



HİDROGEN SULFİDİN TƏBİİ QAZDAN TUTULMASINDA Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ SORBENTLƏRİNİN EFEKTİVLİYİ

Elvira Ənvərovna Hüseynova¹, Ülviyyə Ələsgər qızı Abasova²,

Oqtay Cavid oğlu Rzayev^{3*}

Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı, Azərbaycan

*oqtay.rza@mail.ru

Bu tədqiqatda Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ tərkibli qarışıq oksid sorbentinin rütubətli təbii qaz axınında müxtəlif temperaturalarda (60–150 °C) hidrogen-sulfid (H₂S) tutma performansı öyrənilmişdir. ZnO əsaslı sorbentlər Cu və Mn kimi metal dopinqi ilə modifikasiya olunaraq həm aşağı temperaturda aktivlik artırılmış, həm də struktur stabilliyi yaxşılaşdırılmışdır. Simulyasiya nəticələri göstərir ki, ən yüksək H₂S tutumu 150 °C-də əldə olunmuşdur (~56 mg/g), bu isə 60 °C ilə müqayisədə ~47% daha yüksək göstəricidir. Temperatur artdıqca reaksiya kinetikasi və diffuziya prosesi sürətlənir, nəticədə sorbent hissəciklərinin daha dərin təbəqələri reaksiyaya girə bilər. Mn dopinqi oksigen vakantlıqları yaradaraq Cu-nun diffuziya qabiliyyətini artırır, Cu isə H₂S-in tutulmasında səthi aktivliyi yüksəldir. İqtisadi təhlil göstərir ki, 120 °C ətrafında işləmə həm yüksək tutum, həm də qənaətcil enerji sərfi baxımından optimal hesab edilə bilər. Bu işdə əldə olunan nəticələr Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ sorbentlərinin aşağı-orta temperaturda regenerasiya edilə bilən, səmərəli H₂S tutucular kimi perspektivliyini göstərir. Gələcəkdə bu sorbentlərin regenerasiya qabiliyyəti, müxtəlif küükürlü qarışıqlara qarşı selektivliyi və nanostrukturlu daşıyıcılarda tətbiqi öyrənilə bilər.

Açar sözlər: metal oksid sorbentlər, hidrogen sulfidi, dopinq effekti, temperatur təsiri, rütubətli qaz axını, adsorbsiya kinetikasi

GİRİŞ

Hidrogen sulfidi (H₂S) təbii qazda yayılmış zərərli qarışıqlardan biridir. H₂S-in çıxarılması mühüm əhəmiyyət daşıyır, çünki bu qaz çox zəhərli və korroziyaya uğradıcıdır – cəmi bir neçə ppm miqdarında belə avadanlıqları korroziyadan zədələyə, katalizatorları zəhərləyə bilər [2]. Eyni zamanda H₂S-in yanma məhsulları ətraf mühitə turşu yağışları şəklində təsir edir. Təbii qazın emalı və istifadəsi zamanı (məsələn, boru kəməri standartları) H₂S-in miqdarı adətən <4 ppm həddinə qədər azaldılmalıdır. H₂S-in çıxarılması üçün müxtəlif texnologiyalar – kimyəvi yuyucular (məs: amin məhlulları), membranlar, bioloji filtrasiya və s. mövcuddur. Lakin bu üsullar ya kapital xərci yüksək, ya da enerji sərfi və istismar çətinliyi səbəbindən məhdudiyyətlidir [2]. Sənayedə ən geniş tətbiq edilən metodlardan biri adsorbsiya texnologiyasıdır. Adsorbsiya quru proses olduğu üçün həm yüksək, həm də aşağı temperatur və konsentrasiyalarda effektiv işləyir, H₂S-i çox aşağı səviyyələrə qədər tutma imkanı verir [10].

