

به نام آنکه نورش هدایت گر راه انسان هاست

۱۱۳۳۵۵

۸۷/۱/۱۸۵۹۱
۸۸/۱/۳



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

ساخت جاذب (Nanorod) اکسید روی و بکار گیری آن در جداسازی سولفید هیدروژن
از جریان های گازی

رزیتا حبیبی

استاد راهنمای اول:

دکتر جعفر توفیقی داریان

استاد راهنمای دوم:

دکتر علیمراد رشیدی

دی ۱۳۸۷



۳۸۸ / ۱ / ۳۸

۱۱۳۳۵۵



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

خانم رزیتا حبیبی پایان نامه ۹ واحدی خود را با عنوان ساخت جاذب (nanorods) اکسید روی و بکارگیری آن در جداسازی سولفید هیدروژن از جریان های گازی در تاریخ ۱۳۸۷/۱۰/۲۱ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر جعفر توفیقی دارین	استاد	
استاد ناظر	دکتر رامین کریم زاده	استادیار	
استاد ناظر	دکتر عبدالصمد زرین قلم مقدم	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر حمید رضا بزرگ زاده	استادیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر رامین کریم زاده	استادیار	
استاد ناظر	دکتر علیمراد رشیدی	استادیار	

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان نامه ارسال شده و مورد تایید است.
امضای استاد و امضا:

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در

سال ۱۳۸۷ در دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی

اول سرکار خانم/جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان، راهنمایی دوم

سرکار خانم/جناب آقای دکتر علیمراد رشیدی از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب رزیتا حبیبی دانشجوی رشته مهندسی شیمی

مقطع کارشناسی ارشد

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: رزیتا حبیبی

تاریخ و امضا: ۱۳۸۷ / ۱۱ / ۱



دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان‌نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشند. تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم‌الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.

تقدیم به پدر و مادرم

دو هدیه گرانبهای خداوند

و برادر و دو خواهر عزیزم

به پاس حمایت ها و مهربانی های بی دریغشان

تقدیر و سپاس:

نون و القلم و ما یسطرون

خداوند را شاکرم که به من فرصتی عطا فرمود تا بخشی از زندگی ام را صرف اندوختن علم و دانش نمایم.

پس از حمد خداوند متعال بر خود لازم می دانم که از استادان بزرگوارم جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان و جناب آقای دکتر علیمراد رشیدی که مسئولیت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند و در تمامی مراحل این تحقیق مرا از تجربیات سودمند خویش بهره مند ساختند تشکر و قدردانی نمایم.

همچنین از کلیه اعضای محترم پژوهشگاه صنعت نفت و ریاست آن پژوهشگاه که کمک ها و راهنمایی های خود را در اختیار اینجانب قرار دادند ضمیمانه تشکر می نمایم.

و در خاتمه از کمک های بی دریغ آقای مهندس سیدعلی محمد علی زاده و سایر دوستان که در انجام این پروژه به من یاری رساندند کمال تشکر را دارم.

چکیده:

شیرین سازی یک جریان هیدروکربنی به عملیاتی گفته می شود که هدف از آن حذف اجزاء اسیدی، عمدتاً سولفید هیدروژن، از آن جریان می باشد. گاز سولفید هیدروژن گازی است بسیار سمی و آتشگیر، لذا حذف آن به دلایل ایمنی، کنترل خوردگی، رسیدن به مشخصات لازم جهت محصول گاز یا مایع، جلوگیری از سمی شدن کاتالیزور در فرآیندهای پایین دست و رعایت استانداردهای محیط زیست بسیار پر اهمیت می باشد.

این تحقیق با هدف سنتز کنترل شده جاذب نانو ساختار اکسید روی به منظور به کارگیری آن به عنوان جاذب سولفید هیدروژن موجود در جریان گازی انجام شده است. به این منظور روش شیمیایی مرطوب جهت سنتز کنترل شده اکسید روی نانو ساختار به کار گرفته شده است. پارامترهایی چون نوع ماده فعال سطحی، دما، زمان واکنش و pH محلول مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. آزمایش ها در محدوده دمایی $60-85^{\circ}\text{C}$ ، با در نظر گرفتن زمان واکنش در بازه $10-15\text{ min}$ و pH محلول در محدوده $9-12$ انجام شده است. پلی اتیلن گلایکول ۲۰۰، سوربیتل و آمین به عنوان مواد فعال سطحی در این آزمایش ها در نظر گرفته شده است. از ویژگی های عمده روش به کار گرفته شده جهت سنتز، سادگی، زمان کوتاه واکنش و در عین حال اقتصادی بودن روش جهت تولید در مقیاس های بالاتر را می توان نام برد.

