

مقایسه کاتالیست اکسید نیکل روی پایه‌های مختلف جهت جداسازی آلاینده دی اکسید گوگرد از طریق احیا آن به گوگرد

سید ابراهیم موسوی^{۱*}، حسن پهلوانزاده^{۱*}، مسعود خانی^۲، حبیب آل ابراهیم^۲، عباس مظفری^۳

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲. گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران
۳. واحد تحقیق و توسعه، شرکت مس سرچشمه، کرمان، ایران

چکیده

در مقاله پیش رو جداسازی دی اکسید گوگرد به روش جدید سازگار با محیط زیست از طریق احیا آن به گوگرد مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست نیکل روی دو پایه آلومینا و کربن فعال، به روش اشباع سازی مرطوب ساخته شد. هر دو سری کاتالیست در دو ترکیب درصد مختلف فلز نیکل سنتز و مشخصه یابی شد تا عملکرد آن ها در آزمایش راکتوری از لحاظ میزان تبدیل و انتخاب پذیری برای محصول مطلوب با یکدیگر مقایسه گردد. تاثیر دمای واکنش در محدوده ۵۵۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست های کربن فعال-نیکل در دماهای پایین عملکرد بهتری نسبت به کاتالیست های آلومینا-نیکل از خود نشان دادند. تاثیر نسبت خوراک SO_2/CH_4 از ۱-۳ برای کاتالیست های بهینه مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که بهترین عملکرد کاتالیست ها در نسبت خوراک برابر مقدار استوکیومتری یعنی ۲ میبا شد. همچنین، برر سی طول عمر کاتالیست نشان داد کاتالیست ها در زمان ۸ ساعت پایداری بسیار مناسبی برای واکنش دارند. میانگین انرژی فعال سازی کاتالیست ها با استفاده از معادله آرنیوس به ترتیب برابر ۰,۳۲ و ۰,۲۰ الکترون ولت برای کاتالیست بهینه آلومینا-نیکل و کربن فعال-نیکل محاسبه شد.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۴ اردیبهشت ۱۳۹۸

دریافت پس از اصلاح: ۴ مرداد ۱۳۹۸

پذیرش نهایی: ۴ بهمن ۱۳۹۸

کلمات کلیدی:

احیا دی اکسید گوگرد به گوگرد
جداسازی آلاینده دی اکسید گوگرد
کاتالیست آلومینا-نیکل
کاتالیست کربن فعال-نیکل

* عهده دار مکاتبات

s.ebrahimmousavi66@gmail.com

pahlavzh@modares.ac.ir

حقوق ناشر محفوظ است.

دی اکسید گوگرد به عنوان یکی از مهمترین آلاینده های هوا در کشور و در کل دنیا مشکلات زیست محیطی بسیاری را به وجود می آورد. این گاز به صورت مستقیم اثرات بسیار خطرناکی بر سلامت انسان ها و سایر جانداران می گذارد و از طرف دیگر از عوامل اصلی باران های اسیدی می باشد که اثرات مخرب بسیاری را به جوامع بشری تحمیل می نماید. مهمترین عامل تولید کننده گاز دی اکسید گوگرد، مصرف کنندگان سوخت های فسیلی، صنایع متالورژی و صنایع نفت و گاز می-باشند. در کشور ایران نیز به دلیل وجود صنایع عظیم متالورژی (از جمله مس، روی و ...)، ذخایر و صنایع بزرگ نفت و گاز، و ...، دی اکسید گوگرد همواره از مهمترین چالش های زیست محیطی کشور می باشد. از اینرو، در سالیان گذشته تحقیقات پر شماری روی روش های حذف این آلاینده انجام شد [۱].

روش جذب سطحی با استفاده از جاذب هایی مانند آهک و سنگ آهک مهمترین روش صنعتی برای حذف آلاینده دی اکسید گوگرد می باشد. در این روش با استفاده از ترکیبات آهک، دی اکسید گوگرد جذب می شود. اگرچه این روش برای صنایع کوچک تولید کننده دی اکسید گوگرد که مقدار کمی از این آلاینده تولید می نمایند گزینه مناسب و کم هزینه ای است، اما این روش یک مشکل اصلی دارد و آن باقی ماندن پسماند نامناسب در انتهای فرایند می باشد. بنابراین کاربرد این روش ها برای صنایع بزرگ تولید کننده گاز دی اکسید گوگرد با توجه به حجم بالای پسماند امکان پذیر نمی باشد. مهمترین روشی که برای کنترل دی اکسید گوگرد در صنایع با مقدار تولید بالا از این آلاینده وجود دارد، تبدیل دی اکسید گوگرد به اسید سولفوریک طی یک واکنش کاتالیستی است. اگر صنایع مصرف کننده اسید سولفوریک موجود باشند، این روش گزینه بسیار مناسبی می باشد. اما برای مواقعی که که بازار مصرف مناسب برای اسید سولفوریک وجود نداشته باشد، با توجه به مشکلات اسید سولفوریک در حمل و نقل، ذخیره سازی و فروش، تبدیل دی اکسید گوگرد به اسید سولفوریک گزینه نامناسبی است. همچنین، با توجه به خوردگی زیاد و خطرات شدید این اسید، در صورت عدم وجود بازار مصرف مناسب، خود اسید سولفوریک مشکل مضاعف ایجاد می نماید.

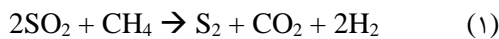
روش جدید دیگری که برای حذف آلاینده دی اکسید گوگرد در مقادیر بالا می توان مطرح کرد، تبدیل آن به گوگرد در واکنش کاتالیستی می باشد. این روش با توجه به اینکه این

آلاینده را به محصول تبدیل می نماید و هیچگونه پسماند نامناسبی تولید نمی کند، نسبت به روش جذب دی اکسید گوگرد با استفاده از جاذب گزینه بسیار مناسب تری می باشد. همچنین، در مقایسه با روش تبدیل دی اکسید گوگرد به اسید سولفوریک، محصول گوگرد با توجه به قابلیت ذخیره سازی، حمل و نقل و فروش آسان، به عنوان گزینه مناسب تر مطرح می شود. همچنین به دلیل عدم خوردگی و خطرناک نبودن محصول گوگرد در مقایسه با اسید سولفوریک، این روش گزینه بهتری نسبت به روش تبدیل به اسید سولفوریک می باشد [۲].

برای روش تبدیل کاتالیستی دی اکسید گوگرد به گوگرد، مهمترین واکنش دهنده های استفاده شده مونوکسید کربن [۳]، [۴]، متان، هیدروژن [۵، ۶]، گاز سنتز [۷] و کربن [۸] هستند.

ذخایر فراوان گاز طبیعی، قیمت ارزان و دسترسی آسان از مزیت های متان به عنوان واکنش دهنده بوده که بهترین گزینه جهت احیا دی اکسید گوگرد می باشد. همچنین با توجه به نکات یاد شده صنعتی سازی این روش در هر جای کشور امکان پذیر بوده و برای بسیاری از صنایع بزرگ کشور بویژه صنایع متالورژی می تواند بهترین روش جهت کنترل آلاینده دی اکسید گوگرد باشد.

واکنش دی اکسید گوگرد با متان مطابق رابطه (۱) انجام می گیرد.