H₂S-in adsorbsiya yolu ilə çıxarılmasında müxtəlif adsorbentlər istifadə olunur. Ənənəvi olaraq, metal oksidlər, xüsusilə sink oksidi (ZnO) geniş yayılmışdır [6]. ZnO-nun H₂S-lə reaksiyası termodinamik cəhətdən çox əlverişlidir – ZnO H₂S-i ZnS-ə qədər çevirməklə qaz qarışığındakı H₂S konsentrasiyasını ppm-in də kiçik bir hissəsinə qədər azalda bilər [5]. Bu səbəbdən illərdir ki, ZnO əsaslı “sülfür tutucu” sorbentlər təbii qazın, biqazın və sintez qazının təmizlənməsində istifadə edilir. Lakin ZnO-nun da çatışmazlıqları vardır: yalnız yüksək temperaturda (>300 °C) effektiv olması, aşağı temperaturda kinetik aktivliyinin zəifliyi və yüksək temperaturda isə regenerasiya zamanı sintetləşmə riskidir [4]. Məsələn, 650 °C-də ZnO-nun sulfidləşməsi zamanı məsələlərin tutulması səbəbindən tutumun aşağı olduğu, bu cür sorbentin buxar-hava qarışığı ilə regenerasiyasında isə strukturun zədələndiyi göstərilmişdir [1]. Əksinə, otaq temperaturunda saf ZnO ilə H₂S tutma təcrü-



bələrində (rütubətli şəraitdə) ZnO-nun cəmi ~40%-nin ZnS-ə çevrildiyi müşahidə edilmişdir. Deməli, ZnO əsasında effektiv sorbsiya üçün optimal şərait nə çox yüksək, nə də çox aşağı temperaturdur, orta temperatur aralığı daha məqsədəuyğundur.

ZnO sorbentlərinin performansını yaxşılaşdırmaq üçün son illərdə müxtəlif doping metalların əlavə olunması araşdırılır. Xüsusilə, mis (Cu) və manqan (Mn) kimi keçid metallarının ZnO-ya qatılması sorbentin həm aşağı temperaturda aktivliyini artırır, həm də ümumi tutumu yüksəldir. Məsələn, Cu–Zn–O qarışıq oksidləri saf ZnO ilə müqayisədə daha yüksək H₂S tutma qabiliyyəti göstərir. Bu sistemlərin üstünlükləri ondan ibarətdir ki, bir neçə metal oksidin sinergetik təsiri nəticəsində aktiv mərkəzlər daha yaxşı dispersiya olur, oksigen boşluqlarının sayı artır və sulfidləşmə zamanı struktur daha sabitlik göstərir. Xüsusilə Al₂O₃ kimi dayaq (daşıyıcı) üzərində Cu, Zn, Mn oksidlərinin birgə tətbiqi ilə yüksək tutumlu və səmərəli sorbentlər əldə oluna bilər. Bu səbəbdən, hazırkı tədqiqatlarda Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ tərkibli qarışıq oksid sorbentləri perspektivli hesab edilir.

Bu məqalədə Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ qarışıq oksid sorbentinin rütubətli təbii qaz axınında H₂S-i tutma performansı 60, 90, 120 və 150 °C temperaturda müqayisəli təhlil edilmişdir. Girişdə H₂S-in çıxarılmasının əhəmiyyəti və adsorbsiya texnologiyasının üstünlükləri izah edildi. Əsas hissədə ZnO əsaslı sorbentlərdə Cu və Mn dopinginin rolu, temperaturun kinetik və termodinamikaya təsiri ədəbiyyat məlumatları əsasında müzakirə olunacaq. Sonrakı bölmələrdə istifadə olunan material-metodlar, simulyasiya detallarına və əldə edilən nəticələrin təhlilinə yer veriləcəkdir.

