

حذف اکسایشی مواد گوگردی محلول در آب به کمک ریز کاتالیست هسته - پوسته نیکل - مولیبدن

صبا کاظمی^۱، مهرداد منطقیان^{۲*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس تهران

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس تهران

پیام‌نگار: manteghi@modares.ac.ir

چکیده

میزان گوگرد موجود در آب‌های زیرزمینی و فاضلاب‌های خروجی از کارخانه‌ها و پالایشگاه‌ها باید پیش از مصرف کاهش یابد. یکی از فرایندهای مناسب، گوگردزدایی اکسایشی است که ترکیبات گوگردی به سولفون تبدیل می‌شود سپس به شکل گاز، محلول را ترک خواهد کرد. با روش کاهش متوالی، ریزذرات هسته - پوسته نیکل - مولیبدن با اندازه ۵۵ تا ۱۰۰ نانومتر ساخته و سپس از طریق روش اشباع‌سازی تر بر روی پایه کاتالیست گاما آلومینا نشانداده شد. کاتالیست با استفاده از تحلیل‌های *SEM*، *UV-vis*، *EDS* و *TEM* مشخصه‌یابی شد. گوگردزدایی اکسایشی با استفاده از هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، انجام شد. در دمای 60°C و در ۴ ساعت، تا $91/2\%$ کل گوگرد از محلول حذف شد. درجه واکنش انجام شده در ماه‌های مختلف بین $1/10$ تا $1/27$ و ثابت معادله سرعت بین $0/021$ تا $0/051$ بر دقیقه متغیر بود. دو بار شستشوی کاتالیست، عملکرد حذف گوگرد را در دمای 60°C تا 30% کاهش داد.

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۹/۱۱

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۲۲

شماره صفحات: ۶ تا ۱۷

کلیدواژه‌ها: گوگردزدایی

اکسایشی، گوگرد، هسته - پوسته، نیکل - مولیبدن، محلول آبی، ریز ذره

۱. مقدمه

سولفید هیدروژن است. این باکتری از گوگرد تغذیه و تولید سولفید هیدروژن می‌کند که یکی از خطرناک‌ترین گازهاست. این باکتری به‌طور عمده در مناطق کم‌اکسیژن مانند چاه‌های عمیق، سیستم‌های لوله‌کشی انتقال آب و دستگاه‌های سختی‌گیر آب یافت می‌شود [۱]. به‌غیر از باکتری گوگرد، در برخی آب‌های زیرزمینی تجزیه و فاسدشدن مواد گیاهی دلیل دیگری برای تولید گاز هیدروژن سولفید است.

از سوی دیگر استفاده از مواد شوینده که در روزگار ما حجم و توسعه بسیاری یافته، هر روز و هر ساعت از راه چاه‌های فاضلاب وارد آب‌های

بیش از سه چهارم سطح کره زمین را آب تشکیل داده‌است و از این میان، تنها $8/2$ از آب‌های موجود، قابل نوشیدن است، امروزه این منبع محدود آب شیرین قابل دسترس، در معرض انواع آلودگی میکروبی - شیمیایی قرار دارد و آلاینده‌های بسیاری از فاضلاب صنعتی و کودهای شیمیایی، این منابع حیاتی را به‌طور جدی تهدید می‌کند؛ از نمونه این آلاینده‌ها می‌توان به گوگرد اشاره کرد. نوعی باکتری به نام باکتری گوگرد، مهم‌ترین عامل به‌وجود آورنده گاز

* تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

زیرزمینی می‌شود و مولکول‌های کربن‌دار حلقوی (هیدروکربورها) موجود در آن که به آسانی قابل تغییر نیست وارد آب‌های زیرزمینی شده آلودگی شیمیایی ایجاد می‌شود.

به‌همان اندازه که پاک‌کننده‌ها از راه فاضلاب به آب‌های طبیعی اضافه می‌شوند، کف بیشتری نیز ایجاد می‌کنند که اثر منفی زیادی بر محیط زیست دارد. وجود کف در حوض‌های هوادهی در پالایش‌خانه‌های فاضلاب، میزان انتقال اکسیژن را به فاضلاب به شدت کاهش می‌دهد؛ به‌طوری‌که گاهی بازدهی پالایش در اثر کف شوینده‌ها به ۸۰٪ کاهش می‌یابد. در حوض‌های ته‌نشینی اولیه، وجود ماده مؤثر شوینده^۱ مانع ته‌نشینی کامل مواد معلق می‌شود و باعث می‌شود چربی موجود در فاضلاب در اثر کف زیاد به سایر قسمت‌های پالایش‌خانه راه یابد. ماهیان و آبزیان نیز از آثار سوء شوینده‌ها لطمه می‌بینند؛ زیرا شوینده‌ها باعث کاهش میزان اکسیژن‌گیری آب می‌شوند. شوینده‌ها قادرند حالت و کیفیت پروتئین را تغییر دهند و سوخت‌وساز باکتری‌ها را مختل سازند، این امر ناشی از اثر شوینده‌ها در کاهش یافتن کشش سطحی آب است.

یکی از روش‌های مرسوم برای گوگردزدایی، گوگردزدایی هیدروژنی (HDS^۲) است. اما این روش قادر به حذف انواع ترکیبات گوگردی از جمله ترکیبات تیوفنی، دی‌بنزوتیوفنی و مشتقات آلکیل‌دار آن‌ها در شرایط عادی نیست. دیگر مشکل این روش آن است که باید در شرایط فشار و دمای بالا انجام شود و همچنین نیازمند حجم بالای واکنش‌گاه و کاتالیست زیاد است که مقرون به‌صرفه نیست. از این‌رو محققان و صنعت‌داران به دنبال روش‌های مکمل یا جایگزین هستند تا بتوانند میزان گوگرد را بیش از پیش کم‌کنند [۲].

در میان فرآیندهای موجود گوگردزدایی روش اکسایش از مهم‌ترین فرآیندهاست و تحقیقات زیادی روی آن صورت گرفته است. از مزایای این روش نسبت به روش هیدروژنی، حذف راحت ترکیبات مقاوم و کاهش چشمگیر دما و فشار عملیاتی است [۳]. از نظر اقتصادی، فرایند گوگردزدایی اکسایشی کاتالیستی به دلیل بی‌نیازی به گاز گران‌بهای هیدروژن و همچنین شرایط ملایم عملیاتی، بهترین فرایند جایگزین یا تکمیلی است [۴].

در این روش ابتدا ترکیبات گوگردی به‌وسیله یک اکسنده و در حضور کاتالیست، اکسید و سپس به ترکیبات سولفونی تبدیل می‌شوند.

در پایان ترکیبات سولفونی با یک جاذب یا حلال مناسب از ماده اولیه جدا می‌شوند. به لحاظ نظری ترکیبات گوگردی اکسیدشده مانند سولفون‌ها، در مقایسه با سولفیدهای متناظر، قطبیت بیشتری دارند و بنابراین با استفاده از حلال قطبی مناسب، آسان‌تر از خوراک جدا می‌شوند [۵].

