

شناسایی و بررسی عامل‌های موثر برای کاتالیست‌های آلومینای کلاوس در پالایشگاه‌های ایران

مریم صفائی^{۱*} و اکبر ایران‌دوخت^۲

۱. استادیار مهندسی مواد، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران
۲. استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۸، بازنگری: بهمن ۱۳۹۸، پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

چکیده: فرایند کلاوس به دلیل کاهش روزافزون ذخایر هیدروکربنی شیرین و افزایش استخراج نفت و گاز از مخازن ترش، مبنای فرایند صدها واحد بازیافت گوگرد در سطح جهان است. انتخاب مناسب و پیش‌بینی عملکرد کاتالیست آلومینای کلاوس با توجه به تنوع در سازندگان و مصرف بالای این نوع کاتالیست، یک مسئله مهم برای پالایشگاه‌ها در بازدهی فرایند کلاوس است. در این مقاله، کاتالیست‌ها تهیه و ویژگی فیزیکی، شیمیایی و ریزساختاری آن با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، جذب نیتروژن و جیوه، مقاومت مکانیکی و غیره مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج، حضور فازهای آلومینای فعال و ناخالصی سدیم تا ۲۵۰۰ ppm، عدم حضور فاز بوهمیت و ناخالصی‌های دیگر مانند سیلیکا و آهن اکسید، توزیع مناسب از حجم حفره‌ها ریز و درشت برای افزایش مکان‌های سطح فعال و دسترسی آزاد به منطقه واکنش از ویژگی‌های مهم بشمار می‌آید که منجر به عمر طولانی‌تر کاتالیست می‌شود. همچنین، مقاومت سایشی و مکانیکی بالا با حفظ توزیع مناسب حجم حفره‌ها و چگالی پایین مشخصه‌های مهم در انتخاب کاتالیست هستند. کاتالیست‌های با ساختار نانو ویژگی مناسب‌تری دارند.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست، آلومینا، بازیافت گوگرد، ویژگی سطحی، نانوساختار

مقدمه

مهم در اهداف فناوری تصفیه نفت و گاز به حساب می‌آید [۱ و ۲]. فرایند کلاوس برای نخستین بار در سال ۱۸۸۳ در فرایند بازیابی سولفات آمونیاک ارائه شد. در این فرایند، هیدروژن سولفید به دست آمده از عملیات متفاوت پالایشی تبدیل به گوگرد و آب می‌شود. این واکنش یک مرحله‌ای و با عبور H_2S از روی کاتالیست در دماهای

کنترل آلودگی هوا در بیشتر کشورهای صنعتی از خروج مقادیر زیاد ترکیب‌های گوگردی به اتمسفر پیشگیری می‌کند. فرایندهای متفاوتی برای بازیافت گوگرد از گازهای اسیدی وجود دارد که از میان آن‌ها، فرایند بازیابی با روش کلاوس^۱ از موارد

1. Claus

نقش Ti^{3+} و سازوکار غیرفعال شدن کاتالیست تیتانیای کلوس را مورد مطالعه قرار دادند [۱۱ تا ۱۳]. یو^۵ و همکارانش [۱۴] زیر کونیا و تیتانیا با اندازه نانو را با روش‌های متفاوت تهیه کردند. فعالیت کاتالیست‌های تیتانیا و زیر کونیا بستگی به سطح ویژه، اندازه و نوع فاز بلوری دارد. عملکرد فرایند کلوس با کاتالیست‌های زئولیتی [۱۵] و خاکستر سبک^۶ [۱۶] نیز بررسی شده است. Li و همکارانش [۱۷] جفت شدن^۷ واکنش‌های آب کافت و اکسایش کاتالیستی را برای جدایش CS_2 مطالعه کردند. در سال‌های اخیر، اثرات متانول، تولوئن و کربن دی‌اکسید بر بازده گوگرد، اثر عامل‌های موثر بر کیفیت گوگرد و نیز شبیه‌سازی سه بعدی واکنشگاه‌های صنعتی در فرایند کلوس بررسی شده است [۱۸ تا ۲۱]. بازده تولید گوگرد در واحد بازیابی گوگرد به مقدار قابل توجهی به فعالیت و واکنش پذیری کاتالیست‌های به کار گرفته شده در این فرایند بستگی دارد. با توجه به اینکه فعالیت کاتالیست‌های این واحد در هنگام عملیات کاهش می‌یابد و در نهایت در طی یک مدت مشخص غیرفعال می‌شود، پیش‌بینی عملکرد کاتالیست فرایند کلوس، نکته‌ای مهم برای کمک به پالایشگاه‌ها در انتخاب کاتالیست مناسب است [۲۲].

آلومیناهای فعال از گرمادهی کنترل شده آلومینای آبدار به دست می‌آیند، به گونه‌ای که بیشتر آب ترکیبی خود را از دست می‌دهند. ساختار بلوری آن‌ها مخلوطی از آلومیناهای انتقالی شامل آلومیناهای γ ، ρ ، χ و η است [۲۳-۲۵]. در ایران این نوع کاتالیست در پالایشگاه‌ها و مجتمع‌های پتروشیمی استفاده می‌شود. تنوعی از کاتالیست‌های تجاری با مشخصات گسترده وجود دارد که بر عملکرد فرایند تاثیر می‌گذارد. شرکت‌های سازنده تنها به تعداد بسیار محدودی از ویژگی‌های کاتالیست اکتفا می‌کنند که برای انتخاب کاتالیست مناسب در فرایند کافی نیست. بنابراین، به دلیل عدم دسترسی و انتشار آن در منابع اطلاعاتی، لازم است که همه ویژگی‌های کاتالیست آلومینای فعال در فرایند کلوس بررسی شود و عامل‌های موثر در عملکرد آن در فرایند مشخص شود. با توجه به زمان بر و هزینه‌بر بودن آزمون‌های واکنشگاهی فرایند کلوس و نیز خطرات سمی و خوردگی گاز H_2S ، اهمیت

بالا انجام می‌شود. در سال ۱۹۳۶ میلادی یک شرکت آلمانی با انجام اصلاحاتی ظرفیت فرایند را به طور قابل توجهی افزایش داد. در این اصلاح، فرایند کلوس از دو مرحله تشکیل شده است. در بخش اول که مرحله گرمایی است، یک سوم از هیدروژن سولفید در یک کوره، سوزانده و گاز SO_2 تشکیل می‌شود. در بخش دوم که کاتالیستی است، از واکنش هیدروژن سولفید تبدیل نشده با SO_2 ، گوگرد تولید می‌شود. واکنش کلوس تعادلی و گرماده است. بنابراین، کاهش دما اثر مساعدی بر آن دارد [۲ و ۳].

