد تشکیل شود. بنابراین ابتدا اکسیژن هوا با یک‌سوم سولفید هیدروژن طبق واکنش (۱) در کوره، واکنش می‌دهد [۱].



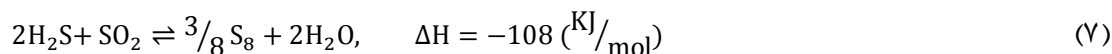
واکنش‌های (۲)، (۳)، (۴) و (۵) [۲] در کوره واکنش بخشی از سولفید هیدروژن را به گوگرد عنصری تبدیل می‌کنند. این گوگردها در اولین کندانسور از جریان گازی جدا می‌شوند.



اکنون گازهای باقی‌مانده با دوسوم سولفید هیدروژن در رآکتور اول واکنش داده (۶) و گوگرد عنصری تولید می‌شود [۱].



سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد باقی‌مانده در جریان گاز، مطابق واکنش (۷) [۱] در رآکتورهای بعدی در دمای پایین‌تری واکنش می‌دهند.



سرعت یک واکنش شیمیایی، شامل دو یا چند واکنش‌دهنده، با اضافه کردن ماده‌ای به نام کاتالیزور بهبود

می‌یابد. برخلاف دیگر مواد موجود در واکنش شیمیایی، کاتالیزورها مصرف نمی‌شوند. با استفاده از کاتالیست در واکنش شیمیایی انرژی رسیدن به حالت گذرا یا به عبارت دیگر انرژی فعال سازی کاهش می‌یابد اما کل انرژی آزاد یا مصرف شده در واکنش تغییری نمی‌کند. در یک واکنش شیمیایی برای تبدیل مطلوب واکنش دهنده‌ها به محصولات بدون حضور کاتالیست، دمای بالایی مورد نیاز است. اما اگر واکنش در حضور یک کاتالیست انجام شود، انرژی اولیه مورد نیاز برای شروع واکنش کاهش یافته و در نتیجه هزینه تجهیزات و انرژی نیز کاهش خواهد یافت. علاوه بر این، نوع کاتالیزورهای انتخابی نیز بسیار اهمیت دارند زیرا بازده تولید گوگرد در واحد بازیابی گوگرد به میزان قابل توجهی به فعالیت و واکنش پذیری کاتالیزورهای مورد استفاده در این فرآیند بستگی دارد. همچنین یکی از مشکلات عمده‌ی مربوط به عملیات کاتالیزورهای هتروژن، کاهش و از دست رفتن فعالیت کاتالیست همزمان با برقراری جریان خوراک است. این مشکل، غیرفعال شدن کاتالیست نامیده می‌شود. این فرآیند که دارای ماهیتی فیزیکی و شیمیایی است همزمان با واکنش اصلی اتفاق می‌افتد. غیرفعال شدن اجتناب‌ناپذیر است اما می‌توان سرعت آن را کاهش داد یا حتی مانع از آن شد و از برخی اثرات و عواقب آن اجتناب کرد [۳، ۲۱].

با توجه به شناخت اهمیت استفاده از کاتالیست و مؤثر بودن نوع کاتالیزورهای انتخابی لازم است کاتالیزورهای استفاده شده برای این فرآیند، شناسایی شده و انتخاب آن، با توجه به مؤثر و پایدار بودن کاتالیست انجام گردد. همچنین با توجه به این که فعالیت کاتالیزورهای این واحد در حین عملیات کاهش می‌یابد تا این که در نهایت در طی یک مدت زمان مشخص غیرفعال می‌شود، پیش‌بینی عملکرد کاتالیست فرآیند کلاوس یک مسئله مهم برای کمک به شرکت‌ها و پالایشگاه‌ها در انتخاب کاتالیست مناسب و عیب‌یابی واحد گوگرد است.

در این بررسی انواع کاتالیزورهای مورد استفاده در فرآیند کلاوس، در صنعت و به صورت آزمایشگاهی، مورد مطالعه قرار گرفته و میزان فعالیت و مؤثر بودن آن‌ها بررسی شده است. انتظار می‌رود این مطالعه درک ما را نسبت به کاتالیزورهای فرآیند گوگرد به روش کلاوس بهبود یافته افزایش دهد.

کاتالیزورهای مورد استفاده در فرآیند کلاوس بهبود یافته

کاتالیزورهایی که در این فرآیند به صورت صنعتی و آزمایشگاهی به کار گرفته شده و توسط محققین مختلفی مطالعه شده‌اند، می‌توان به شش گروه کلی تقسیم کرد، که عبارت‌اند از:

- کاتالیزورهای بر پایه آلومینا،
- کاتالیزورهای بر پایه تیتانیا،
- کاتالیزورهای بر پایه سریا،
- زئولیت،
- سپیولیت و
- پامیس

در قسمت‌های بعد هر یک از این کاتالیزورها به صورت جزئی‌تر بررسی شده و برخی از پارامترها نظیر

میزان فعالیت، میزان تبدیل آن‌ها در رآکتورها، استحکام مکانیکی، بافت کاتالیست و درنهایت هزینه و میزان فراوانی، در مورد تعدادی از کاتالیزورهای اشاره شده بررسی گردیده است.

کاتالیزورهای بر پایه آلومینا (Al_2O_3)

از نظر تاریخی اولین کاتالیستی که به صورت تجاری در رآکتورهای دماییین مورد استفاده قرار گرفت، کربن فعال پایدار شده با ۶/۶٪ سیلیکا بوده است. این کاتالیست دارای سطح بسیار زیاد (بیش از $1000 \text{ m}^2/\text{gr}$) و حجم بالایی از منافذ بود. با وجود این ویژگی‌ها کاتالیست آلومینای فعال ترجیح داده شد. ویژگی‌های زیر این برتری را تائید می‌کند [۴].

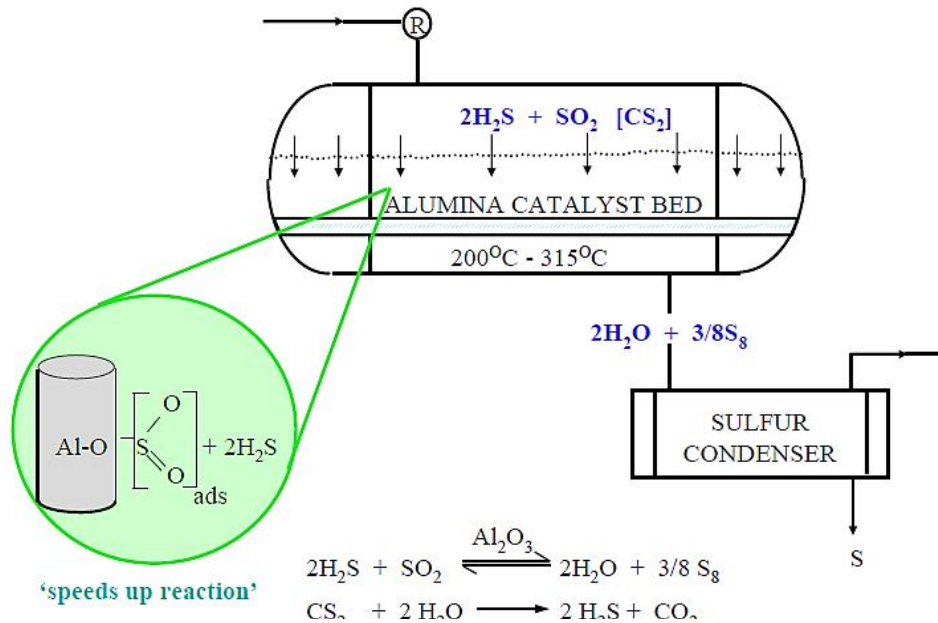
- نیاز به دمای احیا پایین در کاتالیست آلومینا و در نتیجه صرفه جویی در انرژی
 - امکان استفاده از ظروف فولاد کربنی با توجه به دمای پایین احیا و کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری
 - کاهش اثرات ناشی از ساییدگی با توجه به استحکام مکانیکی بهتر آلومینا نسبت به کربن
 - ثبات کاتالیستی بهتر آلومینا
- کاتالیزورهای بر پایه آلومینا چون فعالیت بالایی داشته و نسبتاً ارزان هستند نسبت به دیگر مواد به طور گسترده به عنوان کاتالیست فرآیند کلاوس بهبود یافته استفاده می‌شوند [۲۰]. در زیر به طور جزئی‌تر به بررسی مطالعات و کارهای انجام شده روی این کاتالیست می‌پردازیم.