گفتنی است که یکی از معایب این‌روش قابل استفاده نبودن ترکیبات سولفونی جدا شده و مدیریت پسماند آن‌هاست. پراکسید هیدروژن که یک عامل اکسنده نامحلول در نفت است، از بین سایر اکسنده‌ها بیشترین کاربرد را در تحقیقات انجام شده بر گوگردزدایی اکسایشی داشته‌است. پراکسید هیدروژن ارزان، گزینش‌پذیر، دارای محصولات سازگار با محیط‌زیست (آب و اکسیژن) و به‌صورت تجاری در دسترس است [۶].

پراکسید هیدروژن به‌تنهایی یک ماده فعال برای اکسایش ترکیبات گوگرددار نیست؛ بنابراین به‌منظور فعال شدن عملکرد آن و افزایش بازده و سرعت واکنش، به‌کارگیری یک کاتالیست مناسب اجتناب‌ناپذیر است. مهم‌ترین کاتالیست‌های قابل استفاده در این فرایند اسیدهای آلی، پلی‌اکسومتالات، کاتالیست‌های جامد و مایع‌های یونی هستند [۳].

در مقایسه با کاتالیست‌های همگن، کاتالیست‌های جامد ارزان‌تر هستند، تهیه و بازیافت آن‌ها راحت‌تر و اقتصادی‌تر است و مشکلات خوردندگی ناشی از کاتالیست‌های اسیدی را به‌همراه ندارند. کاتالیست مطلوب، کاتالیستی با فعالیت و بازده بالا، گزینش‌پذیری کامل، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش با مصرف انرژی کم و عمر بالا است. بازده بالا، صرفه اقتصادی، هدررفت کم مواد شیمیایی، مصرف گرما و انرژی پایین، ایمنی بالا و استفاده بهینه از مواد شیمیایی اولیه، از دلایل انتخاب ریزکاتالیست در این پژوهش است [۷].

ریزکاتالیست‌های دوفلزی دسته مهمی از کاتالیست‌های فلزی هستند؛ حضور فلز دوم زمینه‌های تغییر ساختار سطحی و ترکیب کاتالیست را فراهم می‌کند. یک‌نوع از ریزکاتالیست‌های دوفلزی، کاتالیست‌هایی با ساختار هسته-پوسته هستند که در آن‌ها عنصر پوسته، مکان‌های کاتالیستی را فراهم می‌کند و عنصری که در هسته قرار می‌گیرد تأثیرات هم‌افزایی بر روی آن خواهد داشت؛ در این‌حالت، تنها فلز موجود در پوسته در واکنش شرکت خواهد کرد [۳].

در این پژوهش، گوگردزدایی اکسایشی از محلول آبی گوگردی با استفاده از پراکسید هیدروژن به‌عنوان اکسنده و ریزذرات

1. Detergent
2. HydroDeSulfurization

هسته- پوسته نیکل- مولیبدن به عنوان کاتالیست بررسی خواهد شد. تولید ریزکاتالیست مورد اشاره را قبلاً تازی و منطقیان عملی [۸] و کاربرد آن را در گوگردزایی اکسایشی از نرمال هپتان و گازوئیل، مناسب ارزیابی کرده اند [۹ و ۳].

از هدف‌های اصلی این پژوهش می‌توان موارد زیر را نام برد:

- الف) بررسی عملکرد ریزذرات هسته- پوسته نیکل- مولیبدن در فرایند گوگردزایی اکسایشی از محلول آبی گوگردی و بررسی متغیرهای تأثیرگذار در آن.
ب) به دست آوردن معادله سرعت واکنش.

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد

مواد نیکل کلراید هگزاهیدرات، پلی‌وینیل پیرولیدون، هیدرازینیوم هیدروکساید، سدیم کربنات، سدیم هیدروکساید، مولیبداتو فسفریک اسید هیدرات، هیدروژن پراکسید و متانول، همگی از محصولات شرکت مرک^۱ انتخاب شدند. حلال مورد استفاده در همگذاری (سنتر) ریزذرات، اتیلن گلیکول با خلوص ۹۸٪ جرمی بود. پودر گاما آلومینای مورد استفاده برای پایه کاتالیست صنعتی بود و محلول آبی مورد استفاده با غلظت ۴۰۰۰ ppm از ماده شوینده گوگردی دودسیل بنزن سولفونیک اسید انتخاب شد.

۲-۱-۱ کاتالیست

ریزذرات هسته- پوسته نیکل- مولیبدن با استفاده از روش کاهش متوالی در دو مرحله تولید شدند. حلال مورد استفاده در تمام طول عمر همگذاری ریزذرات اتیلن گلیکول بود. در ابتدا مطابق روش ابداعی زو و همکاران [۱۰] ریزذرات نیکل به تنهایی تولید شدند. مطابق این روش ۵ میلی‌لیتر محلول $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ به غلظت ۰/۰۲ مولار، ۱ میلی‌لیتر محلول Na_2CO_3 به غلظت ۰/۱ مولار، ۰/۲ میلی‌لیتر محلول NaOH به غلظت ۰/۱ مولار، ۴ میلی‌لیتر محلول PVP (با غلظت ۰/۰۲ گرم در ۱ میلی‌لیتر) و ۰/۶ میلی‌لیتر محلول $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ به غلظت ۰/۸۷ مولار با هم مخلوط، به حجم ۲۰ ml رسانده و به مدت ۴۵ تا ۶۰ ثانیه در ریزموج (مایکروویو) گذاشته شد. به محض تغییر رنگ محلول از آبی به خاکستری محلول از

ریزموج خارج و در حمام آب و یخ گذاشته شد تا از افزایش اندازه ریزذرات نیکل تولیدشده جلوگیری شود. پس از این مرحله آویزش ریزذرات حاصل شده، برای جداسازی پایدارساز PVP از آن گریزانه (سانتریفیوژ) شد. ریزذرات نیکل در انتهای فالكون کلوخه شدند و حلال شفاف ایجاد شده روی سر آنها دور ریخته شد. سپس ۲۰ ml حلال تازه اتیلن گلیکول به این کلوخه‌ها افزوده و عملیات فراصوت روی آنها انجام شد تا کلوخه‌های نیکل شکسته شوند و ریزذرات نیکل دوباره در حلال پخش شوند.

