

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره سه، خرداد ماه ۹۹

## بازیافت کاتالیست های مستعمل واحد کلاوس پالایشگاه های گاز طبیعی و استفاده از آن ها جهت سنتز جاذب های کامپوزیتی پوشیده با پلی پیرول به منظور حذف سرب از محلول آبی

نیما فلاح<sup>۱</sup>

طیبه جوهری<sup>۲</sup>

محمد رضا طوسی جمالی<sup>۳\*</sup>

[mrtoosi@gmail.com](mailto:mrtoosi@gmail.com)

محمد حسن پیروی<sup>۴</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۷/۲/۵

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۱/۳

### چکیده

**زمینه و هدف:** فرایندهای کاتالیستی در صنایع نفت و گاز و در زمینه پالایش، خالص سازی و تولید محصولات با ارزش افزوده بیش تر از اهمیت بسیار زیادی برخوردارند. در این میان احیای کاتالیست های مستعمل و استفاده از آن ها می تواند کمک شایانی در رفع معضلات مربوط به نگهداری این نوع پسماندها در پالایشگاه های کشور نماید. در این تحقیق احیای کاتالیست های مستعمل کلاوس در واحد بازیافت گوگرد (واحد SRU) و استفاده از آن جهت تهیه کامپوزیت آلومینا/پلی پیرول به عنوان جاذب مناسب جهت حذف سرب از محلول های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

**روش بررسی:** احیای کاتالیست ها به دو روش استفاده از آب داغ و استفاده از محلول سود و سپس حذف کک به روش حرارتی انجام شد. شناسایی و آنالیز کاتالیست های احیا شده بوسیله تکنیک های XRD، XRF و FTIR و BET صورت گرفت. سنتز کامپوزیت آلومینا/پلی پیرول با استفاده از پلیمریزاسیون درجا روی بستر آلومینای احیا شده صورت گرفت و قابلیت آن جهت حذف سرب از محلول آبی در شرایط مختلف اعم از pH محلول، غلظت های مختلف سرب، دما و مقدار جاذب اندازه گیری شد.

۱- کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی قائمشهر، ایران.

۲- کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی ساوه، ایران.

۳- دانشیار گروه شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی قائمشهر، ایران \* (مسئول مکاتبات).

۴- دانشیار گروه شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست، گروه شیمی نفت و کاتالیست، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

**یافته ها:** نتایج به دست آمده نشان داد که احیای کاتالیست ها موجب حذف ناخالصی ها و کاهش گوگرد به میزان قابل توجهی گردید و تأثیری بر ساختار کاتالیست نداشت. سطح ویژه کاتالیست از  $84 \text{ m}^2/\text{g}$  در نمونه مستعمل به  $186 \text{ m}^2/\text{g}$  افزایش و مقدار گوگرد از  $2/53\%$  به  $0/05-0/07\%$  کاهش یافت.

**بحث و نتیجه گیری:** نتایج نشان داد که کامپوزیت ساخته شده توانایی بالایی در حذف یون های سرب از آب دارد. رفتار جذبی براساس هم دمای لانگمویر و سینتیک شبه مرتبه دوم تعیین گردید.

**واژه های کلیدی:** بازیافت کاتالیست مستعمل، آلومینای فعال، پلی پیرول، جاذب کامپوزیتی، سرب.

# **Recycling the Spent Catalysts of Claus Unit in Natural Gas Refineries and Their Application for Synthesis of Composite Adsorbents Coated by Polypyrrole for the removal of lead ions**

**Nima Fallah<sup>1</sup>**

**Tayyebeh Johari<sup>2</sup>**

**Mohammad Reza Toosi<sup>1\*</sup>**

[mrtoosi@gmail.com](mailto:mrtoosi@gmail.com)

**Mohammad Hasan Peyrovi<sup>3</sup>**

Admission Date: April 25, 2018

Date Received: January 23, 2018

## **Abstract**

**Background and Objective:** Catalytic processes in oil and gas industries are very important for refining, purification and production of useful compounds. Regeneration of spent catalysts is interested due to their environmental problems as solid wastes in the refineries. Activated alumina is a very useful catalyst in gas refinery for conversion of hydrogen sulfide to the elemental sulfur in Claus unit. In this paper regeneration of spent catalyst of Claus process in Sulfur Recovery Unit (SRU) and application of it for synthesis of polypyrrole/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite as an adsorbent of lead ion was investigated.

**Method:** Catalyst regeneration was performed via washing by water or caustic washing and then thermal process. Characterization and analysis of catalysts were performed by XRF, XRD, FTIR, and BET measurements. Polypyrrole / $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite was synthesized by in situ polymerization and used for removal of lead ions in batch experiments and different values of pH, lead concentration and temperature.

**Findings:** Results showed that regeneration process caused to removal of impurities and sulfur without any change in the catalyst structure. Specific area of catalyst increased from  $84 \text{ m}^2/\text{g}$  in spent catalyst to  $186 \text{ m}^2/\text{g}$  in regenerated sample while the sulfur content decreased from 2.53% to 0.005-0.007%.

**Discussion and Conclusion:** The results indicated that the composite showed high ability for lead removal. Adsorption behavior was determined as Langmuir isotherm and pseudo-second order kinetic.