پیش از این کاتالیست های متعددی برای احیا دی اکسید گوگرد با متان مورد بررسی قرار گرفتند. از جمله آنها می توان به بوکسیت [۹]، آلومینا [۱۰-۱۲]، سولفید فلزات واسطه [۱۳] و کلوخه آهن-منگنز [۱۴] اشاره نمود. اکسیدها و سولفیدهای فلزی روی آلومینا و کربن فعال [۱۵-۱۹] و اکسید کبالت روی پایه های مختلف [۲۰] از کاتالیست های دیگری هستند که برای واکنش دی اکسید گوگرد با متان استفاده شدند. کاتالیست های اکسید سربوم نیز از جمله کاتالیست هایی است که برای این واکنش عملکرد خوبی از خود نشان دادند [۲۰-۲۲]. با وجود بررسی کاتالیست های فراوان برای این فرآیند، هنوز کاتالیست مناسبی هم از نظر درصد تبدیل و هم انتخاب پذیری محصول مطلوب، برای ارائه موجود نمی باشد.

در این تحقیق تلاش شد فرایند کاتالیستی حذف دی اکسید گوگرد با متان بررسی و کاتالیست جدیدی با عملکرد مناسب برای این واکنش سنتز گردد. کاتالیست های سنتز

شده کاملاً جدید بوده و برای اولین بار در این فرایند مورد استفاده قرار گرفتند.

مبحث صنعتی سازی کاتالیست فاکتوری مهم برای ساخت آن است که به همین دلیل از آلومینا و کربن فعال صنعتی به عنوان پایه کاتالیست استفاده گردید. افزون بر آن، با توجه به قیمت فلز نیکل و عملکرد مناسب اکسید آن، از این ماده روی کاتالیست ها استفاده شد تا از لحاظ قیمت کاتالیست نیز طرح قابلیت کاربردی و صنعتی سازی داشته باشد. کاتالیست های نیکل روی دو پایه آلومینا و کربن فعال هر کدام در دو ترکیب درصد به روش اشباع سازی سنتز شد. عملکرد همه کاتالیست ها در واکنش های راکتوری در دمای ۵۵۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد بررسی شد و نتایج آزمایش ها از لحاظ میزان حذف آلاینده دی اکسید گوگرد و انتخاب پذیری واکنش برای محصول مطلوب با یکدیگر مقایسه گردید، تا هم تاثیر ترکیب درصد فلز و هم تاثیر تغییر پایه روی واکنش مورد بررسی قرار گیرد. سپس برای کاتالیست های بهینه تاثیر تغییر نسبت خوراک بر روی میزان تبدیل و تولید محصولات جانبی مورد بررسی قرار گرفت. در انتها پایداری کاتالیست های بهینه مورد بررسی قرار گرفت. به عنوان مهم ترین عامل در صنعتی سازی طی آزمایش طول عمر مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت.

۲- آزمایش و روش ها

۲-۱- مواد آزمایشگاهی

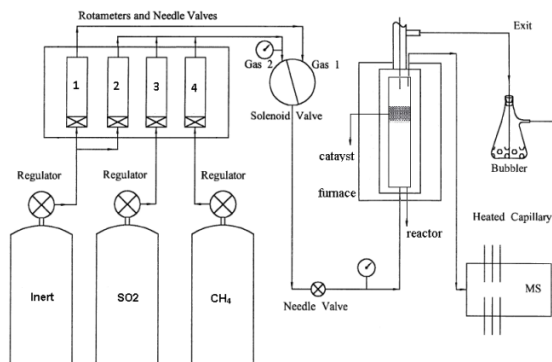
نیترات نیکل ($(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$) به عنوان نمک فلزی نیکل برای نشان دادن روی پایه ها از شرکت مرک خریداری شد. آلومینا صنعتی گرانول و کربن اکتیو صنعتی گرانول به عنوان پایه کاتالیست ها مورد استفاده قرار گرفت. لازم به ذکر است که در حین آزمایش ها از آب دیونیزه استفاده گردید.

۲-۲- ساخت کاتالیست

برای ساخت کاتالیست ها روش اشباع سازی مرطوب مورد استفاده قرار گرفت [۲۳]. برای هر کدام از پایه ها، کاتالیست ها در دو ترکیب ۵ درصد و ۱۰ درصد وزنی فلز نیکل به ازای وزن پایه ساخته شدند.

۳-۲- آزمایش های راکتوری کاتالیست ها

برای بررسی عملکرد کاتالیست، سامانه انجام آزمایش های واکنشی مطابق شکل ۱ طراحی و ساخته شد.



شکل ۱- سیستم انجام آزمایش های واکنشی

برای انجام آزمایش های راکتوری از یک راکتور بستر ثابت لوله ای با جنس استیل ضد زنگ استفاده شد. در هر آزمایش مقدار ۱ گرم از کاتالیست ها بارگیری شد. نخست مسیر با استفاده از گاز ۱ (گاز خنثی، آرگون) شسته شد. سپس گاز ۲ (مخلوط دی اکسید گوگرد، متان و گاز خنثی با ترکیب درصد کنترل شده) وارد راکتور گردید. دبی گازها با استفاده از دستگاه کنترل دبی جرمی^۱ تنظیم شدند. ترکیب درصد خوراک حاوی ۲٪ دی اکسید گوگرد، ۱٪ متان، ۹۷٪ آرگون با دبی حجمی ۳۰۰۰ میلی لیتر بر ساعت برای آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت. دو دستگاه کنترل دبی جرمی مدل CS200 از شرکت سون استار^۲ برای کنترل دبی گازهای دی اکسید گوگرد و متان، و یک کنترل کننده دبی جرمی شرکت آلیکات^۳ برای کنترل دبی گاز خنثی مورد استفاده قرار گرفت. خروجی گازها با استفاده از یک دستگاه اسپکترومتری جرمی ساخت شرکت لیدامس^۴ به صورت آنالاین مورد آنالیز قرار گرفت که قابلیت آنالیز تا ۱۲ نوع گاز به صورت همزمان را دارا است [۲۴].

³ ALICAT

⁴ Leda Mass

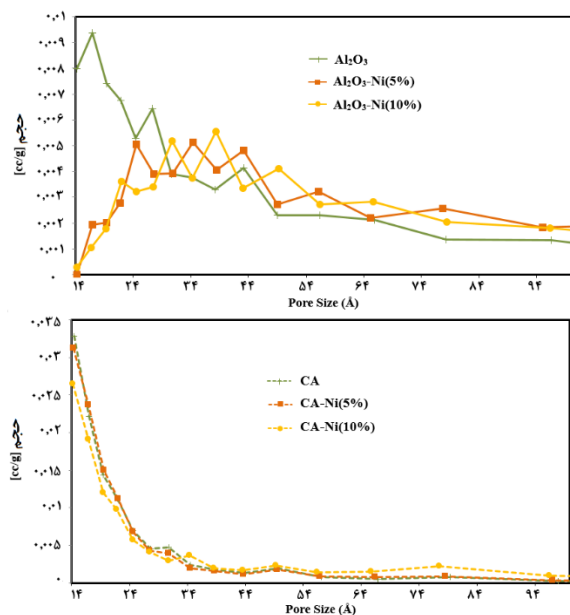
¹ Mass Flow Controller(MFC)

