

مروری بر کاتالیست‌های فرایند سوپر کلاوس برای بازیابی گوگرد

صدیقه صادق‌حسینی^{۱،۲*}، راحله سعیدی‌راد^۳، الهام یعقوب‌پور^۴، علی چشمه‌روشن^۲، سپهر صدیقی^۲
و مریم مشایخی^۲

۱. استادیار شیمی تجزیه، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۲. انستیتوی فراروش گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۳. پژوهشگر شیمی آلی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۴. پژوهشگر مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.
۵. استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۰ بازنگری: فروردین ۱۴۰۱ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1947335.2003



20.1001.1.17359937.1401.16.2.1.5

چکیده

هیدروژن سولفید یک فراورده فرعی در فرایندهای مربوط به سوخت‌های فسیلی (مانند گاز طبیعی و نفت‌خام) است. اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید (سوپر کلاوس) در ادامه فرایند کلاوس، برای تبدیل باقی‌مانده هیدروژن سولفید به گوگرد مورد استفاده قرار می‌گیرد و سهم بزرگی در کنترل و کاهش گازهای آلاینده دارد. کاتالیست‌های مورد استفاده در این فرایند، نقش بسیار مهمی در میزان بازده تولید گوگرد ایفا می‌کنند. مواد گوناگونی به‌عنوان کاتالیست برای حذف هیدروژن سولفید به‌کار گرفته می‌شوند. این کاتالیست‌ها ویژگی‌های خاصی دارند که آن‌ها را برای تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد متمایز می‌کند. در این مطالعه انواع کاتالیست‌های به‌کار گرفته شده در واحد سوپر کلاوس بررسی شده است. کاتالیست‌های مبتنی بر پایه شامل اکسیدهای فلزی، ترکیب‌های کربنی، زئولیتی و خاک‌رس، همچنین، کاتالیست‌های بدون پایه شامل اکسید فلزها، آهن و وانادیم در اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید به گوگرد مورد پژوهش قرار گرفته‌اند.

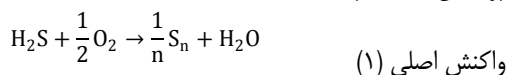
واژه‌های کلیدی: سوپر کلاوس، هیدروژن سولفید، گوگرد، اکسایش انتخابی

مقدمه

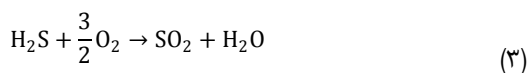
گوگردی باید پیش از انتشار آن در جو تصفیه شود. ترکیب‌های گوگردی یکی از ناخالصی‌های برش‌های گاز هستند که از جمله آن‌ها هیدروژن سولفید، مرکاپتان و کربنیل سولفید هستند [۱ و ۲]. کربنیل سولفید در حضور آب

هیدروژن سولفید (H_2S) یکی از سمی‌ترین و بدبوترین گازهایی است که به‌طور عمده از گاز طبیعی نشر می‌یابد. با توجه به استانداردهای جهانی، گاز حاوی ترکیب‌های

هیدروژن سولفید به گوگرد طی یک واکنش ترمودینامیکی کامل (یک طرفه) است. تبدیل مستقیم هیدروژن سولفید به گوگرد شامل واکنش‌های برگشت ناپذیر متشکل از یک واکنش اصلی (واکنش شماره ۱) و یک واکنش جانبی (واکنش شماره ۲) است.



همچنین، واکنش کلی به شرح زیر است (واکنش شماره ۳):



به دلیل یک‌طرفه بودن واکنش، این فرایند از مزایای ترمودینامیکی مناسبی بهره می‌برد و به کارگیری کاتالیستی که فعالیت و بازده بالایی در تولید گوگرد عنصری داشته باشد (واکنش اول) از اهمیت ویژه‌ای در این فرایند برخوردار است. نسل اول کاتالیست‌های فناوری سوپرکلاوس شامل مخلوطی از اکسیدهای آهن و کروم بر پایه آلومینا بود. بعدها در سال ۱۹۹۱ دومین نسل این کاتالیست توسط، پیترو وندن بریک^۱ بر پایه سیلیکا ارتقا پیدا کرد. در نهایت روبرت ترورد^۲ نسل سوم کاتالیست‌های این فرایند را توسعه داد. در نسل سوم، ارتقاءدهنده Na_2O استفاده شده که موجب کاهش انتشار SO_2 (به‌ویژه در انتهای بستر و به‌دلیل واکنش‌های گرامزا) می‌شود و در کاتالیست‌های نسل چهارم از ارتقاءدهنده روی استفاده شده که موجب کاهش انتشار SO_2 در دماهای بالاتر می‌شود [۱۳].

نخستین کاتالیست تجاری، مخلوطی از آهن اکسید و کروم بر روی پایه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ بود. این کاتالیست سطح ویژه کم و اندازه حفره‌های بزرگ دارند و به‌صورت بسیار گزینشی، از میان ترکیب‌های COS ، CS_2 ، H_2 و CO فقط H_2S را اکسید

تمایل به آبکافت و تولید هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید دارد. بنابراین، برای جلوگیری از خوردگی باید این ماده جدا شود. از طرفی این مواد سمی و دارای بوی بد و فراریت بالا هستند. هیدروژن سولفید و مرکاپتان‌ها موجب خوردگی خط لوله و سامانه ذخیره‌سازی در خلال فرایند تصفیه و انتقال سیال می‌شوند. از آنجا که این مواد در آب محلول هستند، مشکلاتی را هنگام تصفیه آب پس‌ماند تانک‌ها و واحدهای نمک‌زدایی ایجاد می‌کند. با توجه به نوع ناخالصی‌ها و مقدار آن‌ها روش‌های متفاوتی وجود دارند. به‌طور کلی فرایندهای گوگردزدایی از جریان گازی شامل: واکنش‌های اکسایش، استخراج حلال، جذب سطحی [۳ تا ۶]، به‌کارگیری کاتالیست‌های فلزی و گوگردزدایی هیدروژنی [۷ و ۸] هستند. روش بسیار متداول در صنعت برای شیرین‌سازی گازهای ترش روش کلاوس است که شامل حذف هیدروژن سولفید از راه اکسایش آن به گوگرد است. فرایندهای مبتنی بر واکنش‌های کلاوس به‌طور معمول برای عملیات با دبی به‌نسبت زیاد (بیش از ۵ میلیون فوت مکعب گاز اسیدی در روز)، کم‌هزینه هستند. بازده جهانی فرایندهای یادشده بیش از ۹۷ درصد است ولی گاهی به‌علت وجود ناخالصی‌های فراوان در گاز اسیدی و همچنین، استفاده از کاتالیست‌های نامرغوب حتی ممکن است به کمتر از ۸۵ درصد نیز کاهش یابد [۹ تا ۱۲]. متأسفانه واحدهای موجود باز یافت گوگرد پالایشگاه‌های گاز طبیعی کشور مبتنی بر فرایند بسیار قدیمی کلاوس هستند. با توجه به قدیمی بودن فرایند کلاوس، کشورهای پیشرفته جهان فناوری‌های پیشرفته فرایند یادشده مانند فرایند کلاوس اصلاح‌شده یا سوپرکلاوس را برای باز یافت گوگرد از گازهای اسیدی به‌کار گرفته‌اند. در حال حاضر فرایند سوپرکلاوس، فناوری مورد توجه پژوهشگران است که گوگرد عنصری را از گاز حاوی مقدار بسیار جزئی گوگرد بازیابی می‌کند. اکسایش کاتالیستی هیدروژن سولفید در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده است. این اهمیت به‌دلیل تبدیل مستقیم

کلاوس است. دیگری، واکنش کاتالیستی اکسایش فاز گاز بخار گوگرد است.

نکته مهم در واکنش کلاوس این است که آب در حفره‌های میکرو درون پایه نسبت به فاز گازی به علت چگالش موبین، زودتر چگالیده می‌شود. همچنین، آب به-عنوان کاتالیست فرایند کلاوس عمل می‌کند. بنابراین، از چگالش آب درون حفره‌ها باید جلوگیری کرد. از این رو، پایه کاتالیست‌های سوپرکلاوس نباید حفره‌های باریک داشته باشند.

برای جلوگیری از اکسایش کاتالیستی بخارهای گوگرد، حتی در شرایط اکسیژن اضافی باید زمان ماند بخار گوگرد بر ذره‌های کاتالیست کوتاه باشد. بنابراین، پایه نباید حفره‌های باریک و بلند داشته باشد تا از به دام افتادن گوگردها و اکسایش آن‌ها جلوگیری شود. برای کمینه کردن زمان ماند گوگردها، دو نکته مهم هستند: (۱) سطح ویژه کاتالیست به-نسبت کم باشد. (۲) قطر حفره‌های کاتالیست باید زیاد باشد تا بخارهای گوگرد سریع‌تر از سطح کاتالیست بیرون روند. نکته بعدی برای عملکرد بهتر کاتالیست سوپرکلاوس، واپایش دمایی واکنش است تا از چگالش بخارهای گوگرد و واکنش اکسایش فاز گاز جلوگیری شود. همچنین، نوع فلز فعال نیز برای جلوگیری از این واکنش باید در نظر گرفته شود [۱۴ و ۱۷].