**Keywords:** Recycling the Spent Catalyst, Activated Alumina, Polypyrrole, Composite Adsorbent, Lead

---

1- Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran. *\*(Corresponding Author)*

2- Department of Chemistry, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

3- Faculty of Chemistry Science and Petroleum, Department of Physical Chemistry, University of Shahid Beheshti, Tehran

## مقدمه

امروزه بازیافت کاتالیست های مستعمل با توجه به گسترش صنایع مرتبط با نفت و گاز در سراسر جهان و مصرف زیاد کاتالیست ها هم از نظر اقتصادی و هم از نظر زیست محیطی مسأله مهمی است. این مسأله محققان را برآن داشت تا به ساخت کاتالیست های بهتر و استفاده بیش تر از آن ها در یک فرایند توسعه یافته راکتوری اهتمام ورزند. طی این دوره به طور متوسط ۱۲۰۰۰ تن کاتالیست در سال مصرف و به موازات آن توسعه فرایند احیای مستعمل در سطح اتحادیه اروپا مطرح شد (۱). در کشور ما متأسفانه اغلب کاتالیستهای مستعمل بلااستفاده می مانند. در اغلب صنایع مرتبط با نفت و گاز مانند پالایشگاه های نفت، گاز و مجتمع های پتروشیمی در قالب طرح های جامع مدیریت پسماند اقدام به دفن یا انبار کردن کاتالیست های مستعمل می کنند که این خود هزینه های زیادی بر دوش صنایع مذکور متحمل می سازد. در حالی که این کاتالیست های مستعمل که عمدتاً پایه دار هستند این قابلیت را دارند تا با احیا و بازیافت مجدد کاربردهای مناسبی در صنایع مرتبط برای آن ها یافت.

فرایند کلاوس یک فرایند عمومی کاتالیستی در پالایشگاه های گاز طبیعی برای حذف گاز  $H_2S$  و تبدیل آن به گوگرد عنصری مورد استفاده قرار می گیرد. کاتالیست مورد استفاده در این فرایند آلومینای فعال شده است (۲). فعالیت یک کاتالیست کلاوس مستقیماً به سایت های فعالی بستگی دارد که روی سطح در دسترس هستند. این سایت ها محلی برای هیدرولیز ترکیبات گوگردی مانند  $CS_2$  و  $COS$  هستند. چنان چه مقدار سطح ویژه کم تر از  $120 \text{ m}^2/\text{gr}$  شود هیدرولیز روی واکنش تعادلی تأثیر می گذارد که عموماً موجب تشکیل سولفات می شود. همچنین تشکیل کک در حضور ترکیبات هیدروکربنی عامل مهم دیگر غیر فعال شدن کاتالیست است. سایت های بازی در کاتالیست موجب جذب شیمیایی قوی  $SO_2$  که نیاز اصلی واکنش کلاوس است شده و موجب تشکیل سولفات آلومینیوم می شود (۳، ۴). علاوه بر ترکیبات گوگردی گونه های مختلفی از کربن و کک روی کاتالیست نشست می کنند و باعث گرفتگی سطح فعال و منافذ آن ها می شود.

فرایند بازیافت کاتالیست ناهمگن به سه صورت انجام می شود: حرارتی، شیمیایی و فیزیکی- مکانیکی. با استفاده از حرارت دهی با برنامه ریزی دمایی مشخص می توان گونه های مختلف کربنی و گوگردی را از روی کاتالیست زدود. این فرایند گازی کردن کربن (Gassification) نامیده می شود. برای زدودن کربن از روی سطح کاتالیست از گازهای مختلفی می توان استفاده کرد. بیش ترین کاربرد مربوط به گازهای اکسیژن، هیدروژن، متان و بخار آب است. نوع گاز بکار رفته به نوع کاتالیست و نوع کربن نشسته روی سطح کاتالیست و دمای احیا بستگی دارد (۵-۷). ساختار کربن نشسته روی سطح کاتالیست روی دمای احیا نیز تأثیر می گذارد. به عنوان مثال، کربن گرافیتی در شرایط سخت تری از روی سطح کاتالیست جدا می شود و گازی کردن آن به دمای بیش تری احتیاج دارد. Walker و همکاران (۸) گزارش دادند که سرعت نسبی احیای کاتالیست در دمای  $800$  سانتی گراد برای گازهای  $O_2$ ،  $H_2O$ ،  $CO_2$  و  $H_2$  به ترتیب  $1.0^4 * 3/5$ ،  $1.0^3$ ،  $1.0^2 * 3/33$  و  $1$  است. ساختار کربن نشسته شده و اثرات فلز روی گازی شدن تأثیر دارد. به عنوان مثال حضور نیکل در کاتالیست می تواند سرعت گازی شدن را افزایش دهد (۹). اهمیت ساختار کک از آنجاست که کربن نشسته شده روی سطح به صورتی گازی می شود که گونه های حد واسط مختلفی تشکیل می شوند (۱۰). به عبارت دیگر وقتی که شرایط به گونه ای است که بیش تر گرافیت بوجود می آید گازی سازی کار مشکلی خواهد بود و به دمای بالاتری نیاز است (۸). شستشوی کاتالیست یک فرایند مؤثر و مفید است همیشه این فرایند لازم و ضروری نیست ولی در اغلب موارد توصیه می شود. Heck و Farrauto (۱۱) گزارش دادند که شستشوی اسیدی و قلیایی مونولیت های حاوی پلاتین در احیای آن مؤثر هستند. این نوع شستشو باعث حذف ترکیبات معدنی زاید روی سطح کاتالیست می شود. شستشوی کاتالیست همراه با انحلال فیزیکی و یا شیمیایی ناخالصی های روی سطح کاتالیست موجب تولید نمک های محلول می شود که به هر صورت از آن جدا می شود. از دیگر موارد احیا جهت حذف عوامل رسوبی روی سطح کاتالیست می توان به سایش کاتالیست اشاره کرد که یک روش مکانیکی است. به عنوان مثال