² Sevenstar

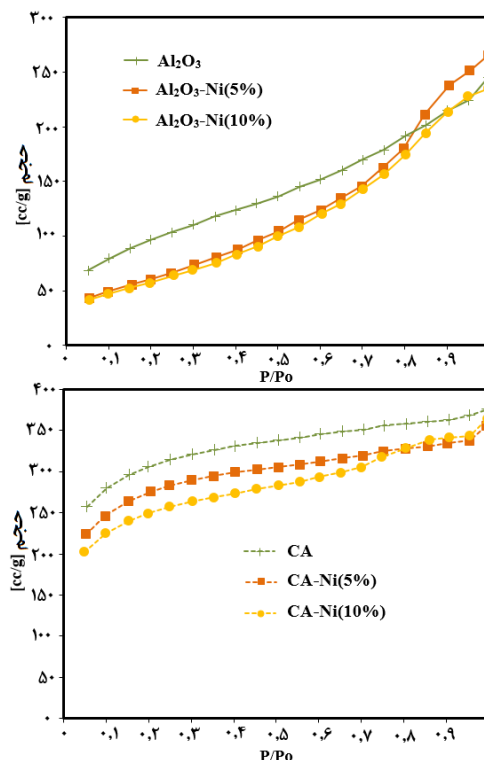
۳- بحث و نتایج

۳-۱- مشخصه یابی کاتالیست های سنتز شده

نمودارهای جذب ۲۰ نقطه ای نیتروژن برای کاتالیست های سنتز شده آلومینا-نیکل و کربن فعال-نیکل مطابق شکل ۲ می باشد. همچنین، نمودار توزیع اندازه حفرات به روش BJH برای کاتالیست های ساخته شده مطابق شکل ۳ است.



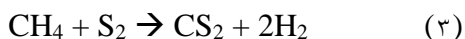
شکل ۳- نمودار توزیع اندازه حفرات برای کاتالیست های (الف) آلومینا-نیکل و (ب) کربن فعال-نیکل



شکل ۲- ایزوترم جذب برای کاتالیست های (الف) آلومینا-نیکل و (ب) کربن فعال-نیکل

سطح ویژه، حجم کل حفرات و میانگین اندازه حفرات به دست آمده از ایزوترم جذب و دفع نیتروژن برای کاتالیست های سنتز شده مطابق جدول ۱ است. همانطور که در شکل ۲ کاملاً مشهود است کاتالیست آلومینای خالص و کربن فعال خالص، نسبت به کاتالیست های آلومینا-نیکل و کربن فعال نیکل میزان جذب بیشتری دارند. در واقع با افزودن فلز نیکل به پایه آلومینا و کربن فعال، میزان جذب نیتروژن توسط کاتالیست ها کاهش پیدا می کند. این رخداد ناشی از نفوذ نانو ذرات نیکل درون حفرات پایه است، چرا که مقداری از حفرات آلومینا و کربن فعال به طور کامل یا جزئی توسط فلز نیکل پر می شود و این امر سبب کاهش حجم حفرات و به طبع آن کاهش میزان جذب نیتروژن می گردد. هرچه میزان فلز نشانه شده روی پایه بیشتر باشد، حفرات بیشتری از پایه پر شده و

اگرچه گاز H_2S مهمترین محصول جانبی نامناسب این فرایند می باشد، ولی واکنش های جانبی دیگری نیز میتواند در فرایند رخ داده و محصولات جانبی دیگری مانند COS و CS_2 تولید نمایند. متان میتواند بر اساس واکنش زیر با محصول گوگرد تولیدی واکنش داده و تولید CS_2 نماید.



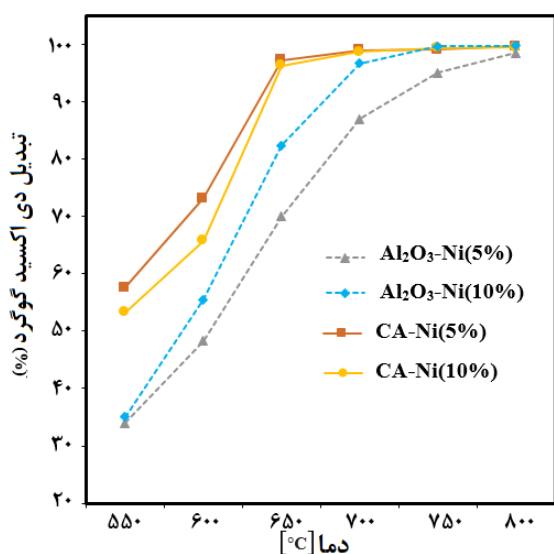
CS_2 تولیدی می تواند بر اساس واکنش های (۴) و (۵) تولید محصولات جانبی H_2S و COS نماید.



میزان تبدیل دی اکسید گوگرد از روی کسر حجمی دی اکسید گوگرد مطابق رابطه (۶) محاسبه می گردد.

$$X_{SO_2} = \frac{V_{SO_2 in} - V_{SO_2 out}}{V_{SO_2 in}} * 100 \quad (6)$$

نمودار میزان تبدیل دی اکسید گوگرد برای کاتالیست های مختلف در واکنش با متان در دماهای مختلف از ۵۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد در شکل ۴ قابل مشاهده است.



شکل ۴- نمودار میزان تبدیل نسبت به دما برای کاتالیست های مختلف

در شکل به وضوح می توان دید که کاتالیست های پایه کربن فعال عملکرد بسیار بهتری از کاتالیست های پایه آلومینا دارند. میزان تبدیل دی اکسید گوگرد برای کاتالیست های کربن فعال-نیکل در دمای پایین بسیار بالاتر از کاتالیست های آلومینا-نیکل است. در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد، میزان تبدیل کاتالیست های کربن فعال-نیکل بیش از ۹۸٪ است، در

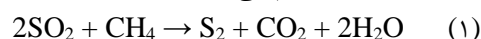
جدول ۱- سطح ویژه، حجم کل حفرات و اندازه متوسط حفرات اندازه گیری شده برای کاتالیست های مختلف سنتز شده

کاتالیست	سطح ویژه (m ² /g)	میانگین اندازه حفرات (Å)	حجم ویژه کل حفرات (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	۳۴۷/۱	۴۳/۶۲	۰/۳۷۸۶
Al ₂ O ₃ -Ni(5%)	۲۳۶/۲	۶۹/۶۳	۰/۳۷۰۵
Al ₂ O ₃ -Ni(10%)	۲۲۱/۷	۶۵/۶۸	۰/۳۶۴۱
CA	۹۴۶/۵	۲۴/۵۷	۰/۵۸۱۴
CA-Ni(5%)	۸۴۵/۷	۲۵/۴۴	۰/۵۳۷۹
CA-Ni(10%)	۷۸۳/۱	۲۸/۷۷	۰/۵۶۳۳

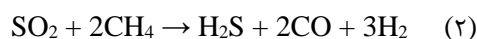
اگرچه افزودن نیکل سبب کاهش سطح ویژه، کاهش حجم ویژه کل حفرات و افزایش میانگین اندازه حفرات هم برای کاتالیست پایه آلومینا و هم برای کاتالیست پایه کربن فعال شد، ولی این ذرات اکسید نیکل درون حفرات و روی سطوح کاتالیست به صورت سایت های فعال کاتالیستی عمل کرده و باعث انجام هر چه بیشتر واکنش روی کاتالیست می گردد.