پس از سنتز نانو اکسید روی با ساختار های کنترل شده میله ای، کروی و ذره ای، چگونگی جذب گاز سولفید هیدروژن از ترکیب گازی حاوی متان و گاز بی اثر هلیوم با استفاده از جاذب ذکر شده در دو نانو ساختار ملکولی میله ای و کروی شکل مورد مطالعه قرار گرفته است. تأثیر ساختار ملکولی نانو اکسید روی بر عملکرد جاذب در حذف سولفید هیدروژن بررسی شده است. بعد از تعیین پارامترهای موثر جذب (ساختار ملکولی جاذب، دمای واکنش جذب، درصد سولفید هیدروژن موجود در خوراک و سرعت فضایی جریان گاز)، بهینه سازی شرایط جذب با استفاده از طراحی آزمایشات به روش Placket-Burman و روش رویه پاسخ انجام شده است. نتایج نشان داد که فاکتور ساختار ملکولی به عنوان عامل مؤثر بر میزان غلظت سولفید هیدروژن خروجی از بستر در طی زمان در واکنش جذب عمل کرده است. در کنار آن سایر پارامترهای جذب نظیر دما در محدوده $150-250^{\circ}\text{C}$ و سرعت فضایی جریان گاز در محدوده $4000-8000\text{ hr}^{-1}$ به عنوان عواملی تأثیرگذار علاوه بر فاکتور ساختار ملکولی بر چگونگی فعالیت جاذب در واکنش جذب معرفی شده اند.

همچنین درصد سولفید هیدروژن موجود در خوراک در محدوده $1-0.5\%$ مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که این پارامتر تأثیر اندکی در این محدوده بر درصد جذب سولفید هیدروژن داشته است.

کلید واژه: شیرین سازی، نانو اکسید روی، جذب سولفید هیدروژن، ساختار ملکولی

صفحه	فهرست مطالب
۱	مقدمه
۱	۱- شیرین سازی
۱	۲- منابع سولفید هیدروژن
۲	۳- ضرورت شیرین سازی
۷	فصل اول - مروری بر تحقیقات گذشته
۸	۱-۱- حذف ترکیبات گوگردی از جریانات گاز طبیعی توسط اکسید روی
۱۳	۲-۱- سنتز نانو اکسید روی
۱۴	۱-۲-۱- رشد فاز بخار (Vapor- Phase Growth)
۱۵	۲-۲-۱- روش های بر پایه محلول (Solution-Based Approaches)
۱۵	۳-۲-۱- تحقیقات بیشتر در زمینه ساخت نانو ذرات اکسید روی
۲۲	فصل دوم- ساخت نانو ذرات اکسید روی
۲۳	۱-۲- سنتز نانو ساختار اکسید روی
۲۴	۲-۲- روش ساخت
۲۵	۳-۲- روش های تعیین مشخصات (آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM))
۲۷	۴-۲- نتایج مربوط به آزمایشات سنتز جاذب نانو اکسید روی
۲۹	۱-۴-۲- تأثیر نوع ماده فعال سطحی
۳۳	۲-۴-۲- تأثیر نسبت مولی یون فلز روی / فعال سطحی
۳۵	۳-۴-۲- تأثیر پارامترهای واکنش (دما و زمان)
۳۹	۴-۴-۲- تأثیر pH
۴۱	فصل سوم- بررسی آزمایشگاهی جذب سولفید هیدروژن
۴۲	۱-۳- سیستم راکتوری جذب سولفید هیدروژن
۴۲	۲-۳- شرح فرایند
۴۶	۳-۳- ارزیابی ریسک و ایمنی سیستم
۴۷	۴-۳- طریقه کالیبره کردن دستگاه های اندازه گیری دبی جریان (MFC)
۵۰	۳-۵- روش تیتراسیون پتانسیومتری سولفید هیدروژن، مرکاپتان ها و کرینیل سولفیدهای گوگردی موجود در ترکیبات هیدروکربوری گازی
۵۱	۳-۶- آزمایشات راکتوری جذب سولفید هیدروژن
۵۵	۳-۶-۱- گزینش اولیه پارامترها
۵۷	۳-۶-۲- نتایج به دست آمده از آزمایشات طراحی شده به روش Plackett-Burman
۶۷	۳-۶-۳- مدلسازی به روش رویه پاسخ (R.S.M)
۷۷	۳-۷- نتیجه گیری
۷۹	۳-۸- پیشنهادات:
۸۰	۳-۹- منابع و مراجع