کاتالیست‌های اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید
کاتالیست‌هایی که در این فرایند به صورت صنعتی و آزمایشگاهی به کار گرفته شده‌اند، در دو گروه کاتالیست‌های مبتنی بر پایه و بدون پایه بررسی شده‌اند (شکل ۱). در ادامه برخی از این پژوهش‌ها آورده شده است.

می‌کند [۱۴ تا ۱۶]. این کاتالیست تا حضور ۳۰ درصد بخار آب مقاوم است و بنابراین، نیازی به حذف بخار آب در جریان خوراک ورودی نیست. دمای ورودی به بستر کاتالیستی باید در گستره 240°C تا 250°C حفظ شود. کاتالیست‌های $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ به‌عنوان نسل دوم ارائه شدند. این کاتالیست دارای مزایایی از قبیل فعالیت کاتالیستی بالا، سطح ویژه زیاد و فعالیت کم در مسیر برگشت به سمت واکنش کلاوس هستند. دمای ورودی به بستر این کاتالیست‌ها می‌تواند تا 200°C کاهش یابد [۱۷].

در این پژوهش به بررسی کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایند سوپرکلاوس، در صنعت و به صورت آزمایشگاهی، پرداخته و میزان فعالیت و مؤثر بودن آن‌ها بررسی شده است.

انتخاب کاتالیست‌های فرایند سوپرکلاوس

نکته کلیدی در فناوری سوپرکلاوس، انتخاب کاتالیست مناسب است به گونه‌ای که گزینش پذیری بالایی نسبت به واکنش اکسایش H_2S داشته باشد. این کاتالیست‌ها واکنش برگشت کلاوس را ارتقاء نمی‌دهند و حتی در شرایطی که اکسیژن اضافی وجود دارد از اکسایش گوگرد و تولید SO_2 که از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است، جلوگیری می‌کنند (واکنش شماره ۴).



در شرایطی که نسبت اکسیژن به هیدروژن برابر با ۰/۵ است، مقدار تولید گوگرد افزایش می‌یابد. کاتالیست‌های نسل جدیدتر سوپرکلاوس به صورت متفاوت عمل می‌کنند.



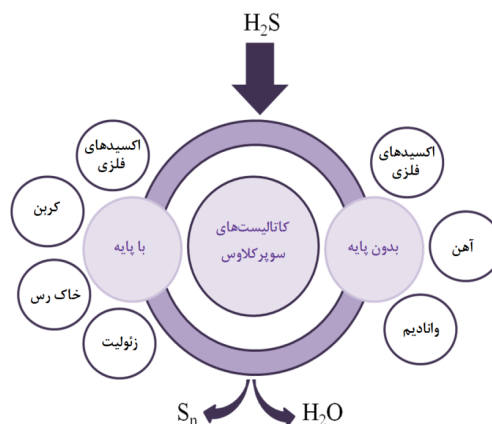
هدف در طراحی کاتالیست، کمینه کردن نسبت ثابت سرعت k_2/k_1 در واکنش شماره ۵ است. به همین منظور باید واکنش‌های متفاوتی که در آن‌ها بخار گوگرد به SO_2 اکسید می‌شود، شناسایی شوند. یکی از آن‌ها، واکنش برگشت

پیوسته و ناپیوسته گروه‌بندی می‌شود. بنابراین، هنگام استفاده از کربن فعال در دمای یادشده، فرایند ناپیوسته برای مقادیر گوگرد حدود ۱۰۰۰ ppm بوده است که در آن نسبت اکسیژن به هیدروژن سولفید بسیار بیشتر از مقادیر موردنیاز استوکیومتری است. در این واکنش، کربن دو نقش متفاوت دارد، یکی به‌عنوان کاتالیست و دیگری به‌عنوان فضایی برای جذب گوگرد عنصری که هردو برای اکسایش کاتالیستی H_2S لازم است. به بیان دیگر، از یک طرف برای جذب گوگرد عنصری تولیدی، نیاز به اندازه و حجم حفره‌های زیاد و از طرف دیگر برای واکنش گوگردزادایی نیاز به حفره‌های کوچک است. افزون‌براین، میکروحفره‌ها باید با مزومتخلخل‌ها و ماکرومتخلخل‌ها پیوند درونی داشته باشند تا گوگرد جذب‌شده در میکروحفره‌ها برای اکسایش SO_2 (و به‌دنبال آن تشکیل H_2SO_4) قابل دسترسی باشد.

با افزایش دما، ظرفیت جذب کربن فعال کاهش می‌یابد. زیرا افزایش دما در این کاتالیست‌ها موجب بازدهی و گزینش‌پذیری ضعیف‌تر می‌شود و تولید SO_2 و COS افزایش می‌یابد. بنابراین، برای اصلاح مواد کربنی برای تقویت ظرفیت جذب گوگرد و عملکرد کاتالیستی در دمای به‌نسبت بالاتر، از روش تلقیح اکسید فلز استفاده می‌شود [۱۹].

میکروحفره‌های کربن فعال و اکسیدهای فلزی واقع شده در سطح جاذب کربنی، مراکز فعال برای اکسایش هیدروژن سولفید هستند. غیرفعال شدن کاتالیست به‌طور عمده به‌دلیل بسته‌شدن میکروحفره‌های کربن فعال با گوگرد عنصری است.

لازم به ذکر است این کاتالیست‌ها به علت چگالش بیشتر گوگرد در حفره‌های میکرو به علت اثرات موین، کمتر در صنعت استفاده شده‌اند. زیرا چگالش گوگرد در این حفره‌ها منجر به گرفتگی کاتالیست با گوگرد مایع حتی در دمایی کمتر از دمای شبنم بخارهای گوگرد می‌شود. مشکل دیگر



شکل ۱ گروه‌بندی کاتالیست‌های فرایند سوپرکلاوس

کاتالیست‌های مبتنی بر پایه

یکی از عامل‌های بسیار تاثیرگذار در عملکرد کاتالیست، پایه کاتالیست است و انتخاب پایه مناسب در کاتالیست‌ها، بسیار مهم است. پیوند قوی بین فاز فعال و پایه می‌تواند موجب جلوگیری از کلوخه‌شدن فاز فعال شود. سطح ویژه و تخلخل پایه، بر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست تاثیرگذار است. با این حال، استفاده از یک پایه می‌تواند همراه با دشواری‌هایی در واکنش باشد، به‌ویژه در مواردی که پایه کاتالیست موجب تقویت واکنش‌های جانبی شود. همچنین، فعل و انفعال بین فاز فعال و پایه می‌تواند منجر به تولید فاز جدیدی، با ویژگی‌های کاتالیستی نامطلوب شود [۱۴]. بنابراین، برای واکنش سوپرکلاوس، نوع پایه و ویژگی‌های آن، در عملکرد مطلوب آن بسیار اثر دارد.

کاتالیست‌های با پایه کربنی

مدتی است که کربن به‌عنوان کاتالیست در واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۸]. در دهه ۱۹۲۰، استفاده از کربن فعال برای حذف گازهای حاوی گوگرد در دماهای کمتر از $150^{\circ}C$ پیشنهاد شد. به‌طور کلی اکسایش کاتالیستی انتخابی هیدروژن سولفید در دمای بالاتر و پایین‌تر از نقطه شبنم گوگرد ($180^{\circ}C$) به دو حالت فرایند

این پایه‌های کربنی، مقاومت مکانیکی کم آن‌ها برای استفاده در صنعت است [۲۰].

کاتالیست‌ها بر پایه اکسیدهای فلزی

این گروه از کاتالیست‌ها، بیشترین مطالعه‌های صورت گرفته را در فرایندهای پیوسته اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید به خود اختصاص داده‌اند. از ویژگی‌های این گروه از کاتالیست‌ها این است که در غلظت‌های بیشتر هیدروژن سولفید و سرعت‌های فضایی بالاتر نسبت به کاتالیست‌های کربنی، فعال هستند.

سیلیکا، آلومینا و تیتانیا به‌عنوان سه پایه پرکاربرد در صنعت کاتالیست هستند. پایه سیلیکا بر خلاف اکسیدهای آلومینیم، منیزیم و آهن، به‌راحتی به سولفات تبدیل نمی‌شود. بنابراین، پژوهش‌های زیادی بر کاتالیست‌هایی با پایه سیلیکا صورت گرفته است.