کاتالیست‌های مناسب می‌توانند بازده خوبی را ایجاد کنند و سهم مهمی در کنترل و کاهش قابل توجهی در گازهای آلاینده داشته باشد [۴ تا ۶]. بسیاری از واحدهای صنعتی فرایند کلوس تا دهه ۱۹۷۰، کاتالیست‌های بوکسیتی را به شکل گرانول استفاده می‌کردند. بوکسیت کانی طبیعی با آلومینای بالا و حاوی مقادیر زیادی ناخالصی اکسیدهای آهن و سیلیکون است که در واکنش کلوس از دید کاتالیستی نامطلوب است. هنگامی که برای نخستین بار آلومینای سنتزی وارد بازار تجارت شد، در کاتالیست‌های فرایند کلوس بهبود قابل توجهی به دست آمد [۲]. در حال حاضر، بر پایه کاربرد کاتالیست‌های کلوس در چهار گروه آلومینای با خلوص بالا، آلومینای ارتقایافته^۱، تیتانیا و هیبریدی طبقه‌بندی می‌شوند [۱]. کاتالیست‌های استاندارد آلومینای با خلوص بالا، در هر مرحله کاتالیستی فرایند کلوس برای تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد عنصری مناسب و مقرون به صرفه هستند. این نوع کاتالیست، سالانه به طور تقریبی ۸۰ درصد کاتالیست‌های کلوس را در برمی‌گیرد [۷].

پژوهشگران مطالعات متفاوتی را در این زمینه انجام داده‌اند. تانگ^۲ و همکارانش [۸]. اثر شکل کاتالیست را بر آب کافت CS_2 و COS در واکنشگاه‌های کلوس شبیه‌سازی شده بررسی کردند. لاپردریکس^۳ و همکارانش [۹] با طیف‌سنجی FTIR اثر افزودن ارتقادهنده‌های متفاوت را بر پایه آلومینا مورد بررسی قرار دادند. کلارک^۴ و همکارانش [۱۰] فعالیت تبدیل CS_2 و COS بر تیتانیا و آلومینا را تحت شرایط فرایند کلوس بررسی کردند. پژوهشگرانی

1. Promoted 2. Tong 3. Laperdrix 4. Clark 5. Yue 6. Fly ash 7. Coupling

اندازه‌گیری شد. مقاومت مکانیکی کاتالیست‌ها برپایه استاندارد ASTM-D4179 با دستگاه Universal Testing Machine مدل STM-1 ساخت شرکت SANTAM ایرانی انجام شد. سایش کاتالیست‌ها برپایه استاندارد ASTM-D4058 با دستگاه ساخت پژوهشگاه صنعت نفت ایران انجام شد. کاهش گرمایی کاتالیست‌ها برپایه استاندارد UOP954-11 در کوره ساخت شرکت Heraeus آلمان انجام شد. این روش برای تعیین مقدار کاهش وزنی کاتالیست در هوا با اعمال دمای 900°C و زمان یک ساعت است که مقدار رطوبت و کاهش ناخالصی مشخص می‌شود.

روش شناسایی کاتالیست‌ها

برای انتخاب کاتالیست کلاوس، مشخصات کاتالیست‌های آلومینای با خلوص بالا پالایشگاه‌های ایران اندازه‌گیری شد. این ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی، شامل ویژگی‌های مساحت سطح، حجم و توزیع حفره‌ها در گستره حفره‌های میکرو و مزو (با نیتروژن مایع) و حجم و توزیع حفره‌ها در گستره حفره‌های ماکرو (با جیوه)، ترکیب شیمیایی شامل فازهای موجود و تجزیه اکسیدی (Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2)، اندازه قطر، استحکام، مقاومت در برابر سایش و چگالی است. همچنین، ریزساختار کاتالیست‌های آلومینای کلاوس بررسی و با یکدیگر مقایسه شدند.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی فاز بلوری و خلوص

شکل ۱، الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های آلومینای خالص از سازندگان متفاوت را نشان می‌دهد. همان‌گونه که الگوها نشان می‌دهند، در همه کاتالیست‌های آلومینا A تا E، فاز اصلی گاما آلومینا (JCPDS No.: 29-0063) همراه با مقداری فاز α آلومینا (JCPDS No.: 04-0875) است. این آلومیناهای انتقالی که به آلومیناهای فعال شده شناخته شده‌اند، مساحت سطح بزرگ و ساختمانی متخلخل دارند که فعالیت شیمیایی سطوح آن‌ها نقشی پایه‌ای در واکنش ایفا می‌کنند. اما در سه نمونه F، D و E افزون

بررسی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی برای انتخاب کاتالیست آلومینای فعال مناسب که بتواند کیفیت کاتالیست را تضمین کند، چندین برابر می‌شود. در این پژوهش، برای نخستین بار انواع کاتالیست‌های آلومینای مورد استفاده در فرایند کلاوس در ایران مورد مطالعه قرار گرفته و انتظار می‌رود این مطالعه درک ما را نسبت به انتخاب مهمترین کاتالیست فرایند تولید گوگرد افزایش دهد.