نقش کاتالیست آلومینا در واکنش تولید گوگرد

در فرآیند کلاوس بهبود یافته جریان خروجی از قسمت کوره‌ی واکنش وارد رآکتورها می‌شود. این جریان عمدتاً حاوی گازهای سولفید هیدروژن، دی‌اکسید گوگرد، گوگردهای تشکیل شده و محصولات جانبی شامل N_2 ، CO ، CS_2 ، COS ، S_2 ، SO_3 ، NH_3 ، NO و H_2O است. مقدار زیادی از گوگردهای تشکیل شده در چگالنده‌های واحد جدا می‌شوند. بقیه‌ی اجزای گازی در بستر کاتالیستی واکنش داده و گوگرد به عنوان محصول مطلوب و محصولات دیگری چون آب، دی‌اکسید کربن و غیره تولید می‌شود (شکل ۱).

سینتیک و سازوکار واکنش کلاوس روی سطح کاتالیست آلومینا در برخی مطالعات بررسی شده است [۲]، [۵]. مطابق یکی از این ساز و کارهای پیشنهادی (شکل ۲) یون سولفات (SO_4^{2-}) به همراه تیوسولفات ($S_2O_3^{2-}$) گونه‌های مربوط به آغاز چرخه‌ی تبدیل H_2S و SO_2 به گوگرد هستند.

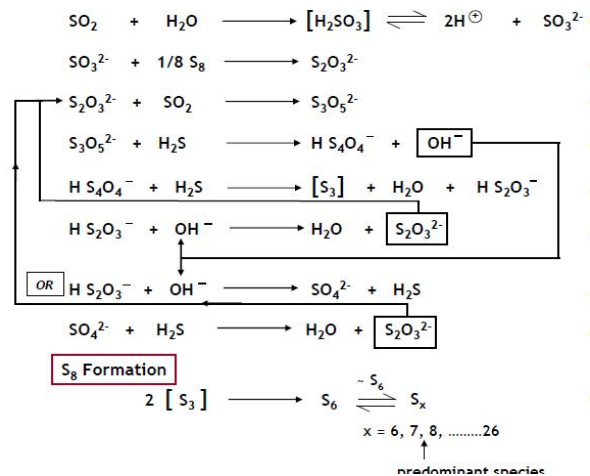
یون سولفات نقش مهمی در تبدیل کاتالیستی آلومینا دارد. غلظت سولفات باید به صورت پایدار روی سطح کاتالیست وجود داشته باشد. نشان داده شده که این غلظت تابعی از نسبت H_2S/SO_2 است که در مقایسه با دیگر عامل‌ها بیشترین اثر را دارد و طبق بررسی‌های انجام شده هرچه میزان H_2S/SO_2 افزایش یابد، میزان سولفات روی سطح کاتالیست کاهش می‌یابد (شکل ۳) [۲].



شکل ۱. شیمی واکنش‌های اصلی در رآکتور بر روی کاتالیست آلومینا [۲].

اثر برخی فلزات بر کاتالیست آلومینا

اثر بخشی برخی از فلزات واسطه بر عملکرد آلومینا بررسی شده است. به‌عنوان مثال اثر عناصر فسفر و لانتانیم از طریق ترکیب نمودن آلومینا با محلول فسفریک اسید (H_3PO_4) و نیترات لانتانیم شش آبه ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) مطالعه شده است [۶]. نشان داده شد که هرگونه غلظتی از لانتانیم و فسفر تأثیری روی خواص ساختاری کاتالیست نداشته و این مواد تنها خواص ذاتی شیمیایی و خواص سطحی را بهبود می‌بخشند، به طوری که باعث بهبودی اندکی در عملکرد واکنش‌پذیری ذاتی آلومینا در واکنش کلاوس در دمای پایین می‌گردد (شکل ۴).

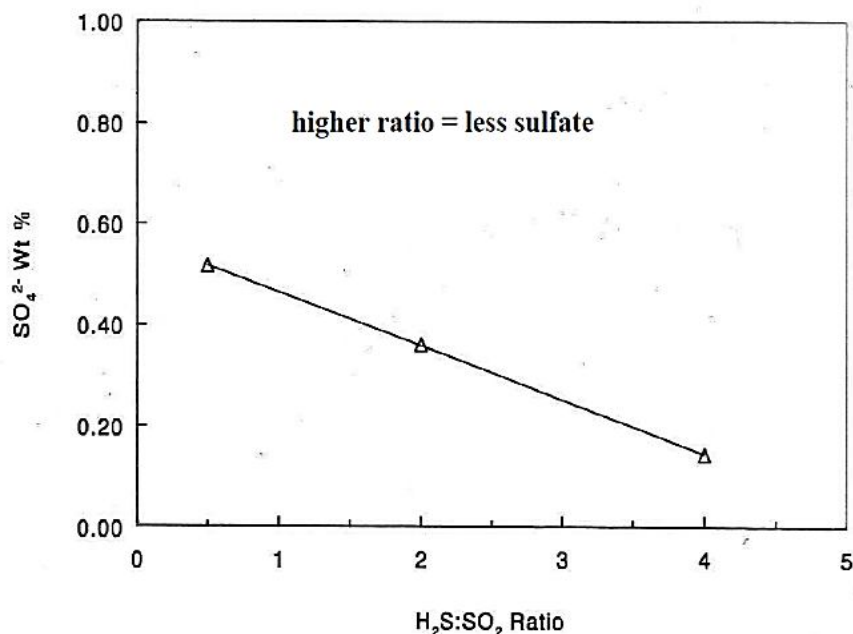


شکل ۲. سازوکار واکنش کلاوس بر روی کاتالیست آلومینا [۲].