چان و همکاران^۱ [۲۱] کاتالیست‌های TiO_2/SiO_2 را تهیه کردند که کاتالیستی با ۳۰ درصد وزنی تیتانیا در سیلیکا بهترین فعالیت (۹۴ درصد) و گزینش‌پذیری (۹۸ درصد) را تحت شرایط عملیاتی $H_2S:O_2$ برابر با ۲:۵/۵ در دمای $275\text{ }^\circ\text{C}$ در سرعت فضایی 3000 h^{-1} داشت. با این حال، بازده گوگرد در حضور ۱۰ درصد بخار آب به‌سرعت کاهش یافت (کاهش فعالیت و گزینش‌پذیری به ترتیب به ۸۰ و ۹۰ درصد). این امر نشان می‌دهد که تیتانیم اکسید به راحتی با آب، مسموم می‌شود. افزایش نسبت اکسیژن به هیدروژن سولفید از ۰/۵ به ۴، اثر بسیار کمی بر تبدیل هیدروژن سولفید داشت [۲۱]، ولی گزینش‌پذیری به‌مقدار قابل توجهی کاهش یافت. رفتار مشابهی نیز برای کاتالیست CrO_x/SiO_2 [۲۲] و کاتالیست VO_x/SiO_2 مشاهده شد [۲۳ تا ۲۵].

مطالعه‌ها نشان می‌دهد که با افزودن B_2O_3 و K_2O به کاتالیست TiO_2/SiO_2 ، اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید

بر مکان‌های اسیدی و واکنش معکوس کلاوس بر مکان‌های بازی آن رخ می‌دهد. غیرفعال شدن کاتالیست بیشتر در اثر رسوب گوگرد عنصری بوده است (به‌جای سولفات و سولفید شدن تیتانیم اکسید). با این حال، تحت شرایط یکسان و در دمای $325\text{ }^\circ\text{C}$ ، کاتالیست CrO_x/SiO_2 حاوی ۱۰ wt% از CrO_x ، فعالیت و بازده ضعیفی را نشان داده است. همچنین، تبدیل و گزینش‌پذیری آن نسبت به کاتالیست TiO_2/SiO_2 و کاتالیست کروم بدون پایه به مراتب پایین‌تر است. در عوض، کاتالیست CrO_x/SiO_2 با ۱۰ wt% از CrO_x ، مقاومت بالایی در برابر حضور آب دارد. فعالیت کاتالیست VO_x/SiO_2 با افزایش مقدار وانادیم افزایش می‌یابد [۲۳ تا ۲۵].

کاتالیست Fe_2O_3/SiO_2 [۱۴] نیز با گزینش‌پذیری ۹۷ درصد و بازده ۸۴ درصد در حضور ۳۰ درصد آب در دمای $240\text{ }^\circ\text{C}$ و نسبت اکسیژن به هیدروژن سولفید برابر با ۵ نشان داده است. این فعالیت بالای کاتالیستی را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که SiO_2 می‌تواند گونه‌های آهن (II) سولفات تشکیل شده را به‌طور قابل توجهی تثبیت کند و از کلوخه شدن گونه‌ها که موجب از بین رفتن سطح فعال و کاهش فعالیت کاتالیست می‌شود، جلوگیری کند. با این حال، گزینش‌پذیری با افزایش بیشتر دما به شدت کاهش می‌یابد. علت این نتیجه به احتمال واکنش بین اکسیژن و رادیکال‌های گوگرد در سطح SiO_2 است. افزودن برآن، تشکیل گونه‌های FeS_2 نیز می‌تواند موجب کاهش گزینش‌پذیری گوگرد شود. خوشبختانه حضور سدیم می‌تواند گزینش‌پذیری به گوگرد را در کاتالیست Fe_2O_3/SiO_2 به شکل قابل توجهی افزایش دهد [۲۶]. افزودن سدیم بازی بر SiO_2 تاثیر می‌گذارد، به‌گونه‌ای که مکان‌های اسیدی را از بین می‌برد و از تشکیل گوگردهای رادیکالی جلوگیری می‌کند. افزایش دمای کلسینه شدن می‌تواند پایداری کاتالیست Fe_2O_3 را در تبدیل به FeS_2 افزایش دهد [۲۷]، اولی به‌علت کلوخه شدن بیشتر آهن و

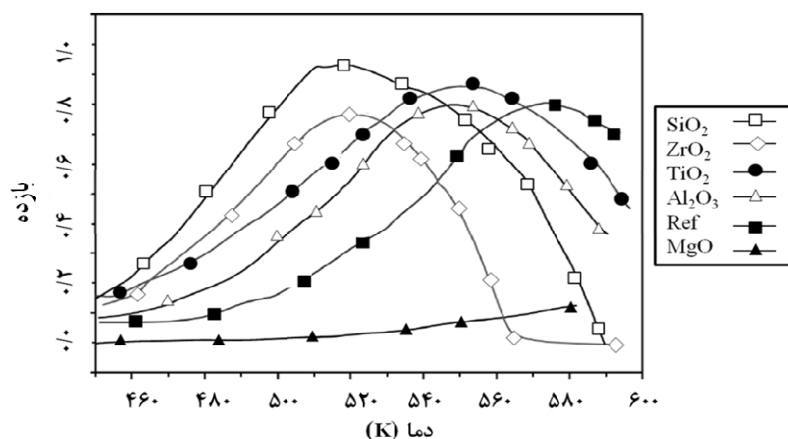
1. Chun

α -Al₂O₃ و $(\gamma+\chi)$ -Al₂O₃ به جای γ -Al₂O₃ استفاده شود، فعالیت کاتالیست به شدت کاهش می‌یابد. بیشترین بازده گوگرد ۸۰ درصد در دمای ۲۵۰ C° برای نسبت V:K برابر با ۱:۵ و H₂S:O₂:He برابر با ۹۸/۳:۰/۸۷:۱ است. افزایش مقدار کمی از پتاسیم، بلورینگی و حالت اکسایش وانادیم را افزایش می‌دهد که برای اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید، فعالیت بالایی دارد.

ترورد و همکارانش [۱۴] چندین کاتالیست با تلفیق آهن بر پایه‌های متفاوت (ZrO₂, TiO₂, MgO, SiO₂) را تهیه و ارزیابی کردند. آن‌ها دریافتند که همه این کاتالیست‌ها (به جز کاتالیست بر پایه منیزیم اکسید)، فعالیت به مراتب بهتری در دماهای پایین‌تر در مقایسه با کاتالیست تجاری Fe₂O₃-Cr₂O₃/Al₂O₃ در شرایط عملیاتی یکسان دارند (H₂S ۱ درصد، O₂ ۵ درصد و H₂O ۳۰ درصد). عملکرد این کاتالیست‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود کاتالیست‌های بر پایه Al₂O₃ و TiO₂ رفتار به نسبت مشابهی دارند. بیشینه بازده در حضور هر دو کاتالیست در دمای ۲۷۷ C° به دست آمده است که به دلیل مساحت سطح بیشتر است. بیشینه بازده در حضور دو کاتالیست بر پایه SiO₂ و ZrO₂ در دمای به مراتب کمتری (۲۴۰ C°) به دست آمده است. با این حال، کاتالیست بر پایه MgO فعالیت بسیار ضعیفی دارد که به دلیل واکنش بین MgO و آهن (II) سولفات است.

کاهش سطح موثر فاز فعال، فعالیت کاتالیستی آن نیز کاهش می‌یابد.

کاتالیست آهن/کروم بر پایه آلفا آلومینا (با سطح کم) پرکاربردترین کاتالیست مورد استفاده برای اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید است که در آن کروم اکسید غیرفعال شدن آن را کاهش می‌دهد [۲۸]. این کاتالیست در مقابل مقدارهای بالایی از آب مقاوم است، ولی آزمایش‌های صورت گرفته نشان می‌دهد در مقیاس بزرگ و عملی، گزینش‌پذیری این کاتالیست به نسبت ضعیف (۸۰ تا ۸۲ درصد) است. افزون‌بر آن، کروم سمی است و تولید در مقیاس بزرگ را با مشکلاتی روبه‌رو می‌کند. بنابراین، اکسیدهای فلزی مانند Fe, Co, Mn و V بر پایه آلومینای کروی (Al₂O₃ در فازهای α , γ و $\gamma+\chi$) مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۹]. مشاهده شده است که گزینش‌پذیری F₂O₃/ γ -Al₂O₃ مستقل از مقدار آهن است و به دما و نسبت استوکیومتری H₂S/O₂ بستگی دارد [۲۹]. برعکس، تحت شرایط عملیاتی یکسان با افزایش مقدار آهن و افزایش دما، مقدار تبدیل هیدروژن سولفید افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار تبدیل هیدروژن سولفید برای کاتالیستی با ۱/۳ درصد از آهن، ۹۰ درصد در دمای ۳۰۰ C° است. بهبود گزینش‌پذیری نسبت به گوگرد به دلیل افزایش انرژی پیوند اکسیژن سطحی در سامانه‌های کاتالیستی است که واکنش‌پذیری اکسیژن را کاهش می‌دهد و منجر به ارتقای واکنش اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید می‌شود و در نتیجه بازده SO₂ (به‌عنوان فراورده فرعی نامطلوب) کاهش می‌یابد. با این حال، در کاتالیست‌های حاوی Co، تبدیل هیدروژن سولفید، وابستگی شدیدی به مقدار کبالت در Co-O/ γ -Al₂O₃ دارد که علت آن برهم‌کنش‌های بین فلز فعال و پایه است. همچنین، زمانی که از پایه‌های



شکل ۲ عملکرد کاتالیست‌های آهن بر پایه‌های متفاوت (داده‌های نمودارها برگرفته از مرجع ۱۴)

پایه‌های متفاوت بر عملکرد کاتالیستی آهن در واکنش سوپرکلاوس بررسی و ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌های متفاوت در جدول ۱ داده شده است [۱۴].

