

بررسی جذب شیمیایی ترکیبات گوگردی با استفاده از کاتالیست رینی نیکل برای کاهش گوگرد کل از میعانات گازی

حسین کریمی آشتیانی^۱، علی اکبر میران بیگی^{۲*}، اکبر زنده نام^۳ و امیر وحید^۴

۱- کارشناسی ارشد فیزیک اتمی مولکولی، گروه ارزیابی‌های تخصصی و استاندارد نفت خام، پژوهشکده پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران و گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

۲- استادیار شیمی تجزیه، گروه ارزیابی‌های تخصصی و استاندارد نفت خام، پژوهشکده پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

۳- دانشیار فیزیک اتمی مولکولی، گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

۴- استادیار شیمی تجزیه، گروه ارزیابی‌های تخصصی و استاندارد نفت خام، پژوهشکده پالایش، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۵، بازنگری: خرداد ۱۳۹۵، پذیرش: خرداد ۱۳۹۵

چکیده: در سال‌های اخیر قوانین سخت‌گیرانه‌ای برای کاهش مقدار گوگرد در سوخت‌ها به لحاظ جنبه‌های زیست‌محیطی به تصویب رسیده است. جذب انتخابی ترکیبات گوگردار یکی از روش‌های پرکاربرد است. مهم‌ترین مزایای این روش انجام‌پذیر بودن واکنش گوگردزدایی در دما و فشار محیط است که باعث کاهش هزینه‌های عملیات پالایش می‌شود. در این مطالعه از جاذب رینی نیکل به‌عنوان جاذب مناسب و جدید برای حذف گونه‌های متفاوت گوگردی (شامل مرکاپتان‌ها، تیوفن‌ها، سولفیدها، دی‌سولفیدها) موجود در میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی استفاده شده است. از سه شرکت خارجی پودر آلیاژ نیکل آلومینیم با ترکیب نسبی ۵۰ درصد وزنی تهیه شد. نخست ساختار آلیاژهای اولیه با تجزیه شیمیایی و XRD بررسی شد. سپس هر سه آلیاژ تحت شرایط یکسان شویس قلیایی، به جاذب رینی نیکل (Raney Nickel) تبدیل شدند. برای بررسی مشخصات فیزیکی و شیمیایی و عملکرد جاذب‌ها در حذف ترکیبات گوگردی، روش‌های متفاوتی از جمله: SEM، BET، XRD استفاده شد. هم‌چنین، تأثیر مقدار جرم جاذب برای تعیین مشخصات جاذب‌های فعال شده، مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد که جاذب‌ها دارای ساختار مزومتخلخل و فاز فعال در گوگردزدایی هستند. روابط مربوط به هم‌دمای لانگمویر، فروندلیچ و تمکین برای جاذب‌های مورد مطالعه، بررسی شد. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که هم‌دمای لانگمویر برای توصیف فرایند جذب مناسب بوده و مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی دارد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ نیکل آلومینیم، رینی نیکل، جذب سطحی، گوگردزدایی، میعانات گازی

مقدمه

به شمار می‌روند که فراوان‌ترین آن‌ها متیل و اتیل مرکاپتان با وزن مولکولی کم تا مرکاپتان‌های سنگین با زنجیره هیدروکربنی شاخه‌دار هستند. مرکاپتان‌های سبک، سمی، فرار، بودار و به‌شدت خورنده هستند هم‌چنین در هنگام سوختن سبب تولید گاز سمی

تولید نفت خام و میعانات گازی در جهان در حال افزایش است. میعانات گازی حاوی ترکیب‌های متفاوت گوگردی، شامل مقدار زیادی مرکاپتان هستند. مرکاپتان‌ها جزء سمی‌ترین مواد

در این پژوهش مشخصات ساختاری و بافتی و همچنین عملکرد جاذبها در حذف مرکاپتان و گوگرد کل موجود در میعانات گازی فازهای ۴ و ۵ پارس جنوبی مورد مطالعه قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و تجهیزات دستگاهی

در این پژوهش، از آلیاژهای اولیه نیکل-آلومینیم (با ترکیب نسبی ۵۰ درصد وزنی) از شرکت‌های مرک، بی دی اچ، فلوکا و پتاسیم هیدروکساید و ایزوپروپیل الکل از شرکت مرک با خلوص تجزیه‌ای و میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی برای بررسی‌های تجربی کاهش مقدار گوگرد کل و مرکاپتان استفاده شد.

برای تعیین ساختار بلوری آلیاژهای اولیه و جاذب‌های به‌دست آمده از آن‌ها، از پرتو ایکس به‌وسیله دستگاه Philips 1830 با تابش روشی میدانی SEM با استفاده از دستگاه MIRA TESCAN Co-K α ($\lambda = 1,78896 \text{ \AA}$) استفاده شده از میکروسکوپ الکترونی برای ریخت‌شناسی جاذبها استفاده شد. مساحت سطح ویژه نمونه‌ها با استفاده از روش BET به‌وسیله دستگاه Micromeritics تعیین شد. همچنین غلظت‌های گوگرد کل و مرکاپتان موجود در نمونه میعانات گازی پیش و پس از واکنش گوگردزدایی با روش‌های ASTM D 294 و UOP 163 اندازه‌گیری شدند.

روش‌ها

تأثیر مقدار جاذب

چون جاذب رینی نیکل فعال شده در ایزوپروپیل الکل ننگه‌داری می‌شود، برای این که تأثیر مقدار جرم جاذب در پدیده جذب بررسی شود، مقادیر مشخصی از پودر آلیاژ نیکل آلومینیم (به وزن‌های ۰,۱، ۰,۲، ۰,۳، ۰,۴، ۰,۵، ۰,۶، ۰,۷۵ و ۰,۹) فعال‌سازی شد. برای فعال‌سازی رینی نیکل، ۵۰ ml از محلول ۲,۵ مولار پتاسیم هیدروکسید به پودر آلیاژ نیکل-آلومینیم به‌تدریج افزوده و به مدت ۲۴ ساعت با دور ۱۰۰ rpm در دمای محیط هم زده شد. تا زمانی که گاز هیدروژن آزاد می‌شود، نمونه در زیر هود قرار داشت. پس از کامل شدن واکنش، رسوب به‌دست آمده با پاشش آب دو

