

# سولفورزدایی از جریان های گازی به کمک نانو ذرات اکسید روی

مجتبی شریعتی نیاسرا<sup>۱</sup>، معصومه عزتی<sup>۲</sup>، شیدا مرسلی<sup>۳</sup>

۱- ایران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی

۲- ایران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی

۳- ایران، تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی

mshariat@ut.ac.ir

## چکیده

حذف اجزا اسیدی گازی جهت کنترل خوردگی، جلوگیری از سمی شدن کاتالیزور در فرایندهای پایین دستی و رعایت استاندارد-های محیط زیست در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی بسیارمورد اهمیت می باشد. این عملیات در برج های جذب  $H_2S$ ، کاتالیست-های متداول صنعتی، حسگرهای گازی و جذب سولفیدها در محیط های حفاری به کار می رود. اکسید روی در حذف سولفید هیدروژن به علت داشتن ثابت تعادل بالای خود در فرایندهایی چون سولفورزدایی از گاز سنتز بسیار مورد استفاده قرار می گیرد. این فرایندها از جریان های گازی جهت جذب گوگرد از جریان های گازی خارج شده از فرایند گازی کردن زغال سنگ با بخار، هیدروژن و اکسیژن به منظور تولید گاز سنتز و طبیعی به کار برده می شوند. در این فرایندها، مواد گوگرد دار زغال سنگ به سولفید هیدروژن تبدیل شده و به دلیل دمای بالای جریان خروجی، از بستر جاذب اکسید روی استفاده می شود.

کلمات کلیدی: سولفورزدایی، جریان های گازی، نانو ذرات اکسید روی.

## ۱- مقدمه

ذرات به علت خواص ضدمیکروبی شان، به عنوان گندزداهای آلی به کار می روند.

امروزه فناوری نانو به عنوان یک چالش اصلی علمی و صنعتی پیش روی جهانیان است. فناوری نانو به تحقیقات و توسعه صنعتی در سطوح اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی اشاره دارد. این تحقیقات با هدف ایجاد و بهره برداری از ساختارها و سیستم هایی صورت می گیرند که به واسطه اندازه کوچک خود دارای خواص و کاربردهای منحصر به فرد می باشند. به دلیل افزایش فعالیت های جهانی در حیطه صنایع بالا دستی نفت و گاز، تولید انرژی در آینده همراه با افزایش ضایعات بیش تری خواهد بود. فناوری نانو در حفظ محیط زیست در فعالیت های صنایع بالا دستی نفت و گاز با استفاده از نانو مواد نقش بسزایی دارد. از جمله نانو مواد پر کاربرد، نانوذرات اکسید فلزی هستند. این مواد دارای ویژگیهای فیزیکی-شیمیایی منحصر به فردی هستند که ناشی از تاثیر اندازه کوانتومی و سطح مؤثر وسیع آن ها می باشد، به طوری که با حالت توده آن ها متفاوت است. از جمله پرمصرف ترین نانوذرات اکسید فلزی، نانوذرات اکسید روی هستند. این

## ۲- بحث

۲-۱- کاربرد نانوذرات اکسید روی در حذف آلاینده  $H_2S$  از جریان های گازی  
سولفید هیدروژن ( $H_2S$ ) یک ترکیب سمی، بدبو و غیرمطلوب در مخازن گازی است که علاوه بر کاهش سهم اقتصادی هیدروکربن های با ارزش مخازن گازی، دارای اثرات سمیت نیز می باشد و باعث خوردگی تجهیزات بهره برداری مخازن می گردد. مهمترین عامل تولید  $H_2S$  احیا سولفات توسط باکتریهای بی هوازی<sup>۱</sup> می باشد. در این پژوهش سعی بر آن است که چند روش جهت حذف  $H_2S$  از جریان های گازی به کمک نانو ذرات اکسید روی ارائه شود.