برای اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید به گوگرد عنصری، کاتالیستی شامل آهن اکسید/ کروم اکسید برپایه آلومینا با یک سطح ویژه کم به کارگرفته شده است. اثر

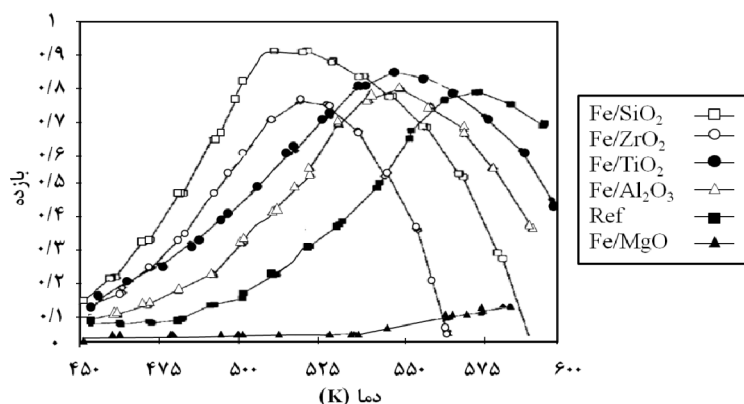
جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌های بررسی شده با پایه‌های متفاوت*

کاتالیست	وزن یک سانتی متر مکعب کاتالیست (g)	میانگین شعاع حفره‌ها (nm)	حجم حفره (cm ³ /g)	مساحت سطح (BET) (m ² /g)
Fe/ α -Al ₂ O ₃	۰٫۷۸	۹۰	۰٫۵۰	۱۱
Fe/Al ₂ O ₃	۰٫۸۸	۱۷	۰٫۳۰	۳۵
Fe/MgO	۰٫۷۷	۲۰	۰٫۲۲	۲۱
Fe/TiO ₂	۰٫۷۲	۱۶	۰٫۳۴	۴۲
Fe/ZrO ₂	۱٫۲۳	۱۱	۰٫۱۹	۳۴
Fe/SiO ₂	۰٫۴۰	۳۵	۰٫۸۰	۴۵

* داده‌ها برگرفته از مرجع ۱۴

سوی دیگر، ارتفاع منحنی بازده به تقریب برای این دو کاتالیست برابر است. این نشان می‌دهد سطح ویژه بالا بر دمای بازده بیشینه اثرگذار است و بر ارتفاع منحنی بازده اثر ندارد [۱۴].

با توجه به بازده کاتالیست‌ها که در شکل ۳ نشان داده شده است، کاتالیست با پایه θ -Al₂O₃ بیشترین بازده را در دمای پایین‌تری در مقایسه با کاتالیست مرجع (کاتالیست با پایه α -Al₂O₃) نشان می‌دهد که به دلیل سطح ویژه بیشتر و در نتیجه فعالیت بیشتر کاتالیست با پایه θ -Al₂O₃ است. از



شکل ۳ بازده کاتالیست‌های متفاوت در دماهای متفاوت (داده‌های نمودارها برگرفته از مرجع ۱۴)

و CrO_x نشانده شده بر SiO_2 برای اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید به گوگرد عنصری فعال هستند. این کاتالیست‌ها در نسبت استوکیومتری اکسیژن به هیدروژن سولفید برابر با ۰/۵ بیشینه بازده گوگرد را نشان می‌دهند. Cr_2O_3 آریخت بازده بیشتری برای تولید گوگرد از خود نشان داده و نسبت به کاتالیست Cr/SiO_2 ، مقاومت بیشتری در برابر آب به ویژه در دماهای پایین دارند. سطح همه کاتالیست‌های آماده شده در جدول ۲ آورده شده است [۲۲].

جدول ۲ سطح BET برای Cr/SiO_2 و کاتالیست‌های CrO_x *

مساحت سطح (m^2/g)	نمونه
۳۰۰	SiO_2
۲۷۸	$\text{Cr}(10) / \text{SiO}_2$
۲۳۰	$\text{Cr}(15) / \text{SiO}_2$
۱۶۰	$\text{Cr}(30) / \text{SiO}_2$
۱۶۷	Cr_2O_3 (آریخت)
۲۲	Cr_2O_3 (400°C و He)
۱۵	Cr_2O_3 (800°C و He)
۷	Cr_2O_3 (تجاری)

* داده‌ها برگرفته از مرجع ۲۲

تبدیل و گزینش‌پذیری کاتالیست‌های Fe/TiO_2 بسیار مشابه کاتالیست‌های $\text{Fe}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ است. سطح ویژه بالای این کاتالیست‌ها نیز منجر به کاهش دمای بیشینه بازده نسبت به کاتالیست مرجع شده است. کاتالیست‌ها با پایه TiO_2 گزینش‌پذیری ذاتی بیشتر و در نتیجه بازده بیشتری در مقایسه با کاتالیست‌های با پایه $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ نشان می‌دهند.

علت دمای پایین بیشینه بازده برای کاتالیست‌های با پایه ZrO_2 ، فعالیت بالای این کاتالیست است. کاتالیست‌های با پایه سیلیکا، رفتار متفاوتی را در مقایسه با کاتالیست‌های دیگر نشان می‌دهند. این کاتالیست بر خلاف کاتالیست‌های دیگر پایداری بالاتری در برابر غیرفعال شدن دارد. این ویژگی در کنار گزینش‌پذیری بالای این کاتالیست موجب می‌شود که این کاتالیست بالاترین بازده را در دمای به نسبت پایین داشته باشد. این مشاهده نمی‌تواند به دلیل سطح ویژه بالای SiO_2 باشد زیرا سطح ویژه آن به تقریب مشابه کاتالیست‌های دیگر است. دلیل فعالیت بالای کاتالیست‌ها با پایه SiO_2 به علت گزینش‌پذیری بالای آن است زیرا این کاتالیست در برابر سولفات‌شدن مقاوم است و در نتیجه فعالیت ذاتی آن افت نمی‌کند. اوهم و همکارانش در سال ۱۹۹۹ اکسایش انتخابی H_2S به گوگرد عنصری در حضور کاتالیست کروم اکسید را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها نشان دادند که CrO_x

اثر بارگذاری Cr بر تبدیل و گزینش‌پذیری در دماهای شده‌اند [۲۲].
متفاوت واکنش، اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها در جدول ۳ آورده

جدول ۳ تبدیل H₂S و گزینش‌پذیری به گوگرد برای کاتالیست‌های متفاوت Cr/SiO₂*
(شرایط واکنش: O₂: ۲٫۵ vol.% و H₂S: ۵ vol.%)