۳-۲- آزمون های راکتوری

واکنش احیا دی اکسید گوگرد به گوگرد در واکنش با متان مطابق رابطه (۱) انجام می شود [۲]:

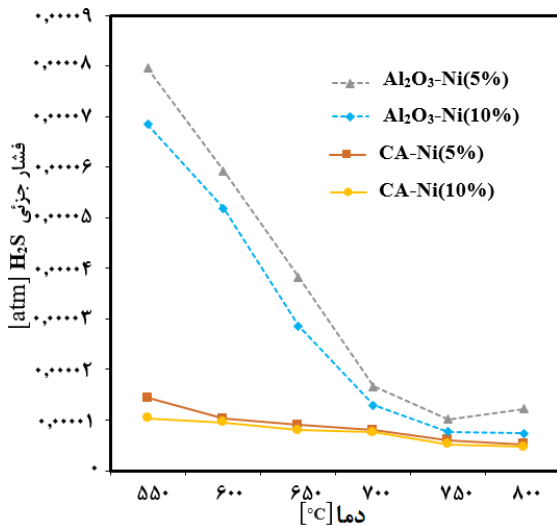


گوگرد تولید شده در این واکنش می تواند به فرم های S_2 ، S_4 و S_8 نیز باشد، ولی شایان ذکر است که پایدارترین فرم گوگرد S_8 می باشد. این واکنش تولید محصول مطلوب گوگرد می نماید، ولی واکنش های جانبی نیز ممکن است در راکتور اتفاق افتاده و تولید محصولات جانبی نامناسب نمایند. مهمترین واکنش جانبی که ممکن است در سیستم اتفاق بیفتد مطابق رابطه (۲) انجام می شود [۲]:



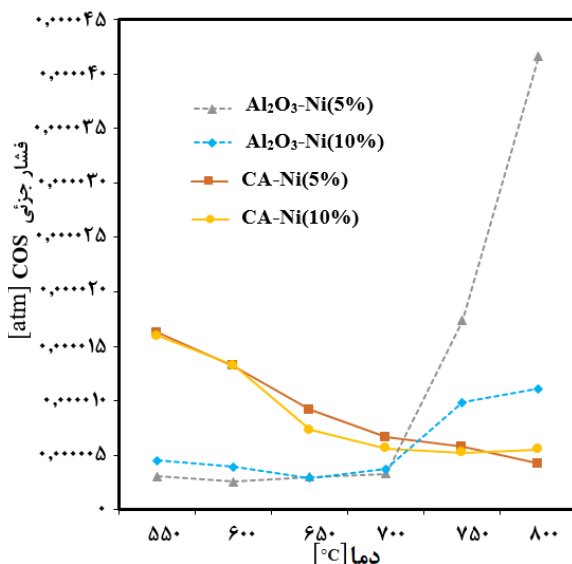
واکنش (۲) می تواند تولید گاز بسیار سمی H_2S کند که بسیار خطرناک می باشد. گاز H_2S مهمترین محصول جانبی این فرایند است. به همین دلیل انتخاب پذیری کاتالیست برای محصول مطلوب از عوامل بسیار مهم برای فرایند می باشد [۲].

مقایسه کاتالیست اکسید نیکل روی پایه های مختلف جهت جداسازی آلاینده دی اکسید گوگرد از طریق احیا آن به گوگرد



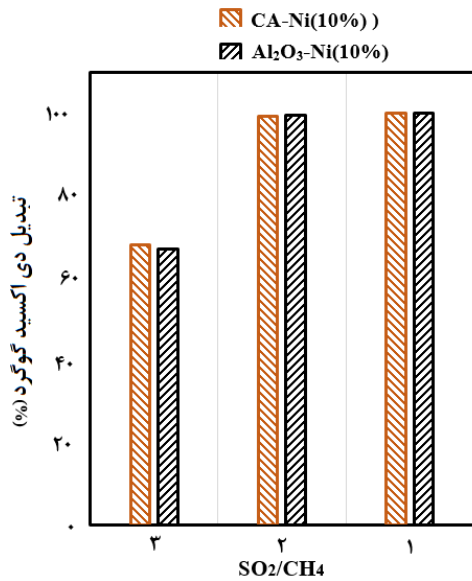
شکل ۵- نمودار میزان محصولات جانبی H₂S تولید شده برای کاتالیست های مختلف

نمودار تولید H₂S نشان می دهد کاتالیست های کربن فعال-نیکل عملکرد بهتری نسبت به کاتالیست های آلومینا-نیکل در تولید این محصول جانبی خطرناک در کلیه دماها دارد. دلیل این امر پایین تر بودن میزان تبدیل برای کاتالیست های آلومینا نیکل می باشد که سبب می شود مقدار دی اکسید گوگرد و متان واکنش نداده بالا مانده و این متان و دی اکسید گوگرد در واکنش های جانبی نظیر واکنش ۲ یا واکنش ۳ شرکت کرده و تولید محصول جانبی نامناسب نمایند.



شکل ۶- نمودار میزان محصولات جانبی COS تولید شده برای کاتالیست های مختلف

حالی که این میزان تبدیل برای کاتالیست های آلومینا-نیکل (۱۰٪) و آلومینا-نیکل (۵٪) به ترتیب برابر ۹۶ و ۸۷٪ می باشد. در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد، کاتالیست آلومینا-نیکل (۱۰٪) مشابه کاتالیست های پایه کربن فعال به میزان تبدیل بالای ۹۹٪ می رسد، اما درصد تبدیل کاتالیست آلومینا-نیکل (۵٪) برابر ۹۵٪ است. برای کلیه کاتالیست ها مشاهده گردید که واکنش وابستگی زیادی به دما داشته و با افزایش دما درصد تبدیل برای آن ها به شدت افزایش می یابد. برای کاتالیست های آلومینا مشاهده گردید که افزایش میزان فلز از ۵٪ به ۱۰٪، تاثیر قابل توجهی روی عملکرد کاتالیست ها داشته و منجر به بهبود آن می شود. اما برای کاتالیست های کربن فعال در دماهای پایین، میزان عملکرد کاتالیست با ۵٪ نیکل بهتر از کاتالیست با ۱۰٪ نیکل است. این امر به آن دلیل است که احیا دی اکسید گوگرد در کاتالیست های کربن فعال هم با متان و هم با خود کربن موجود در پایه اتفاق افتاده و در دماهای پایین احیا با کربن پایه بیشتر از احیا با متان نیز است. به همین دلیل کاتالیست با نیکل ۵٪ که میزان کربن در دسترس بیشتری دارد، میزان تبدیل بیشتری از خود نشان می دهد. ولی با بالاتر رفتن دما، احیا با متان افزایش یافته و عملکرد دو کاتالیست با نیکل ۵ و ۱۰٪ یکسان می گردد. مشاهده گردید که افزایش میزان فلز از ۵٪ به ۱۰٪، تاثیر قابل توجهی روی عملکرد کاتالیست ها داشته و عملکرد بسیار بهتر شد. برای هر دو کاتالیست کربن فعال و همچنین کاتالیست آلومینا-نیکل (۱۰٪) در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد، میزان تبدیل دی اکسید گوگرد به بیش از ۹۹ درصد رسید و تقریباً دی اکسید گوگرد به طور کامل حذف شد. نمودار میزان محصول جانبی H₂S در شکل ۵ و نمودار محصول جانبی COS در شکل ۶ برای کاتالیست های مختلف بر حسب دماهای متفاوت آزمایش شده قابل مشاهده است.