در مرحله بعد محلول حاوی نمک مولیبدن به خوبی با دستگاه همزن، مخلوط و به ظرف حاوی ریزذرات سیاه‌رنگ نیکل اضافه شد. ترکیبات محلول اضافه شده شامل ۰/۱۵۲ گرم از نمک مولیبداتو فسفریک اسید هیدرات و ۲۰ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول بود. سپس ۱۵ میلی‌لیتر هیدرازین خالص به مخلوط نمک مولیبدن و ریزذرات کلونیدی نیکل افزوده و مخلوط نهایی به مدت ۷۰ ثانیه زیر تابش ریزموج قرار داده شد تا محلول قهوه‌ای رنگ نهایی به دست آید. آویزش حاصل شده از این مرحله، حاوی ریزذرات هسته- پوسته نیکل مولیبدن بود. در روش به کار گرفته شده، جداسازی ریزذرات نیکل از محلول اولیه الزامی است، به این علت که در همگذاری ریز ذرات ممکن است در اثر وجود بسپار (پلیمر) پایدارکننده PVP در اطراف ریزذرات نیکل، اتم‌های مولیبدن قادر به پوشاندن آنها نباشند. این امر ممکن است باعث هسته‌زایی ریزذرات مولیبدن به طور جداگانه و ایجاد ریزذرات تک‌فازی نیکل و مولیبدن با درصد قابل توجه در محصول شود. در حالی که هدف تولید ریزذرات دوفلزی هسته- پوسته بوده است.

برای ترتیب ریزذرات بر روی پایه آلومینا، از روش اشباع‌سازی تر استفاده شد. این‌گونه که به آویزش حاوی ریزذرات هسته - پوسته نیکل - مولیبدن، یک گرم پودر گاما آلومینا افزوده و روی همزن - گرمکن با دمای 200°C گذاشته شد. عملیات آمیزش تا زمانی که تمامی حلال خشک شود و همه ریزذرات بر پایه بنشینند ادامه یافت. در پایان گاما آلومینای حاوی ریزذرات به مدت ۶ ساعت در کوره با دمای 400°C گذاشته شد تا فرآیند کلسیناسیون انجام شود.

ریزذرات تولیدشده با استفاده از آزمون‌های UV-vis و TEM مشخصه‌یابی شدند؛ از هر دو این آزمون‌ها برای اثبات هسته- پوسته

1. Merck

کمک NaOH تیترا شد و غلظت نهایی گوگرد در محلول آبی اندازه‌گیری شد.

آزمایش‌های گوگردزدایی در سه‌دسته انجام شدند. در یکی از آنها اثر دما بررسی شد، در دیگری ثابت معادله سرعت واکنش در دمای بهینه محاسبه و در دسته سوم پایداری و غیرفعال شدن کاتالیست بررسی شد. شرایط عمومی تمام آزمایش‌ها یکسان و چنانچه گفته شد، عبارت بود از: محلول آبی گوگردی با غلظت 4000 ppm از ماده شوینده گوگردی دو دسیل بنزن سولفونیک اسید، 1 gr کاتالیست، اکسندۀ آب‌اکسیژنه، نسبت مولی اکسندۀ به گوگرد خوراکی 11. شرایط کلی تمام این آزمایش‌ها طبق توضیح بند پیشین بود و تنها تفاوت آنها در دما، مدت زمان یا نوع کاتالیست استفاده شده بود؛ برای مثال، اولین آزمایش مربوط به تعیین سرعت واکنش به این صورت انجام شد، 100 ml محلول آبی گوگردی درون بالن ریخته شد و اجازه داده شد تا با استفاده از همزن-گرم کن و حمام روغن، دمای محلول به 60°C برسد، سپس 1 گرم کاتالیست به آن افزوده و سرعت همزن به گونه‌ای تنظیم شد تا کاتالیست و محلول کاملاً با هم مخلوط شوند. سپس هیدروژن بر اکسید (با نسبت مولی اکسندۀ به گوگرد 11) به سیستم افزوده شد و اجازه داده شد تا 3 دقیقه واکنش ادامه یابد. پس از این مدت زمان، همزن خاموش و غلظت گوگرد باقیمانده در محلول از روش تیتراسیون به کمک NaOH اندازه‌گیری شد. قابل ذکر است که به دلیل محدودیت‌های مرحله‌ای استخراج، آزمایش‌های مربوط به سینتیک واکنش به صورت 4 آزمایش جداگانه انجام شد و این‌گونه نبود که از یک آزمایش واحد در 4 زمان مختلف نمونه برداری شود.

آزمایش‌های مربوط به تعیین اثر دما در چهار دمای 40، 50، 60، 70°C انجام شد و مدت زمان همه آنها 4 ساعت بود. آزمایش‌های مربوط به تعیین ثابت سرعت واکنش در 16 آزمایش در چهار دمای 40، 50، 60، 70°C و مدت زمان‌های 3، 6، 9 و 12 دقیقه انجام شدند. برای بررسی میزان پایداری کاتالیست، 3 آزمایش در دمای 60°C انجام گرفت؛ این‌گونه که که کاتالیست مورد استفاده در آزمایش اثر دمای 60°C، با استفاده از متانول مورد شستشو قرار گرفت. پس از هر بار شستشو کاتالیست در دمای 120°C خشک شد.

بودن ریزذرات استفاده شد. البته آزمون TEM ریز بودن ذرات تولید شده را نیز نشان داد. برای انجام آزمون UV-vis ریزذرات نیکل و مولیبدن به صورت جداگانه نیز مورد نیاز بود. برای همگذاری ریزذرات نیکل از روش زو و همکاران [10] گفته شده در قبل استفاده شد. ریز ذرات مولیبدن نیز با استفاده از روش ابداعی تاری و منطقیان [3] تولید شد. دستگاه UV-vis مورد استفاده ساخته‌شده شرکت Unico مدل 2100-uv و دستگاه TEM مورد استفاده نیز ساخته‌توسط شرکت Philips CM30 بود.

کاتالیست جامد تولید شده با استفاده از آزمون‌های SEM و XRD مشخصه‌هایی شد. از آزمون SEM برای بررسی اندازه ریزذرات و چگونگی پخش شدن آنها بر روی سطح پایه استفاده و از آزمون XRD برای شناسایی ترکیبات بلورین موجود در کاتالیست استفاده شد. دستگاه مورد استفاده ساخته شرکت KYKY مدل EM3200 و دستگاه XRD مذکور ساخته شرکت Philips مدل PW1730 بود. از آزمون EDS برای مشخصه‌یابی عناصر موجود در سطح و درصد آنها استفاده شد.

۲-۱-۲ گوگردزدایی

برای هر آزمایش گوگردزدایی ابتدا 100 ml محلول آبی گوگردی در یک واکنشگاه شیشه‌ای سه‌دهانه 250 ml ریخته شد. دهانه بالایی واکنشگاه به یک چگالنده ماریچ متصل به آب شهری وصل شد و کل مجموعه بر روی یک همزن گرم‌کن مغناطیسی قرار داده شد تا به دمای ثابت مدنظر آزمایش برسد. برای تنظیم دما، یک ظرف بالن حاوی روغن قرار گرفت تا حرارت از طریق روغن به بالن منتقل شود. از یک دماسنج جیوه‌ای نیز برای کنترل دائمی دمای واکنشگاه استفاده شد. پس از تنظیم دما، 1 gr کاتالیست به محلول افزوده شد و اجازه داده شد تا به‌طور کامل مخلوط شود، سپس میزان مشخص اکسندۀ هیدروژن بر اکسید (نسبت مولی اکسندۀ به گوگرد: 11) به محلول گوگردی حاوی کاتالیست افزوده شد. این لحظه، لحظه شروع آزمایش در نظر گرفته شد. پس از مدت زمان از پیش تعیین‌شده برای هر آزمایش، همزن فوراً خاموش شد تا واکنش متوقف شود. پس از اتمام هر آزمایش باتوجه به مدت زمان از پیش تعیین‌شده‌اش، محلول گوگردی اسیدی جهت تیتراسیون جدا و به

۳. نتایج و تحلیل یافته‌ها

۳-۱- مشخصه‌یابی ریزذرات و کاتالیست

۳-۱-۱- آزمون UV-vis

در شکل (۱) نتایج طیف‌نگاری UV-vis سه ریزذره نیکل (آبی)، مولبیدن (قرمز) و هسته-پوسته نیکل-مولبیدن (سبز) آورده شده‌است.