گزینش‌پذیری (%)	تبدیل (%)	دما (°C)	GHSV** (h ⁻¹)	گزینش‌پذیری (%)	تبدیل (%)	دما (°C)	GHSV** (h ⁻¹)	Cr (wt.%)
۸۱٫۲	۱۳٫۲	۲۲۵	۱۲۰۰۰	۸۰٫۱	۴۱٫۱	۲۲۵	۳۰۰۰	۲٫۵
۷۲٫۷	۲۶٫۸	۲۵۰		۷۳٫۵	۵۷٫۸	۲۵۰		
۶۰٫۹	۴۲٫۷	۲۷۵		۸۱٫۰	۶۹٫۲	۲۷۵		
۶۹٫۷	۵۶٫۸	۳۰۰		۸۳٫۱	۷۲٫۰	۳۰۰		
۷۸٫۸	۶۶٫۹	۳۲۵		۸۵٫۳	۷۶٫۷	۳۲۵		
۸۴٫۵	۱۸٫۸	۲۲۵		۸۰٫۸	۴۷٫۸	۲۲۵		۵٫۰
۷۷٫۱	۳۲٫۳	۲۵۰		۷۷٫۴	۶۱٫۹	۲۵۰		
۶۴٫۱	۵۰٫۵	۲۷۵		۸۲٫۶	۶۹٫۵	۲۷۵		
۷۳٫۹	۶۲٫۷	۳۰۰		۸۵٫۵	۷۴٫۱	۳۰۰		
۸۲٫۸	۷۰٫۴	۳۲۵		۸۷٫۲	۷۶٫۶	۳۲۵		
۸۳٫۱	۳۵٫۱	۲۲۵		۸۴٫۰	۶۱٫۷	۲۲۵		۱۰٫۰
۷۲٫۳	۵۱٫۹	۲۵۰		۸۰٫۵	۶۹٫۵	۲۵۰		
۷۵٫۶	۶۴٫۱	۲۷۵		۸۱٫۳	۷۷٫۱	۲۷۵		
۸۰٫۴	۶۶٫۶	۳۰۰		۸۳٫۴	۸۰٫۲	۳۰۰		
۸۳٫۵	۷۲٫۴	۳۲۵		۸۶٫۲	۸۴٫۱	۳۲۵		
۸۰٫۷	۲۰٫۷	۲۲۵		۸۱٫۱	۴۲٫۰	۲۲۵		۱۵٫۰
۷۳٫۸	۳۵٫۴	۲۵۰		۷۴٫۴	۷۵٫۵	۲۵۰		
۶۷٫۸	۴۶٫۹	۲۷۵		۸۱٫۵	۶۶٫۹	۲۷۵		
۷۳٫۱	۵۹٫۲	۳۰۰		۸۳٫۲	۷۳٫۵	۳۰۰		
۸۲٫۱	۶۸٫۰	۳۲۵		۸۶٫۸	۷۸٫۸	۳۲۵		
۸۰٫۹	۱۶٫۶	۲۲۵	۸۰٫۲	۲۸٫۰	۲۲۵	۳۰٫۰		
۷۵٫۴	۳۰٫۱	۲۵۰	۷۳٫۸	۵۴٫۲	۲۵۰			
۶۷٫۲	۴۷٫۰	۲۷۵	۸۰٫۶	۶۴٫۹	۲۷۵			
۷۲٫۲	۵۸٫۴	۳۰۰	۸۲٫۲	۷۰٫۱	۳۰۰			
۸۰٫۴	۶۶٫۸	۳۲۵	۸۵٫۰	۷۵٫۹	۳۲۵			

* داده‌ها برگرفته از مرجع ۲۲

** Gas Hourly Space Velocity

از خاک‌رس به‌علت تخلخل کم و پایداری گرمایی پایین با محدودیت‌هایی همراه است. اصلاح ویژگی‌های خاک‌رس با آب‌کافت اکسیدهای فلزی یا نمک‌های فلزی و با مبادله

کاتالیست‌های با پایه خاک‌رس

کاتالیست‌های خاک‌رس دارای ابعاد نانو هستند و به‌تقریب غیرسمی، ارزان قیمت و فراوانی زیادی دارند. استفاده

فعالیت این کاتالیست‌ها در نسبت $H_2S:O_2$ برابر با ۱:۲ به صورت $V_2O_5 > MnO_2 > CoO > TiO_2 > Fe_2O_3 > Bi_2O_3 > Sb_2O_3 > CuO > Al_2O_3 = MgO = Cr_2O_3 >> Mn_2O_3$ و MgO, V_2O_5 است و کاتالیست‌های V_2O_5, Mn_2O_3 و MgO بیشترین گزینه‌های پذیرایی را نسبت به گوگرد دارند. در دهه گذشته، بیشترین پژوهش‌ها به توسعه کاتالیست‌های بر پایه آهن و وانادیم معطوف بوده است.

کاتالیست‌های آهن

آهن اکسید فعالیت به نسبت بالایی در اکسایش هیدروژن سولفید دارد [۲۲ و ۳۲]، اما گزینش‌پذیری آن پایین است و برای بهبود گزینش‌پذیری نیازمند اکسیژن مازاد است. تلاش‌های زیادی برای بهبود گزینش‌پذیری و پایداری این کاتالیست‌ها صورت گرفته است (به‌طور عمده با افزودن فلز دوم به ساختار آهن اکسید) که در ادامه به آن‌ها پرداخته خواهد شد [۳۲ تا ۳۵]. برپایه پژوهش‌های صورت‌گرفته در سال ۲۰۰۹ [۳۳]، کوپونچو^۴ و همکارانش با تلفیق کاتالیست آهن اکسید با سریا، موفق به افزایش گزینش‌پذیری و پایداری آن در اکسایش انتخابی H_2S به گوگرد شدند. گزینش‌پذیری و عملکرد کاتالیست آهن با مشارکت سریم بهبود می‌یابد. کاتالیست‌های تهیه‌شده در یک راکتور جریان بستر ثابت بررسی شد. در حضور کاتالیست اکسید مخلوط Ce-Fe با نسبت ۱:۱، مقدار تبدیل به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت. همچنین، گزینش‌پذیری نسبت به گوگرد کاتالیست آهن اکسید با ترکیب سریم و پایداری آن، بالا بود. ویژگی‌های فیزیکی نمونه‌های تهیه‌شده در جدول ۴ و تبدیل H_2S در حضور کاتالیست 2Fe-2Ce با غلظت‌های متفاوت اکسیژن در دمای $250^\circ C$ و گزینش‌پذیری نسبت به گوگرد این کاتالیست در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۳].

کاتیون‌های جبران‌کننده بار بین لایه‌های رس و کاتیون‌های غیرآلی بزرگ (کاتیون‌های فلزی بسپارش یا هیدروکسی‌های اولیگومر) انجام می‌شود. این فرایند تخلخل و پایداری مناسب را برای خاک‌رس به ارمغان می‌آورد. با گرم‌شدن، کاتیون‌های هیدروکسی فلزی دچار آب‌زدایی^۱ و هیدروکسیل‌زدایی^۲ می‌شوند و خوشه‌های اکسید فلزی پایداری به‌عنوان ستون یک فضای بی‌لایه‌ای در ابعاد مولکولی ایجاد می‌کنند تا جدایی بین لایه‌های سیلیکات حفظ شود. بسیاری از اکسیدهای فلزی مانند TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3 با این روش اصلاح می‌شوند.

کاتالیست‌های با پایه زئولیت

لی^۳ و همکارانش در سال ۲۰۰۴ اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید در حضور زئولیت NaX و KX را بررسی کردند [۳۰]. بازده عنصر گوگرد در حضور زئولیت-NaX در ۴ ساعت اول و در دمای $225^\circ C$ حدود ۹۰ درصد به‌دست آمد، ولی در ۴۰ ساعت پس از شروع واکنش به تدریج به ۵۵ درصد کاهش یافت. با این حال، بازده گوگرد اولیه بر زئولیت-KX پس از ۴۰ ساعت در $250^\circ C$ برابر با ۸۶ درصد به‌دست آمد. غیرفعال‌شدن کاتالیست‌های زئولیت-NaX و KX به دلیل ایجاد پوشش یک ترکیب گوگردی با اکسایش انتخابی H_2S بر آن‌ها است.

کاتالیست‌های بدون پایه

کاتالیست‌های اکسید فلزها

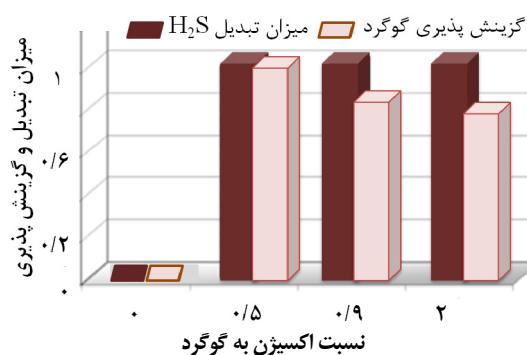
نرخ واکنش اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید و واکنش کلوس، با استفاده از چندین فلز اکسید ($Al_2O_3, V_2O_5, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3, CoO, CuO, MgO, TiO_2, Bi_2O_3, Sb_2O_3$) [۲۹] بررسی شده است. ترتیب

جدول ۴ ویژگی‌های فیزیکی کاتالیست‌ها*

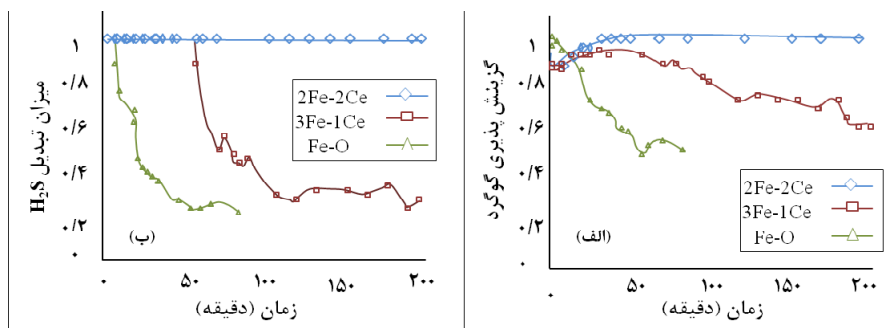
کاتالیست	Fe / Ce نسبت مولی (در محلول)	فاز بلوری	اندازه بلور (nm)	مساحت سطح BET (m ² /g)
Fe-O	۱/۰	α -Fe ₂ O ₃	۳۱٫۶۵	۱۲
3Fe-1Ce	۳/۱	Amorphous+CeO ₂	۵٫۰۷	۵۲
2Fe-2Ce	۱/۱	CeO ₂ + Amorphous	۵٫۶۰	۶۰