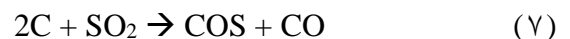
شکل ۷- نمودار تاثیر نسبت خوراک برای کاتالیست‌های آلومینا-نیکل (۱۰٪) و کربن فعال-نیکل (۱۰٪) (دما: ۷۵۰ درجه سانتیگراد)

۳-۳- بررسی تاثیر نسبت واکنش دهنده

یکی از پارامترهای بسیار مهم در استفاده صنعتی از طرح جهت حذف آلاینده دی اکسید گوگرد، تنظیم مقدار واکنش دهنده ها روی مقدار مناسب جهت رسیدن به بالاترین میزان تبدیل و همچنین انتخاب پذیری مناسب می باشد. از این جهت تاثیر خوراک ورودی واکنش دهنده ها در نسبت های مختلف SO₂/CH₄ از مقدار ۱ تا ۳ روی فرایند حذف دی اکسید گوگرد مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۷ ارائه گردید. همچنین، نمودار تاثیر نسبت خوراک بر روی میزان تولید محصولات جانبی COS و H₂S در شکل ۸ نشان داده شد.

به همین دلیل است که با افزایش دما، و کم شدن میزان دی اکسید گوگرد و متان واکنش نداده، میزان تولید محصول جانبی H₂S کاهش پیدا می کند. کاهش محصول جانبی H₂S برای کاتالیست های کربن فعال-نیکل نیز با افزایش دما و افزایش میزان تبدیل کاملاً واضح است.

در مورد محصول جانبی COS، برای کاتالیست های کربن فعال-نیکل روندی کاملاً مشابه با محصول جانبی H₂S مشاهده گردید، که به همان دلیل افزایش میزان تبدیل با افزایش دما و به تبع آن کاهش متان و دی اکسید گوگرد جهت شرکت در واکنش های جانبی می باشد. کاتالیست های آلومینا-نیکل در دماهای پایین تر از ۷۰۰ درجه سانتیگراد، میزان COS کمتری نسبت به کاتالیست های کربن فعال-نیکل تولید می کنند، در حالیکه با افزایش دما به بیش از ۷۰۰ درجه سانتیگراد، میزان تولید این محصول جانبی برای کاتالیست های آلومینا-نیکل افزایش می یابد. در دمای پایین، دی اکسید گوگرد واکنش نداده برای کاتالیست های کربن فعال به صورت مستقیم با کربن های موجود در پایه واکنش داده و بر اساس واکنش (۷) تولید COS می نماید.



همچنین، لازم به ذکر است که محصول سولفور تولیدی به همراه دی اکسید کربن تولید شده نیز می‌توانند با کربن موجود در پایه واکنش داده و تولید COS نمایند.



این دو واکنش سبب افزایش میزان تولید محصول جانبی COS برای کاتالیست های پایه کربن فعال می گردد.

لازم به ذکر است که برای همه کاتالیست ها میزان تولید محصول جانبی بسیار پایین بوده و انتخاب پذیری مناسبی برای محصول مطلوب به دست آمد. انتخاب پذیری کاتالیست های آلومینا-نیکل (۱۰٪)، کربن فعال-نیکل (۱۰٪) و کربن فعال-نیکل (۵٪) در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد که به میزان حذف تقریباً کامل SO₂ رسیدند، بیش از ۹۹٫۵ درصد است.

مقایسه کاتالیست اکسید نیکل روی پایه های مختلف جهت جداسازی آلاینده دی اکسید گوگرد از طریق احیا آن به گوگرد

برای کاتالیست کربن فعال-نیکل (۱۰٪) افزایش شدید محصول جانبی را نشان می-دهد و این افزایش خصوصا برای محصول جانبی COS بسیار شدیدتر نیز می باشد. دلیل این امر واکنش دی اکسید گوگرد واکنش نداده با کربن موجود در پایه بوده که بر اساس واکنش ۷ تولید COS می نماید.

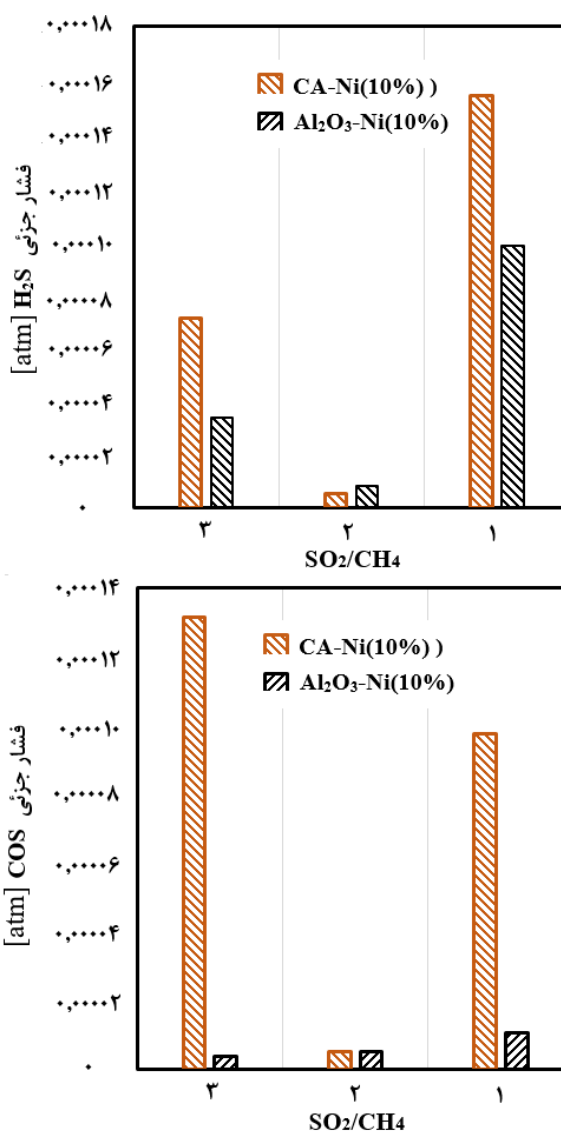
همچنین، کربن می تواند با محصول سولفور واکنش داده و تولید CS₂ نماید.



این CS₂ خود میتواند بر اساس واکنش های ۴ و ۵ که ذکر گردید، تولید COS و H₂S نماید. در مقادیر SO₂/CH₄ کمتر از مقدار استوکیومتری (یعنی مقدار متان اضافی)، میزان تبدیل برای هر دو کاتالیست آلومینا-نیکل (۱۰٪) و کربن فعال-نیکل (۱۰٪) مقداری افزایش یافته و برای هر دو کاتالیست به میزان بیش از ۹۹٫۹۸ درصد می رسد. زیرا وجود متان اضافه سبب واکنش دادن تمام دی اکسید گوگرد موجود در راکتور می-شود.