و خطرناک گوگرد دی‌اکسید می‌کند. انتشار گوگرد دی‌اکسید در محیط‌زیست باعث تولید آلاینده‌های هوا، ایجاد باران‌های اسیدی، ایجاد خوردگی در ادوات و تجهیزات پالایش و مسموم شدن کاتالیست‌های پالایشگاهی می‌شوند. بنابراین، به لحاظ زیست‌محیطی و مسائل خوردگی باید در جستجوی راه‌کارهایی مناسب برای حذف ترکیب‌های - گوگردی بود [۱]. یکی از متداول‌ترین روش‌های به‌کاررفته روش شیمیایی گوگردزدایی با هیدروژن است. در این روش با کمک کاتالیست‌های ناهمگن فلزی در فشار و دمای بالا ترکیب‌های گوگردی به سولفید هیدروژن و هیدروکربن تبدیل می‌شوند. سولفید هیدروژن گازی شکل بوده و به‌آسانی از محصولات دیگر جدا می‌شود. اما مشکلات متعددی که در این روش وجود دارد عبارت‌اند از: ۱- هزینه‌های فرایندی بالا برای تأمین دما و فشار زیاد با منبع هیدروژن ۲- ترکیبات هتروسیکل آروماتیک حاوی گوگرد، مانند تیوفن و دی‌بنزوتیوفن که در این روش مقاوم هستند و هیدروژناسیون آروماتیک‌ها سبب کاهش عدد اکتان و ستان به ترتیب در بنزین و گازوئیل می‌شود. بنابراین، باید در جستجوی راه‌کارهایی مناسب‌تر برای حذف گوگرد بود [۱ تا ۳].

این پژوهش‌ها باعث ظهور فناوری‌های نوین گوگردزدایی از جمله جذب، استخراج، رسوب‌دهی، گوگردزدایی اکسایشی، گوگردزدایی زیستی شده است [۱، ۴ و ۹].

در این میان، جذب انتخابی ترکیبات گوگرددار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. مهم‌ترین مزایای این روش انجام‌پذیر بودن واکنش در دما و فشار محیط است که باعث کاهش هزینه‌های عملیات پالایش می‌شود [۶].

استفاده از جاذب رینی نیکل از جمله روش‌های کاهش گوگرد به روش جذب است که دارای این ویژگی‌هاست: الف) سهولت جداسازی رینی نیکل از فراورده به دلیل چگالی به نسبت بالا و ویژگی مغناطیسی رینی نیکل، ب) رسانایی دمایی زیاد، ج) مساحت سطح بالا، د) گوگردزدایی در فشار محیط و بدون نیاز به منبع هیدروژن، ه) گوگرد کاهش‌یافته از ترکیب‌های گوگردی به‌صورت نیکل سولفید رسوب می‌کند (گاز هیدروژن سولفید آزاد نمی‌شود) [۱۰].

الگوهای XRD، آلیاژهای نیکل-آلومینیم تهیه شده در شکل ۱ ارایه شده است. همچنین الگوهای XRD این آلیاژها پس از خیساندن در محلول پتاس در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در شکل ۱ آلیاژهای مورد مطالعه شامل فازهای بلوری (JBCS numbers 14-0648, NiAl₃, NiAl₃ و Al₃Ni₂) خالص (02-0416, and 03-0932) هستند که مطابق نمودار فازی آلیاژ نیکل-آلومینوم با ترکیب نسبی ۵۰ درصد وزنی است [۱۰]. بنابر روش تجزیه کمی فاز، با اندازه‌گیری شدت پیک‌ها، که متناسب با مقدار هر فاز است، ترکیبات فازی هر سه آلیاژ محاسبه شدند که نتیجه‌های آن در جدول ۲ ارایه شده است.

جدول ۲ مقدار هر یک از ترکیب‌های فازی آلیاژهای اولیه

Ni ₂ Al ₃ phase (wt. %)	NiAl ₃ Phase (wt. %)	Starting alloy
۸۸٫۴	۱۱٫۶	FULKA
۸۳٫۵	۱۶٫۵	BDH
۵۷٫۶	۴۲٫۴	MERCK

بار تقطیر تا رسیدن به pH برابر با ۸ و سپس سه بار با ایزوپیل الکل خالص شست‌وشو داده شد. جاذب‌های آماده شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای °C ۷۵ با یک همزن مغناطیسی در تماس با ۱۳ میلی‌لیتر محلول میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی (مخلوط شده با ایزوپروپیل الکل حاوی ۱۲۵۰ ppm گونه‌های متفاوت گوگردی و ۸۵۰ ppm مرکاپتان) هم زده شد.

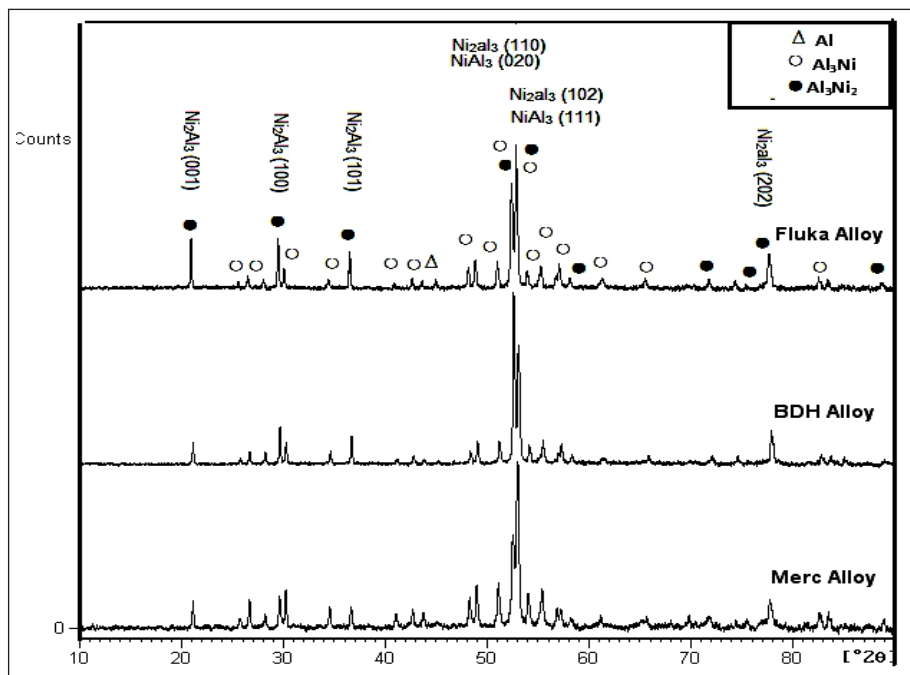
نتیجه‌ها و بحث

تحلیل ساختاری از آلیاژهای اولیه و جاذب‌های تهیه شده

نتیجه‌های تجزیه عنصری از هر سه آلیاژ در جدول شماره ۱ ارایه شده است.