* داده‌ها برگرفته از مرجع ۳۳

به‌طور ویژه، کاتالیست 2Fe-2Ce با نسبت مولی برابر از آهن و سریم فعالیت و گزینش‌پذیری بسیار بالایی در دمای ۲۶۰ °C دارد. تبدیل هیدروژن سولفید و گزینش‌پذیری کاتالیست برابر ۹۹ درصد، تحت شرایط عملیاتی با سرعت فضایی 21000 h^{-1} ، غلظت هیدروژن یک درصد و نسبت استوکیومتری اکسیژن به هیدروژن سولفید برابر با ۰٫۵ بود (شکل ۵). در ارزیابی این کاتالیست، تولید FeS₂ را از دلایل کاهش فعالیت کاتالیستی دانسته‌اند [۳۳]. همچنین، کاتالیست آهن با ارتقاءدهنده‌های آنتیمونی و قلع فعالیت بالایی در گستره‌ای وسیع از دما دارد [۳۴]. کاتالیستی با نسبت Sb:Fe برابر با ۲:۳ دارای بازده ۱۰۰ درصد در گستره دمایی ۲۱۰ تا ۲۸۰°C است و فعالیت و گزینش‌پذیری بهتری نسبت به سایر نسبت‌های Fe/Sb دارد. عملکرد مناسب این کاتالیست، به برهم‌کنش FeSbO₄ با Fe₂O₃ نسبت داده شده است. در هم‌افزایی اثر آهن و قلع، برای کاتالیستی با نسبت Sn:Fe برابر با ۱ بهترین فعالیت کاتالیستی با بازده تولید گوگرد ۱۰۰ درصد در گستره دمایی ۲۴۰ تا ۳۰۰ °C مشاهده شده است (جدول ۵) [۳۴].



شکل ۴ مقادیر تبدیل H₂S و گزینش‌پذیری به گوگرد برای کاتالیست 2Fe-2Ce (داده‌های نمودار برگرفته از مرجع ۳۳ با اخذ مجوز)



شکل ۵ فعالیت تبدیل هیدروژن سولفید (الف) و گزینش‌پذیری به گوگرد (ب) در دمای ۲۵۰ °C و نسبت استوکیومتری اکسیژن به هیدروژن سولفید برابر با ۰٫۵. در حضور کاتالیست‌های آهن-سریم (داده‌های نمودارها برگرفته از مرجع ۳۳ با اخذ مجوز)

جدول ۵ عملکرد کاتالیست‌های آهن- قلع در واکنش اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید

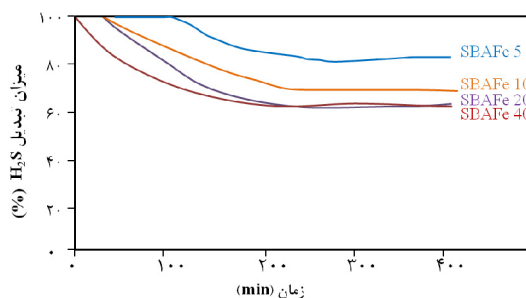
گزیتمش پذیری (%)	تبدیل (%)	دما (°C)	مساحت سطح BET(m ² /g)		Fe:Sb=۰:۱
			کاتالیست مستعمل	کاتالیست تازه	
-	-	۲۰۰			
-	-	۲۱۰			
۱۰۰	۴/۳	۲۲۰	< ۱	< ۱	۰:۱
۱۰۰	۵/۱	۲۴۰			
۱۰۰	۷/۰	۲۶۰			
۱۰۰	۱۶/۷	۲۸۰			
۱۰۰	۲۸/۲	۲۰۰			
۱۰۰	۲۹/۷	۲۱۰	< ۱	< ۱	۱:۳
۱۰۰	۳۰/۱	۲۲۰			
۱۰۰	۴۱/۰	۲۴۰			
۸۴/۱	۶۴/۰	۲۶۰			
۵۸/۷	۱۰۰	۲۸۰			
۱۰۰	۲۵/۶	۲۰۰	< ۱	< ۱	۳:۴
۱۰۰	۲۸/۸	۲۱۰			
۱۰۰	۳۲/۲	۲۲۰			
۹۴/۸	۵۴/۶	۲۴۰			
۸۴/۵	۸۹/۶	۲۶۰			
۳۳/۶	۱۰۰	۲۸۰			
۱۰۰	۹۸/۶	۲۰۰	< ۱	۱۲	۳:۲
۱۰۰	۱۰۰	۲۱۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۲۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۴۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۶۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۸۰			
۱۰۰	۶۷/۰	۲۰۰	< ۱	۱۸	۵:۲
۱۰۰	۸۳/۶	۲۱۰			
۱۰۰	۸۷/۴	۲۲۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۴۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۶۰			
۹۴/۲	۱۰۰	۲۸۰			
۱۰۰	۹۴/۱	۲۰۰	۵	۷۸	۱:۰
۱۰۰	۹۶/۹	۲۱۰			
۱۰۰	۹۷/۰	۲۲۰			
۱۰۰	۱۰۰	۲۴۰			
۹۰/۸	۱۰۰	۲۶۰			
۷۲/۸	۱۰۰	۲۸۰			

فلزهای مولیبدن، منیزیم [۳۷]، آهن، بیسموت، کروم، تیتانیوم، منگنز، زیرکونیم [۳۸] و فلزهای قلیایی [۳۹ و ۴۰] بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند. کاتالیست وانادیم بهبود یافته با آهن، بیسموت، کروم، تیتانیوم، منگنز و زیرکونیم تحت شرایط $H_2S:O_2$ برابر با ۵:۲/۵ در دماهای متفاوت و در حضور ۳۰ درصد آب مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. در این بین، تنها کاتالیست $TiVO_x$ فعالیت پایداری (بدون غیرفعال شدن) در مدت ۵۰ ساعت داشته است به گونه‌ای که بازده فرایند و گزینش پذیری کاتالیست نسبت به گوگرد در دمای‌های پایین‌تر ($230^\circ C$) به ترتیب برابر ۸۵ و ۹۰ درصد بوده است. اما کاتالیست‌های $BiVO_x$ و ZrV_2O_7 فعالیت کاتالیستی بالایی در دماهای بالاتر ($250^\circ C$) نشان داده‌اند. لازم به ذکر است که سایر گزینه‌های ذکر شده در طول واکنش غیرفعال شده‌اند که علت غیرفعال شدن آن‌ها را به تبدیل نسبی فازهای $FeVO_x$ ، $MnVO_x$ و $CrVO_x$ به FeS_2 و تولید فاز بی‌ریخت کروم نسبت داده‌اند. برای کاتالیست $BiVO_x$ با نسبت V:Bi برابر با ۱:۲، تبدیل ۹۹ درصد و گزینش پذیری ۱۰۰ درصد در دمای $200^\circ C$ (بدون حضور آب) به دست آمده است. این فعالیت بی‌همتا را می‌توان به حضور فازهای Bi_2S_3 ، $Bi_4V_6O_2$ و $BiVO_4$ نسبت داد. در این شرایط، کاتالیست وانادیم مولیبدن با نسبت V:Mo برابر با ۵ بهترین فعالیت را در این گروه داشته است (تبدیل ۸۰ درصد با گزینش پذیری ۹۹ درصد) که این عملکرد مناسب را به اثر هم‌افزایی در حالت $Mo_6V_9O_{40}$ نسبت داده‌اند [۳۸].

مزایا و معایب کاتالیست‌های فرایند اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید

جدول ۶ ویژگی‌های تعدادی از کاتالیست‌ها با پایه و فلز فعال متفاوت و عملکرد آن‌ها در واکنش سوپرکلاوس را نشان می‌دهد. برپایه این جدول، گزینش‌پذیری و بازده در این پژوهش‌ها، متفاوت است.