بخش تجربی

مواد

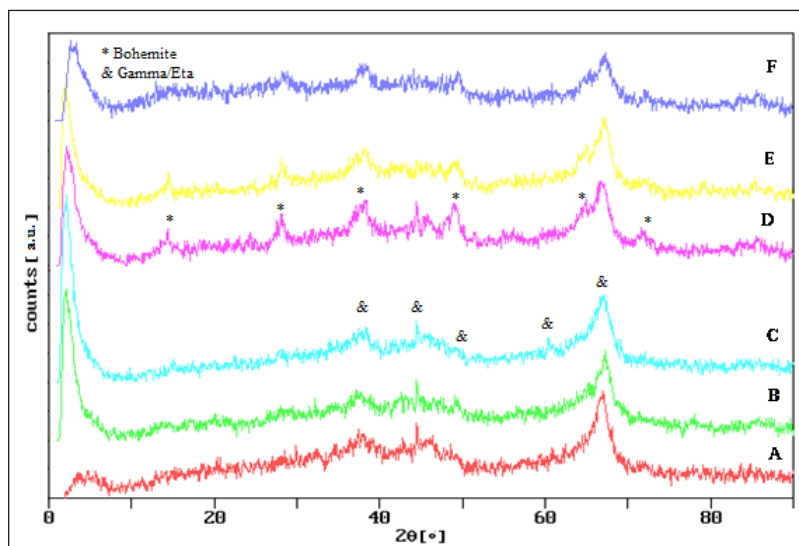
با توجه به مصرف کاتالیست‌های آلومینا از سازندگان متفاوت در پالایشگاه‌های ایران، شش کاتالیست آلومینا برای شناسایی انتخاب شد. این کاتالیست‌ها شامل دو کاتالیست اروپایی و چهار کاتالیست آسیایی است که در پالایشگاه‌های ایران مصرف می‌شوند. این کاتالیست‌ها به صورت A تا F نام‌گذاری شدند.

دستگاه‌ها

برای شناسایی فازهای موجود در کاتالیست‌های کلاوس از دستگاه X-Ray Diffractometer مدل PW-1840 ساخت شرکت Philips هلند و پرتو $\text{Cu } \alpha$ در گستره 2θ از 2° تا 90° درجه استفاده شد. تجزیه عنصری کیفی و کمی کاتالیست‌ها با دستگاه‌های X-Ray Spectrometer PW 300 ساخت شرکت Linke و جذب اتمی مدل ۲۳۸۰ ساخت شرکت Perkin-Elmer آمریکا انجام شد. برای تعیین سطح ویژه، حجم حفره‌ها و توزیع اندازه حفره‌ها از هم‌دما جذب و واجذب نیتروژن با دستگاه جذب نیتروژن Belsorpmax ساخت شرکت BEL ژاپن و تخلخل‌سنجی با جیوه با دستگاه Porosimeter 2000 شرکت CARLO ERBA ایتالیا اندازه‌گیری شد. بررسی ریزساختاری و ریخت‌شناسی کاتالیست نیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت Philips هلند مدل XL30 انجام شد. چگالی کاتالیست‌ها برپایه استاندارد ASTM-D4164-13 با دستگاه AUTOTAP ساخت شرکت Quantachrome Instruments

بر این دو فاز (آلومیناهای فعال)، فازی از آلومینیم هیدروکسید یعنی بوهمیت (JCPDS No.: 21-1307) نیز وجود دارد. حضور این فاز اثر منفی بر ویژگی کاتالیست در شرایط عملیاتی دارد و در هنگام فرایند عملیاتی، شرایطی برای تغییر فاز و در نتیجه ریزساختار ایجاد می‌شود. خلوص آلومینا بر فعالیت و پایداری کاتالیست کلاوس تاثیر می‌گذارد.

در جدول ۱، ویژگی‌های شش کاتالیست آلومینا آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این ویژگی‌ها شامل



شکل ۱ مقایسه‌ی الگوهای پراش پرتو ایکس کاتالیست‌های آلومینا با خلوص بالا از سازندگان متفاوت

جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های آلومینای با خلوص بالا

F	E	D	C	B	A	کاتالیست تجاری
فاز بلوری						
۹۰	۸۸	۸۷	۸۹	۸۱	۸۷	Al ₂ O ₃
-	۳۲	-	< ۲	< ۵	< ۵	SiO ₂
< ۵	۰٫۳	۰٫۲۶	۰٫۵	۰٫۴	< ۱	Na ₂ O
< ۱	۰٫۰۳	۰٫۰۲	< ۱	< ۱	< ۵	Fe ₂ O ₃
-	۰٫۰۷	-	< ۵	< ۲	< ۱	TiO ₂
۳۱۸	۳۲۴	۲۸۲	۳۲۶	۳۶۵	۳۴۰	سطح ویژه (m ² /g)
۰٫۵۰	۰٫۵۰	۰٫۴۱	۰٫۵۲	۰٫۴۵	۰٫۴۲	حجم حفره (cm ³ /g)
۶٫۰	۶٫۱	۵٫۸	۶٫۵	۴٫۹	۴٫۹	میانگین قطر حفره‌ها (nm)
۱۴	۱۱	۱۶	۱۸	۱۲	۹	استحکام مکانیکی (KgF)
۰٫۱۳	N.A.	۰٫۴۱	۰٫۰۲	۱٫۶۰	۱٫۱۰	سایش (mass %)
۰٫۶۹	N.A.	۰٫۷۲	۰٫۶۵	۰٫۶۵	۰٫۷۲	چگالی (g/cm ³)
۷٫۰	۸٫۴	۱۲٫۰	۸٫۰	۱۲٫۰	۱۰٫۰	کاهش گرمایی (mass %)
کروی	کروی	کروی	کروی	کروی	کروی	شکل کاتالیست
۵٫۰	۵٫۱	۴٫۹	۴٫۷	۴٫۷	۴٫۹	قطر دانه‌های کاتالیست (mm)

ویژه در حدود زیر $120 \text{ m}^2/\text{g}$ بر واکنش تعادلی تاثیر خواهد داشت. به ویژه اگر مقادیر قابل توجهی سولفات ایجاد شود. بنابراین، نه تنها داشتن یک کاتالیست با سطح ویژه بالا مهم است بلکه به همان اندازه حداقل سازی هر کاهش از سطح ویژه آن نیز به دلیل به هم خوردگی (آشفتگی های) عملیاتی نیز مهم است [۲۸].