۱- شیرین سازی

گاز طبیعی خام که از چاههای مستقل گازی استخراج می گردد، عمدتاً از هیدروکربور متان بعلاوه گاز اتان همراه با هیدروکربورهای دیگر (سنگین و مایع) مانند پروپان، بوتان و هیدروکربورهای سنگین تر به علاوه بنزین طبیعی^۱ و همچنین مقداری از ناخالصی های غیر هیدروکربوری شامل بخار آب، نیتروژن، هلیوم، ترکیبات اسیدی مانند سولفید هیدروژن (H_2S)، دی اکسیدکربن و منواکسیدکربن که درصد هر کدام بستگی به نوع مخازن دارد تشکیل شده است .

شیرین سازی یک جریان هیدروکربنی به عملیاتی گفته می شود که هدف از آن حذف اجزاء اسیدی (عمدتاً H_2S) از آن جریان می باشد. حذف اجزاء اسیدی به دلایل ایمنی، کنترل خوردگی، رسیدن به مشخصات لازم جهت محصول گاز یا مایع، جلوگیری از سمی شدن کاتالیزور در فرآیندهای پایین دست و رعایت استانداردهای محیط زیست بسیار پر اهمیت می باشد.

۲- منابع سولفید هیدروژن:

سولفید هیدروژن (H_2S) یک ترکیب غیر مطلوب در مخازن گازی به شمار می رود که نه تنها سهم اقتصادی هیدروکربن های با ارزش مخازن گازی را کم می کند بلکه دارای اثرات سمی است و باعث خوردگی تجهیزات بهره برداری مخازن می گردد. چندین منشأ برای H_2S موجود در مخازن ذکر شده است که مهمترین آنها عبارتند از:

۱- احیا باکتریایی سولفات^۲ که در این فرایند سولفات مورد نیاز می تواند از آب همراه،

¹ Natural Gasoline

² Sulfur Bacterium Reduction

انیدریت انحلال یافته، آب تزریق شده در فرایند ازدیاد برداشت و هم چنین از فرایند اکسیداسیون پیریت تحت تأثیر آب تزریق شده به مخزن تأمین گردد. این فرایند در مخازن کم عمق و در دمای پایین عمومیت دارد میزان H_2S تولیدی در نتیجه این فرایند از ۵ درصد کمتر می باشد.

۲- تجزیه حرارتی مواد آلی سولفوردار که در نفت به مقدار اندکی وجود دارد در درجه حرارت بالا (بیش از $175^{\circ}C$) در ایجاد سولفید هیدروژن دخیل است این فرایند نیز به علت محدودیت مواد آلی سولفوردار نمی تواند مقادیر بیش از ۵ درصد سولفید هیدروژن در مخازن گازی تولید کند.

۳- احیا ترموشیمیایی سولفات، مکانیزم غالب ایجاد سولفید هیدروژن در مخازن گازی عمیق کربناته است که تحت تأثیر واکنش مستقیم انیدریت ($CaCO_4$) و گازهای سبک هیدروکربنی در درجه حرارت بیش از $120-140^{\circ}C$ ، نقش مهمی در تولید و افزایش مقادیر $CaCO_4$ بیش از ۱۰٪ سولفید هیدروژن در مخازن عمیق کربناته دارد. از آنجایی که انیدریت در توالی های کربناته دیده می شود فرایند احیا ترموشیمیایی سولفات در مخازن یا سنگ های مادر کربناته عمیق که تحت تأثیر حرارت بالا قرار دارند دیده می شود. در مخازن گازی کربناته جنوب ایران به ویژه در سنگ مخزن گازی دالان تحتانی آثاری از فرایند احیا ترموشیمیایی سولفات دیده می شود که مهمترین این شواهد شامل افزایش درصد نیتروژن، سبکتر شدن ترکیب ایزوتوپی گاز دی اکسید کربن و سنگین تر شدن ترکیب ایزوتوپی ترکیبات هیدروکربوری می باشد.