چنانچه می‌بینیم، پیک مربوط به عنصر هسته (نیکل) در ریزذرات هسته-پوسته نیکل-مولبیدن، نسبت به حالت تک فلزی‌اش، کمی به سمت پیک عنصر پوسته رفته‌است. با عنایت به این موضوع، می‌توان نتیجه گرفت که ریزذرات جدید تشکیل شده از دو عنصر نیکل و مولبیدن، دو فلزی و از نوع هسته-پوسته هستند.

۳-۱-۲ آزمون TEM

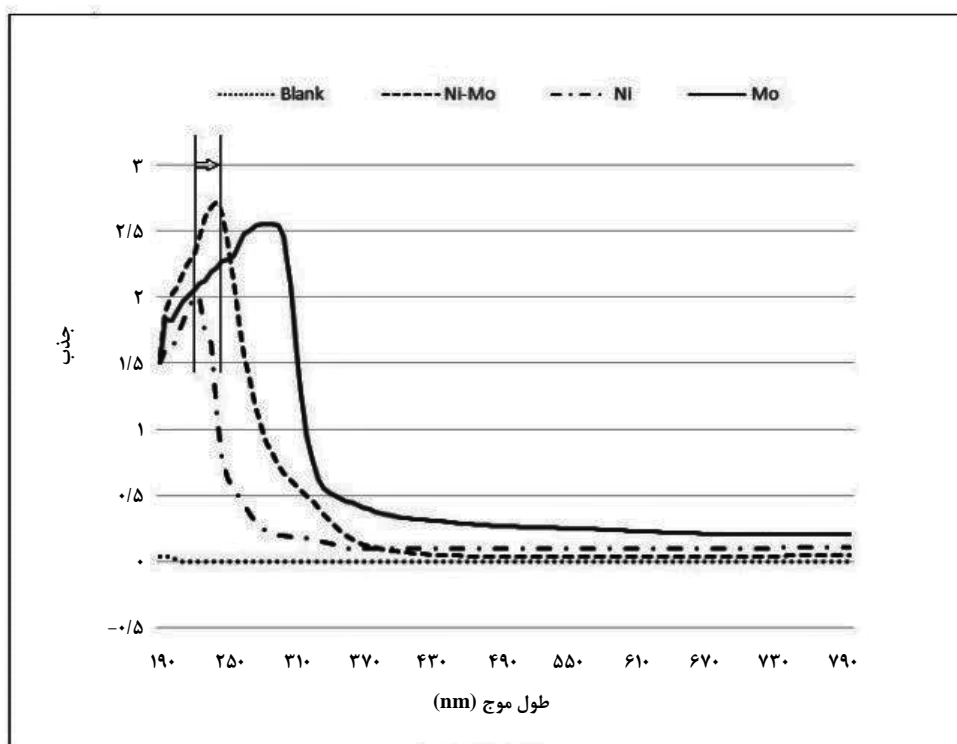
در شکل (۲)، تصویر TEM از ریزذرات هسته-پوسته نیکل-مولبیدن آورده شده‌است. در شکل ریزذرات با اندازه‌های زیر ۱۰۰ نانومتر به خوبی دیده می‌شود و نیز ریزذراتی با مرکز تیره و

اطراف روشن دیده می‌شود که گواهی بر هسته-پوسته بودن ساختار آنهاست.

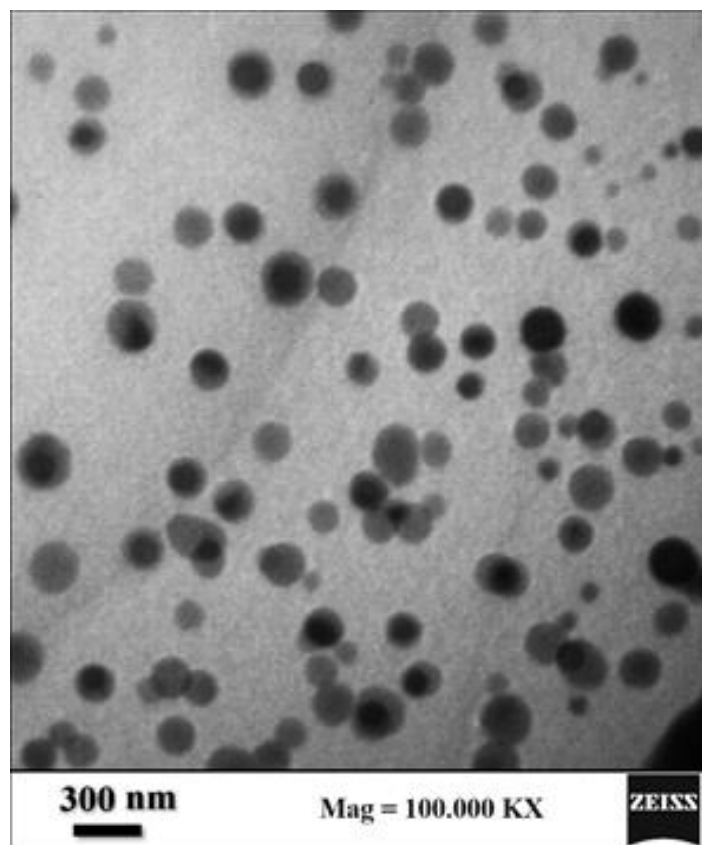
۳-۱-۳ آزمون SEM

چنان‌که در شکل (۳) دیده می‌شود، ریزذرات در بیشتر سطح پایه گاما آلومینا به خوبی پخش شده‌اند البته در برخی مکان‌ها کلوخه شدن ریزذرات دیده می‌شود. به نظر می‌رسد در صورت استفاده از روشی پیشرفته‌تر نسبت به روش اشباع‌سازی تر برای نشان دادن ریزذرات بر روی پایه یا استفاده از پایدارسازهای مناسب، بتوان این مشکل را حل کرد. از دیگر دلایل خالی ماندن برخی مکانهای سطح پایه را می‌توان میزان کم ریزذرات تولیدشده در یک بار همگذاری دانست.