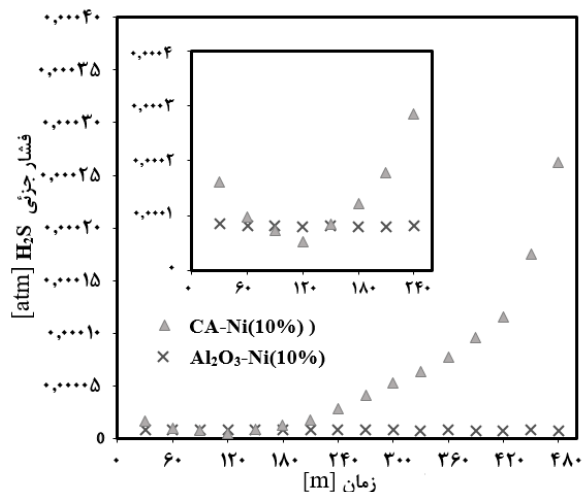
در شرایط متان بیش از مقدار استوکیومتری، محصولات جانبی COS و H₂S برای هر دو کاتالیست نیز به شدت افزایش می یابد. در این شرایط احتمالا فرایند مقداری به سمت واکنش ۲ تمایل پیدا کرده (در واکنش ۲ نسبت SO₂/CH₄ برابر ۰٫۵ می باشد) که این امر سبب افزایش تولید H₂S می شود. همچنین، وجود متان اضافی میتواند سبب افزایش سرعت واکنش ۳ و در نتیجه تولید CS₂ شود، سپس CS₂ تولید شده بر اساس واکنش ۴ و ۵ سبب افزایش محصولات جانبی نامناسب COS و H₂S گردد. برای کاتالیست کربن فعال-نیکل (۱۰٪) واکنش کربن پایه با محصول سولفور و دی اکسید کربن (واکنش ۸) نیز می تواند سبب تولید محصول جانبی COS شود. همچنین، واکنش کربن با محصول سولفور و تولید CS₂ و در ادامه تبدیل آن به COS و H₂S در این حالت نیز اتفاق می افتد. به همین دلیل است که برای کاتالیست کربن فعال-نیکل میزان محصول جانبی تولیدی بیش از کاتالیست آلومینا-نیکل است.

در کل بهترین عملکرد برای هر دو کاتالیست آلومینا و کربن فعال، هم از نظر میزان تبدیل و هم انتخاب پذیری برای واکنش مطلوب در نسبت خوراک SO₂/CH₄ برابر استوکیومتری یعنی مقدار ۲ حاصل گردید. در مقادیر SO₂/CH₄ بیش از نسبت استوکیومتری (SO₂ اضافی) میزان تبدیل به شدت افت کرد و افزایش محصولات جانبی نیز اتفاق افتاد، و در مقادیر SO₂/CH₄ کمتر از نسبت استوکیومتری مقدار محصولات جانبی در اثر انجام واکنش های جانبی نامناسب به شدت



شکل ۸- نمودار تاثیر نسبت خوراک بر روی میزان تولید محصولات جانبی COS و H₂S برای کاتالیست های آلومینا-نیکل (۱۰٪) و کربن فعال-نیکل (۱۰٪) (دما: ۷۵۰ درجه سانتیگراد)

بر اساس واکنش اصلی (واکنش ۱)، نسبت استوکیومتری SO₂/CH₄ برابر ۲ می باشد. هنگامی که مقدار SO₂/CH₄ بیش از مقدار استوکیومتری یعنی در مقدار ۳ باشد (یعنی مقدار SO₂ اضافی)، کاهش شدید میزان تبدیل برای هر دو کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا و پایه کربن فعال مشاهده می شود. برای کاتالیست کربن فعال-نیکل (۱۰٪) با افزایش مقدار SO₂/CH₄ به مقدار ۳، میزان تبدیل از ۹۹٫۴ به ۶۸ درصد رسید. به صورت مشابه برای کاتالیست آلومینا-نیکل (۱۰٪) کاهش میزان تبدیل از ۹۹٫۵ به ۶۷ درصد اتفاق افتاد. هنگامی که دی اکسید گوگرد به مقدار اضافه باشد، متان کافی برای احیا آن وجود ندارد، در نتیجه افت شدید میزان تبدیل مشاهده می گردد. در SO₂/CH₄ بیش از مقدار استوکیومتری، شکل ۸



شکل ۱۰- نمودار تغییرات میزان تولید H₂S برای کاتالیست‌های آلومینا-نیکل(۱۰٪) و کربن فعال-نیکل(۱۰٪) در آزمایش طول عمر (دما: ۷۵۰ درجه سانتیگراد)

نمودار تولید محصول H₂S نتایج کاملاً متفاوتی را نشان می‌دهد. در طول آزمون پایداری میزان تولید H₂S برای کاتالیست آلومینا-نیکل(۱۰٪) تقریباً ثابت باقی ماند. در حالیکه برای کاتالیست کربن فعال-نیکل(۱۰٪) نتایج کاملاً متفاوت بود. برای کاتالیست کربن فعال-نیکل(۱۰٪) تا زمان ۱۲۰ دقیقه، میزان تولید H₂S کم بود. اما بعد از زمان ۱۲۰ دقیقه، میزان تولید این محصول نامناسب افزایش یافت و با افزایش هرچه بیشتر زمان، این محصول نامناسب بیشتر تولید شد. دلیل این امر شرکت کربن موجود در پایه در واکنش‌های مختلف می‌باشد. واکنش کربن با محصول سولفور (واکنش ۹) و در نتیجه آن تولید CS₂ اصلی‌ترین واکنشی است که اتفاق می‌افتد. در ادامه این CS₂ در واکنش با بخار آب تولید شده توسط واکنش اصلی، تولید H₂S می‌نماید.

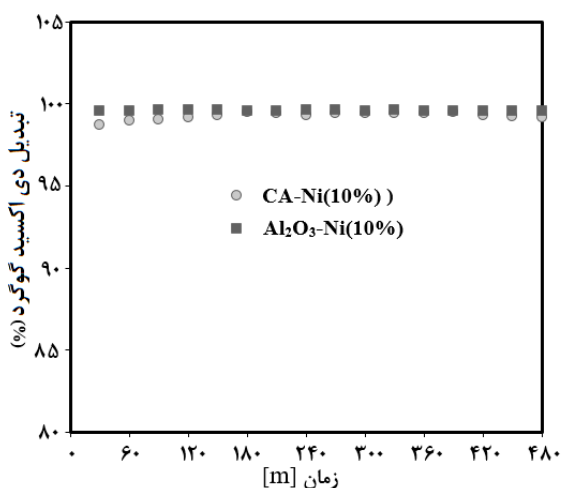
این واکنش‌ها با گذشت زمان ساختار پایه کاتالیست را تخریب می‌کنند و در نتیجه مقدار کربن بیشتری در تماس با گازهای مختلف قرار می‌گیرد و واکنش‌های جانبی بیشتری با کربن انجام می‌شود. به همین دلیل است که با گذشت زمان میزان تولید محصول جانبی افزایش می‌یابد. بنابراین با مصرف کربن موجود در پایه در طولانی مدت ساختار پایه کربن فعال تخریب شده و کاتالیست کربن فعال-نیکل(۱۰٪) نمی‌تواند در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

در کل آزمون پایداری نشان داد که آلومینا-نیکل(۱۰٪) در زمان‌های طولانی عملکرد مناسب تری نسبت به کربن فعال-نیکل(۱۰٪) دارد.

افزایش یافت. همچنین، لازم به ذکر است که در کل کاتالیست با پایه کربن فعال از لحاظ تولید محصول جانبی عملکرد ضعیف تری از خود نشان داد که دلیل آن شرکت کربن موجود در پایه در واکنش‌های جانبی و افزایش تولید محصولات ناخواسته است.