در مطالعه دیگری، اثر هم‌افزایی وانادیم با آهن بررسی شده است که نشان از عملکرد بی‌همتای این کاتالیست با بازده ۹۹ درصد در دمای $220^\circ C$ در سرعت فضایی بالا ($3000 h^{-1}$) است [۲۳]. عملکرد مناسب این کاتالیست را به مساحت سطح بالای آن نسبت داده‌اند. همچنین، فلزهایی مانند نیکل، کروم [۳۲] و مولیبدن [۳۵] برای بهبود فعالیت آهن به کار گرفته شده‌اند. در مطالعه‌های دیگری اثر هم‌افزایی آهن و SBA^1 در تبدیل هیدروژن سولفید نیز بررسی شده است. فاز آهن شکل گرفته وابستگی زیادی به نسبت Si/Fe دارد. مشاهده شده که با افزایش نسبت آهن، میزان فعالیت کاتالیست در دمای $200^\circ C$ کاهش می‌یابد و برای کاتالیست $SBA-Fe_5$ تبدیل ۹۰ درصد با گزینش‌پذیری ۹۹ درصد در دمای $200^\circ C$ و نسبت $H_2S:Air:He$ برابر با ۹۳/۸:۵:۱/۲ به دست آمده است (شکل ۶). غیرفعال شدن این گروه کاتالیست‌ها را به تشکیل گونه‌های سولفاتی نسبت داده‌اند [۳۶].



شکل ۶ فعالیت گوگردزایی انتخابی در دمای $200^\circ C$ (داده‌های نمودارها برگرفته از مرجع [۳۶])

کاتالیست‌های وانادیم

کاتالیست‌های حاوی وانادیم، هم در حالت استوکیومتری و هم با مقادیر اکسیژن اضافی فعالیت بالایی دارند. افزون‌برآن، از اثر هم‌افزایی با یک و یا دو فلز دیگر، برای بهبود فعالیت وانادیم استفاده می‌شود که در این میان

به‌طور کلی، کاتالیست‌های مورد استفاده برای اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید به گوگرد در جدول ۷ جمع‌آوری و مزایا و معایب هر یک به‌طور جداگانه عنوان شده است [۱۷].

جدول ۶ ویژگی‌های تعدادی از کاتالیست‌های متفاوت و عملکرد آن‌ها در واکنش سوپرکلاوس

مراجع	بازده (%)	گزینش پذیری (%)	حجم حفره (cm ³ /g)	BET (m ² /g)	ترکیب درصد اجزا	کاتالیست
[۱۳]	۹۶-۸۴	۸۸-۹۶	~۰/۰۰۱	-	Si:Al = ۱:۴ و ۱:۲	Fe ₂ O ₃ / SiO ₂ Fe ₂ O ₃ /α-Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ / SiO ₂ -α-Al ₂ O ₃
[۴۱]	~۸۵	-	۱/۱	۴۵	Fe = ۵ و Zn = ۱۰	Fe,Zn/ SiO ₂
[۴۲]	۹۵	۸۴-۹۶	~۱/۱	۵۱	Na:Fe = ۱:۵	Fe,Na/SiO ₂
[۴۳]	۸۴	۸۶	-	۶۹۴	Fe = ۴/۵ wt% Cr = ۰/۵ wt%	Fe,Cr/α-Al ₂ O ₃
[۴۴]	۸۶	۹۳	۰/۷۵	۴۵/۹	Fe = ۴ wt% Cr = ۱ wt%	Fe,Cr/SiO ₂
[۴۵]	۹۰	۷۰	--	۸۷	Fe = ۳ wt% V = ۳/۸ wt%	Fe,V /Al ₂ O ₃
[۴۵]	۹۰	۷۱	--	۹۲	Fe = ۳ wt% V = ۳/۸ wt% Ag = ۰/۴ wt%	Fe,V,Ag/Al ₂ O ₃
[۴۶]	۹۵	۱۰۰	-	-	V:Mg = ۱:۱	V,Mg/SiO ₂
[۴۷]	۹۸	۹۸	-	-	Fe/Ce~۱۰-۱	Fe,Ce/α-Al ₂ O ₃
[۴۸]	~۹۷	~۹۷	--		Fe = ۱۰-۳۴ wt% V = 0, 0.4, 0.8 wt%	Fe,V/TiO ₂ (Anatase)
[۱۴]	۸۱	۹۰	۰/۳	۳۵	Fe = ۵ wt%	Fe/Al ₂ O ₃
[۱۴]	-	۵۰	۰/۲۲	۲۱	Fe = ۵ wt%	Fe/MgO
[۱۴]	۸۷	۹۲	۰/۳۴	۴۲	Fe = ۵ wt%	Fe/ TiO ₂
[۱۴]	۷۸	۸۸	۰/۱۹	۳۴	Fe = ۵ wt%	Fe/ZrO ₂
[۱۴]	۹۴	۹۷	۰/۸	۴۵	Fe = ۵ wt%	Fe/SiO ₂
[۳۳]	۹۹	-	-	۶۰	Fe:Ce:۱:۱	Fe-Ce
[۴۹]	۸۷-۹۵	~۱۰۰	۰/۷۳-۰/۵۱	۴۷۲-۳۵۱	Fe = ۳-۸ wt%	Fe/Al-Laponite
[۵۰]	۸۵-۹۰	~۹۵	۰/۴۴-۰/۴۰	۱۶۱-۱۰۹	V = ۱۶ wt% Si:Zr = ۵ یا Si:Ti = ۵	V ₂ O ₅ /PCH (Pillars Si, Si-Zr or Si-Ti)
[۲۲]	۷۲	۸۶	۱/۱۳	۲۷۸	Cr = ۱۰ wt%	Cr/SiO ₂
[۲۵]	~۸۵	V=۱۶wt% برای ۹۵	۰/۷۳-۰/۵۱	۱۴۲-۲۹۱	V = ۱-۱۰۰ wt%	VO _x /SiO ₂
[۳۰]	~۹۳	۱۰۰	-	-	K or Na = ۵ wt%	Zeolite-NaX & -KX
[۵۱]	~۸۵	~۱۰۰	-	-	Na:V = ۱:۱ K:V = ۱:۱	V ₂ O ₅ /Zeolite-NaX V ₂ O ₅ /Zeolite-KX

جدول ۷ مزایا و معایب انواع کاتالیست‌های به‌کارگرفته‌شده در فرایند سوپرکلاوس

کاتالیست	مزایا	معایب
کربنی	ظرفیت جذب بالا دمای عملیاتی پایین پایداری ترمودینامیکی	فرایند ناپیوسته برای غلظت پایین H_2S تولید فراورده جانبی (CS_2 و COS)
فلزهای اکسیدی و فلزها بر پایه اکسیدها	عملکرد بالای کاتالیستی ساخت آسان کاتالیست برای غلظت به نسبت زیاد H_2S	پایداری عملکرد در نسبت‌های مشخصی از $H_2S/O_2/H_2O$ دمای به نسبت بالای واکنش (بیشتر از $200^\circ C$)
کاتالیست‌های بر پایه خاکرس	دوستدار محیط‌زیست قابلیت واپایش ویژگی‌ها برای کاربری متفاوت عملکرد کاتالیستی بالا کاهش پذیری بالا	نیازمند پژوهش و توسعه بیشتر

نتیجه‌گیری

با توجه به مطالعه‌های انجام شده، یکی از عامل‌های تأثیرگذار در عملکرد کاتالیست، پایه آن است. پایه با فراهم آوردن سطح ویژه، بر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست تأثیر گذار است. از سوی دیگر، کاتالیست‌های حاوی حفره‌های میکرو مانند پایه‌های کربنی، به‌علت چگالش موئین گوگرد درون آن‌ها و مقاومت مکانیکی پایین، کمتر در صنعت استفاده می‌شوند. کاتالیست‌ها بر پایه اکسیدهای فلزی، در فرایندهای پیوسته اکسایش انتخابی هیدروژن سولفید بیشتر موردتوجه قرار گرفته‌اند. از مزایای آن‌ها به‌کارگیری

غلظت‌های بیشتر هیدروژن سولفید و به‌کارگیری سرعت‌های فضایی به مراتب بالاتر نسبت به کاتالیست‌های کربنی است. اکسیدهای TiO_2 ، Al_2O_3 ، SiO_2 پرکاربردترین پایه‌ها در صنعت کاتالیست هستند. کاتالیست بر پایه تیتانیوم اکسید در حضور بخار آب، به‌علت تشکیل رسوب گوگرد به جای سولفات و سولفیدشدن تیتانیوم اکسید، به‌آسانی سمی می‌شود. بنابراین، شرط استفاده از این فرایند، عدم حضور آب است. در حالی که در فرایند سوپرکلاوس، وجود بخار آب تا ۳۰ درصد مجاز و گاهی لازم است.

مراجع

- [1] Aghabozorg, H.R.; Sadegh Hassani, S.; "Removal of pollutants from environment using sorbents and nanocatalysts" in: "Advanced Environmental Analysis", 74-89, RSC Publisher, U.K., 2016.
- [2] Daraee, M.; Sadegh Hassani, S.; Iranian Chemical Engineering Journal 105, 18-31, 1398.
- [3] Saedirad, R.; Taghvaei Ganjali, S.; Bazmi, M.; Rashidi, A., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 82, 10-22, 2018.
- [4] Daraee, M.; Saedirad, R.; Rashidi, A.; Journal of Solid State Chemistry 278, 120866, 2019.
- [5] Saedirad, R.; Taghvaei Ganjali, S.; Rashidi, A.; Bazmi, M.; ChemistrySelect. 5(1), 231-243, 2020.
- [6] Saedirad, R.; Ghasemy, E.; Rashidi, A.; Journal of Environmental Chemical Engineering 9, 1, 104806, 2021.
- [7] Saedirad, R.; Rashidi, A.; Daraee, M.; Bazmi, M.; Askari, S.; ChemistrySelect. 5(43), 13530-13536, 2020.