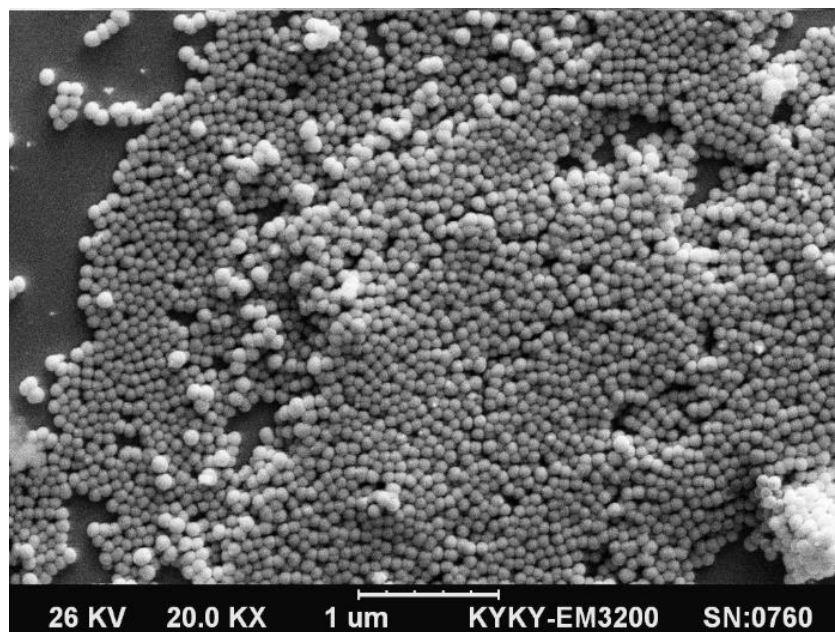
ریزذرات در شکل (۴) به وضوح نمایان هستند. همان‌طور که در شکل نیز گزارش شده‌است، این ذرات عموماً اندازه‌های بین ۵۵ تا ۱۰۰ نانومتر دارند.



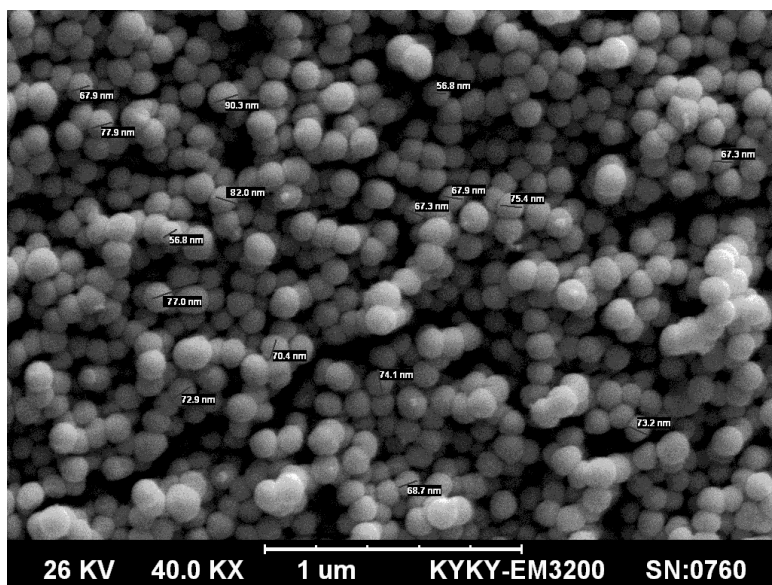
شکل ۱. طیف‌سنجی UV-vis برای سه ریزذره نیکل (Ni)، مولبیدن (Mo) و هسته-پوسته نیکل-مولبیدن (Ni@Mo).



شکل ۲. تصویر TEM از ریزذرات هسته- پوسته نیکل- مولبیدن.



شکل ۳. تصویر SEM با بزرگ‌نمایی ۲۰ KX از سطح کاتالیست ریزذرات نیکل- مولبیدن نشسته بر پایه.

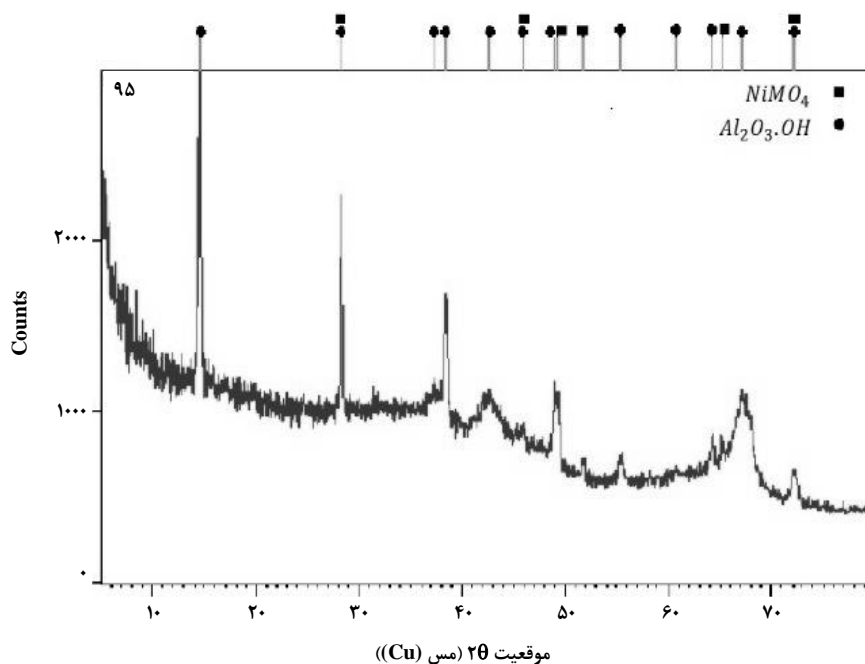


شکل ۴. تصویر SEM با بزرگ‌نمایی ۴۰ KX از سطح کاتالیست ریزذرات نیکل-مولبیدن نشسته بر پایه.

$NiMoO_4$ در این کاتالیست را پیش از این تاری [۱۱] نیز تأیید کرده است. گفتنی است که به دلیل مقدار بسیار اندک عناصر نیکل و مولبیدن در برابر گاما آلومینا، ممکن است پیک برخی ترکیبات به دلیل همپوشانی با پیک آلومینا دیده نشود.

۳-۱-۴ آزمون XRD

نتیجه تحلیل XRD در شکل (۵) آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده بیشترین تطبیق طیف با ترکیبات $NiMoO_4$ (مربوط به ریزذرات) و $Al_2O_3.OH$ (مربوط به پایه) است. غالب بودن ترکیب



شکل ۵. تحلیل XRD کاتالیست ریزذرات هسته-پوسته نیکل-مولبیدن نشسته بر پایه گاما آلومینا.