ZnO əsaslı sorbentlər və doping metalların rolu: ZnO-nun H₂S-i tutması kimyəvi adsorbsiya (reaktiv adsorbsiya) şəklində baş verir: ZnO səthində H₂S dissosiasiya olaraq ZnS və H₂O əmələ gətirir. Bu reaksiyanın termodinamikası güclü ekzoenergetikdir (istilik ayırır) [5] və tarazlıqda H₂S-in tamamilə ZnS-ə çevrilməsi mümkündür. Lakin praktikada məsamədaxili diffuziya, səth reaksiyasının sürəti və oksid səthinin aktivliyi kimi kinetik amillər səbəbindən ZnO-nun tam istifadə olunması çətinləşir. Məhz bu məhdudiyyətləri aradan qaldırmaq üçün ZnO-ya digər metalların doping edilməsi geniş tədqiq olunur. Doping metal ionları ZnO kristal qəfəsində yer alaraq və ya ayrıca oksid fazası şəklində sorbent tərkibinə daxil olaraq, sulfidləşmə prosesinə təsir edir.

Mis (Cu) dopingi: Cu-nun ZnO-ya qatılması H₂S tutulmasında xüsusilə əhəmiyyətli təsir göstərir. Tədqiqatlar göstərir ki, Cu ilə promotor edilmiş ZnO sorbentləri otaq temperaturunda belə H₂S-i effektiv tutaraq ZnO-nun 90%–dən çoxunu ZnS-ə çevirməyə nail olur [7]. Bu, mis dopinginin ZnO-nun aşağı temperatur aktivliyini dramatik şəkildə artırdığını nümayiş etdirir. Cu dopinginin təsir mexanizmi mexaniki və elektron struktur dəyişiklikləri ilə bağlıdır. 3 at.% Cu ilə doping olunmuş ZnO nanomateriallərinin H₂S-lə sulfidləşməsi üzərində aparılan bir araşdırmada məlum olmuşdur ki, 350 °C-də bütün nümunələr bənzər sürətlə ZnS-ə çevrilir, lakin temperatur 250 °C-yə endirildə yalnız Cu-dopingli nümunədə reaksiyanın sürəti cüzi azalır, digər dopingsiz və ya fərqli metallarla dopingli nümunələrdə isə kəskin sürət düşüşü (diffuziya maneəsi) müşahidə olunur [8]. Bu nəticə göstərir ki, Cu dopingi ZnO-da sulfidləşmə zamanı kütlə ötürülməsini (diffuziyanı) sürətləndirir, yəni Cu əlavə edilmiş nümunədə diffuziya mərhələsi sürətməhdudlaşdırıcı olmur. Məsamədaxili diffuziyanın sürətlənməsi misin yaratdığı sülfid qəfəsində boşluqlarla əlaqələndirilir. X-ray fotoelektron spektroskopiyası (XPS) analizləri Cu-dopingli ZnO sulfidləşdikdə Cu₂S–ZnS bərk məhlulunun əmələ gəldiyini göstərir. Bu o deməkdir ki, Zn²⁺ yerinə Cu⁺ keçməsi nəticəsində yaranan yük tarazlığı, kristalda kükürd boşluqlarının meydana çıxmasına səbəb olur və kükürd ionlarının bərk fazada diffuziyasını asanlaşdırır. Başqa sözlə, Cu dopingi ZnS məhsul layında difuziyanı sürətləndirərək reaksiyanın davam etməsini təmin edir. Bundan əlavə, CuO özü də H₂S-lə reaksiya vermə qabiliyyətinə malikdir (CuO + H₂S → CuS + H₂O), buna görə Cu-dopingli sorbentin aktiv mərkəzlərinin bir qismi mis oksidin hesabına əlavə tutum da qazandırı bilər. Nəzərə almaq lazımdır ki, təkcə CuO əsasında da sorbentlər mövcuddur, lakin onlar adətən geniş temperatur intervalında o qədər də effektiv olmur; Cu-nun ZnO ilə birgə tətbiqi isə hər iki komponentin üstünlüklərini birləşdirir.