در روش اول ابتدا مقدار معینی از کاتالیست در داخل کوره الکتریکی قرار گرفت. دمای کوره تا ۱۱۰ سانتی گراد بالا رفت و اجازه داده شد تا کاتالیست به مدت ۲ ساعت در این دما باقی بماند. بعد از آن دمای کوره به مدت ۵ ساعت تا ۵۰۰ °C افزایش یافت تا کلیه گوگرد و کربن موجود روی کاتالیست طی فرایند گازی سازی زدوده شود. سپس ۱۰ گرم کاتالیست به ۱۰۰ سی سی آب مقطر اضافه و تا دمای جوش حرارت داده شد. نام این نمونه B گذاشته شد. سپس نمونه کاتالیست در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

در روش دوم مشابه روش اول ابتدا مقدار معینی از کاتالیست در داخل کوره الکتریکی قرار گرفت. سپس دمای کوره تا ۱۱۰ °C بالا رفت و اجازه داده شد تا کاتالیست به مدت ۲ ساعت در این دما باقی بماند. سپس فرایند حرارت دهی مشابه قسمت قبل تا دمای ۵۰۰ °C انجام شد. پس از این قسمت ۱۰ گرم کاتالیست به داخل ۱۰۰ سی سی محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم اضافه و به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد هم زده و سپس خشک شد. نام این نمونه C گذاشته شد.

تکنیک پراش اشعه X برای تعیین ساختار کریستالی آلومینای احیا شده مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از آنالیز XRF برای تعیین ترکیب شیمیایی آلومینای مستعمل و احیا شده و درصد خلوص آلومینا استفاده شد. همچنین طیف بینی مادون قرمز اطلاعات خوبی در مورد جزییات ساختار آلومینا از نظر گروه های عاملی سطحی و نیز حذف ناخالصی های موجود در آن در اختیار می گذارد. همچنین آنالیز TPO (Temperature Programmed Oxidation) با تزریق نیتروژن حاوی ۱٪ حجمی اکسیژن انجام گرفت.

تهیه کامپوزیت آلومینا/ پلی پیرول

برای تهیه کامپوزیت از آلومینای احیا شده نوع C استفاده گردید. ۳/۳۵ گرم پودر تهیه شده به ۳۳۵ سی سی محلول ۱ مولار اسید سولفوریک درون یک بشر ۵۰۰ سی سی اضافه و پس از افزودن ۳/۳۵ گرم  $KIO_3$  به آن به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۱۷/۲۵ گرم سورفکتانت TAB به محلول اضافه و به مدت ۵ دقیقه هم زده شد. ۳/۳۵ سی پیرول به بشر افزوده و به مدت ۵

گزارش شده است که وانادیم را می توان با سایش کاتالیست از سطح آن جدا کرد (۱۲).

یکی از کاربردهای آلومینا استفاده از آن به عنوان جاذب ترکیبات مختلف می باشد. عامل دار کردن سطوح آلومینا به وسیله پلیمرها و لیگندهای مختلف یک روش عمومی جهت افزایش قدرت جذب ترکیبات آلاینده از آب توسط آلومینا است. پژوهش های زیادی درباره کاربرد کامپوزیت های ساخته شده بر بستر آلومینا جهت حذف طیف گسترده ای از ترکیبات آلاینده از آب منتشر شده است (۱۳). استفاده از نانوکامپوزیت کیتوسان برپایه آلومینا جهت حذف آرسنیک از آب در مقادیر pH مختلف انجام و مشخص شد که سینتیک جذب سطحی از مرتبه دوم پیروی می کند (۱۴). نانوذرات رس و نقره برپایه آلومینا جهت حذف آلودگی شیمیایی و میکروبی آب به کار گرفته شد و فعالیت خوبی در تصفیه آب بدست آمد (۱۵). همچنین حذف رنگ زای متیل نارنجی با استفاده از نانوکامپوزیت اکسیدمس/آلومینا در شرایط مختلف انجام و درصد حذف بالای ۹۸٪ حاصل شد (۱۶). حذف رنگ کنگوی قرمز به وسیله نانوکامپوزیتی از اکسید آهن/آلومینا نشان داد که فرایند جذب با قابلیت بالا در کم تر از ۱۵ دقیقه بطور کامل صورت گرفت (۱۷). حذف یون سرب از محلول آبی با استفاده از نانوکامپوزیتی از نانولوله های کربنی و آلومینا در شرایط مختلف اعم از pH، مقدار نانوکامپوزیت و غلظت یون سرب انجام شد (۱۸). در این پژوهش، آلومینای فعال مستعمل در واحد کلاوس پالایشگاه های گازی به روش حرارتی و شیمیایی احیا گردید و سپس به عنوان بستر جاذب برای حذف یون سرب از آب مورد استفاده قرار گرفت. جهت افزایش قدرت جذب آلومینا سطح آن بوسیله پلی پیرول پوشیده و یک کامپوزیت مناسب جهت انجام آزمایش های جذب سرب تهیه گردید.