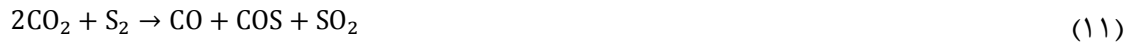
همچنین در نمونه‌های دیگر کاتالیست‌های لانتانیم اکسید (La_2O_3) و لانتانیم اکسید/کبالت اکسید (Co_3O_4) بر پایه‌ی آلومینا آزمایش شده و حالت‌های مختلفی از H_2S و SO_2 مورد بررسی قرار گرفتند [۷]. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که کاتالیزورهای لانتانیم اکسید بر پایه‌ی آلومینا برای مرحله‌ی اول (رآکتور اول) مؤثر بوده و اضافه کردن فلزی دیگر مانند Co به عنوان بهبوددهنده‌ی کاتالیست، مزیتی ندارد. در مرحله‌ی نهایی قسمت کاتالیستی (رآکتور سوم)، کاتالیست از نوع دیگر فلزات واسطه بهتر از ترکیبات لانتانیم عمل می‌کند که می‌توان به کاتالیست آهن بر پایه‌ی آلومینا اشاره کرد. عمر این کاتالیست چهار برابر کبالت است و تحقیقات نشان می‌دهد که می‌توان با جریان گازی حاوی ۱۰٪ H_2S آن را احیاء کرد.

کاتالیزورهای بر پایه تیتانیا (TiO_2)

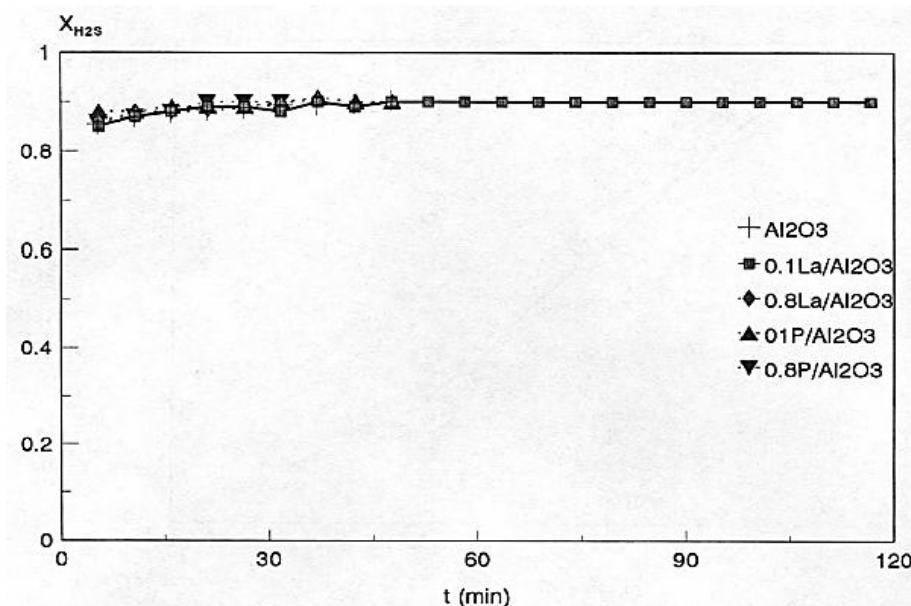
در طی انجام فرآیند برای تولید گوگرد، مواد جانبی نیز تولید می‌شوند. سولفید کربنیل (COS) و دی‌سولفید کربن (CS_2) از جمله این مواد هستند. سولفید کربنیل به هنگام تبدیل دی‌سولفید کربن به عنوان محصول میانی (۸) و همچنین در کوره واکنش تولید می‌شود (۹)، (۱۰) و (۱۱) [۲].



شکل ۳. وابسته بودن میزان سولفات موجود روی کاتالیست به نسبت H_2S/SO_2 [۲].



دی سولفید کربن در کوره و در اثر حضور هیدروکربن‌ها به‌عنوان ناخالصی در گاز اسیدی تشکیل می‌شود
(۱۲) [۲].



شکل ۴. تبدیل آزمایشگاهی H₂S در ۲۵۰°C در رآکتور بستر ثابت [۶].

اگر این گازها در کوره واکنش یا در قسمت رآکتورها تبدیل نشوند، هنگامی که با جریان گاز از کوره‌ی آشغال سوز واحد عبور می‌کنند، وارد اتمسفر شده و در نهایت منجر به آلوده شدن هوا به ترکیبات گوگردی خواهد شد.

عملکرد تیتانیا در فرآیند تولید گوگرد

اگرچه تیتانیا به واکنش تولید گوگرد کمک می‌کند اما هدف اصلی از کاربرد آن، تبدیل CS₂ و COS‌هایی است که در حین فرآیند تشکیل می‌شوند. CS₂ در حضور کاتالیست تیتانیا، مطابق واکنش‌های (۱۳) و (۱۴) تبدیل می‌شود [۸].



واکنش (۱۳) به واکنش اصلی (هیدرولیز) در تبدیل کاتالیستی فرض شده است. این فرض در بسیاری از

آزمایش‌ها به اثبات رسیده است و تقریباً در دمای بالاتر از 300°C انجام می‌شود. واکنش (۱۴) نیز می‌تواند روی کاتالیست انجام شود. مشاهدات نشان می‌دهد که CS_2 در دمای 330°C (رآکتور اول) روی تیتانیا هم در حضور SO_2 و هم در حضور H_2O تبدیل بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد (شکل ۵). همچنین میزان هیدرولیز CS_2 روی تیتانیا در دمای 250°C (رآکتور دوم) بیش از ۹۵٪ است اما در حضور SO_2 میزان تبدیل کاهش می‌یابد.

COS در حضور تیتانیا به‌طور مستقیم در واکنش هیدرولیز شرکت می‌کند (۱۵).



تبدیل COS به‌وسیله‌ی SO_2 روی تیتانیا در دمای 330°C بسیار خوب و تقریباً ۹۹٪ است. در دمای 250°C یعنی در رآکتور دوم ابتدا میزان تبدیل خوب است اما باگذشت زمان این میزان کاهش می‌یابد. بنابراین مشاهده می‌شود که کاتالیست تیتانیا برای تبدیل CS_2 و COS تشکیل شده در حین فرآیند کاتالیست مناسبی است.

مقایسه بین آلومینا و تیتانیا

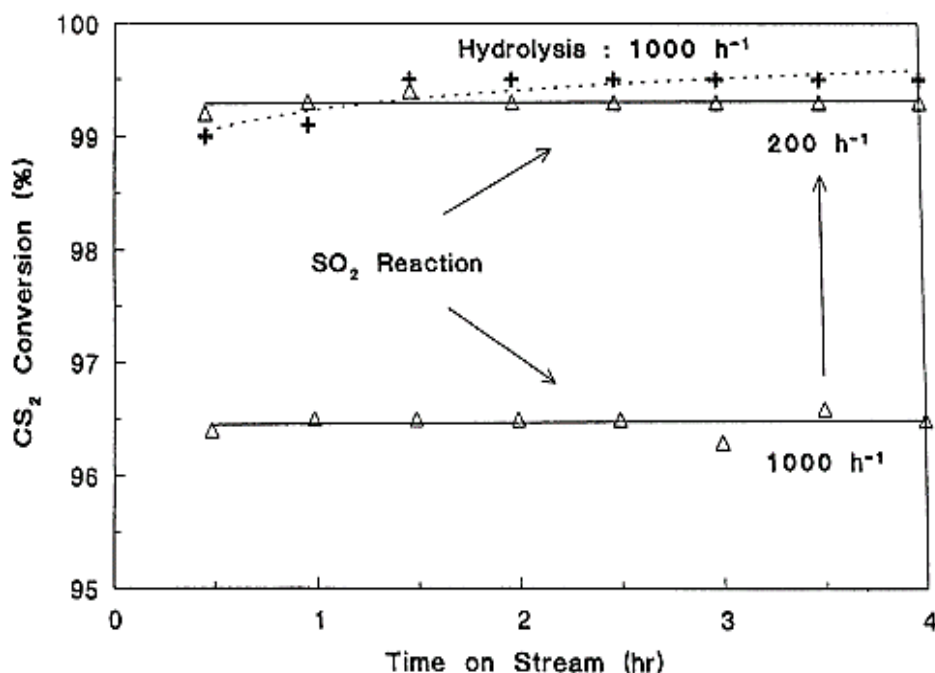
بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که تشکیل سولفات روی آلومینا راحت‌تر از تیتانیا است. همچنین نشان داده شده که بین میزان سولفات روی سطح کاتالیست و تبدیل CS_2 یک رابطه عکس وجود دارد. به‌طوری‌که با افزایش میزان سولفات، تبدیل CS_2 کاهش می‌یابد [۲]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که وجود سولفات بیش‌تر روی سطح آلومینا دلیل اصلی کاهش تبدیل واکنش هیدرولیز است. به‌علاوه سولفات بیش‌تر روی سطح آلومینا و مقدار کم آن روی تیتانیا علت خوبی برای تبدیل بهتر آلومینا و تبدیل اندک تیتانیا در واکنش اکسیداسیون سولفید هیدروژن با دی‌اکسید گوگرد است [۹].