جدول ۱ درصد وزنی عناصر شیمیایی اصلی موجود در آلیاژ هر شرکت

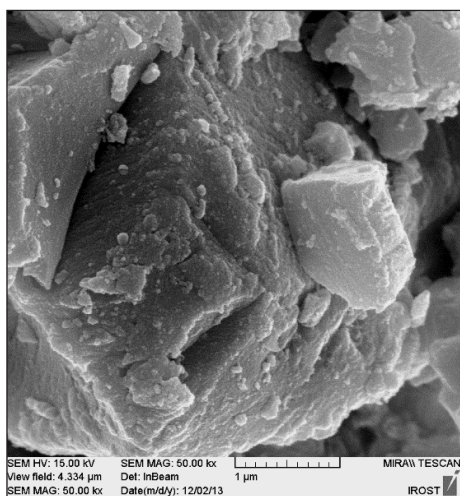
Al (Wt%)	Ni (Wt%)	Starting alloy
۵۱٫۸	۴۸٫۲	FULKA
۵۲٫۸	۴۷٫۲	BDH
۵۹٫۰	۴۱٫۰	MERCK



شکل ۱ الگوهای XRD آلیاژهای نیکل آلومینیم از شرکت‌های BDH، Fluka و Merck

ویژگی‌های بافتی جاذب رینی نیکل

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی جاذب‌ها در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. به‌طور کلی، تمام نمونه‌ها ویژگی‌های مشابه نشان دادند. در ریخت جاذب‌های رینی نیکل، ذرات به نسبت بی‌شکل با توزیع اندازه ذرات به نسبت گسترده دیده می‌شود. البته ممکن است بافت اسفنجی شکل با حفره‌های کمتر از ۵۰ نانومتر (شکل ۵) و مقداری خلل و فرج‌های شکاف‌گونه یا فلس مانند (شکل ۴) نیز مشاهده شود.

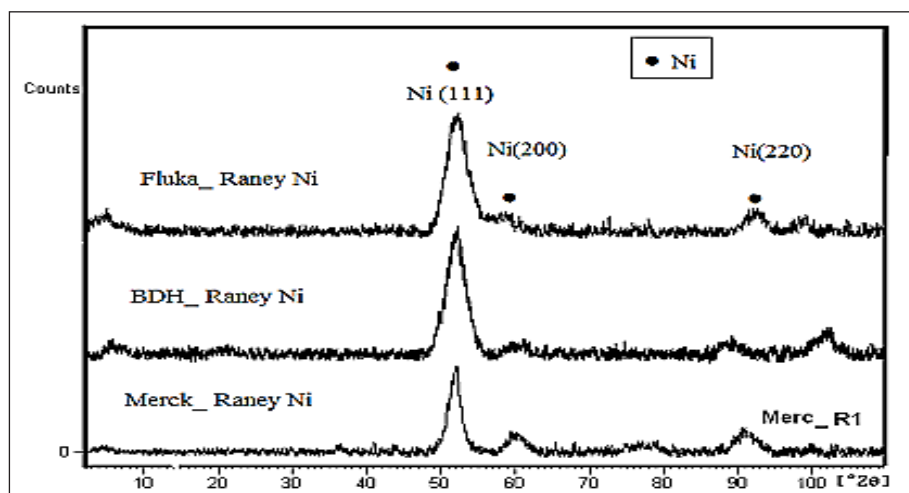


شکل ۳ تصویر SEM از جاذب تهیه شده از آلیاژ شرکت Fluka

با توجه به جدول‌های ۱ و ۲ به نظر می‌رسد مقدار نیکل موجود در هر آلیاژ با مقادیر فازی Ni_2Al_3 ارتباط مستقیم دارد، به‌بیان دیگر با افزایش مقدار نیکل در هر آلیاژ مقدار فاز Ni_2Al_3 افزایش یافته است.

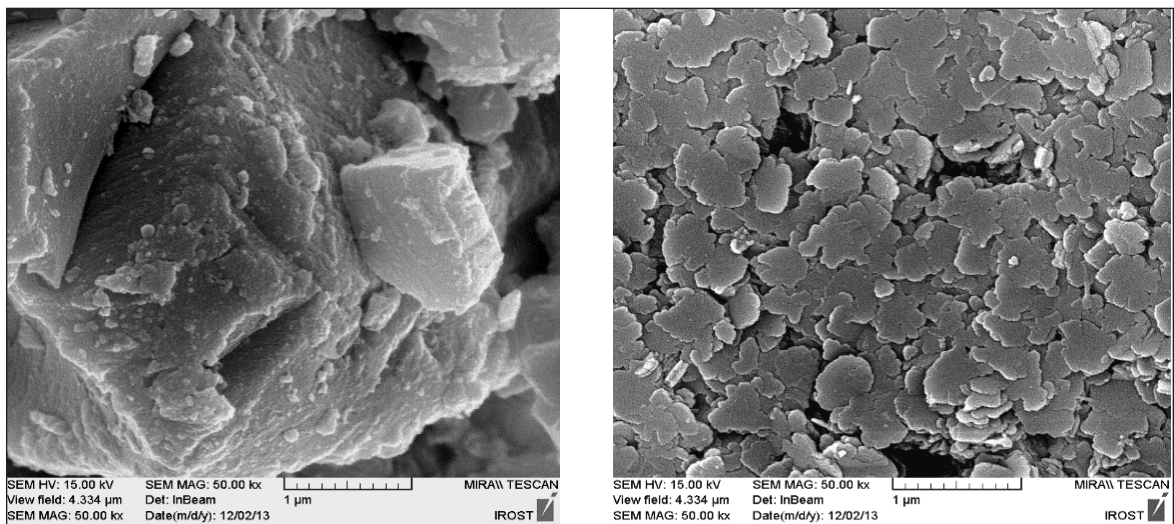
الگوهای XRD برای جاذب‌های رینی نیکل، مربوط به ترکیب نیکل فلزی با ساختار FCC (JCPDS number 04-0850) است که هر کدام با سه پیک (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) در شکل ۲ مشخص شده‌اند. اگرچه برخی از مقالات گزارش کرده‌اند [۱۱ تا ۱۳] که لیچینگ از فاز Ni_2Al_3 در دمای زیر ۷۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق نمی‌افتد و مقادیر اندکی از این فاز روی جاذب رینی نیکل باقی می‌ماند، ولی پیک پراش این فاز در شرایط کنونی مشاهده نشده است. بنابراین، ممکن است که زمان طولانی اعمال شده در فرایند شویش قلبایی باعث انحلال فاز Ni_2Al_3 شده باشد. از طرف دیگر بازتاب XRD از مرتبه دور برد^(۱) است و این احتمال وجود دارد که در شرایط قلبایی استفاده شده که برای یک زمان طولانی اعمال شده است، Ni_2Al_3 به حوزه‌های بسیار کوچک تبدیل شده که دیگر با پرتو ایکس قابل تشخیص نیست.