### بخش تجربی

#### بازیافت کاتالیست مستعمل

کاتالیست های مستعمل واحد بازیافت گوگرد عنصری (Sulfur Recovery Unit) از واحد مهندسی پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد خانگیران سرخس تهیه شد (نمونه A). احیای کاتالیست ها به دو روش زیر صورت گرفت:

حذف یون سرب در غلظت های  $20, 30, 40, 60, 80 \text{ mgL}^{-1}$  در نهایت آزمایش های مربوط به اثر دما بر جذب یون سرب روی کامپوزیت در محدوده  $20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$  انجام شد.

### بحث و تفسیر نتایج

آنالیز XRF (جدول ۱) نشان می دهد که مقدار آلومینا در نمونه های مستعمل و احیاشده به ترتیب از حدود  $90\%$  به  $97/69\%$  برای B و  $98/01\%$  برای C افزایش و مقدار گوگرد روی کاتالیست از  $2/5\%$  به کم تر از  $0/07\%$  برای B و  $0/005\%$  برای C کاهش یافته است. ضمن این که رنگ ظاهری کاتالیست ها از قهوه ای به سفید تغییر می کند که رنگ واقعی آلومینا است و در شکل (۱) نشان داده شده است.



شکل ۱- تصویر کاتالیست های احیا شده (راست) و کاتالیست تازه (چپ)

Figure 1. Images of regenerated (right) and spent (left) catalysts

ساعت هم زده شد. بعد از این مدت رنگ محلول به واسطه انجام پلیمریزاسیون پلی پیروول و تشکیل کامپوزیت سیاه گردید که با سانترفیوژ نمونه از محلول جدا و چندین بار با استون و آب مقطر شستشو داده شد تا اسید و سورفکتانت به طور کامل از پودر تهیه شده جدا شود. سپس پودر جمع آوری شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$  خشک شد.

حذف یون سرب از محلول آبی آزمایش های حذف یون سرب از محلول آبی در سیستم ناپیوسته صورت گرفت. ۱۰۰ سی سی محلول یون سرب (II) از انحلال مقدار مشخص نیترات سرب تهیه گردید و مقادیر مشخصی از کامپوزیت تهیه شده به آن افزوده شد. محلول در pH و دمای معین با استفاده از مگنت هم زده و نمونه برداری در زمان های مشخص انجام شد. جهت حذف ذرات کلوییدی کامپوزیت، ابتدا هر نمونه سانترفیوژ گردید و سپس جهت تعیین غلظت سرب باقی مانده با استفاده از تکنیک جذب اتمی مورد اندازه گیری قرار گرفت. برای تعیین اثر pH در راندمان حذف سرب آزمایش ها در محدوده pH های ۳، ۴، ۶، ۷، ۹ و ۱۰ انجام شد. تنظیم pH به وسیله محلول رقیق اسید نیتریک یا آمونیاک و نمونه گیری بعد از مدت زمان ۹۰ دقیقه از شروع آزمایش صورت گرفت. همچنین جهت تعیین مقدار بهینه جاذب غلظت های  $1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 \text{ gL}^{-1}$  از کامپوزیت آلومینا/پلی پیروول مورد استفاده قرار گرفت. جهت تعیین هم دمای جذب، آزمایش

### جدول ۱- آنالیز عنصری XRF آلومینای فعال مستعمل و احیا شده

Table 1. Elemental XRF analysis of spent and regenerated activated alumina

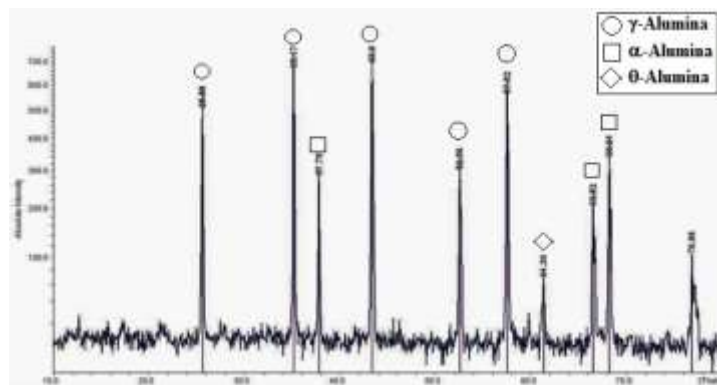
نمونه	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O%	CaO%	L.O.I%	S%	Other
A	90/19	0/01	0/06	0/29	0/14	5/73	2/53	1/05
B	97/69	0/01	0/07	0/51	0/20	0/40	0/007	1/11
C	98/01	0/01	0/06	0/39	0/21	0/40	0/005	0/92

تأثیر بهتری در حذف گونه های سولفور ه مانند سولفات، سولفیت، سولفونات و ... دارد. طیف پراش اشعه ایکس کاتالیست های احیا شده که در شکل (۲) آمده است نشان می دهد که پیکهای اصلی در این طیف مربوط به پیکهای آلومینای فعال است که ترکیبی

همان طور که نتایج این آنالیز نشان داده است طی فرایند احیای حرارتی مقدار کربن و گوگرد باقی مانده در سطح کاتالیست کلاوس به میزان قابل توجه کاهش می یابد. همچنین جزییات بدست آمده نشان می دهد که شستشوی نهایی با محلول سود

های متناظر با فاز آلفا و پیک ۶۱/۳ درجه متناظر با فاز تتا می باشد (۱۹، ۲۰).