۲-۳ گوگردزدایی

۱-۲-۳ آزمایش‌های اثر دما

چنان‌که گفته شد برای تعیین اثر دما بر فرآیند گوگردزدایی اکسایشی ۴ آزمایش در دماهای ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰°C انجام شد. نتیجه این آزمون‌ها در شکل (۶) به صورت نمودار نشان داده شده است. با توجه به نمودار شکل (۶) دیده می‌شود که با افزایش دما از ۴۰ به ۶۰°C درصد حذف گوگرد از ۷۵٪ به ۹۱٪ افزایش می‌یابد؛ دلیل این پیشامد را می‌توان راحت‌تر فراهم شدن انرژی فعال‌سازی مورد نیاز واکنش، با افزایش دما دانست. پس از آن با افزایش دما از ۶۰ به ۷۰°C درصد حذف گوگرد به ۸۴٪ کاهش می‌یابد؛ دلیل این کاهش، تجزیه اکسندۀ آب اکسیژنه در دماهای بالا است. اما چنان‌که دیده می‌شود، در مرحله افزایش دما از ۴۰ به ۶۰°C شیب افزایش درصد حذف گوگرد بیش از شیب کاهش آن در مرحله افزایش دما از ۶۰ به ۷۰°C است. می‌توان نتیجه گرفت که در این محدوده دمایی، تأثیر افزایش دما بر روی تجزیه حرارتی آب اکسیژنه است. البته به نظر می‌رسد اگر دما افزایش یابد تأثیر عامل تجزیه H_2O_3 بسیار شدیدتر خواهد شد.

بالاترین درصد حذف حاصل شده مربوط به دمای ۶۰°C و برابر با ۹۱٪ است. این میزان حذف معادل حدود ۳۶۵۰ ppm گوگرد از محلول آبی خوراک است که در مقایسه با دیگر مقالات مربوط به گوگردزدایی اکسایشی، بسیار زیاد ارزیابی می‌شود. از

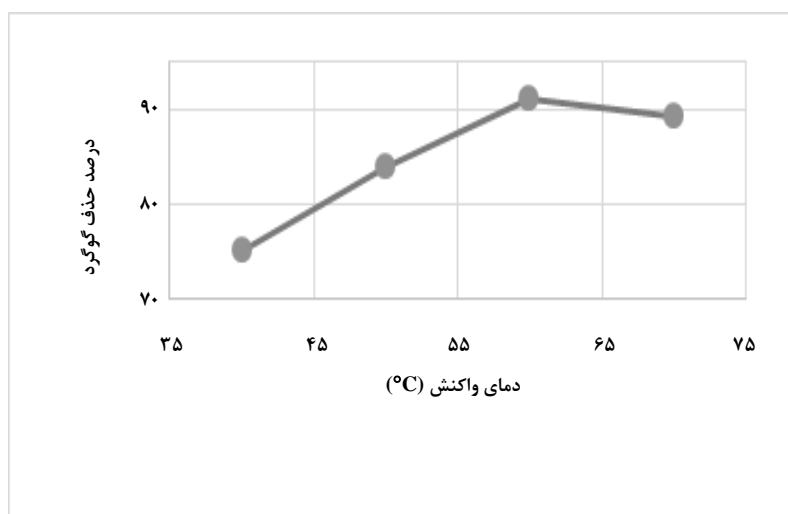
جمله عواملی که می‌تواند به بهبود نتیجه حاصل بیانجامد عبارت‌است از: استفاده از کاتالیست حاوی میزان ریزذرات بیشتر، استفاده از روشی بهتر از اشباع‌سازی تر برای نشان دادن ریزذرات بر روی پایه و یافتن نسبت اکسندۀ به گوگرد بهینه و متناسب با دمای ۶۰°C.

۲-۲-۳ آزمایش‌های تعیین ثابت معادله سرعت

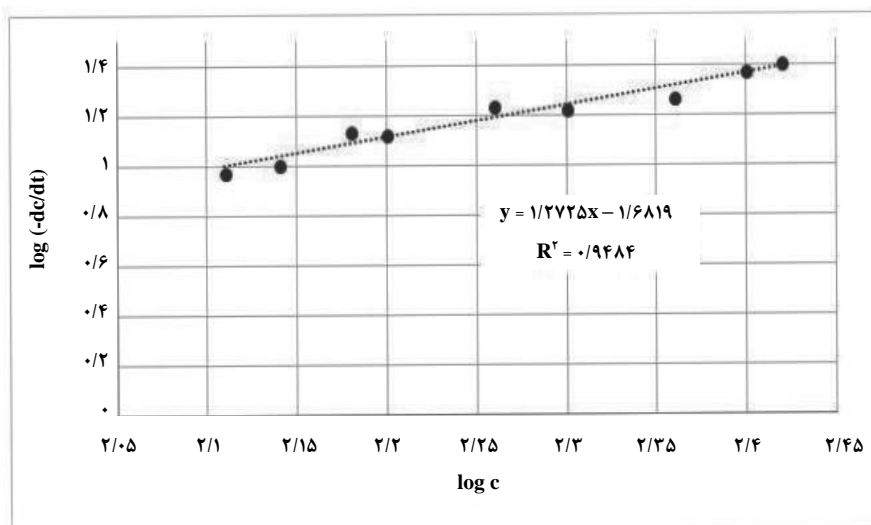
۱۶ آزمایش در مدت زمان‌های ۳، ۶، ۹ و ۱۲ دقیقه و دماهای ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰°C برای تعیین ثابت معادله سرعت انجام شد. نمودارهای غلظت بر حسب زمان با توجه به داده‌های به دست آمده رسم و در هر دما شیب خط مماس بر منحنی محاسبه شد. نمودار خطی $\log \frac{-dc}{dt}$ بر حسب $\log C$ هر چهار دما رسم شد و با توجه به شکل‌های (۷) الی (۱۰) و معادله (۱) شیب خط به دست آمده برابر با درجه واکنش و عرض از مبدأ ثابت معادله را نشان داد.

$$\log \frac{-dc}{dt} = \log K + n \log C \quad (1)$$

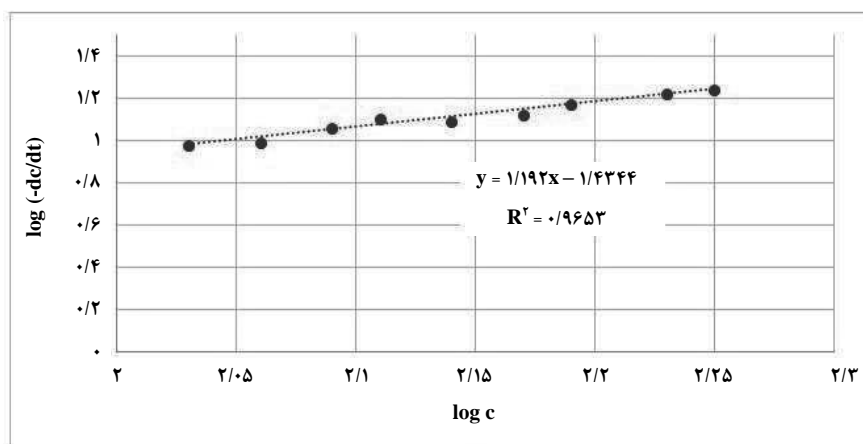
در معادله بالا C ، K_t و t به ترتیب غلظت گوگرد، ثابت معادله سرعت، زمان و درجه واکنش هستند. واحدهای غلظت، ثابت سرعت و زمان به ترتیب mg/lit ، $1/min$ و min است.