به دنبال آن به کمک رابطه‌ی شرر، متوسط اندازه بلوری برای هر سه جاذب رینی نیکل تهیه شده از آلیاژ شرکت‌های: Fluka، Merck و BDH به ترتیب ۳۰ و ۴۰ و ۳۴ Å تعیین شد.

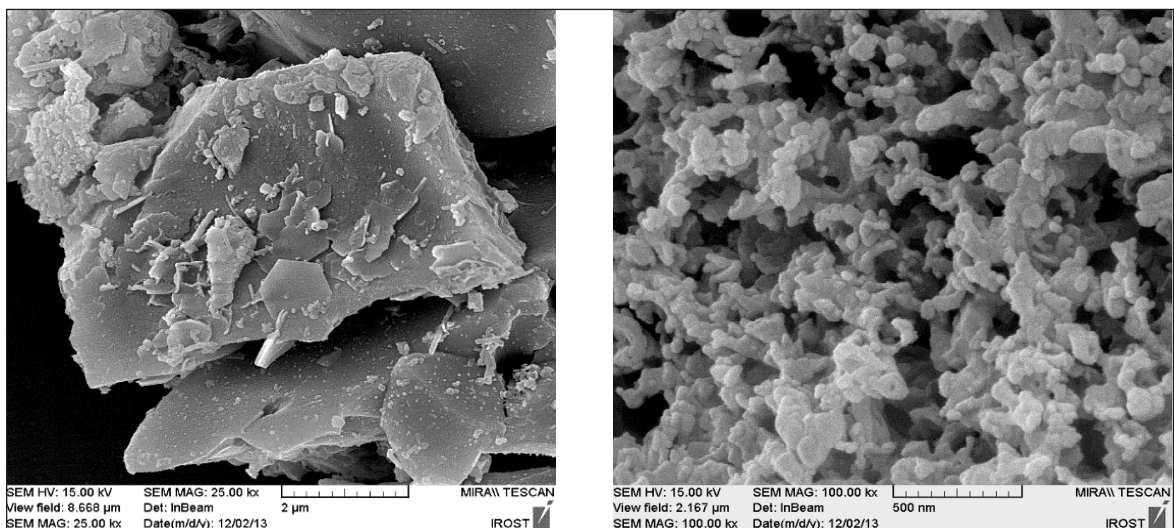


شکل ۲ الگوهای XRD جاذب‌های فعال شده از آلیاژهای نیکل آلومینیم از شرکت‌های BDH، Fluka و Merck

1. XRD reflects long-range atomic order



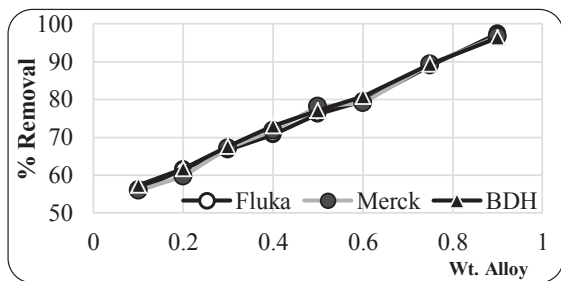
شکل ۴ تصویر SEM از جاذب تهیه شده از آلیاژ شرکت BDH



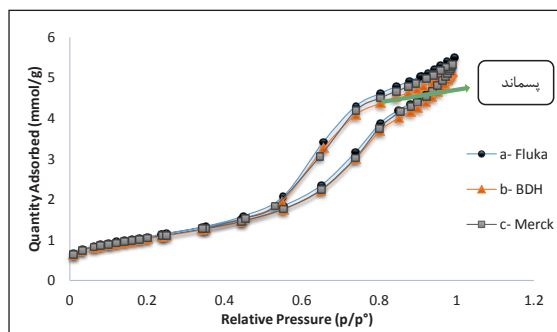
شکل ۵ تصویر SEM از جاذب تهیه شده از آلیاژ شرکت Merck

نمودار جذب و واجذب، پسماند نشان‌دهنده حضور مزوحفره در ماده است و با استفاده از آن می‌توان اطلاعاتی در رابطه با هندسه حفره‌ها به دست آورد. سه نمودار هم‌دما یک حلقه پسماند از نوع H_2 را نشان می‌دهند که نشان‌دهنده‌ی حفرات سیلندری شکل با اندازه‌های نامنظم و توزیع اندازه حفرات گستره است، زیرا شیب مرحله چگالی موئینه بسیار کم است [۱۳]. عامل‌های بافتی این جاذب‌ها در جدول ۳ خلاصه شده است.

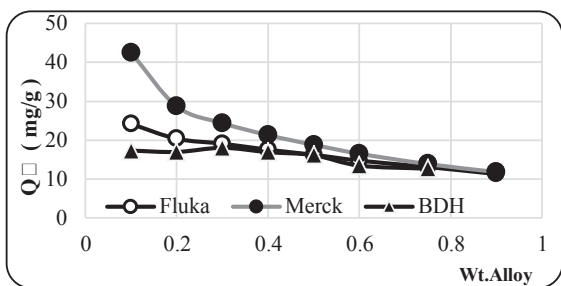
نمودارهای هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن از جاذب‌های رینی نیکل در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. این نمودارها بر اساس گروه‌بندی آیوپاک متعلق به نوع VI هستند. در فشار نسبی $(p/p^0 = 0.55)$ شیب منحنی به صورت ملایم افزایش می‌یابد که مربوط به مرحله چگالش موئینه است. در این مرحله نیتروژن درون حفرات به مایع تبدیل و باعث افزایش جذب می‌شود. مقدار این شیب معیاری برای اندازه حفرات است. در