از فازهای اصلی تشکیل دهنده آن یعنی گاما و آلفا می باشد. پیک های ظاهر شده در ۳۷/۸، ۶۶/۵ و ۶۸/۲ درجه مربوط به فاز گاما، پیک های ۲۵/۸، ۳۵/۵، ۴۳/۳، ۵۲/۵ و ۵۷/۸ درجه پیک

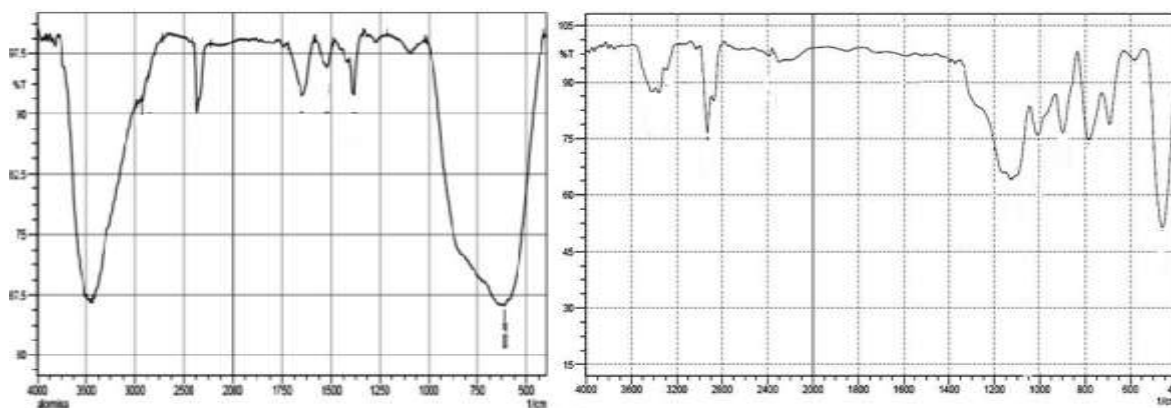


شکل ۲- طیف XRD آلومینای احیا شده

Figure 2. XRD diagram of regenerated activated alumina

اما طیف FTIR کاتالیست های احیا شده دارای دو نوار جذبی قوی و پهن است. اولی پیک جذبی قوی در  $3425 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه های هیدروکسیل سطحی آلومینا است. وجود این گروه ها در کاتالیز کردن واکنش هایی که آلومینا در آن نقش کاتالیست را دارد بسیار مهم و حیاتی است. همچنین نوار جذبی قوی دیگر در  $609 \text{ cm}^{-1}$  است که مربوط به گروه های Al-O-Al موجود در ساختار آلومیناست. شدت بالای این پیک ها نشان از احیای خوب و حذف ناخالصی ها از سطح آلومینا می دهد.

همچنین در شکل (۳) طیف های FTIR کاتالیست های مستعمل و احیا شده نشان داده شده است. در طیف کاتالیست مستعمل یک نوار جذبی ضعیف در ناحیه بالای  $3000 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود که مربوط به گروه های هیدروکسیل سطحی آلومینای فعال است که شدت ضعیف آن به خاطر پوشیدگی سطحی کاتالیست از کک و تا حدودی گوگرد است. نوارهای جذبی در نواحی زیر  $1200 \text{ cm}^{-1}$  احتمالاً پیک های جذبی ساختارهای مختلف گوگردی روی سطح آلومینا و پیوندهای C-H و C-C هیدروکربن های روی سطح هستند.

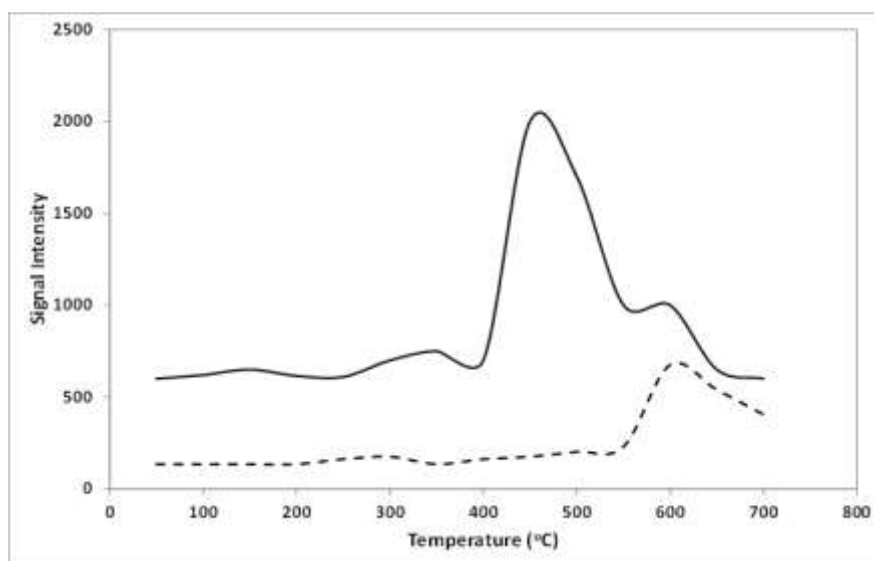


شکل ۳- طیف FTIR کاتالیست مستعمل (راست) و کاتالیست احیا شده (چپ)