۳- ضرورت شیرین سازی

سولفید هیدروژن گازی بسیار سمی است. در غلظت های (۷۰۰-۵۰۰ PPMV) در صورتی که فرد به مدت ۳۰ دقیقه تا یک ساعت در معرض آن قرار گیرد خطرناک می باشد. در غلظت های

بالای (PPMV 1000) باعث مرگ در عرض چند دقیقه می شود. سولفید هیدروژن بسیار آتش گیر می باشد و یک مخلوط قابل احتراق در غلظت های ۴۶-۴/۳ درصد حجمی با هوا ایجاد می کند. سولفید هیدروژن در جریان گازی به تنهایی به تأسیسات آسیبی نمی رساند بلکه دلایل مخرب بودن این گاز در جریان گازی را می توان عوامل زیر ذکر کرد:

- زمانیکه در آب حل می شود اسیدی حاصل می شود که سبب خوردگی تأسیسات می شود.
- در فشار های بالاتر از ۵۰ Psig سبب خوردگی فلزات می شود.
- در صورت تماس با روغن های روان کننده با تغییر شیمیایی در آنها سبب مسمومیت روغن ها شده که این امر خاصیت روان کنندگی آنها را از بین خواهد برد.
- زمانیکه سوخته می شود، گوگرد موجود در سولفید هیدروژن تبدیل به اکسید گوگرد شده و آلودگی ایجاد می کند.

روش های متعددی برای حذف این ترکیب از جریان گازی ارائه شده است که آنها را می توان به طور کلی به سه دسته اصلی تقسیم نمود:

۱- روش هایی که از واکنش شیمیایی استفاده می کنند (Chemical Reaction).

۲- روش هایی که از جذب فیزیکی اجزاء اسیدی توسط یک سیال استفاده می کنند (Absorption).

۳- روش هایی که از جذب اجزاء اسیدی بر روی سطح جامد استفاده می کنند (Adsorption).

از بین فرایندهای متداول نیز می توان به روش های آمینی موجود و فرایند کلاوس اشاره کرد [۱-۳].

در حال حاضر ۷ پالایشگاه گاز، بیدبلند، پارس جنوبی (۵ فاز)، پارسین، فجرجم، سرخون و قشم، شهیدهاشمی نژاد و ایلام در مرحله بهره برداری قرار دارند که مجموع ظرفیت تصفیه گاز برابر با ۴۴۰ میلیارد مترمکعب در سال می باشد [۴].

بعد از جداسازی مایعات گازی از گاز طبیعی خام دومین قسمت از فرآورش گاز نیز صورت می گیرد که شامل جداسازی دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن است. گاز طبیعی بسته به موقعیت چاه مربوطه، مقادیر متفاوتی از این دو ماده را شامل می گردد. سولفید هیدروژن را می توان سوزاند و از گوگرد نیز صرفنظر نمود ولی این عمل باعث آلودگی شدید محیط زیست می گردد. با توجه به اینکه سولفور موجود در گاز عمدتاً در ترکیب سولفید هیدروژن قرار دارد حال چنانچه میزان سولفید هیدروژن موجود از مقدار $5/7$ میلیگرم در هر متر مکعب گاز طبیعی بیشتر باشد به آن گاز ترش اطلاق می گردد. و چنانچه از این مقدار کمتر باشد نیاز به تصفیه نمی باشد. سولفور موجود در گاز طبیعی به علت دارا بودن بوی زننده و تنفس های مرگ آور و عامل فرساینده خطرات لوله انتقال، گاز را غیر مطلوب و انتقال آن را پرهزینه می سازد. تکنیک های مورد استفاده در فرایند شیرین سازی گاز ترش موسوم به «فرایند آمین» که متداولترین نوع در عملیات شیرین سازی می باشد. تشابه فراوانی با فرایند قبل (جاذب NGL^3) و فرایند بعدی خود یعنی نم زدایی توسط گلیکول دارند. مواد مورد استفاده در این فرایند انواع محلول های آمین می باشد. در این نوع فرایندها اغلب از دو محلول آمین با اسامی مونو اتانول آمین و دی اتانول آمین استفاده می گردد. گاز ترش از میان برجی که با محلول آمین پر شده است جریان داده می شود. آمین غنی از سولفید هیدروژن در فرایند ثانوی ضمن جداسازی از سولفید هیدروژن جذب شده مجدداً قابل بهره برداری در فرایند ابتدایی می گردد.