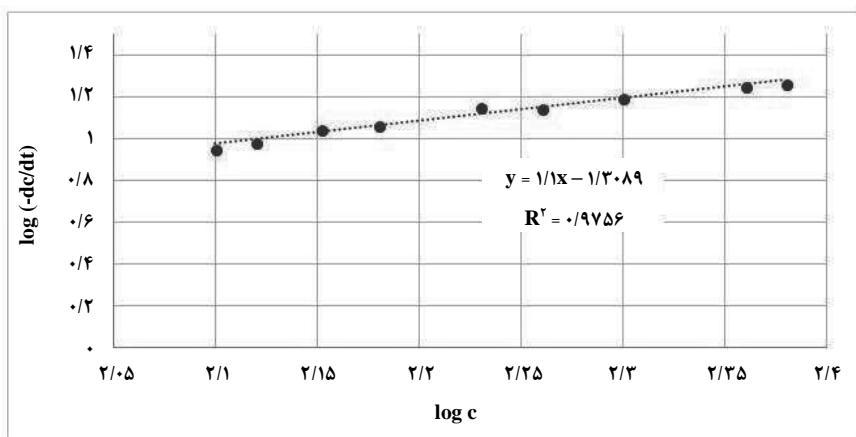
شکل ۶. درصد حذف گوگرد از محلول آبی در دماهای مختلف.



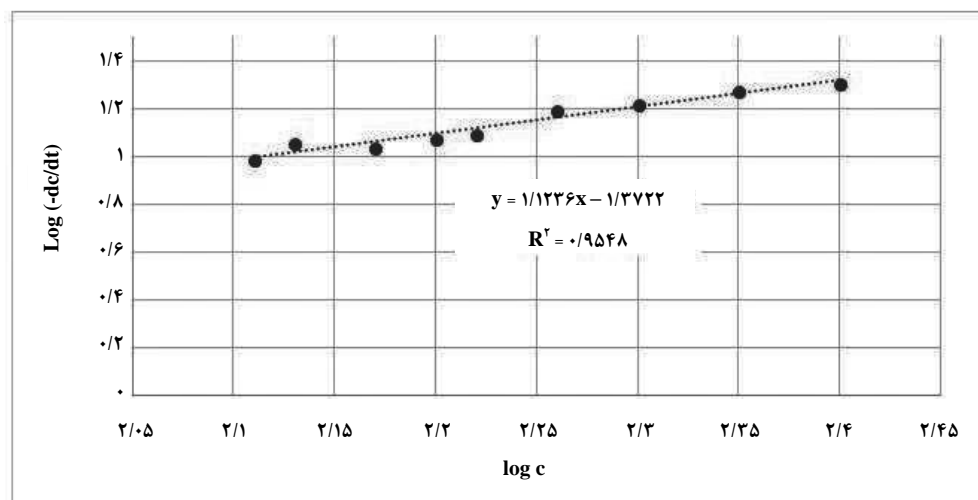
شکل ۷. نمودار $\log(-dc/dt)$ بر حسب $\log c$ در دمای ۴۰°C.



شکل ۸. نمودار $\log(-dc/dt)$ بر حسب $\log c$ در دمای ۵۰°C.



شکل ۹. نمودار $\log(-dc/dt)$ بر حسب $\log c$ در دمای ۶۰°C.



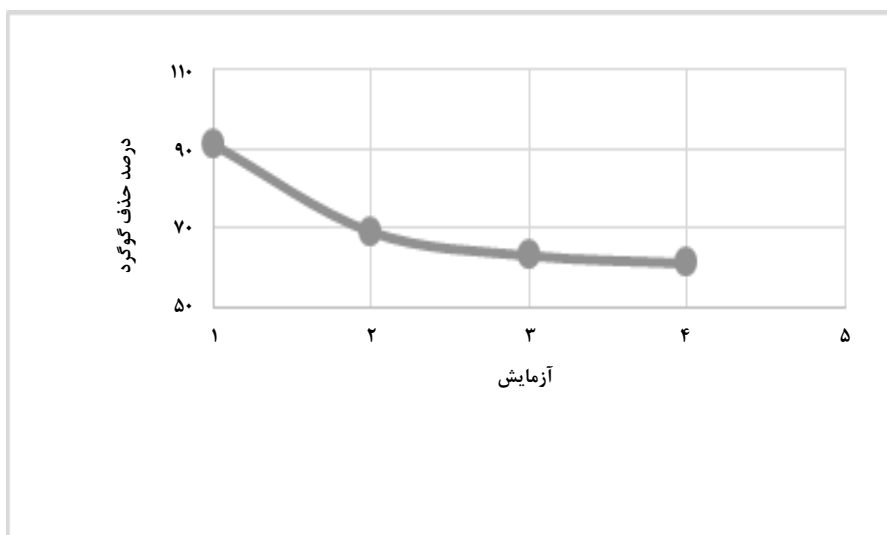
شکل ۱۰. نمودار $\log(-dc/dt)$ بر حسب $\log c$ در دمای 70°C .

۳-۲-۳ آزمایش های بررسی پایداری کاتالیست
 برای بررسی میزان پایداری کاتالیست، کاتالیست مورد استفاده در
 آزمایش 60°C ذکر شده در قسمت الف، سه بار دیگر در واکنش
 گوگردزایی اکسایشی شرکت داده شد.
 پس از هر آزمون، کاتالیست مورد استفاده با متانول شستشو داده
 شد و در گرم کن با دمای 120°C خشک شد. هدف از این کار حذف
 هیدروکربن ها و سولفون های نشسته بر سطح کاتالیست در مرحله
 آزمایش بود.

جدول (۱) ثوابت معادلات سرعت و درجات معادلات سرعت را در
 دماهای مورد آزمایش نشان می دهد. همان طور که دیده می شود
 افزایش دما تا دمای 60°C سبب افزایش ثابت سرعت شده است که
 نشان از گرماگیر بودن واکنش دارد، ولی پس از آن بالا رفتن دما
 سبب کاهش ثابت سرعت واکنش شده است که می توان علت این
 موضوع را تجزیه آب اکسیژنه و آزاد کردن اکسیژن در دمای بالا
 دانست. در واقع با افزایش دما توانمندی شیمیایی واکنش افزایش
 می یابد ولی از نظر فیزیکی ضعیف شده، محیط را ترک می کند.

جدول ۱. میزان ثابت تعادل و درجه واکنش به دست آمده در دماهای مختلف.

| ثابت تعادل (min^{-1}) | درجه واکنش | دمای واکنش ($^\circ\text{C}$) |
|-------------------------------------|------------|---------------------------------|
| ۰/۰۲۱ | ۱/۲۷ | ۴۰ |
| ۰/۰۳۶ | ۱/۱۹ | ۵۰ |
| ۰/۰۵۱ | ۱/۱۰ | ۶۰ |
| ۰/۰۴۵ | ۱/۱۲ | ۷۰ |



شکل ۱۱. نمودار بررسی پایداری کاتالیست در آزمایش‌های متوالی (دمای آزمایش‌ها: ۶۰°C).