Figure 3. FTIR spectra of spent (right) and regenerated (left) catalysts

بررسی نمودار TPO بدست آمده از کاتالیست های مستعمل در شکل (۴) تا حدودی نشان از وجود ۳ نوع کربن روی سطح کاتالیست را دارد. نوع اول کربن هایی است که در هنگام خروج  $SO_2$  در محدوده دمایی ۲۵۰-۳۰۰ درجه از سطح کاتالیست خارج می شوند که مقدار کمی دارند. نوع دوم که سیگنال قوی آن نشان دهنده مقدار زیاد آن است مربوط به کربن پلی آروماتیک ها روی سطح کاتالیست است که در محدوده ۵۰۰-۴۵۰ درجه از سطح کاتالیست حذف می شوند. نوع سوم که در محدوده ۵۵۰-۶۰۰ درجه سانتی گراد حذف می شوند احتمالاً مربوط به کربن های گرافیتی هستند که درون منافذ کاتالیست قرار گرفته اند. این پیک در نمونه احیا شده نیز - البته با شدت کم تر - مشاهده می شود.

بررسی تغییرات درصد وزنی کاتالیست ها طی فرایندهای احیای حرارتی و شیمیایی نشان می دهد که اولین کاهش وزن در دمای ۱۱۰ سانتی گراد و مربوط به حذف رطوبت از سطح کاتالیست است. در این دما تا حدود ۰/۹٪ از وزن کاتالیست کاسته می شود. کاهش وزن دوم در ۳۰۰ درجه سانتی گراد است که به سوختن گوگرد و گونه های گوگردی سطح کاتالیست مربوط است. در این دما حدود ۲/۱٪ از وزن کاتالیست ها کاسته شد. کاهش وزن سوم در محدوده دمایی ۴۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد مشاهده گردید که طی آن تقریباً ۴/۵٪ دیگر از وزن کاتالیست ها کم شد. پس از این مرحله و طی فرایند شستشوی کاتالیست که یک بار با آب جوش و یک بار با محلول سود ۸۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت کاهش وزن کاتالیست در حدود ۰/۴٪ برای شستشو با آب و ۰/۵٪ برای شستشو با سود به دست آمد.



شکل ۴- نمودار TPO کاتالیستهای مستعمل (خط ممتد) و احیا شده (خط ناپیوسته)

Figure 4. TPO diagram of spent (solid line) and regenerated (dash line) catalysts

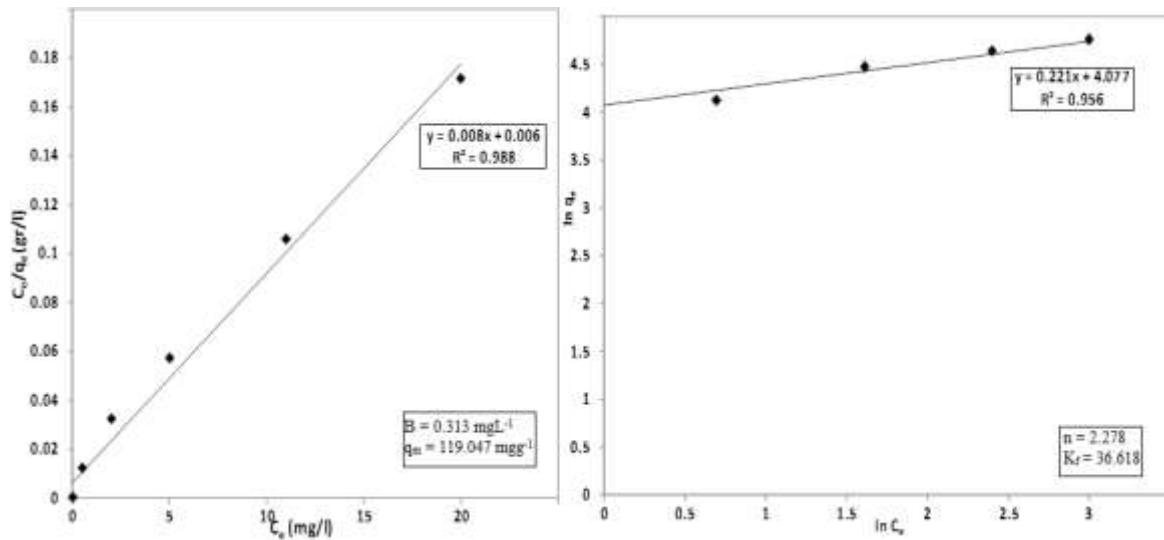
کاتالیست های احیا شده  $0.71 \text{ cm}^3/\text{gr}$  محاسبه گردید. نتایج توزیع حجم منافذ در سه نوع مختلف کاتالیست های مستعمل، احیا شده و تازه نشان می دهد در کاتالیست های تازه درصد نسبت ماکروپورها (با قطر بالای ۷۵۰ آنگستروم) ۲۷٪ و در کاتالیست های احیا شده ۲۹٪ و در کاتالیست های مستعمل ۱۰٪ می باشد.