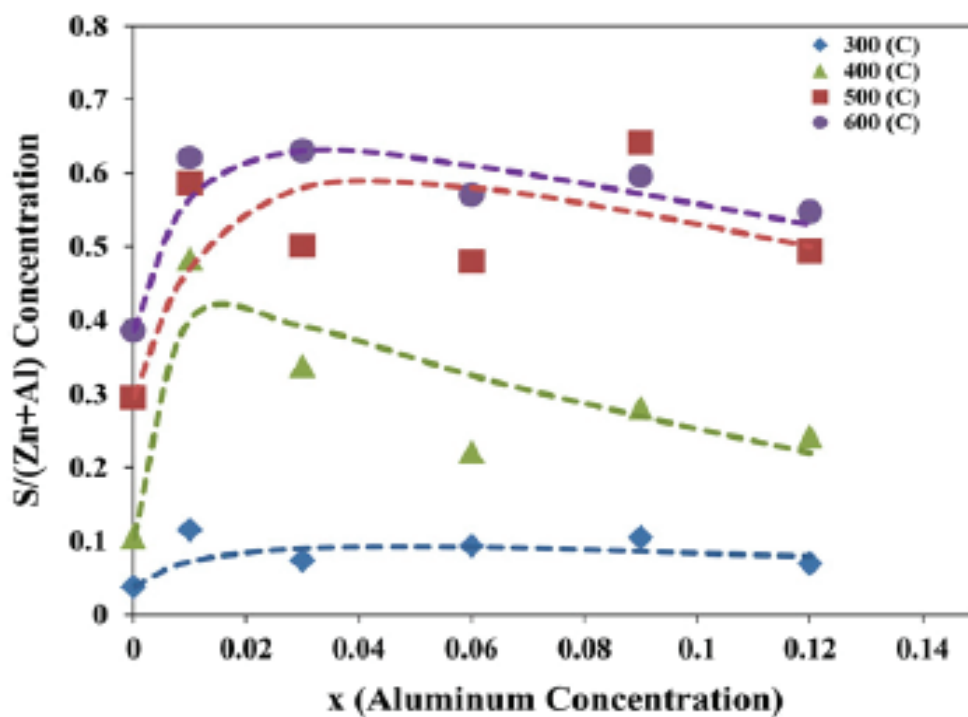
1. Desulfovibrio Desulfuricans

## ۱-۲- حذف $H_2S$ به کمک نانو ذرات دوپ (تقویت) شده با آلومینیوم

یکی از رایج ترین روشهای جذب  $H_2S$  استفاده از اکسیدروی به عنوان جاذب می باشد [۱]. در این روش، گاز از درون یک راکتور که حاوی نانو ذرات اکسیدروی در درجه حرارت حدود ۷۰۰ درجه سانتی گراد می باشد، عبور داده می شود. جهت ایجاد جریان مناسب، گاز آرگون به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار میگیرد. طی این فرایند  $H_2S$  موجود در گاز با نانو ذرات اکسید روی واکنش داده و منجر به تولید  $ZnS$  و آب می شود [۲]. پرهوده و همکاران [۳] خاصیت جذب نانو ذرات اکسید روی اصلاح شده با آلومینیوم را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیقات نرخ جذب  $H_2S$  توسط اکسید روی دوپ شده با آلومینیوم در غلظت های مختلف آلومینیوم و در دماهای مختلف اندازه گیری شده و با نتایج حاصل از نرخ جذب  $H_2S$  توسط نانو اکسیدروی خالص مورد مقایسه قرار گرفته اند. شکل ۱ نشان می دهد که با افزایش دما میزان جذب افزایش می یابد. همچنین در شکل ۱ مشخص است که میزان جذب  $H_2S$  توسط نانو ذرات اکسید روی با حضور غلظت یک درصدی  $Al$  حتی در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد از میزان جذب  $H_2S$  توسط نانو ذرات خالص اکسید روی در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد بیش تر است. توانایی جذب  $H_2S$  توسط نانو ذرات اکسیدروی دوپ شده با آلومینیوم، با اندازه گیری میزان گوگرد جریان، قبل و بعد از تماس گاز با ذرات دوپ شده، توسط تصاویر XRD سنجیده شده است. در این روش در واقع با قرار دادن  $Al$  در کریستال اکسید روی، نظم شبکه تا حدودی به هم خورده می شود. به این ترتیب، استحکام شبکه کریستالی کمتر شده و این ترکیب به انرژی کمتری جهت واکنش با  $H_2S$  نیاز دارد.