روش دیگری در رابطه با شیرین سازی گاز ترش با استفاده از جاذب های جامد برای جداسازی سولفید هیدروژن نیز وجود دارد. دی اکسید کربن حاصل از فرایند از طریق مشعل وارد محیط شده و طبعاً آلودگی هایی از خود بجای می گذارد که اجتناب ناپذیر می باشد. ولی سولفید هیدروژن حاصل از فرایند قبل پس از انتقال به واحد گوگرد سازی با شرکت در فرایندی کاتالیستی گرمایی بنام فرایند کلاوس سولفور موجود را بصورت مایع آزاد می نماید. مایع حاصل بعد از انتقال

³ Natureal Gas Liquid

به واحد دیگری و عملیات دانه بندی، انبار می‌شود. این فرایند تا ۹۷ درصد سولفور موجود در گاز طبیعی را باز یافت می‌نماید.

در فرایندهای دما پایین اکثراً از اکسید روی به عنوان جاذب غیر قابل بازیافت سولفید هیدروژن استفاده می‌شود. بیش از ۳۰ سال اکسید روی به طور گسترده‌ای جهت حذف سولفید هیدروژن از جریان گاز طبیعی مورد استفاده قرار گرفته است. سرعت جذب سولفید هیدروژن به عواملی چون نوع و غلظت ترکیبات گوگرددار، سرعت فضایی گاز و دمای واکنش بستگی دارد. در عمل دمای واکنش نباید از 400°C تجاوز کند. کارکرد جاذب اکسید روی تنها با تعیین مقدار گوگرد متوسط بستر می‌تواند ارزیابی شود.

در تمام روش‌های شیرین‌سازی محدودیت‌های ترمودینامیکی، تخریب محلول شیرین‌سازی، هزینه‌های بالای بازیافت کاتالیست و یا محلول شیرین‌سازی و ... باعث می‌شوند که هیچ‌کدام از فرایندهای موجود توان حذف کامل سولفید هیدروژن از جریان‌های گازی را نداشته باشند. اکثر روش‌های موجود نیاز به شرایط خاصی از لحاظ دما، فشار و سایر شرایط عملیاتی دارند که عملکرد سیستم‌های موجود را بسیار محدود می‌کند. چگونگی استفاده از سولفید هیدروژن استحصال شده و یا کاربرد آن در سایر فرایندهای شیمیایی نیز از چالش‌های موجود می‌باشد. از دیدگاه زیست‌محیطی نیز با وجود استانداردهای بالا در صنایع مختلف حذف کامل سولفید هیدروژن در اغلب کارخانجات امری ناممکن به نظر می‌رسد.

در کشور ایران با توجه به برخورداری از منابع سرشار گاز، ارائه روش‌های نوین در فرایند شیرین‌سازی گاز به منظور کاهش چشمگیر مشکلات روش‌های موجود بسیار پر اهمیت است، همچنین حذف ترکیبات اسیدی مضر در کارخانه‌های مختلف که تولیدکننده آلاینده‌های شیمیایی می‌باشند نیز بسیار قابل توجه است.

با توجه به مطالب بیان شده ضرورت پرداختن به روشی که قابلیت جذب بسیار بالای سولفید هیدروژن را دارا باشد، پس از جذب، فرایند احیا نیز اتفاق بیفتد، قابلیت استفاده از مواد جاذب بکار رفته در آن به دفعات وجود داشته باشد و در نهایت در مقیاس کلان قابل جایگزینی و یا ترکیب با سیستم های موجود را دارا باشد، دارای اهمیت بسیاری می باشد.