اندازه گیری های BET نشان می دهد که سطح ویژه آلومینای فعال پس از فرایند احیا  $180-200 \text{ m}^2/\text{gr}$  است در حالی که قبل از احیای کاتالیست مستعمل دارای سطح ویژه  $85 \text{ m}^2/\text{gr}$  بوده است. همچنین اندازه گیری های پوروزیمتری نشان داد حجم منافذ ذرات آلومینای با قطر کم تر از ۱۰۰ نانومتر بطور متوسط  $0.124 \text{ cm}^3/\text{gr}$  و اندازه متوسط قطر منافذ در  $P/P_0=0.98$  برابر  $8/291$  نانومتر به دست آمد. دانسیته توده ای



همچنین بررسی ایزوترم های جذب یون سرب روی کامپوزیت آلومینا/ پلی پیروول در شکل (د) نشان داده شده است. مقادیر مربوط به ضریب همبستگی نشان می دهد جذب سرب بر اساس ایزوترم لانگمویر می باشد. ظرفیت نهایی جذب در این ایزوترم  $119/047 \text{ mg/g}$  می باشد.

نتایج مربوط به جذب یون سرب در pH های مختلف و همچنین غلظت های مختلف کامپوزیت مشخص داده است که بهترین pH برای حذف سرب مقدار ۷ می باشد و افزودن pH بیش از این مقدار تأثیر چندانی بر راندمان حذف یون سرب ندارد. همچنین مقدار بهینه برای کامپوزیت با توجه به شکل  $0/1 \text{ g/l}$  می باشد.



شکل ۵- نمودارهای خطی ایزوترم فرندلیچ (راست) و ایزوترم لانگمویر (چپ)

Figure 6. Isotherms of Freundlich (right) and Langmuir (left)

یابد که این کاهش ممکن است در اثر تغییر ماهیت و کاهش قدرت پیوند در سایت های فعال روی سطح جاذب باشد. مقدار منفی آنتروپی جذب نشان دهنده کاهش بی نظمی در سطح مشترک محلول جامد در طول جذب سطحی می باشد. بررسی داده های سینتیکی برای محلول  $200 \text{ mg/l}$  یون سرب نشان می دهد که جذب سطحی یون سرب از سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

بررسی جذب سرب در غلظت های مختلف کاتیون نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه یونهای فلزی، تعداد یونهای در حال رقابت برای واکنش با گروه های فعال آمین موجود در سطح جاذب افزایش می یابد، در نتیجه مکان های فعال جاذب اشباع می گردد. به عبارت دیگر ظرفیت جذب جاذب با زیاد شدن غلظت یون های فلزی در محلول افزایش می یابد. علاوه بر آن افزایش غلظت یون های فلزی باعث افزایش تعداد برخوردهای بین یون های فلزی و جاذب می گردد که این پدیده به نوبه خود

فرآیند جذب سطحی ممکن است از نوع فیزیکی یا شیمیایی باشد. از آن جایی که نیروهای درگیر در فرآیند جذب سطحی فیزیکی نیروهای ضعیفی هستند گرمای جذب سطحی برای این نوع جذب معمولاً بیش تر از مقدار  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  نمی باشد اما در جذب سطحی شیمیایی نیروهای درگیر خیلی قویتر از جذب سطحی فیزیکی هستند و گرمای جذب سطحی برای جذب سطحی شیمیایی همانند گرمای واکنش های شیمیایی در حدود  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  -  $410 \text{ kcal mol}^{-1}$  (  $41 \text{ kJmol}^{-1}$  -  $420 \text{ kJmol}^{-1}$  ) است. با توجه به آزمایش های صورت گرفته گرمای جذب سطحی برای یون فلزی سرب  $-40372/8 \text{ jmol}^{-1}$  بدست آمده است که این مقادیر با توجه به مطالب گفته شده نشان می دهد با این که فرآیند جذب یون فلزی سرب از نوع فیزیکی است اما بسیار قوی است. نتایج مربوط به اثر دما نشان می دهد که در دمای پایین تر سایت های فعال بیش تری برای پیوند با کاتیون فلزی در روی سطح جاذب در اختیار خواهند بود اما در دماهای بالا توانایی جذب کاهش می