در شکل های ۲ تا ۴ به ترتیب نمودارهای هم‌دما جذب و واجذب نیتروژن و نمودارهای BJH واجذب برای توزیع اندازه و حجم حفره‌ها در گستره زیر 100 nm مربوط به سه کاتالیست A تا C که ساختار فازی مناسبی داشتند، نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان مشاهده می‌شود، هم‌دماها از نوع IV است. حلقه پسماند^۱ در این هم‌دماها مطابق با طبقه‌بندی BDDT، نوع H_p است که نشان‌دهنده حضور حفره‌ها با اندازه مزو (۲ تا 500 \AA) است. هم‌دما جذب و واجذب گاز نیتروژن کاتالیست C نسبت به کاتالیست‌های A و B کمی تفاوت دارد. پیک قطر حفره‌ها در شکل ۴ در گستره ۳ تا 4 nm است. همان‌طور که در شکل‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود، کاتالیست C حجم حفره‌ها و میانگین قطر حفره‌های بالاتری دارد، در نتیجه سطح ویژه پایین‌تری نسبت به دو کاتالیست A و B دارد. از آنجایی که بیشتر مکان‌های فعال سطح و بنابراین، واکنش‌ها در ناحیه میکروحفره‌های ریز رخ می‌دهد، یک مسیر انتقالی یکنواخت و باز بین مکان‌های فعال داخلی و سطح خارجی از اهمیت بسیار بالایی به ویژه در واکنش‌های محدود شده، مانند واکنش‌های آب‌کافت و تعادلی کلاوس برخوردار است. فرایندهای نفوذ همیشه با تخلخل بالاتر بهبود پیدا می‌کنند، به ویژه ماکروحفره بزرگتر که برای کمک به نفوذ مولکول‌های بزرگ مانند S₈، لازم است. یک روش نظری ارتباط فعالیت و تخلخل را بیان کرده است. این روش از معادلات شناخته شده برای نفوذ نادن^۲ و نفوذ توده^۳ استفاده می‌کند و آن‌ها را به واکنش کلاوس ارتباط می‌دهد. نتیجه اینکه یک عامل سرعت واکنش $1/33$ برای یک کاتالیست با ماکروحفره بالا در مقایسه با کاتالیست ماکروحفره پایین پیش‌بینی می‌شود [۲۹].

سطح ویژه، حجم حفره و میانگین قطر حفره‌ها تعیین شده با جذب و واجذب نیتروژن، فازهای موجود، تجزیه اکسیدی (Al_2O_3 ، Na_2O ، Fe_2O_3 ، TiO_2 ، SiO_2)، چگالی، کاهش گرمایی، استحکام مکانیکی، سایش، شکل و ابعاد است.

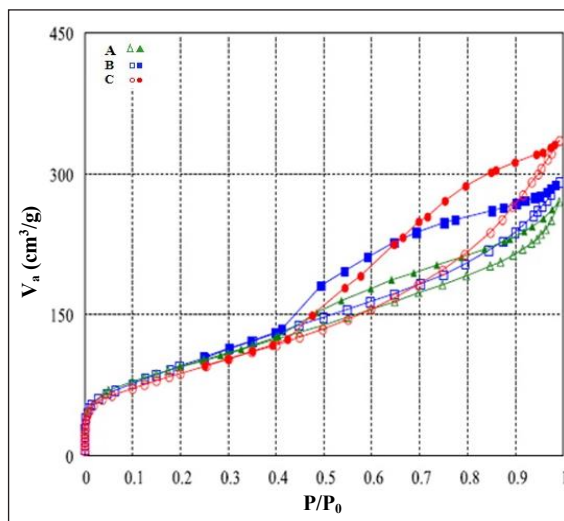
کاتالیست‌های کلاوس نیاز به یک مقدار محدود از سدیم برای عملکرد مناسب دارند. اگر مقدار سدیم که به صورت اکسیدی اندازه‌گیری شده از 2500 ppm بیشتر شود، نقاط مرجع سولفات ایجاد و سولفیدشدن آغاز می‌شود. نتیجه نامطلوب دیگر این است که Na_2O اضافی به‌عنوان گذارآور موجب از بین رفتن حفره‌ها می‌شود و عمر سرویس‌دهی کاتالیست را کاهش می‌دهد. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده، به غیر از کاتالیست آلومینا A، کاتالیست‌های دیگر B تا E شامل سدیم اکسید بالای 3500 ppm هستند. بنابراین، این کاتالیست‌ها تبدیل‌های پایین‌تر و خدمات سرویس‌دهی کوتاه‌تری خواهند داشت [۲۶]. همچنین، حضور SiO_2 نیز به‌عنوان ناخالصی در کاتالیست E به مقدار $3/2$ درصد وزنی اندازه‌گیری شد. این ناخالصی اثر منفی بر عملکرد کاتالیست دارد و بازدهی فرایند را کاهش خواهد داد.

مساحت سطح و توزیع حجم حفره‌ها

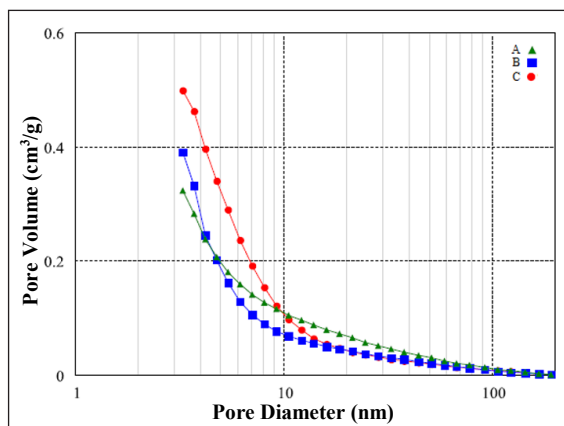
یک توزیع حجم حفره خوب برای عملکرد موثر کاتالیست کلاوس لازم است. حفره‌ها، کانال‌های با اندازه‌های متفاوت و متصل هستند که اجازه دسترسی آزاد ترکیبات واکنشگر به مکان‌های فعال سطح که یک واکنش را به‌طور ویژه‌ای تسریع می‌کنند، می‌دهند [۱ و ۲۷]. در کاتالیست‌های کلاوس فعالیت به‌طور مستقیم متناسب با تعداد مکان‌های در دسترس داخل و خارجی است. همان‌طور که در جدول ۱ آورده شده، مساحت سطح فعال اندازه‌گیری شده در کاتالیست‌های آلومینای کلاوس، در گستره 250 تا $400 \text{ m}^2/\text{g}$ است. تعداد مکان‌های قابل دسترس بیشتر، موجب نزدیک شدن فعالیت به مقدار نظری می‌شود. زمانی که کاتالیست‌ها نو هستند، بازده‌های تبدیل برابر یا بسیار نزدیک به پیشینه نظری برای H_2S است. کاهش بیشتر در سطح