نیکل-مولیبدن NiMoO_4 تشخیص داده شد. در آزمایش‌های گوگردزدایی دیده شد که با افزایش دما از ۴۰ به ۶۰°C درصد حذف گوگرد افزایش، و با افزایش دما از ۶۰ به ۷۰°C درصد حذف کاهش می‌یابد. دلیل افزایش اول را می‌توان راحت‌تر فراهم شدن انرژی فعال‌سازی مورد نیاز به وسیله افزایش دما دانست و دلیل کاهش دوم را می‌توان تجزیه حرارتی آب اکسیژنه به‌عنوان اکسنده در دماهای بالا دانست. بیشترین درصد حذف در دمای ۶۰°C حاصل شد (۹۱/۲٪) که معادل حذف حدود ۳۶۵۰ ppm گوگرد از محلول خوراک بود. درجه واکنش و ثابت سرعت واکنش در دماهای مختلف اندازه‌گیری شد که درجه واکنش بین ۱/۱۰ تا ۱/۲۷ و ثابت معادله سرعت آن بین ۰/۰۲۱ تا ۰/۰۵۱ بر دقیقه متغیر بود. افزایش دما سبب افزایش ثابت سرعت می‌شود و از آن می‌توان نتیجه گرفت که واکنش گرماگیر است. عملکرد حذف گوگرد کاتالیست در دمای ۶۰°C پس از دو بار شستشو با متانول، حدود ۳۰٪ کاهش یافت و پس از آن ثابت ماند. به‌نظر می‌رسد دلیل این کاهش، ضعف روش اشباع‌سازی تر در رسوب‌دادن ریزذرات بر پایه گاما آلومینا باشد. پیشنهادهایی برای انجام پژوهش‌های آینده مطرح می‌شود که عبارتند از تغییر میزان نسبت مولی نیکل و مولیبدن و بررسی نتایج حاصل از آن، یافتن مقدار بهینه اکسنده برای این واکنش در دماهای مختلف و امتحان سایر اکسنده‌ها، استفاده از روشی پیشرفته‌تر نسبت به اشباع‌سازی تر برای نشان دادن ریزذرات بر پایه، بررسی آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش در دماهای بالاتر از

نتایج این آزمایش‌ها همان‌گونه که از شکل (۱۱) دیده می‌شود، پس از اولین شستشو، عملکرد حذف گوگرد کاتالیست حدود ۲۲٪ کاهش یافته است. دلیل این موضوع را می‌توان پیوند سست ریزذرات هسته- پوسته نیکل-مولیبدن با پایه گاما آلومینا دانست که ناشی از روش فیزیکی ضعیف به‌کار گرفته شده در نشان دادن این ریزذرات بر پایه است. این پیوندهای سست احتمالاً در طول آزمایش اول و یا هنگام شستشوی کاتالیست به‌وسیله متانول شکسته شده و موجب جدایی بخشی از ریزذرات از کاتالیست شده است. در دفعات سوم و چهارم میزان حذف گوگرد ۶ تا ۸٪ نسبت به بار دوم کاهش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که پس از دو بار شستشو دیگر تمام ریزذرات با پیوند سست از پایه جدا شده‌اند و کاتالیست به پایداری جواب در آزمایش‌های پی‌درپی رسیده است.

۴. جمع‌بندی

در این پروژه، ریزذرات هسته-پوسته نیکل-مولیبدن با استفاده از روش کاهش متوالی تولید شدند. هسته-پوسته بودن ساختار این ریزذرات با استفاده از آزمون‌های UV-vis و TEM تأیید شد. آزمون SEM نشان داد که ریزذرات تولیدشده اندازه‌هایی بین ۵۵ تا ۱۰۰ نانومتر دارند. در برخی مکان‌های پایه کاتالیست، کلوخه‌شدگی ریزذرات دیده شد که می‌توان آن را ناشی از ضعف روش اشباع‌سازی تر در نشان دادن ریزذرات بر روی پایه دانست. با استفاده از آزمون XRD ترکیب بلورین غالب موجود در ریزذرات هسته-پوسته

- [5] Ito, E., Van Veen, J. A. R., "On novel processes for removing sulphur from refinery streams", *Catal. Today*, 116(4): pp. 446-460, (2006).
- [6] Dehkordi, A. M., Kiaei, Z. and M. A., Sobati, "Oxidative desulfurization of simulated light fuel oil and untreated kerosene", *Fuel Process. Technol.*, 90(3): pp. 435-445, (2009).
- [7] Wang, D., Xie, T., Li, Y., "Nanocrystals: Solution-based synthesis and applications as nanocatalysts", *Nano Res.*, 2(1): pp. 30-46, (2009).
- [۸] ف. تازی، "تولید نانو ذرات هسته- پوسته نیکل- مولیبدن"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۸۹).
- [۹] آ. صادقیان، "گوگردزدایی اکسایشی از گازوئیل با استفاده از نانو ذرات هسته- پوسته نیکل- مولیبدن"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۹۴).
- [10] Xu, W., Liew, K. Y., Liu, H., Huang, T., Sun, C., Zhao, Y., "Microwave-assisted synthesis of nickel nanoparticles", *Mater. Lett.*, 62(17-18): pp. 2571-2573, (2008).
- [11] Tari, F., Manteghian, M., Bozorgi, B., "Microwave-assisted synthesis of molybdenum oxide nanoparticles", *Particle Science and Technology*, pp. 121-127, (2015).
- ۶۰ درجه با دقت بیشتر و بررسی کلیه آزمایش‌ها در صورتی که ماده گوگردی موجود در محلول تغییر یابد و در مجموع مطالعات آزمایشی انجام گرفته شده بر روی ریزکاتالیست هسته- پوسته نیکل- مولیبدن، نشان از پتانسیل بالای این کاتالیست در انجام پروژه‌های مختلف است و می‌توان روش گوگردزدایی اکسایشی را جایگزین مناسبی برای گوگردزدایی هیدروژنی در صنعت دانست.
- ### مراجع
- [1] Soholz, H. N., "Large Sulfur Bacteria and the Formation of Phosphorite", *Science* 307: pp. 416-418, (2005)
- [2] Babich, I. V., Moulijn, J. A., "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", *Fuel*, 82: pp. 607-631, (2003).
- [۳] بزرگی، ب. "گوگردزدایی اکسایشی از سوخت مدل با استفاده از نانو ذرات هسته- پوسته نیکل- مولیبدن"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، (۱۳۹۳).
- [4] Akbari, A., Omidkhah, M., Toufighi Darian, J., "Preparation and Characterization of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for Oxidative Desulfurization of Diesel using H_2O_2 : Effect of Drying Method and Mo Loading", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 6: pp. 259-262, (2006).