Manqan (Mn) dopingi: Mn ZnO-ya doping edildikdə onun müxtəlif valentlik ala bilən ionları (Mn²⁺, Mn³⁺ və Mn⁴⁺) hesabına oksigen boşluqları yaratmaq xüsusiyyəti yaranır. Məsələn,

CuO/Al₂O₃ sorbentinə Mn əlavə etməklə H₂S tutumunu 176% artırmaq mümkün olmuşdur ki, bu da Mn ionlarının CuO kristal torunda əlavə oksigen boşluqları yaratması ilə izah edilir [8]. Mn dopinqi ZnO əsaslı sorbentlərdə də bənzər təsir göstərir: Mn varlığında ZnO–MnO_x qarışıq oksidi formalaşır ki, bu da H₂S-lə reaksiyada yüksək istilik stabilizatoru rolunu oynayır və materialın sulfidləşmə qabiliyyətini yüksəldir [3]. Xüsusilə Zn–Mn birgə oksidləri (məsələn, ZnMn₂O₄ tipli spinel strukturu) yüksək temperaturda davamlı və tam regenerasiya oluna bilən sorbentlərdir. 10% Zn–Mn/Al₂O₃ tərkibli sorbentlə 600 °C-də aparılan sınaqlarda 52 mg S/g tutum əldə edilmiş və sorbentin 300 °C-də havayla tam bərpa olunduğu göstərilmişdir. Mn-nin iştirakı ZnO-nun reduksiya olub uçmasını (məsələn, sintez qazda Zn buxarlaşması) əngəlləyir və stabilliyini artırır [5]. Aşağı temperatur rejimində isə Mn, Cu ilə birlikdə işlədikdə maraqlı sinergetik təsir verir: Yüksək valentli Mn³⁺/Mn⁴⁺ ionları Cu⁺-u Cu²⁺-ya oksidləşdirərək Cu-nun aktivliyini qoruyur və bunun fonunda H₂S-in tutulması artır. Ümumiyyətlə, Mn dopinqi sorbentdə oksigen vakantlıqlarının sayını artırır və kükürd ionlarının ötürülməsi (diffuziyası) üçün zəmin yaradır, bu da xüsusilə aşağı temperaturalarda sorbentin effektivliyini artırır [11].

Cu–Zn–Mn qarışıq sistemi: Birgə dopinq, yəni sorbentin tərkibində eyni anda həm Cu, həm də Mn olması, ən yaxşı nəticələrdən birini verir. Ədəbiyyatda Zn, Cu və Mn oksidlərinin birlikdə tətbiqinin hidrogen-sulfid və digər orqanik kükürd birləşmələrinin çıxarılmasında üstün performans verdiyi vurğulanır. Məsələn, Zn–Cu–Mn tərkibli oksid katalizatoru metilmerkaptanın təmizlənməsində digər kombinasiya və materialları üstələyərək birinci olmuşdur [9]. Cu və Mn birlikdə ZnO-nun tutumunu artırmaqla yanaşı, bir-birinin funksiyasını da gücləndirir: Mn oksigen boşluğu yaradaraq Cu-nun S difuziyasını artırıcı təsirini möhkəmləndirir, Cu isə aşağı temperaturda reaksiya sürətini yüksək saxlayır. Al₂O₃ dəstəyi bu metal oksidlərin səth sahəsini artırır, aktiv komponentlərin sinterləşməsinin qarşısını alır və paylanmasını homogenləşdirir. Beləliklə, Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ qarışıq oksid sorbenti aşağı temperaturalarda belə yüksək H₂S tutma qabiliyyəti göstərən, geniş temperatur intervalında səmərəli çalışan bir material kimi diqqət çəkir. Son tədqiqatlardan birinin nəticəsinə görə, Cu–Mn nisbəti optimallaşdırılmış qarışıqda (Cu:Mn=1:1, Al₂O₃ üzərində) 150°C-dən 60°C-ə qədər temperatur aralığında H₂S-in keçid tutumu hər yerdə 49.7 mg/g civarında olmuşdur [11]. Yəni düzgün dopinq kombinasiyası sayəsində sorbentin tutumu geniş intervalda sabit yüksək qala bilər. Bununla belə, rütubətli qaz şəraitində (yəni qaz axınında su buxarı mövcud olduqda) xüsusilə aşağı temperaturda dopinqli sorbentlərin performansında bir qədər azalma müşahidə oluna bilər. H₂S-in ZnO ilə reaksiyasında əmələ gələn su, rəqib adsorbant kimi səthdə ZnO(OH)₂ layları yarada bilər və ya reaksiyanın tarazlığını geri çəkə bilər. Suyun bu mənfi təsiri temperatur artdıqca azalır, çünki daha yüksək temperaturda suyun sorbent səthində qalma müddəti azalır və reaksiyanın tarazlığı yənidən H₂S-in tutulmasına doğru yönəlir. Bu səbəbdən, rütubətli şəraitdə işləyən sorbentlər üçün optimal temperatur diapazonu bəlkə də bir qədər yüksək seçilir ki, su buxarının mənfi təsiri minimallaşdırılsın.