لازم به ذکر است که یون آلومینیوم دارای الکترون اضافی است که می تواند به شکستن  $H_2S$  کمک کند و باعث ایجاد واکنش ساده تر بین  $H_2S$  و نانو ذرات اکسید روی شود. هم چنین این اتم ها به دلیل داشتن شعاع یونی کوچک تر از نانو ذرات اکسیدروی، زمانی که در شبکه قرار می گیرند باعث کوچکتر شدن سایز و پارامترهای شبکه می شوند [۴]. با وجود اینکه افزایش غلظت  $Al$  منجر به افزایش میزان جذب در تمامی نمونه ها شده، اما این کار با محدودیت هایی نیز همراه است، از جمله گران تر بودن  $Al$  نسبت به نانو ذرات اکسید روی و اینکه افزایش بیش از حد  $Al$  منجر به افزایش سایز نانو ذرات اکسید روی دوپ شده می شود. در واقع با افزایش سایز، نسبت سطح به حجم این ذرات که مهم

ترین عامل در جذب  $H_2S$  می باشد، افزایش می یابد و در نتیجه میزان جذب کاهش می یابد. استرومال و همکاران [۵] نشان داده اند که حلالیت یک ناخالصی در پلی کریستال با کاهش اندازه آن ها افزایش می یابد، چون ناخالصی ها نه تنها درخش عمده ای از بلور بلکه در مرز دانه ها نیز حل می شوند [۵،۶]. ضخامت لایه های مرزی ایجاد شده به شدت به غلظت دوپ کننده بستگی دارد. از آنجا که نمونه دوپ شده با غلظت  $Al$  ۰/۰۱ دارای کوچک ترین سایز و بیش ترین نسبت سطح به حجم می باشد در نتیجه بیش ترین میزان جذب در این غلظت صورت می گیرد. دلیل نزول میزان جذب برای غلظت های بیش از  $Al$  ۰/۰۱ در دماهای مختلف، افزایش اندازه ذرات و کاهش نسبت سطح به حجم آن ها می باشد. البته لازم به ذکر است که حتی برای نمونه با غلظت  $Al$  ۰/۱۲ نیز اندازه ذرات به طور متوسط کوچک تر از اندازه های ذرات اکسید روی خالص بوده و به همین دلیل میزان جذب آن بیش تر است [۳].



شکل ۱ تغییرات میزان جذب نسبی گوگرد (S) برحسب غلظت آلومینیوم

فعالیت کاتالیستی بیشتری جهت حذف  $H_2S$  در مقایسه با سولفورزادهای تجاری نشان داده است. ماده جاذب آماده شده دارای تعداد زیادی ریزحفره و نانوحفره می باشد که موجب ظرفیت بالای جذب  $H_2S$  می گردد. عامل بحرانی دیگر توزیع موزون و متعادل فاز فعال درون ماده مزومتخلخل می باشد. واکنش سولفورزدایی عمدتاً در ریزحفره ها رخ می دهد و محصولات واکنش در کانال های ریزحفره و بر سطح مواد جاذب تجمع می یابند. تصاویر TEM S/Z قبل و بعد از سولفورزدایی در شکل ۲ نشان داده شده است.

چهارچوب ستونی ماده SBA-15 مشاهده شده برای S/Z نشان می دهد که ساختار اصلی بعد از اصلاح نانوذرات ZnO (شکل ۲، b) حفظ شده است. تصاویر S/Z برخی انحرافات (شکستگی ها) را در فضای بین کانال ها نشان می دهد. ذرات (سایه های سیاه) و مزوحفره ها (ستون های سفید) در شکل مشاهده می شوند. این شکل ها نشان می دهند که نانوذرات ZnO درون ریزحفره ها توزیع شده اند. همچنین تصویر S/Z-E<sup>۲</sup> (شکل ۲، b) نشان می دهد که ذرات درون ریزحفره ها می توانند به خوبی در کانال های مزومتخلخل مواد توزیع شوند که این شاید محصول واکنش سولفورزدایی باشد.