شکل‌های ۵ تا ۸ نمودارهای توزیع حجم حفره‌های تعیین شده با جیوه را برای گستره ماکرو چهار کاتالیست A تا D نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل‌ها نشان داده شده، کاتالیست B در شکل ۶، نسبت به کاتالیست‌های دیگر حجم بالاتر و توزیع وسیع‌تری از حفره‌های ماکرو را دارد. کاتالیست A در شکل ۵، نیز نسبت به دو کاتالیست C و D حجم حفره‌های ماکرو بیشتری دارد. حجم حفره‌های ماکرو دو کاتالیست C و D زیر $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ است. این مقدار به‌طور قابل‌توجهی عملکرد کاتالیست را به‌شدت در شرایط عملیاتی تحت تاثیر قرار می‌دهد و دو کاتالیست A و B عملکرد بسیار بهتری نسبت به دو کاتالیست C و D خواهند داشت. در اندازه‌گیری حجم حفره‌ها با روش جیوه، دو کاتالیست E و F حفره‌های در اندازه ماکرو نداشتند.

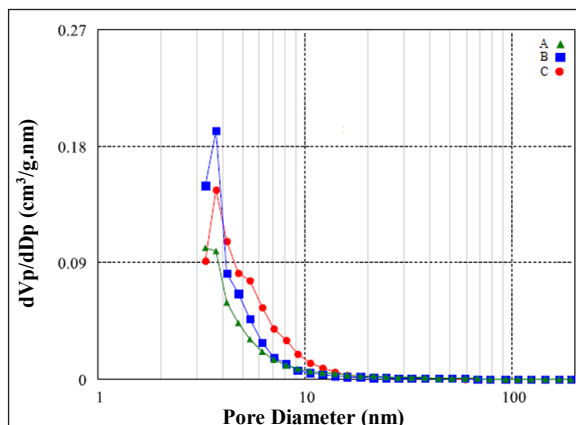
به‌طور اجمالی می‌توان گفت، حفره‌ها بزرگ که به آن‌ها ماکروحفره گویند و قطر آن‌ها بیشتر از 75 nm است، از اهمیت زیادی برخوردارند. این ماکروحفره‌ها باعث نفوذ سریعتر مواد واکنشگر به داخل میکروحفره‌ها و خروج فراورده‌ها و واکنش از میکروحفره به بیرون می‌شود. در نتیجه یک منطقه واکنشی کوچکتری را ایجاد کرده که منجر به عمر طولانی‌تر کاتالیست می‌شود. همچنین، امکان استفاده از سرعت جریان‌های بالاتری را می‌دهد که معادل تبدیل‌ها برای سرعت‌های فضایی تا مقدار ۲۰ درصد بالاتر می‌تواند باشد. این حفره‌ها بزرگ باعث می‌شود که آلودگی‌ها مانند آمین‌ها و پنتان‌ها و غیره در کل سطح خارجی کاتالیست نشست نکرده و حفره‌ها را مسدود نکنند. کار دیگر این حفره‌ها بزرگ آن است که گوگرد چگالیده و مایع‌شده را به سهولت از سطح کاتالیست دفع کند. به‌طور معمول غیرفعال‌سازی کاتالیست کلاوس به‌دلیل انسداد حفره‌ها کاتالیست با گوگرد مایع است. چگالش گوگرد موجب کاهش سرعت‌های واکنش در واکنشگاه دوم و به ویژه واکنشگاه سوم می‌شود. گوگرد مایع از طریق عمل مویینگی در حفره‌های کوچک چگالش پیدا می‌کند. مفهوم چگالش مویین برای برآورد مقدار انسداد حفره در کاتالیست بازیافت گوگرد بحث شده است [۳۰]. سطح ویژه کاتالیست تازه کلاوس معیار مناسبی از فعالیت کاتالیست نیست. افزون بر این، توزیع اندازه حفره‌ها به اندازه یک عامل، مهم است.



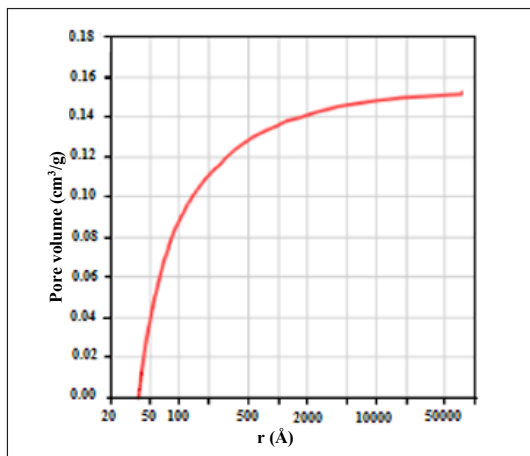
شکل ۲ هم‌دم‌های جذب و واجذب نیتروژن کاتالیست‌های آلومینا A، B و C



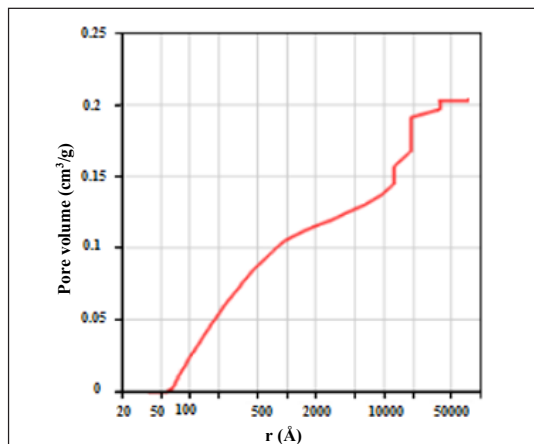
شکل ۳ نمودار حجم حفره‌های کاتالیست‌های آلومینا خالص A، B و C