- Sulfur Recovery Using a TSWEET® Process Simulator. Appl. Thermal Eng, Vol. 28, pp. 738-744.
3. Karge, H. G., Taniecki, M., Zibkek, M., 1998. UV-visible spectroscopic investigations of the modified claus reaction on NaX zeolite catalysts. J. Catal., Vol. 109, pp. 252-262.
  4. Datta, A., Cavel, R. G., 1985. Claus catalysis. 3. An FTIR study of the sequential adsorption of sulfur dioxide and hydrogen sulfide on the alumina catalyst. J. Phys. Chem., Vol. 89, pp. 454-457.
  5. Bernardo, C. A., Trimm, D. L., 1978. Structural factors in the deposition of carbon on nickel. Carbon, Vol. 14, pp. 225-228.
  6. Wolf, E. E., Alfani, F., 1982. Catalysts Deactivation by Coking. Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 24, pp. 329-371.
  7. Choi, K. Y., Cant, N. W., 1998. Trimm, D. L.; Gasification of carbonaceous particulates. J. Chem. Technol. Biotechnol., Vol. 71, pp. 57-60.
  8. Walker, P. L., Rusinko, J. F., Austin, L. G., 1959. Gas reactions of carbon. Adv. Catal., Vol. 1, pp. 133-221.
  9. Bernardo, C. A., Trimm, D. L., 1979. The kinetics of gasification of carbon deposited on nickel catalysts. Carbon, Vol. 17, pp. 115-120.
  10. McCarty, J. G., Wise, H., 1979. Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel. J. Catal., Vol. 57, pp. 406-416.
  11. Heck, R. M., Farrauto, R. J., 1994. Catalytic Air Pollution Control, Commercial Technology, VanNostrand Reinhold, New York.
  12. Trimm, D.L., 1980. Design of Industrial catalysts. Elsevier, Amsterdam.

فرایند جذب را تسریع می کند. هم چنین افزایش غلظت اولیه یون فلزی در محلول، منجر به افزایش برهمکنش های الکترواستاتیکی می شود که مکان های با میل ترکیبی برای واکنش با یون فلزی را مهیا می کند.

### نتیجه گیری

احیای حرارتی و شیمیایی کاتالیست های کلاوس بخوبی می تواند موجب حذف عوامل غیر فعال کننده کاتالیست ها بدون داشتن تأثیر منفی بر خواص فیزیکی و شیمیایی و ساختار کاتالیست گردد. ساختار کریستالی بعد از احیا به صورت فازهای موجود در آلومینای فعال، درصد گوگرد و کک باقی مانده بسیار ناچیز مشاهده گردید و مقدار آلومینا همانند کاتالیست تازه به دست آمد. همچنین سطح ویژه آلومینای فعال پس از فرایند احیا  $186 \text{ m}^2/\text{gr}$  اندازه گیری شد در حالی که قبل از احیا کاتالیست مستعمل دارای سطح ویژه  $84 \text{ m}^2/\text{gr}$  بود. پوشش دهی آلومینای احیا شده با پلی پیرول منجر به تولید جاذب کامپوزیتی بسیار مناسبی برای حذف یون سرب از محلول آبی گردید. نتایج جذب نشان داد که رفتار جذبی از هم دمای لانگمویر تبعیت می کند. جذب یون سرب روی کامپوزیت آلومینا/پلی پیرول جذب فیزیکی بسیار قوی بوده و مناسبترین شرایط در  $\text{pH}=7$  و غلظت کامپوزیت  $0.1 \text{ g/l}$  بدست آمد. مطالعه سینتیکی نشان داد که سرعت جذب از معادله شبه مرتبه دوم تبعیت می کند.

### تشکر و قدردانی

این تحقیق بر اساس قرارداد شماره ENG-275554 و حمایت های مالی شرکت پالایش گاز شهید هاشمی نژاد انجام شده است و نویسندگان از کلیه مسؤولان پالایشگاه خانگیان سرخس تشکر و قدردانی می کنند.

### Reference

1. Dufresne, P., 2007. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. Appl. Catal. A, Vol. 322, pp. 67-75.
2. Zare Nezhad, B., Hosseinpour, N., 2008. Effect of  $\text{O}_2$  Concentration on the Reaction Furnace Temperature and

- dye from wastewater by mixed iron oxide–alumina nanocomposites, *Ceramics Int.*, Vol. 39, pp. 5443-5451
18. Gupta, V. K., Agarwal, S., Saleh, T. A., 2011. Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 185, pp. 17-23.
19. Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., 2014. Functionalized nanometer-sized alumina supported micro-solid phase extraction coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry for preconcentration and determination of trace metal ions in gasoline samples, *RSC Advances*, Vol. 4, pp. 46257-46264.
20. Lemster, K., Delporte, M., Graule, T., Kuebler, J., 2007. Activation of alumina foams for fabricating MMCs by pressureless infiltration, *Ceramics Int.*, Vol. 33, pp. 1179–1185.
13. Mallakpour, S., Khadem, E., 2015. Recent development in the synthesis of polymer nanocomposites based on nano-alumina, *Progress Polymer Sci.*, Vol 51, pp. 74-93.
14. Zavareh, S., Zarei, M., Darvishi, Azizi, F. A., 2015. As (III) adsorption and antimicrobial properties of Cu–chitosan/alumina nanocomposite, *Chem. Eng. J.*, Vol. 273, pp. 610-621.
15. Yahyaei, B., Azizian, S., Mohammadzadeh, A., Pajohi-Alamoti, M., 2014. Preparation of clay/alumina and clay/alumina/Ag nanoparticle composites for chemical and bacterial
16. Tajizadegan, H., Jafari, M., Rashidzadeh, M., Saffar-Teluri, A., 2013. A high activity adsorbent of ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite particles: Synthesis, characterization and dye removal efficiency, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 276, pp. 317-322.
17. Mahapatra, A., Mishra, B. G., Hota, G., 2013. Adsorptive removal of Congo red