1 - ZnO/SBA-15

2 - The Exhausted Sample After Desulphurization

۲-۱-۲- حذف کاتالیستی  $H_2S$  از جریان گاز به کمک ماده SAB-15 بارگذاری شده با نانوذرات اکسید روی همانطور که می دانیم توانایی جذب  $H_2S$  به تخلخل [۱۰] و سطح شیمیایی [۱۱] جاذب بستگی دارد. به علاوه، جایگزینی عناصر در چهارچوب، اشباع اجزای فعال و بی حرکتی گونه های فعال با ساختار از قبل تعیین شده می تواند سایت هایی منفرد با خواصی بی نظیر را فراهم کند. بنابراین یک روش مناسب برای بهبود ظرفیت سولفورزدایی فاز فعال در مواد مزومتخلخل می باشد. بارگیری جامدات مزومتخلخل با اکسید فلزات، توسط رطوبت اشباع اولیه اکسید فلز و روش اولتراسونیک قابل اجرا می باشد. روش اولتراسونیک یک راه موثر برای پخش همگن ذرات مهمان درون حفرات میزبان است. سایت های میزبان SBA-15 که نانو ذرات ZnO درون آن قرار می گیرند، ریزحفره ها و نانو حفره ها می باشند. اکسید فلز روی ثابت تعادل بالایی جهت حذف  $H_2S$  در دمای محیط دارد.

در این بررسی [۱۲] یک جاذب جدید  $H_2S$  شامل SBA-15 که توسط نانو ذرات ZnO پوشیده شده، مورد مطالعه قرار گرفته است. این مواد به طور موثری  $H_2S$  را از بخارات گاز حذف می کنند. SBA-15 که با ۳/۰۴٪ روی بارگذاری شده است،



بنابراین می توان نتیجه گرفت که نانوذرات ZnO به خوبی در ماده توزیع می شوند و روش اولتراسونیک، یک روش موثر جهت پراکنده ساختن همگن ذرات مهمان بر سطح میزبان و جذب H<sub>2</sub>S از جریان گاز می باشد [۱۳].

### ۲-۱-۳- جذب شیمیایی هیدروژن سولفید با اکسید روی اصلاح شده با Al-SBA-15

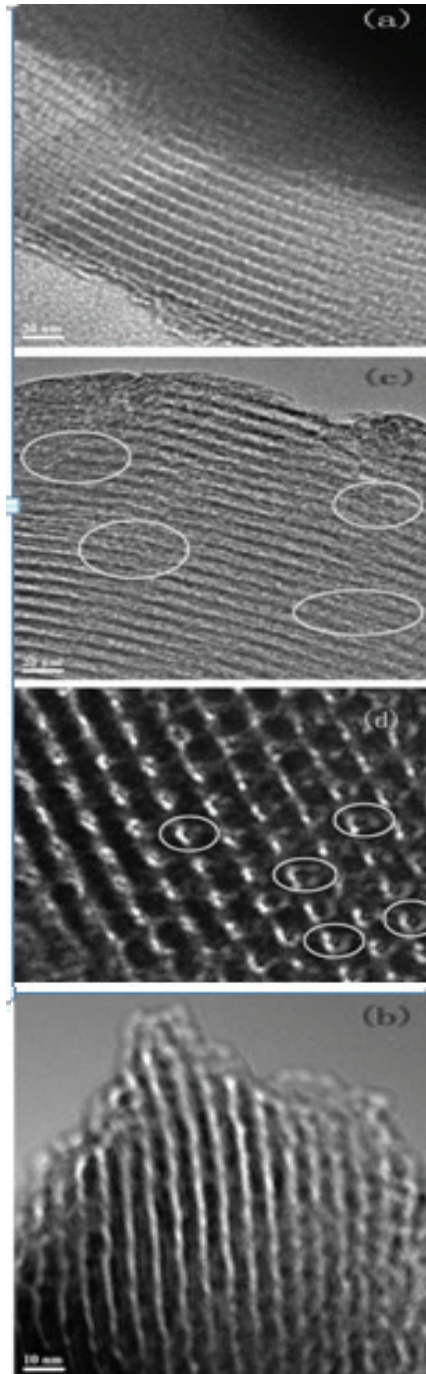
گرفتن H<sub>2</sub>S توسط Al-SBA-15 بارگذاری شده با نانوذرات ZnO در دمای اتاق طی واکنش گاز-جامد در یک شبکه هیدراته نازک از اکسید فلزات انجام می شود. این واکنش به تولید سولفید می انجامد:



SBA-15 دارای دیواره های حفره ای ضخیم تر، حفره های پهن تر و پایداری حرارتی و هیدرو حرارتی بالاتری نسبت به سایر سیلیس های مزو متخلخل دارد [۱۴]. در میان جاذب های H<sub>2</sub>S در دمای پایین، ZnO ثابت تعادل بالایی دارد و می تواند H<sub>2</sub>S را تا غلظت کمتر از ۱ ppm حذف کند. بنابراین نانوذرات ZnO را می توان به عنوان گونه های فعال انتخاب نمود.