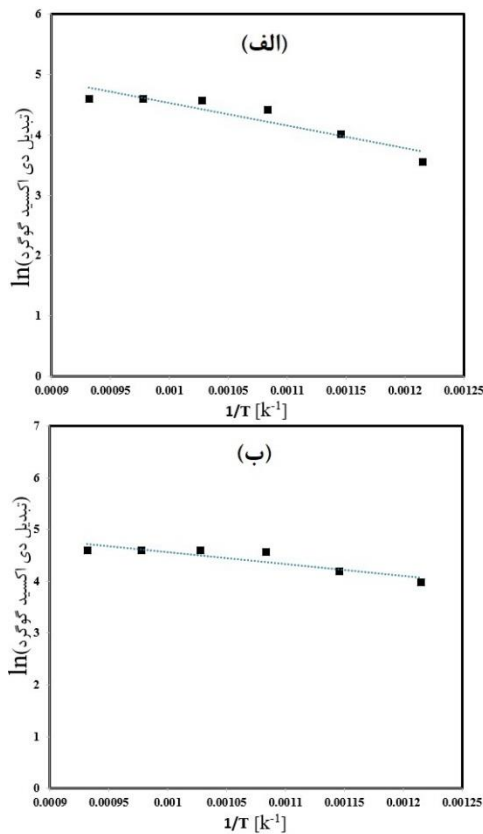
۴-۳- بررسی تاثیر نسبت واکنش دهنده

با در نظر گرفتن اینکه پایداری کاتالیست مهم‌ترین عامل در صنعتی سازی می‌باشد، عملکرد کاتالیست‌ها در تست پایداری به مدت زمان ۸ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به تغییرات میزان تبدیل و تغییرات میزان محصول جانبی H₂S در آزمایش طول عمر کاتالیست به ترتیب مطابق شکل ۹ و ۱۰ است.



شکل ۹- نمودار تغییرات میزان تبدیل برای کاتالیست‌های آلومینا-نیکل(۱۰٪) و کربن فعال-نیکل(۱۰٪) در آزمایش طول عمر (دما: ۷۵۰ درجه سانتیگراد)

همانطور که در شکل ۹ مشخص می‌باشد، هر دو کاتالیست آلومینا-نیکل(۱۰٪) و کربن فعال-نیکل(۱۰٪) پایداری خوبی در تست طول عمر از خود نشان دادند. اگرچه در ابتدای آزمون پایداری، برای کاتالیست کربن فعال-نیکل(۱۰٪) درصد تبدیل کمی پایین تر از کاتالیست آلومینا-نیکل(۱۰٪) است ولی بعد از گذشت ۱۲۰ دقیقه میزان تبدیل برای این کاتالیست نیز افزایش یافته و تقریباً حذف کامل دی اکسید گوگرد قابل مشاهده است. با توجه به شکل ۹ می‌توان دریافت که میزان تبدیل دی اکسید گوگرد در تست پایداری تقریباً ثابت باقی می‌ماند و کاتالیست‌ها از لحاظ تبدیل دی اکسید گوگرد عملکرد مناسبی دارند.



شکل ۱۰- نمودار آرنیوس حاصل برای (الف) کاتالیست آلومینا- نیکل (۱۰٪) (ب) کربن فعال-نیکل (۱۰٪)

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق فرآیند حذف آلاینده دی اکسید گوگرد از طریق احیا با متان جهت تبدیل به محصول گوگرد بررسی شد و کاتالیست های آلومینا-نیکل و کربن فعال-نیکل هر کدام در دو ترکیب درصد فلز نیکل سنتز و به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. روش اشباع سازی مرطوب برای نشان دادن فلزات روی دو پایه کربن فعال و آلومینا استفاده شد. عملکرد کاتالیست ها در محدوده دمایی ۵۵۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد در راکتور بستر ثابت مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج آزمایش ها نشان داد که واکنش وابستگی شدیدی به دما دارد. در دمای پایین کاتالیست کربن فعال-نیکل عملکرد بهتری از خود نشان داد، ولی عملکرد کاتالیست آلومینا-نیکل (۱۰٪) نیز با افزایش دما بهبود یافته و مانند کاتالیست های پایه کربن فعال در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد به حذف بیش از ۹۹ درصدی از دی اکسید گوگرد رسید. کاتالیست های آلومینا-نیکل (۱۰٪) و کربن فعال-نیکل (۱۰٪) در دمای ۷۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد به میزان تبدیل تقریباً کامل برای دی اکسید گوگرد با انتخاب پذیری بیش از ۹۹٫۵ درصد برای محصول مطلوب گوگرد رسیدند. بررسی تاثیر نسبت خوراک ورودی (SO₂/CH₄) نشان

۳-۴- بررسی تاثیر نسبت واکنش دهنده

برای کاتالیست های بهینه، متوسط انرژی فعالسازی در محدوده دمایی ۸۰۰-۵۵۰ درجه سانتیگراد با رابطه آرنیوس مطابق زیر محاسبه گردید [۲۳]:

$$\ln(k_i) = \ln(A_i) - \frac{E_i}{kT} \quad (10)$$

نمودار آرنیوس به دست آمده بر مبنای تبدیل دی اکسید گوگرد مطابق شکل ۱۱ است. با توجه به این نمودار مقدار انرژی فعالسازی برابر ۰٫۳۲ الکترون ولت برای کاتالیست آلومینا-نیکل (۱۰٪) و ۰٫۲۰ الکترون ولت برای کاتالیست کربن فعال-نیکل (۱۰٪) محاسبه شد. این درحالی است که مقدار انرژی فعالسازی برای کاتالیست آلومینا-کروم برابر ۰٫۵۷ الکترون ولت و برای کاتالیست اکسید سه تایی سربوم-لانتانیم-مس برابر ۱٫۴۸ الکترون ولت می باشد [۲۳]. کاهش مقدار انرژی فعالسازی نشان از عملکرد بهتر کاتالیست های سنتز شده در این تحقیق است. کاهش مقدار انرژی فعالسازی به سبب نقش کاتالیست می باشد که سبب کاهش سد انرژی برای شروع واکنش شده و در نتیجه مولکول های متان و دی اکسید گوگرد راحت تر شکسته می شوند و با یکدیگر واکنش می دهند. این خاصیت موجب پیشبرد بیشتر واکنش شده که سبب افزایش میزان تبدیل می گردد. همچنین با مقایسه درصد های تبدیل بدست آمده در این کار با مقالات نام برده، این امر کاملاً مشخص می باشد.

کاتالیست با شکستن سد انرژی، سبب انجام بهتر واکنش می گردد. مولکول های متان توسط سطح کاتالیست جذب می شود و سپس با اتم های اکسیژن شبکه که در همسایگی اتم نیکل هستند واکنش داده و تولید رادیکال فعال متیل می کنند. این نیکل ها سایت های اسید لوئیس می باشند. رادیکال CH₃* الکترون آزاد دارد و به وسیله سایت های اسید لوئیس جذب می گردد (اتم نیکل). در واقع بعد از جذب متان، شکست پیوند C-H اتفاق می افتد و Ni-CH₃ (CH₃*) و O-H (H*) تشکیل می گردد. در ادامه Ni-CH₃ (CH₃*) با SO₂²⁻ تشکیل شده توسط سایت های آنیونی واکنش می دهد و تولید گوگرد، آب و دی اکسید کربن می نماید.