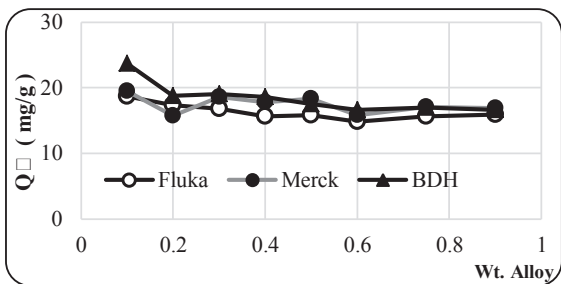
شکل ۸ نمودار درصد حذف گونه‌های متفاوت گوگردی برحسب جرم آلیاژ مورد مطالعه



شکل ۶ نمودارهای هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن از جاذب‌های رینی نیکل



شکل ۹ نمودار مقدار مرکاپتان جذب‌شده بر واحد جرم جاذب در برابر جرم جاذب



شکل ۱۰ نمودار مقدار گوگرد جذب‌شده بر واحد جرم جاذب در برابر جرم جاذب

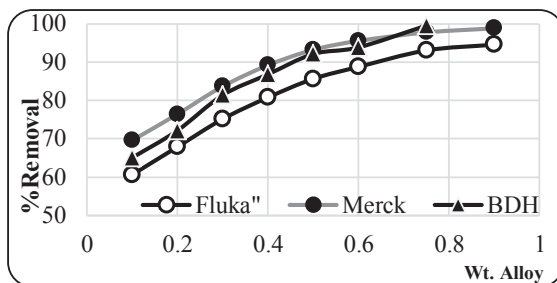
با توجه به شکل‌های ۷، ۸ و ۹، ۱۰ با افزایش مقدار جاذب تعداد مکان‌های جذب قابل دسترس افزایش می‌یابد، از این رو، کارایی جذب بیشتر می‌شود اما چگالی جذب یعنی مقدار گونه جذب‌شده به ازای واحد جرم جاذب کاهش می‌یابد. کاهش چگالی جذب نیز در اثر اشباع نشدن مکان‌های فعال در واکنش‌های جذبی است. مقایسه نمودارهای ۷ تا ۱۰ و نتیجه‌های ارائه شده در شکل ۱۱ نشان می‌دهد با استفاده از هر سه جاذب، نخست مرکاپتان‌ها و سپس

جدول ۳ نتیجه‌های تجزیه جذب نیتروژن

S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (\AA)	Average particle size (\AA)	Starting alloy
۸۶,۷۶	۰,۱۸۲۸	۸۴,۲۹	۶۹۱	FULKA
۸۲,۵۰	۰,۱۷۵۸	۸۵,۲۴	۷۲۷	BDH
۸۴,۶۳	۰,۱۸۱۸	۸۵,۹۳	۷۰۸	MERCK

مطالعات جذب گوگرد

شکل ۷ و شکل ۸ به ترتیب نمودارهای درصد حذف مرکاپتان و گونه‌های متفاوت گوگردی را برحسب مقدار جرم جاذب برای هر سه جاذب مورد مطالعه نشان می‌دهند. هم‌چنین نمودارهای مقدار گوگرد جذب‌شده بر واحد جرم جاذب (q_e) در برابر وزن جاذب برای جذب مرکاپتان‌ها و گونه‌های متفاوت گوگردی برای هر سه جاذب به ترتیب در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۷ نمودار درصد حذف مرکاپتان برحسب جرم آلیاژ مورد مطالعه

منحنی‌های هم‌دما جذب

در آزمایش‌های جذب، هم‌دمای جذب بسیار حائز اهمیت هستند و مشخص می‌کنند که ماده جذب‌شونده چگونه با جاذب، برهم‌کنش دارد و چگونه مولکول‌های جذب‌شونده بین فاز مایع و فاز جامد توزیع می‌شوند. زمانی که فرایند جذب به حالت تعادل می‌رسد و اطلاعات مهم و با ارزشی برای بهینه کردن طراحی سامانه جذب به ما می‌دهند [۶ و ۱۴].

بدین منظور هم‌دمای لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای توصیف جذب مرکاپتان و گونه‌های متفاوت گوگردی توسط رینی نیکل استفاده شدند.

نظریه جذب لانگمیر

هم‌دما جذب لانگمیر پرکاربردترین هم‌دمای جذب است که برای جذب ماده از فاز مایع استفاده شده است. این نمودار هم‌دما مبتنی بر فرض جذب تک لایه بر روی یک جاذب با ساختار همگن است که همه محل‌های جذب یکسان و به لحاظ انرژی با هم برابر هستند [۶ و ۱۴]. جذب تک لایه اشباع با معادله (۱) بیان می‌شود.

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (1)$$

شکل خطی معادله لانگمیر به صورت زیر است.

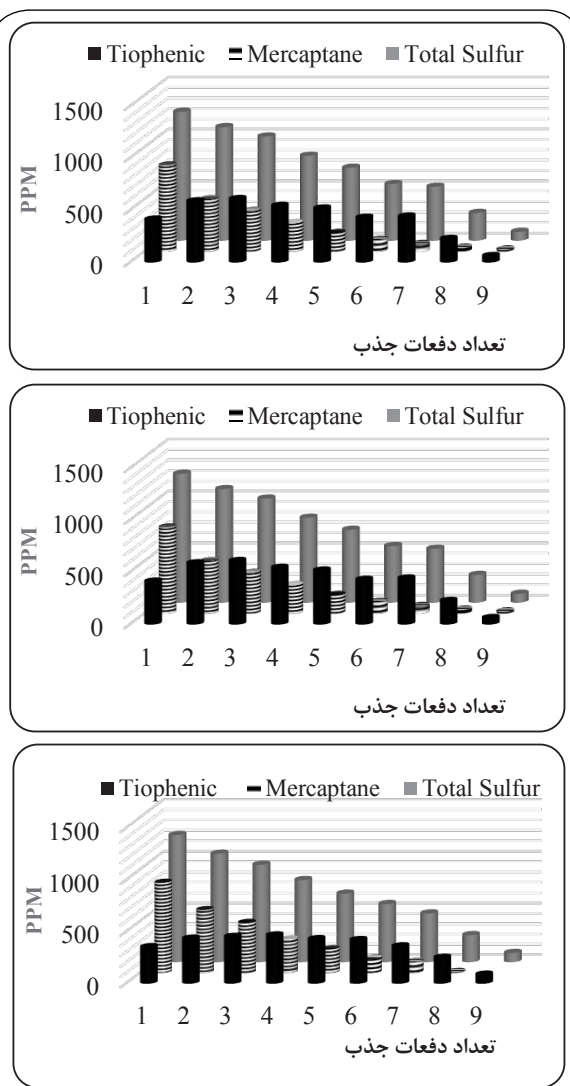
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

که در آن q_e ظرفیت جذب برحسب (mg/g)، q_m بیشینه ظرفیت جذب برحسب (mg/g)، C_e غلظت تعادلی برحسب (ppm)، K ثابت لانگمیر هستند که به ترتیب به ظرفیت جذب و گرمای جذب وابسته‌اند.