(شکل ۶) نیز نشان می‌دهد که در همه حالت‌ها میزان تبدیل CS_2 و COS با واکنش‌های (۱۳)، (۱۴) و (۱۵) در حضور کاتالیست تیتانیا بیشتر از آلومینا است. بنابراین با توجه به مطالب فوق و ثبات حرارتی اندک گونه‌های سولفات روی تیتانیا و همچنین راحت‌تر بودن کاهش این گونه‌ها توسط H_2S روی تیتانیا نسبت به آلومینا، همگی علت بهتر بودن تیتانیا برای هیدرولیز دی‌سولفید کربن را نسبت به آلومینا آشکار می‌سازد. این نتیجه موجب می‌شود که در عملیات صنعتی و در رآکتورهای این واحد برای تبدیل بهتر H_2S ، CS_2 و COS از کاتالیزورهای آلومینا و تیتانیا باهم استفاده شود.

کاتالیزورهای بر پایه سریا (CeO_2)

واکنش‌پذیری این کاتالیست به‌عنوان کاتالیزور واکنش کلاوس و مکانیسم آن برای حذف گاز سولفید هیدروژن بررسی شده است [۱۰، ۱۱، ۱۲]. اما این کاتالیست به‌طور گسترده در واحدهای صنعتی استفاده نشده است. کاتالیست سریا در واکنش کلاوس واکنش‌پذیری خوبی نشان می‌دهد. واکنش کلاوس روی کاتالیست

سریا به صورت اکسایش - کاهش صورت می گیرد. به طوری که واکنش اکسیداسیون انتخابی H_2S توسط اکسیژن شبکه‌ی روی کاتالیست اتفاق می افتد و واکنش کاهش SO_2 به وسیله فضاهای خالی اکسیژن شبکه انجام می شود [۱۱۰]. از آنجایی که کاتالیست سریا خواص اکسایش - کاهش بسیار خوبی دارد، می تواند کاتالیست مناسبی برای تبدیل H_2S به گوگرد باشد.

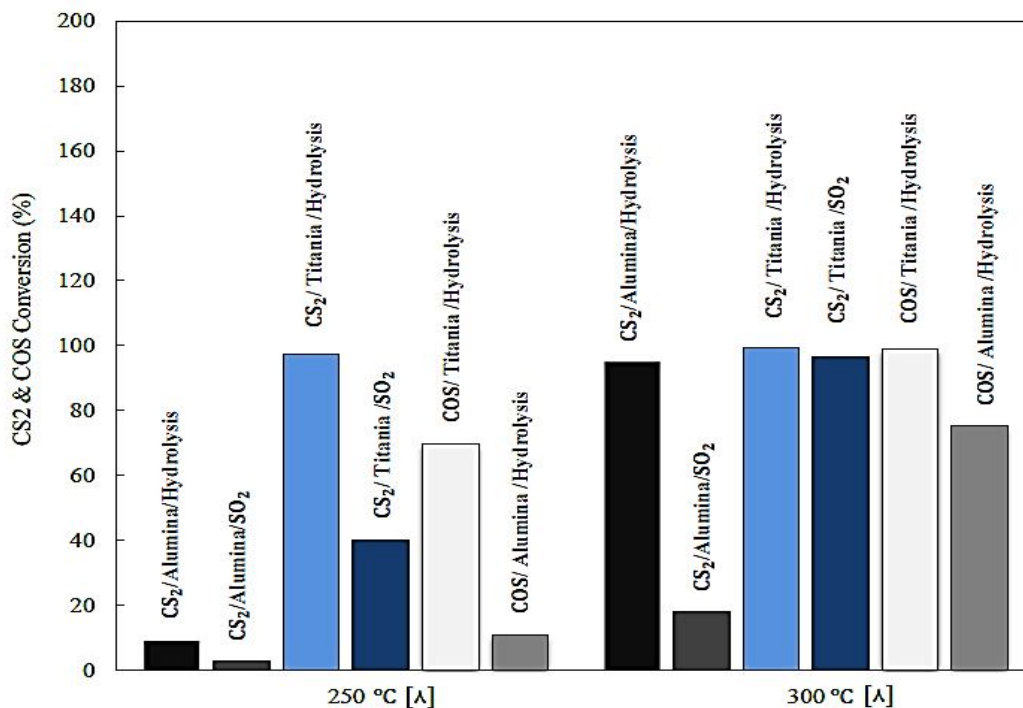


شکل ۵. مقایسه‌ی تبدیل CS_2 با هیدرولیز و واکنش با SO_2 روی کاتالیست تیتانیا در دمای $330^\circ C$ و سرعت‌های فضایی $200 h^{-1}$ و $1000 h^{-1}$ [۸].

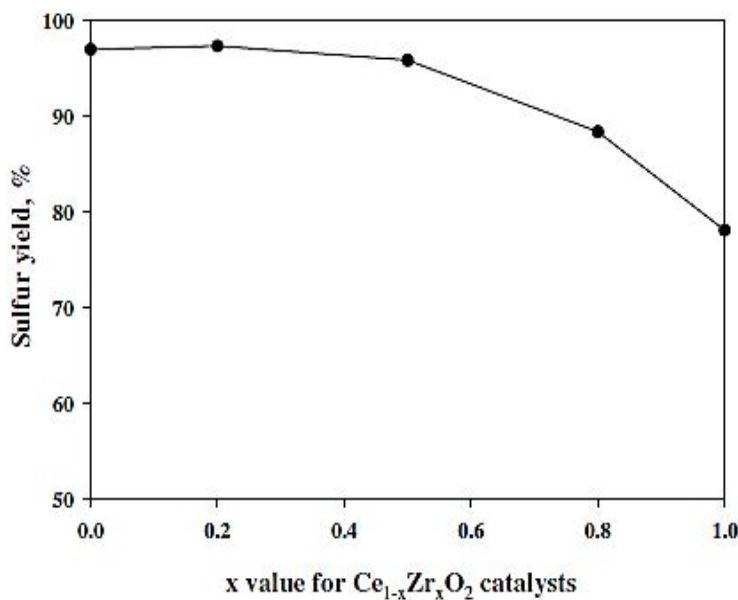
هر چه تحرک اکسیژن شبکه در کاتالیست بیش تر باشد، واکنش پذیری آن بیش تر خواهد شد؛ زیرا اکسیژن‌های شبکه بیش تری را برای اکسیداسیون فراهم می آورد. این موضوع با مقایسه بین کاتالیزورهای CeO_2 ، $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ و ZrO_2 مشخص می شود. کاتالیست ZrO_2 نه تنها یک ظرفیت خوب برای اکسیداسیون H_2S دارد بلکه تحرک اکسیژن شبکه را نیز در کاتالیست افزایش می دهد. این ویژگی‌ها موجب شده که ZrO_2 نقش مهمی در بهبود فعالیت کاتالیست ایفا کند. از این رو باید فعالیت حاصل از ترکیب CeO_2 و ZrO_2 به صورت کامپوزیت، افزایش یابد. نتایج تجربی نیز موافق این نتیجه گیری است؛ چراکه تحرک اکسیژن شبکه در $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ به عنوان یک کاتالیست ترکیبی، از CeO_2 بیش تر است. بنابراین $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ اکسیژن‌های شبکه بیش تری را برای اکسیداسیون انتخابی فراهم کرده و واکنش پذیری بهتری از خود نشان می دهد (شکل ۷).