پس از بررسی تاثیرات شیمیایی و طبیعت ماده افزودنی ZnO و خواص آن بر ظرفیت سولفورزدایی، آنالیزها نشان دادند که مواد سنتز شده AS<sup>۱</sup> ریزحفره های شش گوشه و نانو حفره های فراوانی دارند [۱۵]. نانوذرات ZnO نیز به خوبی دیسپرس شده و درون کانال ها و دیواره های سیلیس مزومتخلخل جای می گیرند. ریزحفره ها و به خصوص نانو حفره ها هر دو سایت هایی فعال برای گرفتن H<sub>2</sub>S از جریان های گازی هستند. افزایش ظرفیت حذف H<sub>2</sub>S از جریان گازی به دلیل ادغام ساختار حفره ای مواد مزو متخلخل و خواص سولفورزدایی نانوذرات ZnO می باشد. بنابراین ZnO/Al-SBA-15 می تواند یک گزینه موثر برای حذف H<sub>2</sub>S از جریان های گازی باشد.

از جدول ۱ می توان دریافت که سطح و حجم میکرو حفره ASZ-2<sup>۲</sup> تقریباً با سطح و حجم حفره ASZ-1 برابر است، اما برای سایر ASZ (3,4,5) ها با افزایش میزان Zn این مقادیر به سرعت کاهش می یابند دلیل این رفتار را شاید بتوان این گونه بیان کرد که به دلیل رفتار میکروویو، نانوذرات ZnO وارد میکرو حفره های روی دیواره AS می شوند. بنابراین، میزان Zn نقشی کلیدی در کنترل تخلخل مواد بازی می کند.



شکل ۲ تصاویر TEM از SBA-15(a)، ZnO/SBA-15(b) و S/Z (c) گرفته شده از مسیر عمودی (c) و افقی (d) بر محور کانال ها

1 - Al-SBA-15

2 - Al-SBA-15 بارگذاری شده با ZnO را با ASZ-1,5 که نشان دهنده مقادیر متفاوتی از Zn می باشد نمایش می دهیم.

جدول ۱ خواص ساختاری نمونه های مختلف تعیین شده با جذب سطحی  $N_2$  [۱۵]

Sample	RFT Surface area (cm <sup>2</sup> /g)	Micropore area (cm <sup>2</sup> /g)	Micropore volume (cm <sup>6</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>6</sup> /g)	RJH desorption average pore diameter (nm)
S	686.7	234.6	0.10	1.64	8.2
AS	453.6	57.1	0.02	0.64	5.4
ASZ-1	445.8	40.6	0.01	0.65	5.1
ASZ-2	434.0	39.8	0.01	0.69	5.9
ASZ-2E	427.0	49.1	0.02	0.72	6.3
ASZ-3	322.7	25.4	0.01	0.56	5.8
ASZ-4	327.4	19.7	0.01	0.55	5.8
ASZ-5	222.3	15.8	0.01	0.45	6.6

#### مراجع:

- [1] Davidson JM, Lawrie CH, Sohail K. Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide. *Ind Eng Chem Res* 1995; 34:2981-9.
- [2] Wang Xiaohui, Sun Tonghua, Yang Ji, Zhao Ling, Jia Jinping. Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. *Chem Eng J* 2008; 142:48-55.
- [3] S. Parhoodeh, M. Zargar Shoushtari, M. Farbod, Efficient absorption of H<sub>2</sub>S by aluminum doped zinc oxide nanoparticles, *Materials Letters* 78 (2012) 188-191.
- [4] M. Farbod, M. Zargar Shoushtari, S. Parhoodeh, Fabrication and characterization of Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O nanoparticles by DC arc plasma. *Physica B: Condens Matter* 2011; 406:205-10.
- [5] Straumal Boris, Baretzky Brigitte, Mazilkin Andrei, Protasova Svetlana, Myatiev Ata, Straumal Petr. Increase of Mn solubility with decreasing grain size in ZnO. *J Eur Ceram Soc* 2009; 29:1963-70.
- [6] Straumal BB, Mazilkin AA, Protasova SG, Myatiev AA, Straumal PB, Baretzky B. Increase of Co solubility with decreasing grain size in ZnO. *Acta Mater* 2008; 56:6246-56.