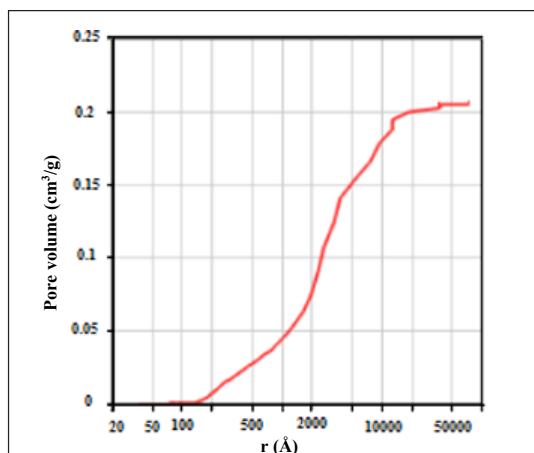
شکل ۴ توزیع اندازه حفره‌های کاتالیست‌های آلومینایی خالص A، B و C



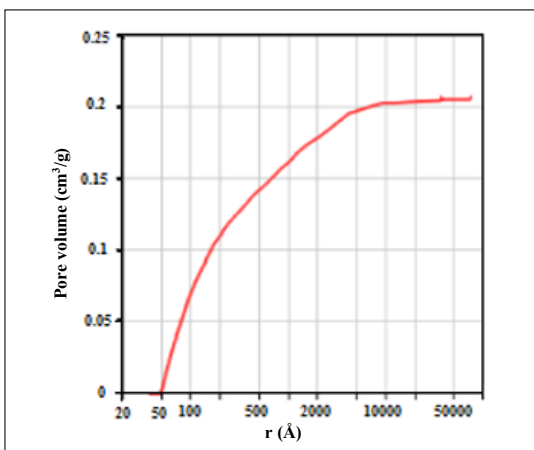
شکل ۸ توزیع حجم حفره‌های کاتالیست D (تعیین شده با جیوه)



شکل ۵ توزیع حجم حفره‌های کاتالیست A (تعیین شده با جیوه)



شکل ۶ توزیع حجم حفره‌های کاتالیست B (تعیین شده با جیوه)



شکل ۷ توزیع حجم حفره‌های کاتالیست C (تعیین شده با جیوه)

مقاومت مکانیکی و سایشی

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مقادیر استحکام (مقاومت مکانیکی) کاتالیست‌ها بین ۹ تا ۱۸ Kgf و درصد سایش کاتالیست‌ها بین ۰٫۲۰ تا ۱٫۶٪ قرار دارد. بنابراین، کاتالیست‌هایی که استحکام مکانیکی بالاتری دارند، درصد سایش پایین‌تری نیز دارند. کاتالیست‌هایی که حجم حفره‌های ماکرو کمتری دارند (کاتالیست‌های D و C)، مقاومت سایشی و مکانیکی بالایی نسبت به دو کاتالیست دیگر (کاتالیست‌های A و B) که حجم حفره‌های ماکرو بسیار بیشتر دارند، مشاهده می‌شود. بنابراین، در انتخاب کاتالیست‌ها، لازم است به این نکته توجه کنیم که مقاومت سایشی و مکانیکی بسیار بالا برای کاتالیست مناسب نیست، زیرا منجر به کاهش حجم حفره‌های ماکرو می‌شود که در شرایط واکنش بازدهی را کاهش می‌دهد. بنابراین، باید حالت بهینه این ویژگی در نظر گرفته شود. حتی اگر کاتالیست سطح ویژه، تخلخل و مقاومت به سولفیددارشدن را خوب نگه دارد، عملکرد می‌تواند به‌طور قابل‌توجهی کاهش پیدا کند. اگر کاتالیست سایش بالایی داشته باشد. مقاومت بالا در سایش و فرسایش، مقدار تشکیل گرد و غبار را به حداقل می‌رساند و موجب می‌شود این گرد و غبار نتواند کاهش فشار را ایجاد و سردکننده‌های گوگرد را

CS₂ باید در نخستین واکنشگاه و واکنش کلاوس در سومین واکنشگاه از راه تماس بهتر، بهبود پیدا می‌کند. کاهش فشار بالاتر، جریان قالبی را در واکنشگاه ایجاد خواهد کرد و این نکته منجر به افزایش کارایی می‌شود. حفره‌های ماکرو بالاتر، افزایش فعالیت را در همان مسیری که دانه‌های کوچک‌تر با بهبود انتقال جرم فراهم می‌کنند، ایجاد خواهد کرد. حفره‌های ماکرو، بدون افزایش در کاهش فشار این کار را انجام می‌دهند. کاتالیست‌های کروی هم‌اندازه، کاهش فشار پایین‌تری را در یک گستره معین از اندازه خواهند داشت. شکل‌های نامنظم نیز در افزایش کاهش فشار و گردو و غبار بیشتر، دخالت دارند [۱].

چگالی توده و کاهش گرمایی

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، مقادیر چگالی توده در گستره صفر تا ۶۵/۸ g/cm³ است. چگالی توده به‌صورت وزن در واحد حجم بیان می‌شود. چگالی توده پایین، یک مزیت مهم اقتصادی است. از آنجایی که هزینه کاتالیست واقعی، هزینه هر اندازه مشخص از یک واکنشگاه برای یک طول معین عملکردی است. چگالی توده پایین‌تر به‌طور مستقیم هزینه کاتالیست را پایین می‌آورد. همچنین، از آنجایی که حجم حفره و چگالی توده رابطه مستقیم دارند، یک کاتالیست با حجم حفره‌های ماکرو بالا چگالی توده پایین دارد.

کاهش گرمایی کمتر نشان‌دهنده مقدار ناخالصی و جذب رطوبت کمتر کاتالیست است. از این‌رو، در کاتالیست‌های A و B به‌دلیل داشتن حفره‌های ماکرو، و در نتیجه جذب رطوبت بالاتر؛ و در کاتالیست D با وجود حفره‌های ماکرو پایین، به‌علت حضور ناخالصی بوهمیت حاوی هیدروکسید ساختاری، کاهش گرمایی بالایی مشاهده می‌شود. در کاتالیست C به‌دلیل حجم حفره‌های ماکرو کمتر و نداشتن فاز ناخالصی بوهمیت، کاهش گرمایی پایین‌تری دیده می‌شود. در کاتالیست E، به‌دلیل حضور سیلیکا، کاهش گرمایی نسبت به کاتالیست A و B کمتر است، با وجودی که ساختار بوهمیت وجود دارد. دو کاتالیست A و B

دچار گرفتگی کنند. مقادیر زیاد گرد و غبار به تشکیل توده‌های گوگردی (یک مخلوط غیرمذاب از غبار گوگرد، ذرات ریز آلومینا، دیرگداز و کربن) کمک و مشکلات زیست‌محیطی برای بارگذاری با هوای فشرده^۱ را نیز ایجاد می‌کند [۳۱].