- temperature reduction of sulfur dioxide by methane", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 40, 357-362.
- [13] D.J. Mulligan, and D.J.I. Berk (1989) "Reduction of sulfur dioxide with methane over selected transition metal sulfides", *Industrial & engineering chemistry research* 28, 926-931.
- [14] N. Shikina, S. Khairulin, S. Yashnik, T. Teryaeva, and Z.J.E.C.-T.J. Ismagilov (2015) "Direct catalytic reduction of SO₂ by CH₄ over Fe-Mn catalysts prepared by granulation of ferromanganese nodules", *Eurasian Chemico-Technological Journal* 17, 129-136.
- [15] D.J. Mulligan, and D.J.I. Berk (1992) "Reduction of sulfur dioxide over alumina-supported molybdenum sulfide catalysts", *Industrial & engineering chemistry research* 31, 119-125.
- [16] D.J. Mulligan, K. Tam, and D. Berk (1995) "A study of supported molybdenum catalysts for the reduction of SO₂ with CH₄: Effect of sulphidation method", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 73, 351-356.
- [17] T.S. Wiltowski, K. Sangster, and W.S. O'Brien (1996) "E. Biotechnology: International Research in Process, C. Technology, Catalytic reduction of SO₂ with methane over molybdenum catalyst", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 67, 204-212.
- [18] J. Sarlis, and D. Berk (1995) "Reduction of sulphur dioxide by methane over transition metal oxide catalysts", *Chemical Engineering Communications* 140, 73-85.
- [19] X. Zhang, D.O. Hayward, C. Lee, and D. Mingos (2001) "Microwave assisted catalytic reduction of sulfur dioxide with methane over MoS₂ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* 33, 137-148.
- [20] J.-J. Yu, Q. Yu, Y. Jin, and S. Chang (1997) "Reduction of sulfur dioxide by methane over elemental sulfur over supported cobalt catalysts", *Industrial & engineering chemistry research* 36, 2128-2133.
- [21] T. Zhu, L. Kundakovic, A. Dreher, and M. Flytzani-Stephanopoulos (1999) "Redox chemistry over CeO₂-based catalysts: SO₂ reduction by CO or CH₄", *Catalysis Today* 50, 381-397.
- [22] M. Flytzani-Stephanopoulos, T. Zhu, and Y. Li (2000) "Ceria-based catalysts for the recovery of elemental sulfur from SO₂-laden gas streams", *Catalysis Today* 62, 145-158.
- [23] M. Khani, S.E. Mousavi, H. Pahlavanzadeh, H.A. Ebrahim, A. Mozaffari (2019) "Study of MoO₃-γ-Al₂O₃ catalysts behavior in selective catalytic reduction of SO₂ toxic gas to sulfur with CH₄", *Environmental Science and Pollution Research* 26 1-11.
- [24] H.A. Ebrahim, and E. Jamshidi (2004) "management, Synthesis gas production by zinc oxide reaction with methane: elimination of greenhouse gas emission from a metallurgical plant", *Energy conversion and management* 45, 345-363.

داد کاتالیست ها در نسبت خوراک استوکیومتری بهترین عملکرد را دارند. نتایج نشان داد اگر مقدار SO₂ اضافی باشد میزان تبدیل شدیداً افت پیدا می کند و اگر مقدار متان اضافی باشد میزان تولید محصولات جانبی نامناسب افزایش می یابد. در پایان طول عمر کاتالیست های بهینه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد کاتالیست نیکل روی پایه آلومینا پایداری بهتر از کاتالیست روی پایه کربن فعال در زمان های طولانی مدت دارد، زیرا برای کاتالیست های پایه کربن فعال به مرور زمان پایه در واکنش شرکت کرده و تخریب می گردد.

مراجع

- [1] D. Davis, And D. Kemp (1991) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York.
- [2] S. Mousavi, H.A. Ebrahim, and M. Edrissi (2014) "Reactivity in Inorganic, N.-M. Chemistry, Preparation of high surface area Ce/La/Cu and Ce/La/Ni ternary metal oxides as catalysts for the SO₂ reduction by CH₄", *Journal Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44, 881-890.
- [3] G. Wang, L. Bing, Z. Yang, and J.J.T.J.o.C. Zhang (2015) "Selective catalytic reduction of sulfur dioxide by carbon monoxide over iron oxide supported on activated carbon", *Turkish Journal of Chemistry* 38, 70-78.
- [4] H. Zhao, X. Luo, J. He, C. Peng, and T.J.F. Wu (2015) "Recovery of elemental sulphur via selective catalytic reduction of SO₂ over sulphided CoMo/γ-Al₂O₃ catalysts", *Fuel* 147, 67-75.
- [5] C.-L. Chen, C.-H. Wang, and H.-S.J.C. Weng (2004) "Supported transition-metal oxide catalysts for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur", *Chemosphere* 56, 425-431.
- [6] G.B. Han, N.-K. Park, S.H. Yoon, T.J. Lee, and G.Y.J.I. Han (2008) "Direct Reduction of Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur with Hydrogen over Sn- Zr-Based Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry* 47, 4658-4664.
- [7] Y. Jin, Q. Yu, and S.G.J.E.p. Chang (1997) "Reduction of sulfur dioxide by syngas to elemental sulfur over iron-based mixed oxide supported catalyst", *Environmental progress* 16, 1-8.
- [8] E. Humeres, R.F. Moreira, and B.P.J.C. Maria da Gloria (2002) "Reduction of SO₂ on different carbons", *Carbon* 40, 751-760.
- [9] J.J. Helstrom, G.A.J.I. Atwood, and E.C.P. Design (1978) "The kinetics of the reaction of sulfur dioxide with methane over a bauxite catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry* 17, 114-117.
- [10] A. Bobrin, V. Anikeev, A. Yermakova, and V.J.R.K. Kirillov (1989) "High-temperature reduction of SO₂ by methane at various CH₄/SO₂ ratios", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 40, 363-367.
- [11] J. Sarlis, and D.J.I. Berk, (1988) "Reduction of sulfur dioxide with methane over activated alumina", *Industrial & Engineering Chemistry* 27, 1951-1954.
- [12] A. Bobrin, V. Anikeev, A. Yermakova, V. Zheivot, and V.J.R.K. Kirillov (1989) "Kinetic studies of high-

Comparison of nickel oxide catalyst on different supports for separation sulfur dioxide pollution through reduction to sulfur

Seyyed Ebrahim Mousavi^{1,*}, Hassan Pahlavanzadeh^{1,*}, Masoud Khani², Habib Ale Ebrahim², Abbas Mozaffari³

1. Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
2. Faculty of Chemical Engineering, Petrochemical center of Excellency, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
2. Research and Development Unit, Sarcheshmah Copper Complex, Kerman, Iran

ABSTRACT

Separation of sulfur dioxide by a new environmentally friendly method through its reduction to sulfur was investigated. Nickel catalyst was synthesized on two bases of alumina and activated carbon, using a wet impregnation method. Both catalyst series in two combinations of different percentages of nickel metal were synthesized, characterized and their performance in the reactor test in terms of conversion rate and selectivity for the desired product were compared. The effect of reaction temperature was investigated in the range of 550-800 °C. At low temperatures, activated carbon-nickel catalysts have better performance than the alumina-nickel catalyst. Effect of molar feed ratio of SO₂/CH₄= 3-1 was studied and stoichiometric feed ratio showed the best performance. Also, investigation of reaction time for catalysts showed a good long-term stability for SO₂ reduction with methane in 8 hours. Mean activation energy based on Arrhenius model was determined 0.32 and 0.20 for alumina-nickel and CA-nickel catalysts, Respectively.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: April 24, 2019

Received in revised form: July 26, 2019

Accepted: January 24, 2020

Key words:

SO₂ reduction to sulfur

Separation of Sulfur Dioxide pollutant

Alumina-nickel catalyst Active carbon-nickel catalyst

* Corresponding author

s.ebrahimmousavi66@gmail.com

pahlavzh@modares.ac.ir

All right reserved.