با توجه به بررسی به عمل آمده اهمیت شیرین سازی گاز طبیعی در صنعت گاز کاملاً شناخته شده است و کاربرد اکسید روی در جذب سولفید هیدروژن مورد توجه محققین [۵،۶] قرار گرفته است. لذا در این تحقیق جذب سولفید هیدروژن از جریان های گازی با استفاده از نانو ذرات اکسید روی مورد مطالعه و بررسی قرار می گیرد. در فصل اول این پایان نامه مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه حذف سولفید هیدروژن از جریان های گازی توسط جذب اکسید روی می پردازد، همچنین تحقیقات انجام شده در زمینه ساخت نانو ذرات اکسید روی نیز آورده شده است و نتایج به دست آمده بررسی شده است. در فصل دوم به چگونگی روش ساخت نانو ذرات اکسید روی، پارامترهای تأثیر گذار بر رشد کنترل شده ذرات و نتایج به دست آمده از ساخت نانو اکسید روی پرداخته شده است.

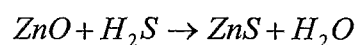
در فصل سوم به توضیح فرایند جداسازی سولفید هیدروژن و شرایط عملیاتی جذب و البته پارامترهای مؤثر بررسی شده پرداخته شده است. تحلیل و بررسی نتایج به دست آمده از آزمایشات جذب سولفید هیدروژن، نتیجه گیری کلی و پیشنهادات نیز در همین فصل آورده شده است.

فصل اول

مروری بر تحقیقات گذشته

۱-۱- حذف ترکیبات گوگردی از جریان‌ات گاز طبیعی توسط اکسید روی

اکسید روی از اکسیدهای فلزی بسیار ارزشمند و پر مصرف در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی است که در برج‌های جذب H_2S ، کاتالیست‌های متداول صنایع پتروشیمی، حسگرهای هشدار دهنده گازهای اسیدی، جاذب سولفیدها و H_2S در محیط‌های سیال حفاری به کار می‌رود. این کاتالیزور در واقع یک نوع جاذب محسوب می‌شود که دارای طول عمر ۶ الی ۱۲ ماه می‌باشد. این جاذب بعد از مصرف بر طبق واکنش زیر قابل بازیافت نخواهد بود:



فرایندهای سولفورزدایی از جریان‌های گازی در دماهای پایین $200-400^\circ C$ و بالای $600-700^\circ C$ صورت می‌پذیرد. در فرایندهای دمای بالا اکثراً از جاذب اکسید روی (Fe_2O_3) همراه با اکسید روی استفاده می‌گردد. این فرایند برای جذب گوگرد از جریان‌های گازی خارج شده از فرایند گازی کردن ۱۸

سنگ با بخار آب، هیدروژن و اکسیژن به منظور تولید گاز سنتز ($CO + H_2$) و گاز طبیعی به کار برده می‌شود. در این فرایندها، مواد گوگرددار زغال سنگ به سولفید هیدروژن تبدیل شده و به دلیل دمای بالا جریان خروجی از بستر جاذب اکسید روی استفاده می‌شود [۷].

اکسید روی در حذف سولفید هیدروژن به علت داشتن ثابت تعادل بالای خود در فرایندهایی چون جداسازی سولفید هیدروژن از گاز سنتز بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸، ۹]. واکنش میان اکسید روی و سولفید هیدروژن یک واکنش گاز-جامد غیر کاتالیستی می‌باشد. از میان مدل‌های سینتیک ارائه شده دو مدل هسته کوچک شونده^۴ و مدل دانه‌ای^۵ بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. در مدل اول، فرض بر انجام واکنش بر روی سطح جاذب بوده، بنابراین جاذب به دو

^۴ Unreacted Shrinking Core Model

^۵ Grain

بخش پوسته خارجی در گیز در واکنش و هسته داخلی که واکنش در آن صورت نمی گیرد تقسیم می شود. کاربرد این مدل در جاذب های غیر متخلخل بوده که انتقال جرم در آن در نظر گرفته نمی شود. در حالیکه مدل دوم، در واکنش های میان جریان های گازی و جامد متخلخل بسیار رایج می باشد [۱۰-۱۳]. در این مدل جریان گاز داخل خلل و فرج جامد نفوذ کرده تا دسترسی به نواحی واکنش نداده میسر شود. واکنش در تمام این نواحی بر طبق مدل هسته کوچک شونده صورت می گیرد.