در نهایت می توان گفت که مواد مزو ساختار یک فعالیت کاتالیستی برای پاکسازی گازها در دمای اتاق ارائه می دهند. این رفتار کاربرد مواد مزو متخلخل را برای جداسازی و خالص سازی جریان های گازی گسترش می دهد.

#### ۳- نتیجه گیری

سولفید هیدروژن گازی بی رنگ، سمی، با بوی قابل احساس در غلظت های بسیار کم است. مهمترین عامل تولید H<sub>2</sub>S احیا سولفات توسط باکتری های بی هوازی می باشد. از جمله معمول ترین روش هایی که جهت حذف این ترکیب از جریان های گازی به کار می رود، می توان به استفاده از نانو ذرات اکسید روی اشاره کرد.

تحقیقات نشان داده در صورتی که نانو ذرات اکسید روی با مواد دیگری مانند الومینیوم، SAB-15، Al-SBA-15، دوپ (تقویت) شوند راندمان فرایند سولفور زدایی در دماهای پایین تر به میزان قابل توجهی افزایش می یابد.



200240, PR China.

[13] D.N. Thanh, K. Block, T.J. Bandosz, Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron, *Chemosphere* 59 (2005) 343–353.

[14] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.

[15] Xiaohui Wang, Jinping Jia, Ling Zhao, Tonghua Sun, "Chemisorption of hydrogen sulphide on zinc oxide modified aluminum-substituted SBA-15", School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai 200240, PR China.

[7] M. Steijns, P. Koopman, B. Nieuwenhuijse, P. Mars, The mechanism of the catalytic oxidation of hydrogen sulfide. III. An electron spin resonance study of the sulfur catalyzed oxidation of hydrogen sulfide, *J. Catal.* 42(1976) 96–106.

[8] F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H<sub>2</sub>S removal by activated carbons, *J. Colloid Interf. Sci.* 216 (1999) 360–369.

[9] X. Wang, T. Sun, J. Yang, L. Zhao, J. Jia, Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 142 (2008) 48–55.

[10] M.A. Daley, C.L. Mangun, J.A.D. Barr, S. Riha, A. Lizzio, G. Donnals, J. Economy, Adsorption of SO<sub>2</sub> onto oxidized and heat-treated activated carbon fibers (ACFs), *Carbon* 35 (1997) 411–417.

[11] A. Bagreev, S. Katikaneni, S. Parab, T.J. Bandosz, Desulfurization of digester gas: prediction of activated carbon bed performance at low concentrations of hydrogen sulfide, *Catal. Today* 99 (2005) 329–337.

[12] Xiaohui Wang, Tonghua Sun, Ji Yang, Ling Zhao, Jinping Jia, "Low-temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles", School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, 800 Dongchuan Road, Shanghai



# Gas Desulfurization Process Using ZnO Nanoparticles

M. Shariaty Niassar<sup>1\*</sup>, M. Ezati<sup>2</sup>, Sh. Morsaly<sup>3</sup>

1-Professor at College of Engineering, Department of Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

2- Mst Student, School of Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

mshariat@ut.ac.ir

## Abstract

Removal of acid gas components for corrosion control, prevent catalysts poisoning in downstream processes and environmental standards in oil, gas and petrochemical much is important. The operation of H<sub>2</sub>S absorption towers, common industrial catalysts, gas sensors and absorbed sulfide is used in drilling environments. The removal of hydrogen sulfide, zinc oxide, due to its high equilibrium constant of the process, such as the desulfurization of synthesis gas is heavily used. In these processes, hydrogen sulfide is converted to sulfur coal output current due to the high temperature of the adsorbent bed of zinc oxide used.

**Keywords:** Desulfurization, Gas stream, Zinc Oxide Nanoparticles.