نظریه جذب فروندلیچ

هم‌دمای فروندلیچ یک معادله تجربی است و مرتبط با سطوح ناهمگن جاذب است. معادله جذب فروندلیچ به صورت زیر بیان می‌شود [۶ و ۱۴].

تیوفن‌ها حذف می‌شوند. این به آن معناست که جاذب‌ها نه تنها بین هیدروکربن و گوگرد از گزینش‌پذیری خوبی نسبت به گوگرد برخوردار هستند، بلکه بین گونه‌های گوگردی نیز انتخاب‌پذیری مناسبی دارند. به عبارت دیگر گونه‌های تیولی که بسیار سمی‌تر و خورنده‌تر از گونه‌های تیوفنی هستند را ابتدا حذف می‌کنند. البته قدرت آن در جذب گونه‌های تیوفنی نیز همچنان حفظ شده است که می‌تواند نقطه ضعف فرایند HDS را پوشش دهد. این انتخاب‌پذیری و قدرت بالای جذب باعث کاهش چشم‌گیر هزینه‌های فرایندی در صنعت می‌شود.



شکل ۱۱ مقایسه کاهش گونه‌های متفاوت گوگردی و مرکاپتان موجود در میعانات گازی با مقادیر متفاوت از جاذب‌های تهیه شده

جدول ۴ عامل‌ها و ثابت‌های هم‌دمای جذبی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای جذب گونه مرکاپتان

r ²	K	q _m	Langmuir
۰٫۹۷۱۵	۰٫۰۰۶۱	۲۷٫۷۷۷۸	Fluka
۰٫۸۵۵۲	۰٫۰۰۸۲	۴۲٫۷۳۵۰	Merck
۰٫۹۹۶۶	۰٫۰۷۷۴	۱۷٫۶۹۹۱	BDH
r ²	k _f	1/n	Freundlich
۰٫۹۸۰۷	۲٫۴۰۲۱	۰٫۳۴۴۹	Fluka
۰٫۹۲۲۳	۳٫۸۳۶۲	۰٫۳۴۷۹	Merck
۰٫۷۷۰۱	۱۰٫۳۲۰۵	۰٫۰۸۳۶	BDH
r ²	K _t	B	Temkin
۰٫۹۵۲۷	۰٫۰۷۲۱	۵٫۷۲۸۸	Fluka
۰٫۷۸۰۶	۰٫۱۴۵۷	۷٫۶۶۰۹	Merck
۰٫۷۱۴۷	۰٫۱۲۳۶	۲۸٫۷۶۳۰	BDH

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۳)$$

شکل خطی معادله فروندلیچ به صورت زیر است.

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (۴)$$

نظریه جذب تمکین

هم‌دمای تمکین [۱۴] شامل یک عامل ویژه است که به روشنی برهم‌کنش‌های بین جاذب و جذب‌شونده را در نظر می‌گیرد. معادله تمکین به صورت زیر است.

$$q_e = B_1 \ln(k_t C_e) \quad (۵)$$

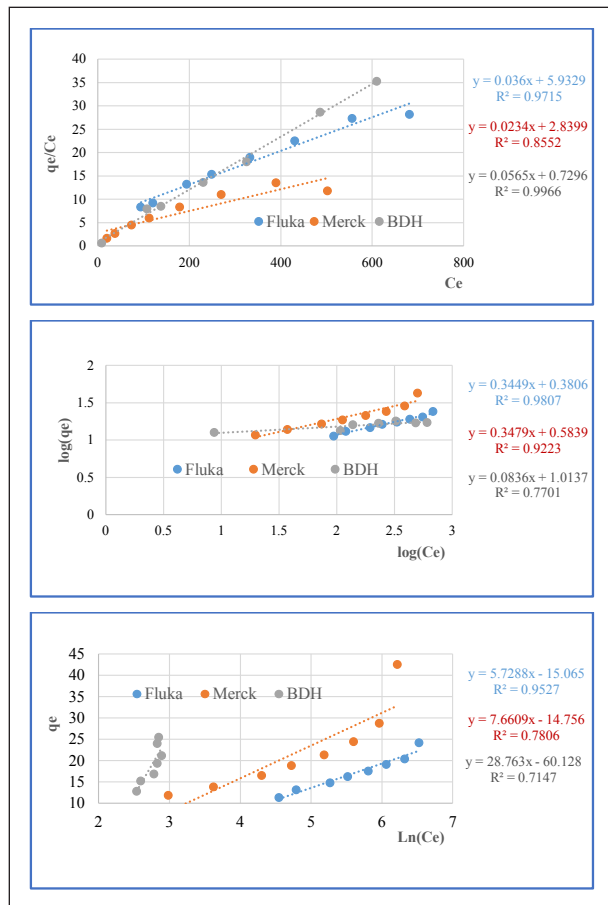
شکل خطی معادله تمکین به صورت زیر است.

$$q_e = B_1 \ln k_t + B_1 \ln C_e \quad (۶)$$

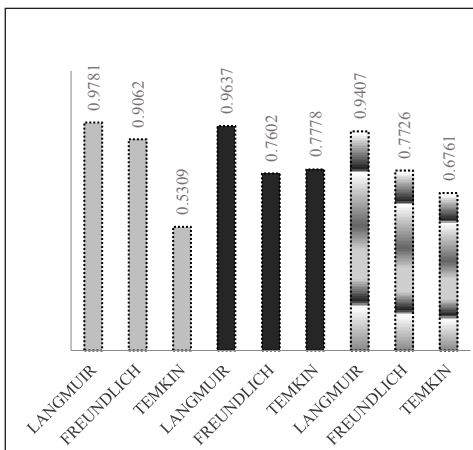
که در آن $B_1 = RT/b$ و k_t ثابت هستند، R ثابت گازهاست که در آن $T(k)$ دمای مطلق است. k_t ثابت پیوند تعادلی است (l/mg) و مرتبط با حداکثر انرژی پیوندی است و B_1 مرتبط با گرمای جذب است.