اندازه و شکل دانه‌های کاتالیست‌ها

همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، شکل کاتالیست‌ها کروی با قطر ۴/۷ تا ۵/۱ mm است. شکل کروی کارآمدترین شکل کاتالیست‌های کلاوس را فراهم می‌کند و هر چه اندازه دانه‌های کاتالیست کمتر باشد، مقدار کاهش فشار واکنشگاه‌ها نیز کمتر خواهد شد. از زمان ورود کاتالیست آلومینایی فعال کلاوس، رایج‌ترین دانه مورد استفاده ۳ تا ۶ مش (در حدود ۵ mm) بوده است. این اندازه یک رکورد قالب‌توجه را در فعالیت مناسب تبدیل، همراه با کاهش فشار قابل قبول ایجاد کرده است. با این وجود، در حال حاضر گستره بسیار وسیعی از اندازه دانه‌ها با هزینه پایین در دسترس است. اندازه دانه کوچک‌تر به‌دلیل کاهش اثرات انتقال جرم، فعالیت کاتالیست را بهبود می‌دهد. به‌طور کلی این مزیت بدون افزایش هزینه است. زیرا سازندگان کاتالیست به‌طور معمول برای اندازه‌های در گستره ۳ تا ۶ mm هزینه اضافی منظور نمی‌کنند. از این‌رو، با توجه به قوانین سخت‌گیرانه زیست‌محیطی اخیر برای کاهش آلودگی‌های گوگردی، این نکته باید موردتوجه قرارگیرد. در برخی مواقع این مسئله ممکن است عملکرد را محدود کند، اگر واحد صنعتی کلاوس پیشرفته مشکل کاهش فشار را داشته باشد. بنابراین، استفاده از اندازه دانه بزرگتر در یک یا چند واکنشگاه باید در نظر گرفته شود. تفاوت اندازه ۴ و ۶ mm کوچک، اما بی اهمیت نیست و ممکن است به حفظ کارایی کمک کند. دومین واکنشگاه نامزدی خوب برای این تغییر است، اگر کارایی اولیه در این بستر خوب باشد [۳۲].

از سوی دیگر، اگر کاهش فشاری هرگز رخ ندهد اما مشکل در تبدیل وجود داشته باشد، دانه‌های کوچک‌تر به ویژه در واکنشگاه اول و در واکنشگاه سوم باید در نظر گرفته شوند. تبدیل COS و

1. Pneumatic

کاتالیست‌های آلومینای خالص مورد مصرف در پالایشگاه‌های داخل کشور نشان می‌دهد که ویژگی‌های این کاتالیست‌ها نقش مهمی در عملکرد کاتالیست و طول عمر آن داشته و در نهایت، منجر به افزایش بازدهی فرایند کلاوس می‌شود. این ویژگی‌ها شامل موارد زیر است:

۱. فازهای گاما و اتا (آلومینای فعال)، بدون حضور فاز بوهمیت باشند.

۲. مقدار سدیم اکسید به دلیل سولفیدارشدن و تفجوشی حفره‌ها از ۲۵۰۰ ppm بیشتر نباشد.

۳. توزیع اندازه حفره‌های مطلوب در دو گستره متفاوت را داشته باشد. در گستره حفره‌های ریز، سطح ویژه بالای $300 \text{ m}^2/\text{g}$ است و در گستره حفره‌های درشت، دسترسی آزاد به منطقه واکنش، مانع غیرفعال شدن کاتالیست با چگالش گوگرد و آلودگی‌هایی مانند آمین‌ها می‌شود.

۴. مقاومت مکانیکی بالا و درصد سایش پایین، در بازدهی فرایند تاثیر مثبتی دارد به شرطی که حجم و توزیع حفره‌ها مناسب کاتالیست را تحت تاثیر قرار ندهد.

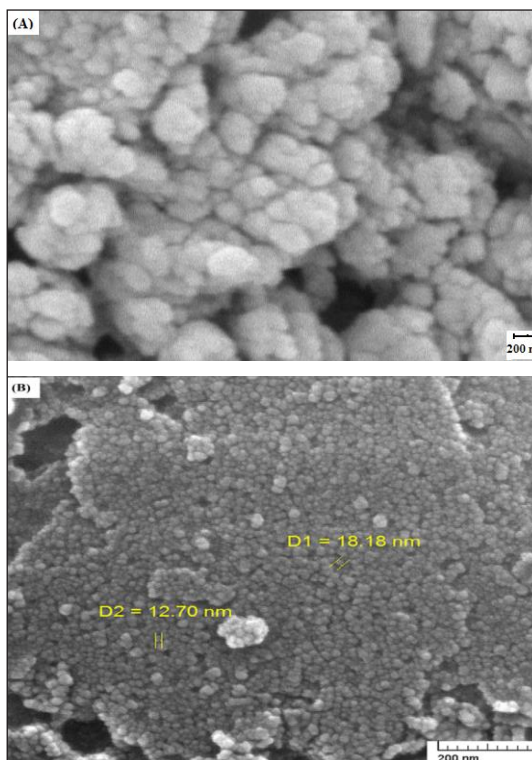
۵. چگالی توده و کاهش گرمایی پایین یک مزیت مهم اقتصادی در هزینه کاتالیست بشمار می‌آید.

۶. دو کاتالیست A و B با ساختار نانو، ویژگی مناسب‌تری را برای عملکرد بهینه دارند.

سپاسگزاری

پشتیبانی مالی این پروژه توسط مدیریت پژوهش و توسعه شرکت‌های ملی نفت و گاز ایران انجام شد. از همکاری همه عزیزان، صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

که نسبت به کاتالیست‌های دیگر ویژگی بهتری داشتند، برای بررسی ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی انتخاب شدند. شکل ۹، تصاویر SEM از دو کاتالیست A و B را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ساختار کاتالیست B ریزتر از کاتالیست A است. هر دو ساختار حاوی ذره‌هایی در گستره نانومتر هستند.