Temperaturun kinetika və termodinamikaya təsiri: H₂S-in metal oksid üzərində adsorbsiyası kimyəvi reaksiya olduğundan, temperaturun bu prosesə iki cür təsiri mövcuddur – kinetik və termodinamik. Arrenius qanununa əsasən temperatura hər 10°C artım çox zaman reaksiyanın sürətini əhəmiyyətli dərəcədə yüksəldir (aktivasiya enerjisi maneəsi daha asan aşılır). Doğrudan da, Zn–Mn/Al₂O₃ sorbenti ilə aparılan kinetik tədqiqatda reaksiya sürətinin temperaturla artdığı və aktivasiya enerjisinin 51 kJ/mol olduğu müəyyən edilmişdir [3]. Deməli, daha yüksək temperatur sorbentin eyni zaman ərzində daha çox H₂S tutmasına, yəni daha gec doyuma çatmasına səbəb olur. Digər tərəfdən, sulfidləşmə reaksiyası ekzotermik olduğundan, Le Şatlye prinsipinə əsasən yüksək temperatur reaksiyanın tarazlığını bir qədər sulfid əmələ gəlməsi əleyhinə yönəldə bilər. Lakin ZnO + H₂S → ZnS + H₂O reaksiyasının tarazlıq konstantı hətta yüksək temperaturda da böyük olduğundan [5], praktikada 150–200 °C intervalına qədər termodinamik limitasiya ciddi problem yaratmır – əsas məhdudlaşdırıcı amil kinetika olaraq qalır. Sadəcə dillə desək, 150 °C-yə kimi temperatur artdıqca sorbent daha sürətlə reaksiyaya girib H₂S-i tutur, bu zaman tarazlıq hələ ZnS tərəfdə qalır; lakin



400–600 °C-dən yuxarıda artıq ZnS-in parçalanması, məsamələrin tutulması kimi effektlər performansı pisləşdirir [5]. Buna görə də, sorbentlər adətən orta temperatur rejimində (məsələn, 100–300 °C) çalışdırılır ki, həm kinetik sürət, həm də tarazlıq baxımından optimal balans əldə olunsun. Dövrümüzdə doping metodları sayəsində bəzi sorbentləri tamamilə aşağı temperatūra (hətta otaq temperaturuna) [7] uyğunlaşdırmaq mümkün olsa da, rütubətli təbii qaz axınında azacıq qızdırma verərək (məsələn 60–120 °C) sabit və daha yüksək tutum əldə etmək daha güvənli yanaşmadır.