مقایسه ضرایب همبستگی به دست آمده از رسم منحنی‌های هر یک از نمودارهای هم‌دمای می‌تواند به عنوان معیار مناسبی برای بیان تطبیق داده‌های تجربی و هم‌دمای مذکور باشد. لذا برای سهولت بیشتر مقادیر ضرایب همبستگی هم‌دمای جذب لانگمیر، فروندلیچ و تمکین به صورت نمودار میله‌ای برای حذف گونه‌ی مرکاپتان از میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی در شکل ۱۴ و برای حذف گونه‌های متفاوت گوگردی در شکل‌های ۱۵ و ۱۴ برای جاذب تهیه شده از آلیاژ شرکت BDH با رنگ خاکستری، آلیاژ شرکت Merck با رنگ مشکی و آلیاژ شرکت Fluka با رنگ راه راه نشان داده شده است.

عامل‌ها و ثابت‌های هم‌دمای جذبی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای جذب گونه مرکاپتان روی سطح جاذب با استفاده از معادلات ۲، ۴، ۶ و با شکل ۱۲ محاسبه و در جدول ۴ گزارش شده‌اند. همچنین این محاسبات برای جذب گونه‌های متفاوت گوگردی روی سطح رینی نیکل با استفاده از معادلات ۲، ۴، ۶ و با شکل ۱۳ انجام شد که در جدول ۵ گزارش شده است.



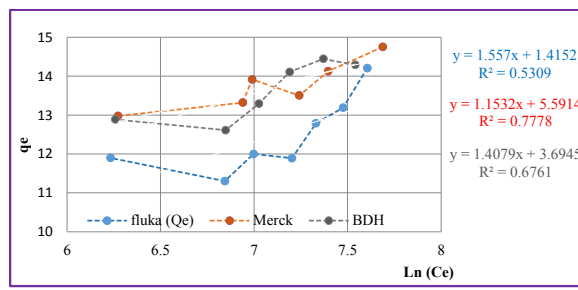
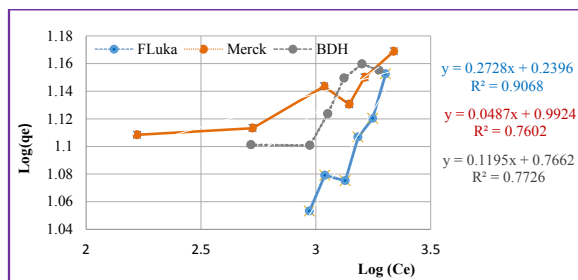
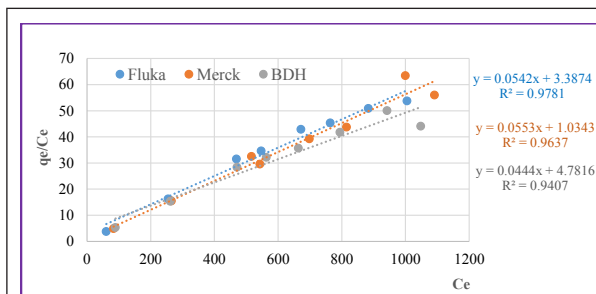
شکل ۱۲ نمودارهای هم‌دمای جذب به دست آمده برای جذب گونه‌های مرکاپتانی



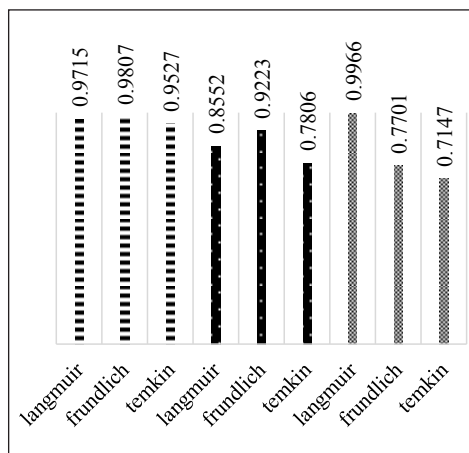
شکل ۱۵ نمودار ستونی ضرایب همبستگی معادلات خطی هم‌دمای جذب، برای جذب گونه‌های متفاوت گوگردی (ستون‌های خاکستری، مشکی و راه به ترتیب مربوط به جاذب‌های تهیه‌شده از آلیاژهای Merck، BDH، Fluka است)

با توجه به جدول‌های ۴ و ۵ می‌توان گفت داده‌های تجربی جذب گونه‌ی مرکپتان، بیشترین همبستگی را با معادلات هم‌دمای لانگمیر و فروندلیچ دارند. به بیان دیگر جذب گونه‌ی مرکپتان روی سطح جاذب فعال شده از آلیاژ BDH با هم‌دمای لانگمیر از بیشترین همبستگی برخوردار است، درحالی‌که در جاذب‌های فعال شده از آلیاژ Fluka و Merck هم‌دمای فروندلیچ همبستگی بیشتری نسبت به هم‌دمای لانگمیر دارد. ولی برای جذب گونه‌های متفاوت گوگردی داده‌های تجربی هر سه جاذب با هم‌دمای لانگمیر بیشترین همبستگی را دارند. از طرف دیگر مقادیر q_m (جذب بیشینه) برای جذب گونه‌ی مرکپتان به صورت $BDH > Fluka > Merck$ و برای جذب گونه‌های متفاوت گوگردی به صورت $BDH > Fluka > Merck$ است.

این تغییر ضرایب همبستگی و مقادیر q_m یادشده که در جدول‌های ۴ و ۵ قابل مشاهده است می‌تواند به دلیل حضور تیوفن با ساختار مولکولی حجیم و ممانعت فضایی آن بر فرایند واکنش جذب باشد. یا به بیان دیگر مکانیسم جذب تیوفن‌ها تا حد زیادی با مکانیسم جذب مرکپتان‌ها متفاوت است. در مجموع هم‌دمای لانگمیر نسبت به هم‌دمای فروندلیچ و تمکین مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی دارد.