کاتالیست سریا امکان بالقوه مناسبی برای استفاده در رآکتورهای واحد بازیابی گوگرد دارد. اما باید میزان فعالیت آن در شرایط دما، فشار و ترکیب جریان خوراک صنعتی بررسی شود. همچنین مقاومت گرمایی آن

باید سنجیده شود؛ زیرا انجام واکنش‌های گرمایی و هیدروگرمایی درون رآکتورها ممکن است موجب از دست رفتن سطح کاتالیست و کاهش فعالیت آن گردد.



شکل ۶. مقایسه تبدیل CS₂ و COS بر روی تیتانیا و آلومینا در دماهای ۳۳۰ °C و ۲۵۰ °C و سرعت فضایی ۰.۰۰۰۱ h⁻¹.

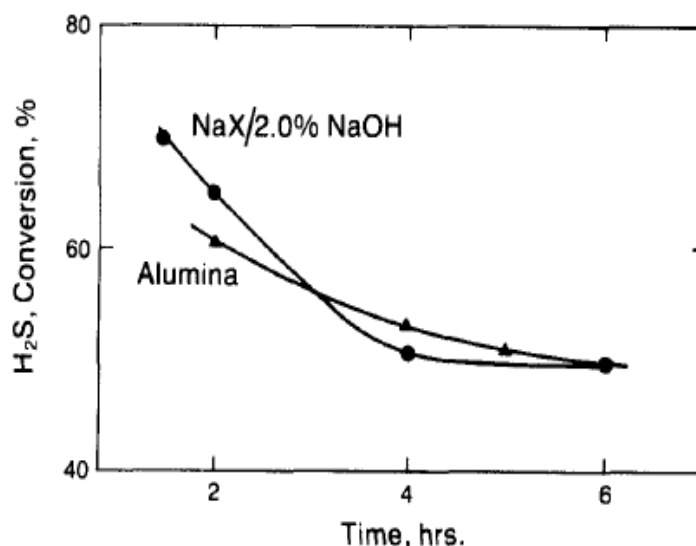


شکل ۷. بازده تولید گوگرد در واکنش کلاوس در کاتالیست‌های مختلف Ce_{1-x}Zr_xO₂ [۱۱].

زئولیت

زئولیت‌ها در بسیاری از فرآیندهای صنعتی به‌عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد به‌طور ویژه قابلیت خوبی برای فعال شدن داشته و می‌توانند به‌عنوان کاتالیست واکنش کلاوس شوند. یکی از زئولیت‌هایی که اثر آن در واکنش تولید گوگرد بررسی شده است، فوژاسیت است [۱۳، ۱۴]. فوژاسیت یک ماده معدنی از خانواده زئولیت‌ها است. این ماده که جزء کانی‌های آلومینو سیلیکات به‌شمار می‌آید، ساختاری متخلخل دارد. فوژاسیت به‌صورت طبیعی وجود دارد اما کمیاب است. علاوه بر این به‌صورت صنعتی نیز سنتز می‌شود. این ماده شامل سدیم - فوژاسیت، منیزیم - فوژاسیت و کلسیم - فوژاسیت می‌باشد. فرمول شیمیایی فوژاسیت به‌صورت $(\text{Na}_2, \text{Mg}, \text{Ca})_{3.5}[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$ است.

آزمایش‌ها نشان می‌دهد که زئولیت‌های تجاری NaX و NaY که نوعی فوژاسیت هستند، فعالیت کاتالیزوری قابل توجهی در فرآیند کلاوس دارند. فعالیت کاتالیستی NaX با جذب انتخابی هیدروکسید سدیم بهبود می‌یابد؛ زیرا به‌خوبی شناخته شده است که سایت‌های بازی روی کاتالیست مسئول جذب شیمیایی SO_2 می‌باشند. بنابراین ترکیب کاتالیست با NaOH خاصیت الکترون دهی آن را افزایش داده و موجب بهبود خاصیت ذاتی واکنش‌پذیری کاتالیست می‌شود (شکل ۸). اما از طرفی اسیدی کردن NaY اثری معکوس بر واکنش کلاوس دارد. به‌گونه‌ای که نرخ اولیه تبدیل کاتالیستی نمونه NaX و NaY حدود $10^{-3} \times 3/16$ میلی مول H_2S واکنش داده بر ثانیه، بر گرم کاتالیست است. اما برای NaHY (با ۵۰٪ جایگزینی کاتیون سدیم با پرتون) به‌عنوان اسید برونستد و NaHY dehydroxylated به‌عنوان اسید لوئیس به ترتیب $10^{-3} \times 2/0.5$ و $10^{-3} \times 2/8$ است (شکل ۹).



شکل ۸. مقایسه فعالیت کاتالیست NaX اشباع شده با NaOH و آلومینا. H_2S ۵۳۳ kPa،

SO_2 ۲۶۶ kPa، H_2O ۸۷۹ kPa [۱۳].

اگرچه نتایج نشان می‌دهند که زئولیت‌ها فعالیت کاتالیستی خوبی دارند و خاصیت الکترون دهی که

به‌طور بنیادی یکی از جنبه‌های مهم کاتالیزورهای کلاوس است را نیز دارا می‌باشند اما عملکرد این کاتالیست باید در فرآیندهای تجاری بررسی شود. زیرا زئولیت‌ها معمولاً نسبت به آلومینای تجاری استحکام مکانیکی بسیار پایینی دارند. از طرفی در رآکتورهای صنعتی مقدار زیادی آب (تقریباً ۳۰٪) وجود دارد و گاهی کاتالیزورها در دمای بالای 356°C - 300°C قرار می‌گیرند [۱۳]. همچنین در طی عملیات احیا، دما ممکن است تا 380°C نیز برسد. به‌علاوه در شرایط صنعتی کاتالیست در معرض مسموم‌کننده‌های سولفات، چگالش گوگرد و رسوب‌های کربن قرار می‌گیرد که همه این عوامل در فعالیت کاتالیست تأثیرگذارند [۲۲، ۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۶].