جداسازی انتخابی سولفید هیدروژن تحت واکنش و یا جذب سطحی اکسیدهای فلزی روشی بسیار معمول و شناخته شده است. از میان اکسیدهای فلزی، اکسید روی از رایج ترین این جاذب ها می باشد. در سال ۱۹۹۵ جذب سولفید هیدروژن را از جریان گاز طبیعی در حضور آب در دمای $25-45^{\circ}\text{C}$ توسط جاذب اکسید روی با اندازه ذرات $710-300\ \mu\text{m}$ مورد مطالعه قرار دادند [۵]. در این بررسی تبدیل ۴۰٪ سولفید هیدروژن دیده شده ولی تبدیل کامل اکسید روی به سولفید روی گزارش نشد. در گزارشی دیگر تأثیر حضور CO ، CO_2 و H_2O در واکنش مورد بررسی قرار گرفت [۵]. نتایج این گزارش نشان می دهد که منواکسید کربن جذب سایت های سولفید هیدروژن شده و نقش محدود کننده در واکنش دارد. حضور آب نیز در جهت بازگشت واکنش تبدیل اکسیدروی عمل کرده، جذب سولفید هیدروژن را کاهش می دهد.

بیش از ۳۰ سال اکسید روی به طور گسترده ای جهت حذف سولفید هیدروژن از جریان گاز طبیعی مورد استفاده قرار گرفته است. در مواردی که با غلظت هایی کم از گوگرد روبه رو باشیم فعال کردن سایت ها در بعضی از کاربردها ضروری نخواهد بود و در این سری از کاربردها بستر ثابت اکسید روی فعال جایگزین می شود. از این جهت اکسید روی به عنوان یک اکسید فلزی منحصر به فرد از نظر عملیاتی و امنیت شرایط عملیاتی در بسیاری از کاربردها شناخته شده است.

اکسید روی در فرایندهایی چون ریفرمینگ، سل های سوختی^۶ و سیکل های ترکیبی گازی شدن^۷ جهت جذب سولفید هیدروژن از ترکیب گازهای $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ مورد استفاده قرار می گیرد. به طور کلی جاذب های مورد استفاده در حذف سولفید هیدروژن دارای خواصی چون قابلیت حذف سولفید هیدروژن تا مقادیر 1 ppmv را برای پیل های سوختی غشایی با تبادل یونی^۸ و 20 ppmv در سیکل های ترکیبی گازی شدن بوده و همچنین از ظرفیت جذب بالا و قابلیت بازگشت پذیری برخوردار بوده و فعالیت و ظرفیت خود را در طی سیکل های متمادی فعالسازی - حذف سولفید هیدروژن حفظ می کنند [۶].

نکته قابل ذکر در مورد این اکسید فلزی غیر آتشگیر بودن این فلز در شرایط دمایی 450°C - 350°C می باشد. فلز منگنز نیز تا دمای 400°C پایدار عمل کرده اما استفاده از منگنز به عنوان جاذب پایه سولفید هیدروژن دارای موانعی از جمله درصد کمتر جذب سولفید هیدروژن نسبت به اکسید روی است. جذب سولفید هیدروژن در دمای 727°C از جریان گازی حاوی ۵٪ آب و ۱٪ سولفید هیدروژن توسط جاذب منگنز تا 57 ppmv و اکسید روی تا 6 ppmv صورت گرفته است [۶].

در تحقیقی ذرات اکسید روی با قطر $15/4$ ، $19/1$ ، $22/9$ و 33 نانومتر را آماده و در دماهای مختلف کلسینه و کارائی آنها در حذف سولفید هیدروژن و اکسیداسیون انتخابی آن در دمای محیط بررسی شده است [۱۴]. در این تحقیق نتایج بدست آمده با نتایج حاصل از اکسید روی معمول مقایسه شد. بعد از آزمایش و آنالیز، سولفید و یک محصول نامشخص تشکیل شده در حالیکه هیچ پیک سولفید روی مشاهده نشد. همچنین توانایی حذف سولفید هیدروژن در غیاب اکسیژن کاهش یافته و محصول از قهوه ای به زرد با افزایش قطر ذرات اکسید روی تغییر رنگ داد. در حضور اکسیژن، نانوذرات اکسید روی مکانیزم متفاوتی در حذف سولفید هیدروژن داشتند. این تحقیق

⁶ Fuel Cell

⁷ Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC)

⁸ Proton Exchange Membrane (PEM)