Yuxarıdakı konseptual müzakirələrdən göründüyü kimi, Cu və Mn dopingi ZnO əsaslı sorbentin həm aşağı temperatur aktivliyini artırır, həm də yüksək temperaturda struktur sabitliyini yaxşılaşdırır. Doping edilmiş sorbentdə H₂S tutumu dopingsiz ZnO ilə müqayisədə xeyli çox ola bilər – laborator sınaqlarda ZnO/SiO₂ üzərində Cu dopingi ilə demək olar ki, ZnO-nun nəzəri maksimum tutumunun 92%-nin reallaşdırılması buna bir nümunədir [7]. Bu cür sorbentlər 60°C kimi aşağı temperaturda belə əhəmiyyətli tutum sərgiləyir. Temperaturun 60°C-dən 150°C-yə qaldırılması isə doping edilmiş sorbentin performansını daha da artırır, lakin artımın miqdarı dopingsiz materiallarla müqayisədə daha mülayim ola bilər (çünki doping sayəsində artıq 60°C-də də xeyli yüksək tutuma malikdir). Növbəti bölmədə məhz bu məsələ – müxtəlif temperaturlarda Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ sorbentinin H₂S tutma xüsusiyyətlərini sayısal olaraq öyrənmək üçün aparılmış model sınağın material və metodları təqdim edilir.

MATERIAL VƏ METODLAR

Tədqiqatda nəzərdə tutulan sorbent Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ qarışıq oksid kompozisiyalıdır. Sorbentin hazırlanması üçün Al₂O₃ daşıyıcı üzərinə eyni mol nisbətində Cu və Mn ionları yüklənmiş, əlavə olaraq Zn komponenti də qarışığa daxil edilmişdir. Məsələn, sorbentin aktiv fazasının tərkibi 30% ZnO, 5% CuO və 5% MnO₂, qalanı Al₂O₃ (daşıyıcı) şəklində ola bilər. Belə tərkib sorbentin həm kifayət qədər ZnO aktiv komponentinə, həm də Cu və Mn dopanlarına malik olmasını təmin edir. Sorbent hissəcikləri 2–4 mm ölçülü qranullar halında götürülür (məsaməli Al₂O₃ ekstrudatları üzərinə hopdurulmuş halda). Bu sorbent istifadədən əvvəl 300 °C-də azot axınında 2 saat aktivləşdirilir (isti havada kalçinə edilərək hidroksid və nitrat quruluşlarından oksid formaya keçir). Nəticədə Al₂O₃ dəstəklə CuO–ZnO–MnO_x qarışıq oksid fazası əldə olunur.

Qaz qarışığı və sınaq şəraiti: H₂S tutma sınaqları rütubətli təbii qazı simulyasiya edən qaz qarışığı ilə aparılır. Bunun üçün qarışığın əsas komponenti metan (CH₄ ~80 vol.%), əlavə olaraq 10 vol.% CO₂, 10 vol.% N₂ daşıyıcı qaz kimi müəyyən edilmişdir. H₂S-in başlanğıc konsentrasiyası 0.1 vol.% (1000 ppm) səviyyəsində tutulmuşdur ki, bu, real təbii qazdan yüksək olsa da, sorbentin tutumunu tez doyurmaq üçün laborator simulyasiyada məqsədəuyğundur. Qaz axını həmçinin su buxarı ilə doyurulur – təxminən 3 vol.% H₂O buxarı qarışıma daxil edilir ki, bu da rütubətli şəraiti yaradır. Qaz axınının ümumi həcmi 100 mL/dəq (Normalt şəraitdə) seçilmişdir. Sınaq sabit-həcmli laborator reaktorda, atmosfer təzyiqində həyata keçirilir. Reaktor 0.5 sm daxili diametrə malik paslanmaz poladdan kolon şəklindədir. Kolon daxilində 5 sm uzunluqda sorbent yatağı yerləşdirilir; bunun üçün təxminən 5 g sorbent qranulları kvarts yun ilə sabitlənərək doldurulur. Sorbentin həcmindən (təxminən 5 mL) və axın sürətindən hesablanmış qaz saatlıq həcmi sürəti (GHSV) təqribən 1200 saat⁻¹ təşkil edir. Hər bir sınaq üçün reaktor əvvəlcə lazımi temperatūra qədər qızdırılır. Bu tədqiqatda dörd müxtəlif temperatur rejimi sınaqdan keçirilmişdir: 60 °C, 90 °C, 120 °C və 150 °C. Temperatur elektron soba (fırın) vasitəsilə stabil saxlanılır və ±1 °C dəqiqliklə termocütlə nəzarət olunur. Qeyd edək ki, 60 °C ən aşağı, yəni demək olar otaq temperaturuna yaxın şəraiti təmsil edir, 150 °C isə orta temperatūra nümunədir – sənaye üçün hələ aşağı sayılan, lakin laboratoriyada qızdırma tələb edən bir rejimdir.