تردیدی نیست که زئولیت‌ها نمی‌توانند در این شرایط محیطی مقاومت کنند. ممکن است زئولیت‌های باثبات بالا و با ویژگی الکترون دهی عالی کاتالیستی، برای فرآیند کلاوس مؤثر باشند.

سپیولیت (Sepiolite)

سپیولیت یک کانی رسی متشکل از یک کمپلکس سیلیکات منیزیم است. فرمول شیمیایی آن به‌طور معمول $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ است. این ماده به‌صورت ذرات ریز لیف مانند و به شکل‌های جامد وجود دارد. فراوانی، ارزان بودن، طبیعی بودن و ویژگی‌های ساختاری بی‌نظیر این ماده، باعث شده تا این ماده جامد به‌عنوان جاذب و یا کاتالیست مطرح شود.

بررسی انجام‌شده روی سپیولیت به‌منظور معرفی یک کاتالیست جایگزین برای فرآیند کلاوس نشان می‌دهد که داده‌های سینتیکی و معادله‌ی سرعت به‌دست‌آمده برای سپیولیت، تا حدودی شبیه به گاما - آلومینا است. علاوه بر این انرژی فعال‌سازی یا اکتیواسیون واکنش، روی کاتالیست سپیولیت کمتر از گاما - آلومینا است [۱۵].

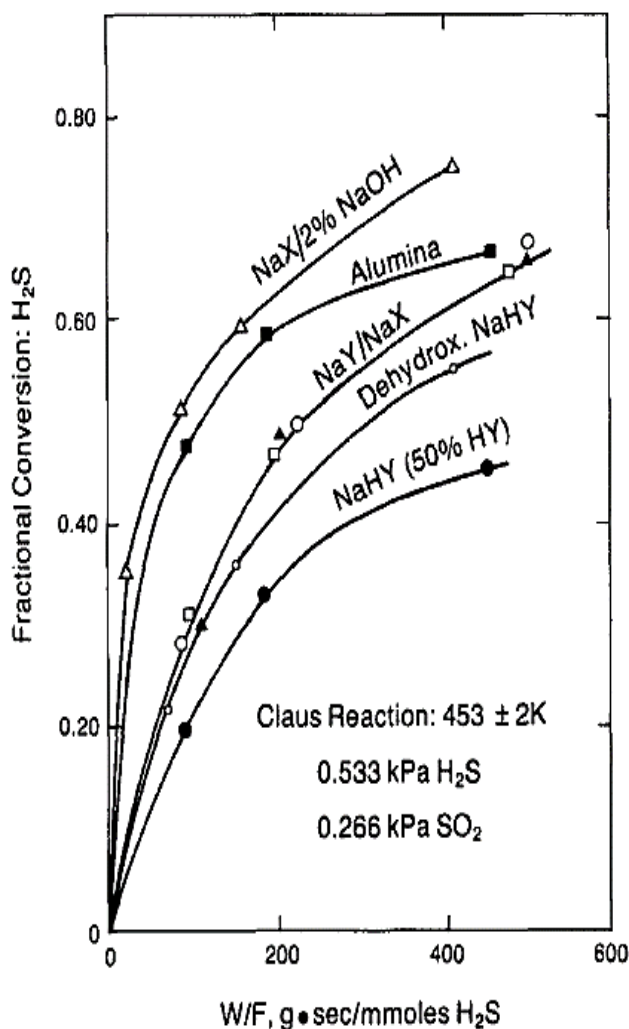
فرض کنید در یک فرآیند تولید گوگرد، تمام گوگردهای تولیدی چگالش یافته و روی سطح کاتالیست رسوب کند. در این صورت با استفاده از رابطه (۱۶) میزان تبدیل کاهیده سولفید هیدروژن (X_S/X_0) برحسب گرم گوگرد رسوب‌کرده بر هر گرم کاتالیست قابل رسم است (شکل ۱۰). اگرچه فرض انجام‌شده نمی‌تواند معیاری از فعالیت واقعی کاتالیست تحت شرایط مناسب انتقال جرم باشد اما می‌تواند نماینده‌ای از تغییرات میزان تبدیل در اثر رسوب گوگرد باشد. از (شکل ۱۰) مشخص است که فعالیت کاتالیست سپیولیت با آلومینا قابل‌مقایسه است.

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{inlet}}} - C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{outlet}}}}{C_{\text{H}_2\text{S}_{\text{inlet}}}} \quad (16)$$

یکی دیگر از مزیت‌های سپیولیت این است که دارای بافتی با یک شبکه متخلخل باز و عاری از انقباضات بوده که برای حفظ گوگرد بدون کاهش زیادی در فعالیت، بسیار مناسب است. به‌عنوان مثال ۰/۶ گرم گوگرد بر هر گرم کاتالیست سپیولیت نسبت به ۰/۳ گرم گوگرد بر هر گرم کاتالیست گاما - آلومینا موجب کاهش

۲۰ درصدی در فعالیت نمونه‌های تازه از این کاتالیزورها می‌شود.

مشکل اصلی سپیولیت این است که آب به‌طور چشم‌گیری بر روی فعالیت آن تأثیرگذار بوده و موجب کاهش فعالیت آن طی واکنش تولید گوگرد می‌شود (شکل ۱۱). با این‌وجود از ثابت‌های تعادل واکنش مشخص شده که برای جذب روی سایت‌های کاتالیست، سولفید هیدروژن و دی‌اکسید گوگرد ارجحیت دارند. ویژگی‌های ذکر شده برای سپیولیت و هزینه پایین آن موجب می‌شود که این ماده نسبتاً یک جایگزین مناسب برای کاتالیزورهای متداول در بازیابی دی‌اکسید گوگرد و سولفید هیدروژن باشد که به کاهش انتشار گازهای آلاینده و بهبود اقتصادی و بهره‌وری فرآیند کمک خواهد کرد.

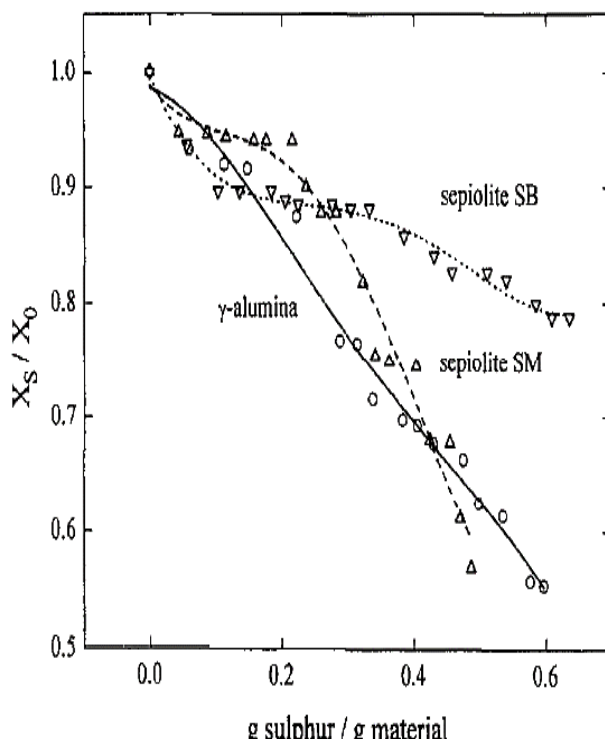


شکل ۹. تبدیل برحسب W/F برای کاتالیزورهای مختلف در ۴۵۳K، ۰/۵۳۳ kPa H₂S، ۰/۲۶۶ kPa SO₂، ۰/۸۷۹ kPa H₂O [۱۳].