- [8] Rashidi, A.; Mohammadzadeh, F.; Sadegh Hassani, S.; "Hydrodesulfurization (HDS) process based on nano-catalysts: The role of supports" in: "Nanotechnology in Oil and Gas Industries", 193-210, Springer Nature, Switzerland, 2018.
- [9] Shahsavand, A.; Enferadi, A.; Iranian Chemical Engineering Journal 8, 39-50, 2009.
- [10] Sadighi, S.; Mohaddesi, S.R.S.; Rashidzadeh, M.; Chem. Rev. 107, 2411-2502, 2007.
- [11] Sadighi, S.; Mohaddecy, S.R.S.; Rashidzadeh, M.; Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis 15, 465-475, 2020.
- [12] Sadighi, S.; Mohaddecy, S.R.S.; Rashidzadeh, M.; Nouriasl, P.; Petroleum Chemistry 60, 321-328, 2020.
- [13] Borsboom, J.; Van Nisselrooij, P.F.M.T., Patent No. EP1295848A1 2004.
- [14] Terörde, R.J.A.M.; Van den Brink, P.J.; Visser, L.M.; Van Dillen, A.J.; Geus, J. W.; Catalysis Today 17, 217-224, 1993.
- [15] Van Nisselrooy, P.F.M.T.; Lagas, J.A.; Catal. Today 16, 263-271, 1993.
- [16] Warners, V.; WO Patent 056828 A1, 2018.
- [17] Zhang, X.; Tang, Y.; Qu, S.; Da, J.; Hao, Z.; ACS Catalysis 5(2), 1053-1067, 2015.
- [18] Steijns, M.; Mars, P.; Journal of Catalysis 35(1), 11-17, 1974.
- [19] Fang, H.B.; Zhao, J.T.; Fang, Y.T.; Huang, J.J.; Wang, Y.; Fuel. 108, 143-148, 2013.
- [20] Shinkarev, V.; Kuvshinov, G.; Zagoruiko, A.; Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 123(2), 625-639, 2018.
- [21] Chun, S.W.; Jang, J.Y.; Park, D.W.; Woo, H.C.; Chung, J.S.; Applied Catalysis B: Environmental 16, 235-243, 1998.
- [22] Uhm, J.H.; Shin, M.Y.; Zhidong, J.; Chung, J.S.; Applied Catalysis B: Environmental 22, 293-303, 1999.
- [23] Park, S.E.; Ryoo, R.; Ahn, W.S.; Lee, C.W.; Chang, J.S.; "Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [24] Shin, M-Young.; Won Park, D.; Shik, C.; Catalysis Today 63(2), 405-411, 2000.
- [25] Shin, M- Young.; Applied Catalysis A: General 211(2), 213-225, 2001.
- [26] Terörde, R.J.A.M.; de Jong, M.C.; Crombag, M.J.D.; van den Brink, P.J.; van Dillen, A.J.; Geus, J.W.; "Selective oxidation of hydrogen sulfide on a sodium promoted dion oxide on silica catalyst" in "New developments in selective oxidation II", Elsevier, U.S., 1993.
- [27] Bukhtiyarova, G.A.; Delii, I.V.; Sakaeva, N.S.; Kaichev, V.V.; Plyasova, L.M.; Bukhtiyarov, V.I.; Reaction Kinetics and Catalysis Letters 92(1), 89-97, 2007.
- [28] Reverberi, A-Pi.; Jaromír Klemeš, J.; Sabev Varbanov, P.; Bruno, F.; Journal of cleaner production 136, 72-80, 2016.
- [29] Batygina, M. V.; Dobrynkin, N. M.; Kirichenko, O. A.; Khairulin, S. R.; Ismagilov, Z. R.; Reaction Kinetics and Catalysis Letters 48(1), 55-63, 1992.
- [30] Lee, J.D.; Jun, J.H.; Park, N.K.; Ryu, S.O.; Lee, T.; Korean Journal of Chemical Engineering 22(1), 36-41, 2005.
- [31] Davydov, A.A.; Marshneva, V.I.; Shepotko, M.L.; Applied Catalysis A: General. 244(1), 93-100, 2003.
- [32] Laperdrix, E.; Costentin, G.; Nguyen, N.; Studer, F.; Lavalley, J.C.; Catalysis Today 61, 149-155, 2000.
- [33] Koyuncu, D.E.; Yasyerli, S.; Industrial & Engineering Chemistry Research 48(11), 5223-5229, 2009.
- [34] Li, K.T.; Yen, C.S.; Shyu, N.S.; Applied Catalysis A: General 156(1), 117-130, 1997.
- [35] Kersen, Ü.; Keiski, R.L.; Catalysis Communications 10(7), 1039-1042, 2009.
- [36] Reyes-Carmona, Á.; Soriano, M.D.; Nieto, J.M.L.; Jones, D.J.; Jiménez-Jiménez, J.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Catalysis Today 210, 117-123, 2013.
- [37] Li, K.T.; Huang, M.Y.; Cheng, W.D.; Industrial & Engineering Chemistry Research 35(2), 621-626, 1996.
- [38] Shin, M.Y.; Park, D.W.; Chung, J.S.; Applied Catalysis B: Environmental 30(3-4), 409-419, 2001.
- [39] Soriano, M.D.; Rodríguez-Castellón, E.; García-González, E.; Nieto, J.L.; Catalysis Today 238, 62-68, 2014.

- [40] Soriano, M.D.; Nieto, J.L.; Ivars, F.; Concepcion, P.; Rodríguez-Castellón, E.; *Catalysis Today* 192(1), 28-35, 2012.
- [41] Geus, J.W.; Terörde, R.J.A.M.; U.S. Patent 6919296, 2005.
- [42] Terorde, R.J.A.M.; Geus, J.W.; U.S. Patent 5814293, 1998.
- [43] Berben, P H.; Geus, J.W.; U.S. Patent 4818740, 1989.
- [44] van den Brink, P. J.; Geus, J.W.; U.S. Patent 5352422, 1994.
- [45] Sugier, A.; Courty, Ph.; Deschamps, A.; Gruhier, H.; U.S. Patent 4277458, 1981.
- [46] Li, K.T.; Huang, M.Y.; Cheng, W.D., U.S. Patent 5653953, 1997.
- [47] Li, K.T.; Ker, Y.C.; U.S. Patent 5700440, 1997.
- [48] Yang, N.; Yang, Y.; Zhang, X.; An, R.; Hao, C.; Zhang, Y.; Zhu, Y., U.S. Patent 10166531, 2019.
- [49] Soriano, M.D.; Rodríguez-Castellón, E.; García-González, E.; Nieto, J.L.; *Catalysis Today*. 238, 62-68, 2014.
- [50] Antonio, C.; Dolores S., M.; Natoli, A.; Castellón, E-R.; López Nieto, J-M. *Materials* 11(9), 1562, 2018.
- [51] Lee, J.D.; Han, G.B.; Park, N.K.; Ryu, S.O.; Lee, T.; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 12(1), 80-85, 2006.

A review of superclaus process catalysts for sulfur recovery

S. Sadegh Hassani^{1,2,*}, R. Saeedirad³, E. Yaghoobpour⁴, A. Cheshmeh Roshan^{2,4}, S. Sadighi^{2,5}, M. Mashayekhi^{2,4}

1. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
2. Gas Processing Institute (GPI), Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
3. Researcher of Organic Chemistry, Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
4. Researcher of Chemical Engineering, Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.
5. Assistant Prof. of Chemical Engineering, Catalysis Development Technologies Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran.

Abstract: Hydrogen sulfide is a by-product of processes related to fossil fuels (such as natural gas and crude oil). Selective oxidation of hydrogen sulfide process (superclaus) following the claus process used to convert residual hydrogen sulfide to sulfur and plays a major role in controlling and reducing pollutant gases. The catalysts used in this process play a very important role in the production efficiency of elemental sulfur and various materials can be used as catalysts to decrease hydrogen sulfide. These catalysts have specific surface area, porosity, mechanical resistance, particle size distribution, acidity, and other special properties that distinguish them for converting hydrogen sulfide to sulfur. In this study, different types of catalysts that used in the superclaus process are investigated. In this regard, support based catalysts including metal oxides, carbon compounds, zeolites and clays supports as well as supportless catalysts including metal oxides, iron, and vanadium in the selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur are investigated.

Keywords: Superclaus, Hydrogen sulfide, Sulfur, Selective oxidation