شکل ۹ تصویرهای SEM دو کاتالیست A و B

نتیجه‌گیری

بررسی‌های فیزیکی و شیمیایی انجام شده در مورد

مراجع

[1] Ertl, G.; Knozinger, H.; Weitkamp, J.; "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley-VCH, Weinheim, 2609-2623, 2008.

[2] Bahadori, A.; "Natural Gas Processing", Elsevier, 519-546, 2014.

[3] Zagoruiko, A.N.; Shinkarev V.V.; Vanag S.V.;

- Bukhtiyarova G.A.; *Catal. Ind.* 2, 343-352, 2010.
- [4] Flowers, J.; Chow, T.; Wong, V.; *Sulphur* 333, 42-58, 2011.
- [5] Torralvo, F.A.; Pereira, C.F.; Piqueras, O.F.; *I.G.C.C. Technol.* 14, 465-494, 2017.
- [6] Gupta, A.K.; Ibrahim, S.; Shoaibi, A.A.L *Prog. Energ. Combust. Sci.* 54, 65-92, 2016.
- [7] Downing, J.C.; Goodboy, K.P.; "Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook", American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 273-281, 1990.
- [8] Tong, S.; Lana, I.G.D.; Converter, K.T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4087-4093, 1997.
- [9] Laperdrix, E.; Sahibed-dine, A.; Costentin, G.; Saur, O.; Bensitel, M.; Nedez, C.; Mohamed Saad, A.B.; Lavalley, J.C.; *Appl. Catal. B: Envir.* 26, 71-80, 2000.
- [10] Clark, P.D.; Dowling, N.I.; Huang, M.; *Appl. Catal. B: Envir.* 31, 107-112, 2001.
- [11] Clark, P.D.; Dowling, N.I.; Huang, M.; *Appl. Catal. A: Gen.* 343, 104-108, 2008.
- [12] Clark, P.D.; Dowling, N.I.; Huang, M.; *Appl. Catal. A: Gen.* 489, 111-116, 2015.
- [13] Al-Shafeil, M.A.; Al-Asseel, A.K.; Adab, A.M.; Al-Jama, H.A.; Al-Tuwailib, A.A.; Shen, S.X.; *J. Mater. Sci. Res.*; 5, 22-33, 2016.
- [14] Yue, Y.; Zhao, X.; Hua, W.; Gao, Z.; *Appl. Catal. B: Envir.* 46, 561-572, 2003.
- [15] Dashti Ardakani, M.; 14th Intl. Oil, Gas & Petrochemical Congress, Tehran, 2010.
- [16] Wieckowska, J.; Pietraszkiewicz, W.; Intl. Ash Utilization Symposium, Lexington, Kentucky, 2001.
- [17] Li, W.; Diyong, W.; Shudong, W.; Quan, Y.; *J. Envir. Sci.* 20, 436-440, 2008.
- [18] Samea, A.; Fattah, A.; Eddeen, S.; Fateen, K.; Mai, M.K.; *Chem. Eng. Res. Des.* 112, 78-87, 2016.
- [19] Selim, H.; Gupta, A.K.; *Appl. Energy* 104, 772-776, 2013.
- [20] Lavery, C.B.; Marrugo-Hernandez, J.J.; Sui, R.; Dowling, N.I.; Marriott, R.A.; *Fuel* 238, 385-393, 2019.
- [21] Chardonneau, M.; Ibrahim, S.; Gupta, A.K.; AlShoaibi, A.; *Energy Procedia* 75, 3071-3075, 2015.
- [22] Kalinkin, P.N.; Kovalenko, O.N.; Platonov, O.I.; *Catal. Ind.* 3, 183-188, 2011.
- [23] Busca, G.; *Advances in Catal.* 57, 319-404, 2014.
- [24] Jiménez, J.A.; Fillali, L.; Andrés, S.L.; Padilla, I.; Delgado, A.L.; *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12, E178-E186, 2015.
- [25] Safaei, M.; *J. Aust. Ceram. Soc.* 53, 485-490, 2017.
- [26] Clark, P.D.; Dowling, N.I.; Huang, O.O.; Butlin, G.D.; Hou, R.; SKijlstra, W.; *Appl. Catal. A: Gen.* 235, 61-69, 2002.
- [27] Larraz, R.; *Chem. Eng. J.* 86, 309-317, 2002.
- [28] Pineda, M., and Palacios, J.M.; *Appl. Catal. A: Gen.* 158, 307-321, 1997.
- [29] Carniglia, S.C.; *Appl. Catal.* 14, 343-360, 1985.
- [30] George, Z.M.; *Can. J. Chem. Eng.* 56, 711-715, 1978.
- [31] Zarenejad, B.; *Ind. Eng. Chem.* 15, 143-147, 2009.
- [32] Tong, S.; Lana, I.G.D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4087-409, 1997.

Characterization and evaluation of effective parameters for Alumina Claus Catalysts in Iranian Refineries

Maryam Safaei^{1,*}, Akbar Irandoukht²

1. Assistant Prof. of Materials Engineering, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran
2. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Received: September 2017, Revised: February 2017, Accepted: February 2017

Abstract: Claus process is based on hundreds process of sulfur recovery units in the worldwide because of the shortening sweet hydrocarbons reservoirs and increasing the extraction of oil and gas from sour reservoirs. Suitable selection and predicting the performance of pure alumina Claus catalysts in view of the diversity of manufacturers and the high consumption is an important issue in the efficiency of Claus process. In this paper, catalysts were taken and their physical, chemical, and microstructural properties were evaluated by X-ray diffraction, scanning electron microscope, nitrogen and mercury adsorption, mechanical resistance etc. According to the results obtained from the study of the properties, the presence of active alumina phases and sodium impurity up to 2500 ppm, the lack of boehmite phase and others impurities like silica and iron oxide, good distribution of pore volumes for increasing active surface area and free access to the reaction zone are important properties. These properties lead to a longer life for the catalyst. The high attrition and mechanical resistance with maintaining proper distribution of pore volume and low density are important characters for the catalyst selection. Nanostructured catalysts have suitable properties.

Keywords: Catalyst, Alumina, Sulfur recovery, Surface properties, Nanostructure