پامیس (Pumice)

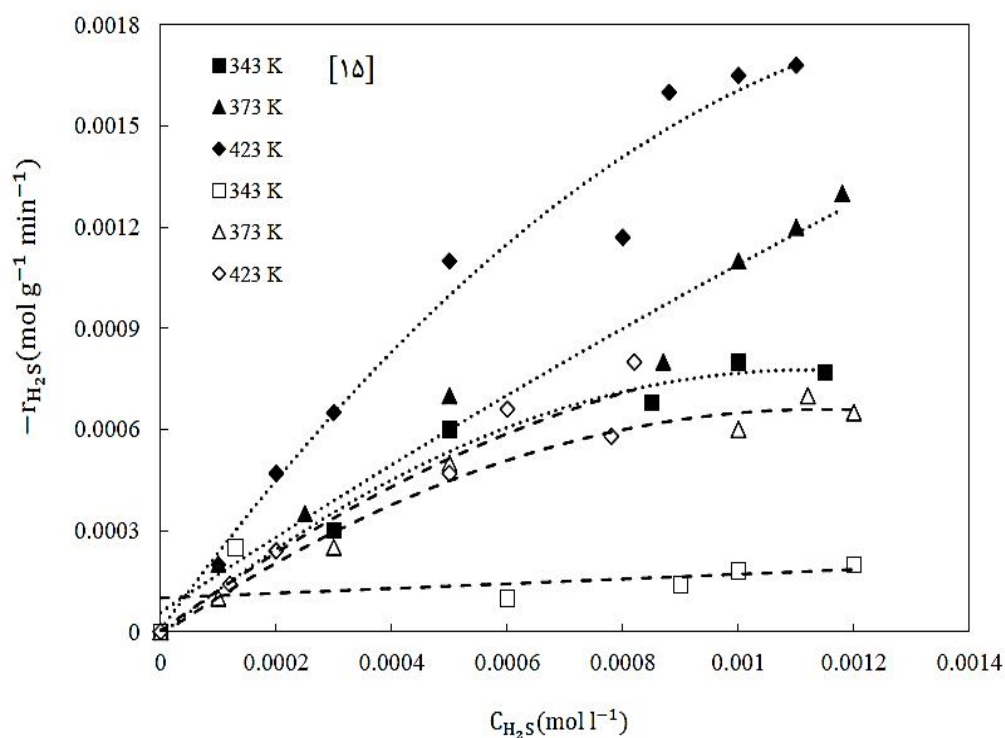
پامیس یک ماده‌ی طبیعی آتش‌فشانی است که به‌طور عمده از سیلیکا و آلومینا تشکیل شده است. این ماده

حاوی تیتانیم و آهن است که به‌عنوان بهبود دهنده‌های واکنش کلاوس به‌خوبی شناخته‌شده‌اند. بررسی‌هایی روی این ماده به‌عنوان کاتالیست جایگزین در واکنش کلاوس و در فرآیند صنعتی انجام‌شده است [۱۶،۱۷،۱۸]. برآورد کلی از مطالعات حاکی از آن است که اگر پامیس طبیعی به‌عنوان کاتالیست استفاده شود بیشینه تبدیل با ذراتی به‌اندازه ۲ میلی‌متر ۷۰٪ خواهد بود. که این میزان تبدیل از مقدار تبدیل ترمودینامیکی کم‌تر است (شکل ۱۲). بنابراین به‌منظور استفاده از پامیس به‌عنوان یک کاتالیست مؤثر باید فعالیت آن را افزایش داد. برخی از موضوعات در فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مانند تبدیل به قرص کردن، حرارت دادن و ترکیب با اسید موجب تغییر در خواص این ماده شده که نهایتاً بر فعالیت آن مؤثر است.

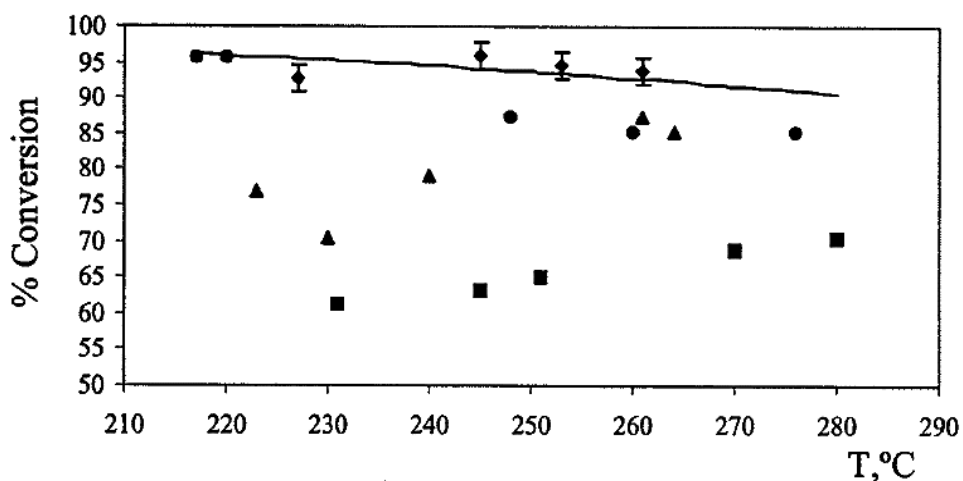


شکل ۱۰. تبدیل کاهیده سولفید هیدروژن (X_s/X_0) برحسب میزان گوگرد روی سطح نمونه‌های سپیولیت (SB)، سپیولیت (SM) و گاما - آلومینا [۱۵].

بنابراین پامیس ماده‌ای است که دارای شرایط بالقوه مناسبی برای رقابت با کاتالیزورهای تجاری است. چه آن‌که بریتو و همکارانش نیز نشان دادند که ساخت کاتالیست این ماده به‌صورت قرص مانند، موجب بهبود یکنواختی در ساختار منافذ آن شده و ترکیب با اسید هیدروکلریک با غلظت ۶ مولار در 60°C به مدت ۶ ساعت موجب افزایش سطح از $22\text{ m}^2/\text{g}$ به $158\text{ m}^2/\text{g}$ می‌شود که قابل‌مقایسه با کاتالیزورهای تجاری است.



شکل ۱۱. مقایسه اثر آب بر روی کاتالیست سپیولیت در دماهای مختلف. نماد سفید: فشار بخار آب (۴۲ mmHg)، نماد سیاه: بدون حضور آب



— Equilibrium ■ Nat. Punit. ▲ 0.5 M/1 h ◆ 6 M/1 h Pellet ● 3 M/8 h

شکل ۱۲. تبدیل سولفید هیدروژن در حضور پامیس طبیعی و پامیس‌های اصلاح‌شده با [HCl ۱۶].