شکل ۱۳ نمودارهای هم‌دمای جذب برای جذب گونه‌های متفاوت گوگردی



شکل ۱۴ نمودار ستونی ضرایب همبستگی معادلات خطی نمودارهای هم‌دمای جذب، برای جذب گونه مرکپتان (ستون‌های خاکستری، مشکی و راه به ترتیب مربوط به جاذب‌های تهیه‌شده از آلیاژهای Merck، BDH، Fluka است)

مساحت سطح مشابه تبدیل شدند. از طرفی این نتیجه استنباط شد که با کاهش حوزه‌های بلوری مساحت سطح جاذب بزرگ‌تر می‌شود. این نتیجه‌ها نشان داد که خواص جاذب رینی نیکل چندان به ساختار آلیاژ اولیه وابسته نیست بلکه بیشتر تحت تأثیر شرایط لیچینگ است. در فرایند گوگردزایی از میعانات گازی فاز ۴ و ۵ پارس جنوبی، بررسی عملکرد جاذب و مطالعات مربوط به هم‌دماهای لانگمیر، فروندلیچ و تمکین نتیجه‌ها نشان دادند که:

- ۱- جاذب‌ها نخست گونه‌های تیولی را که بسیار سمی‌تر و خورنده‌تر از گونه‌های تیوفنی هستند حذف می‌کنند.
- ۲- با مقایسه ضرایب همبستگی به‌دست آمده از رسم نمودارهای هم‌دما، مشخص شد که هم‌دمای لانگمیر نسبت به هم‌دمای فروندلیچ و تمکین مطابقت بیشتری با داده‌های تجربی دارد. این هم‌دما مبتنی بر فرض جذب تک لایه بر روی یک جاذب با ساختار همگن است که همه محل‌های جذب یکسان و به لحاظ انرژی با هم برابر هستند. این نشان می‌دهد که لیچینگ با روشی مناسب انجام شده و فرایند جذب از نوع شیمیایی بوده است.

جدول ۵ عامل‌ها و ثابت‌های هم‌دمای جذبی لانگمیر، فروندلیچ و تمکین برای جذب گونه‌های متفاوت گوگردی

r^2	B	q_m	Langmuir
۰٫۹۷۸۱	۰٫۰۱۶۰	۱۸٫۴۵۰۲	Fluka
۰٫۹۶۳۷	۰٫۰۵۳۵	۱۸٫۰۸۳۲	Merck
۰٫۹۴۰۷	۰٫۰۰۹۳	۲۲٫۵۲۲۵	BDH
r^2	k_f	1/n	Freundlich
۰٫۹۰۶۲	۱٫۷۳۶۲	۰٫۲۷۲۸	Fluka
۰٫۷۶۰۲	۹٫۸۲۶۵	۰٫۰۴۸۷	Merck
۰٫۷۷۲۶	۵٫۸۳۷۱	۰٫۱۱۹۵	BDH
r^2	K_t	B	Temkin
۰٫۵۳۰۹	۱۲	۰٫۶۲۰۶	Fluka
۰٫۷۷۷۸	۸۴۴	۰٫۴۵۸۹	Merck
۰٫۶۷۶۱	۴۰۴۱	۰٫۸۴۱۹	BDH

نتیجه‌گیری

با بررسی خواص ساختاری و بافتی جاذب‌های فعال شده مشخص شد، هر سه جاذب با وجود تفاوت‌های آلیاژی اولیه، به نیکل فلزی با ساختار FCC با حوزه‌های بلوری و هم‌چنین

مراجع

- [1] Boniek, D.; Clean Techn Environ Policy, 17, 29-37, 2014.
- [2] Bhasarkar, J.; Ultrasonics Sonochemistry, 24, 98-106, 2015.
- [3] Martínez, I.; Mazorra, V. E. S.; Alcon, A.; Process Biochemistry, 50, 119-124, 2015.
- [4] Lü, H.; Deng, C.; Fuel Processing Technology journal; 119, 87-91, 2014.
- [5] Bai, L.; Zhang, X. P.; Fuel; 103, 997-1002, 2013.
- [6] Anbia, M.; Parvin, Z.; Chem. Eng. Res. Des.; 89, 641-647, 2011.
- [7] Hazrati, N.; Abdouss, M.; Vahid, A.; Miran Beigi, A. A.; Mohammadalizadeh, A.; Int. J. Environ. Sci. Technol, 11, 997-1006, 2014.
- [8] Samadi-maybodi, A.; Teymouri, M.; Vahid, A.; Miranbeigi, A.A.; J. Hazard. Mater.; 192, 1667-1674, 2011.
- [9] Teymouri, M.; Samadi-maybodi, A.; Vahid, A.; Miranbeigi, A.; Fuel Process. Technol., 116, 257-264, 2013.
- [10] Devred, F.; "A nanostructural study of Raney-type nickel catalysts", Delft University Press, 2004.
- [11] Lee, G. D.; Suh, C. S.; Park, J. H.; Park, S. S.; Hong, S. S.; Korean J. Chem. Eng; 22, 375-381, 2005.
- [12] Bakker, M. L.; Young, D. J.; Wainwright, M.

میران بیگی و همکاران

S.; Journal of materials science; 23, 3921–3926, 1988.
[13]Rodella, C. B.; Kellermann, G.; Francisco, M. S. P.; Jorda, M. H.; Zanchet, D.; Ind. Eng.

Chem. Res., 47, 8612–8618, 2008.
[14]Esfahani, A. R.; Firouzi, A. F.; Sayyad, G.; International Journal of Agronomy and Plant Production., 4, 3444–3454, 2013.

Study on chemical adsorption of Raney Nickel catalyst toward organosulfur compounds as an application for total sulfur reduction from gas condensates

H. Karimi-Ashtiani¹, A.A. Miranbeigi^{2,*}, A. Zندهنام³ and A. Vahid⁴

1. MSc in Atomic and Molecular Physics, Oil Refining Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran & Department of Physic, Faculty of Science, University of Arak, Arak, Iran
2. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Oil Refining Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran
3. Associate Prof. of Atomic and Molecular Physics, Department of Physic, Faculty of Science, University of Arak, Arak, Iran
4. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Oil Refining Research Division, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: May 2016, Revised: June 2016, Accepted: June 2016

Abstract: In recent years, severed environmental regulations have been established for the deep desulfurization of fuel. Selective adsorption of organosulfurs is one of the most applied techniques for the desulfurization of different fuel. The most important advantage of this method is applicability this method in atmospheric pressure and temperature as a result of reducing operational cost in refineries. In this study, Raney Nickel was used as a suitable catalyst for chemical adsorption of some organosulfurs (such as mercaptan, thiophenes, sulfides, disulfides) in several gas condensates. In this research, the Raney Nickel was supplied from three different companies. The prepared alloys were initially characterized by elemental analysis, BET and XRD spectroscopy. Under the same conditions, the Raney Nickel catalysts were prepared from their original alloys by caustic elution method. In order to study physicochemical and adsorption properties of the adsorbents, the different experiments such as XRD, BET, SEM were established. The effect of sample size of the adsorbents in the sulfur adsorption process was also investigated.

Keywords: : Raney nickel, Adsorption isotherm, Desulfurization, Natural gas condensate

*Corresponding author Email: miranbeigiaa@ripi.ir