نتیجه گیری

کاتالیزورهای مورد استفاده در رآکتورهای واحد بازیابی گوگرد باید دارای ویژگی‌هایی مانند تبدیل بالا در زمان اندک، استحکام مکانیکی بالا، مقاومت سایشی خوب، افت فشار کمینه، چگالی کم، پایداری حرارتی و مقاومت در برابر عوامل غیرفعال شدن نظیر چگالش گوگرد، تشکیل سولفات و رسوب کربن باشند. در این صورت است که کاتالیست می‌تواند هدف مطلوب یعنی درصد بالایی از بازیابی گوگرد و کاهش آلاینده‌گی را تأمین کند. کاتالیزورهای بر پایه آلومینا فعالیت بالایی داشته و نسبتاً ارزان هستند و قابلیت استفاده در هر سه رآکتور را دارند. کاتالیزورهای بر پایه تیتانیا نیز علاوه بر تبدیل نسبتاً بالایی از واکنش کلاوس، هیدرولیز بسیار مناسبی از COS و CS_2 در رآکتور اول، دوم و سوم از خود نشان می‌دهد. بنابراین می‌تواند به همراه آلومینا در سه رآکتور استفاده شود. مشخص شد که کاتالیزورهای بر پایه سریا، فوژاسیت، سپیولیت و پامیس در مراحل آزمایشگاهی برای تبدیل واکنش کلاوس شرایط مناسبی دارند. اما ظرفیت و قدرت این مواد برای رسیدن به فعالیت‌های مشابه با کاتالیزورهای صنعتی باید مورد توجه قرار گیرد. به خصوص سریا و سپیولیت امکان مناسب‌تری برای صنعتی شدن دارند.

فهرست نشانه‌ها

h	hour
w	weight
F	Feed
M	Molar

منابع

- [1] Abedini R., Koolivand Salooki M., Ghasemian S., Modelling and simulation of condensed sulfur in catalytic beds of claus process: rapid estimation, Journal of Chemical Engineering Research Bulletin 14(2010) 110-114, Tehran, Mashhad, Ahwaz, **2010**.
- [2] Clark P. D., Dowling N.I., Huang M., Fundamental and Practical Aspects of The Claus Sulfur Recovery Process, Research for The Topsoe Catalysis Forum, University of Calgary Technical Manager, Alberta Sulphur Research Ltd, **2007**.
- [3] Forzatti P., Lietti L., Catalyst deactivation, Catalysis Today Journal 52 (1999) 165-181, Milan, Italy, **1999**.
- [4] Pearson M. J., Alumina Catalysts in Low-Temperature Claus Process, Journal of Industrial and Engineering Chemistry Vol. 16, No. 2, 1977, Center for Technology, Kaiser Aluminum & Chemical Corporation Pleasanton California, **1997**.
- [5] Neumann D. W., Lynn S., The Kinetics of the Reaction of Hydrogen Sulfide and Sulfur Dioxide in Organic Solvents, Article, Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley.
- [6] Pineda M., Palacios J.M., The effect of surface and thermal treatments on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a catalyst of the claus reaction at low temperature, Applied Catalysis A: General Journal 158 (1997) 307-321, Madrid, **1996**.



- [7] Bagllo J. A., Susa T. J., Wortham D. W., Trickett E. A., Lewis T. J., Lanthanum Oxide-Based Catalysts for the Claus Process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 21, No. 3, 1982 Massachusetts, **1982**.
- [8] Clark P.D., Dowling N.I., Huang M., Conversion of CS₂ and COS over alumina and titania under Claus process conditions: reaction with H₂O and SO₂, *Applied Catalysis B: Environmental Journal* 31 (2001) 107–112, Alberta Sulphur Research Ltd, Department of Chemistry, University of Calgary, **2000**.
- [9] Laperdrix E., Justina I., Costentina G., Saura O., Lavalleya J.C., Comparative study of CS₂ hydrolysis catalyzed by alumina and titania, *Applied Catalysis B: Environmental Journal* 17 (1998) 167-173, France, **1998**.
- [10] Park N., Han D., Lee T., Ryu S., A study on the reactivity of Ce-based Claus catalysts and the mechanism of its catalysis for removal of H₂S contained in coal gas, *Fuel Journal* 90 (2011) 288–293, South Korea, **2010**.
- [11] Park N., Han D., Han G., Ryu S., Lee T., Yoon K., Development and reactivity tests of Ce – Zr-based Claus catalysts for coal gas cleanup, *Fuel Journal* 86 (2007) 2232–2240, School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University, Korea, **2007**.
- [12] Yasyerli S., Dogu G., Dogu T., Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Ce – V mixed oxide and CeO₂ catalysts prepared by the complexation technique, *Catalysis Today Journal* 117 (2006) 271–278, Ankara, Turkey, 2006.
- [13] George Z., Tower R., Catalytic Activity of Faujasite-Type Zeolites Towards the Claus Reaction, Article, Alberta Research Council, Canada, **1985**.
- [14] Haniecki M., Ziolek M., Karge H.G, Effect of Water on the Formation of HS₃⁻ Ions upon SO₂ Adsorption onto Faujasite-Type Zeolites, *Journal of Physical Chemistry* 1987, 91, 4-6, Berlin, **1986**.
- [15] Alvarez E., Mendioroz S., Munoz V., Palacios J.M., Sulphur recovery from sour gas by using a modified low-temperature Claus process on sepiolite, *Applied Catalysis B: Environmental Journal* 9 (1996) 179-199, Madrid, **1996**.
- [16] Brito A., Larraz R., Arvelo R., Garcia M.T., Borges M.E., Pumice as catalyst in the Claus reaction, Article, *Studies in Surface Science and Catalysis* 130, Spain, **2000**.
- [17] Suppiah S., Burns D. L., Hydrogen Sulphide Oxidation Over Teflon Treated Activated Alumina and Titanium Dioxide Catalysts, Article, AECL Research, Chalk River Laboratories, Canada, **1997**.
- [18] Zagoruiko A. N., Shinkarev V. V., Vanag S. V., and Bukhtiyarova G. A., Catalytic Processes and Catalysts for Production of Elemental Sulfur from Sulfur Containing Gases, *Catalysis in Industry Journal*, **2010**.
- [19] ZareNezhad B., An investigation on the most important influencing parameters regarding the selection of the proper catalysts for Claus SRU converters, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15 (2009) 143-147, Semnan, Iran, **2008**.
- [20] Christophe N., Jean-Louis R., New concepts for a new generation Claus alumina, *Catalysis Today Journal* 29 (1996) 139-142, France, **1996**.
- [21] Kasumov F. B., Investigation of Deactivation of Industrial Claus Catalysts, *Catalyst Deactivation Journal- Elsevier Science, Academy of Sciences Azerbaijan SSR*, **1991**.
- [22] Clark P.D, Dowling N.I., Huang M., Reversible deactivation of TiO₂ in CS₂ conversion associated with Claus reaction, *Applied Catalysis A: General Journal* 343 (2008) 104–108, Alberta Sulphur Research Ltd, Canada, **2008**.
- [23] Christophe N., Jean-Louis R., Understanding Claus Catalyst Deactivation Mechanisms: Optimization of Alumina Using Physico-chemical Parameters, *Catalyst Deactivation Journal- Elsevier Science, France*, **1997**.



- [24] Maria Z., Deactivation of Claus Catalysts, Catalyst Deactivation Journal- Elsevier Science, Amsterdam, **1991**.
- [25] Kalinkin P. N., Kovalenko O. N., Platonov O. I., Analysis of the Deactivation of Claus Alumina Catalyst During Its Industrial Exploitation, Catalysis in Industry journal, **2010**.
- [26] Isabel Guijarro.M, Sagrario.M, Vicenta M., Deactivation by fouling of a new catalyst for the low temperature Claus process, Applied Catalysis A: General journal 132 (1995) 335-351, Madrid, Spain, **1995**.