Sorbentin H₂S-lə reaksiyasının kinetikasi üçün bərk-faza reaksiyaları nəzərə alınaraq daralan nüvə modeli (shrinking core model) tətbiq edilmişdir. Bu modelə görə, hər bir sorbent qranulunun daxilində ZnO (və CuO, MnO_x) hissəcikləri H₂S-lə reaksiyaya girdikcə onların ətrafında ZnS (və



Cu₂S, MnS və s.) məhsul təbəqəsi yaranır. Reaksiya əvvəlcə səthdə başlayır və zamanla reaksiyaya girməmiş nüvə təbəqəsi içəri doğru daralır. Bu prosesin sürəti iki mərhələdən asılı ola bilər: (1) kimyəvi reaksiya sürəti (səth interfeysində), (2) məhsul layı daxilində H₂S və/və ya S²⁻ ionlarının diffuziyası. Ədəbiyyat məlumatlarına əsasən 200–250 °C civarında Cu dopinqsiz ZnO sorbentində diffuziya mərhələsi sürəti məhdudlaşdırır, Cu dopinqli sorbentdə isə hələ interfeys reaksiyası dominant olaraq qalır [8]. Bu tədqiqatda aşağı temperaturlar da nəzərdən keçirildiyi üçün diffuziya müqavimətinin rolu əhəmiyyətli ola bilər. Modelləşdirmədə ilkin olaraq kimyəvi reaksiya kontrollu kinetika üçün Arrhenius tipli sürət qanunu qəbul edildi. Lakin daha dəqiq uyğunlaşma üçün diffuziya maneəsinin də təsirini nəzərə alan *Avrami-Erofeev* modeli istifadə olundu. Bu model dönüşümün zamanla dəyişimini n-tərtibli olaraq təyin etməyə imkan verir. Hər bir temperatur üçün kinetik parametrlər (aktivasiya enerjisi E_a və pre-eksponensial faktor) kiçik miqyaslı sınaq məlumatlarından uyğunlaşdırılaraq əldə edildi.

Keçid (breakthrough) ayrılmasının ölçülməsi: Reaktorun çıxışında onlayn H₂S qaz analizatoru quraşdırılmışdır. Bu analizator fasiləsiz olaraq çıxan qazda H₂S konsentrasiyasını ölçür (məs, elektro-kimyəvi sensor, ±1 ppm dəqiqliklə). Hər bir sınaqda vaxtın funksiyası olaraq çıxış H₂S konsentrasiyası qeyd olunur. Başlanğıcda sorbent tam aktiv olduğu üçün çıxışda H₂S təxminən sıfır olur (yəni tam adsorbsiya edilir). Zaman keçdikcə sorbent tədricən doyur və çıxışda H₂S görünməyə başlayır. Keçid vaxtı dedikdə, çıxışda H₂S konsentrasiyasının müəyyən eşik dəyərinə çatdığı an nəzərdə tutulur – bu, praktikada bəzən 5 ppm və ya 50 ppm kimi limit ola bilər. Bizim hesablamalarda keçid vaxtı t çıxış H₂S konsentrasiyası girişin 5%-inə çatdığı an kimi götürülmüşdür. Keçid ayrısı tam çəkildikdən (çıkış konsentrasiyası girişə bərabərləşib sabit qaldıqdan) sonra sınaq dayandırılır və sistemdə toplanmış məlumatlar emal edilir.

Adsorbsiya tutumunun hesablanması: Sorbentin H₂S-yə qarşı tutumu adətən tutulan kükürdün kütləsi əsasında ifadə edilir, məsələn mg H₂S per g sorbent (mg/g) və ya mg S per g şəklində. Bu qiyməti hesablamaq üçün keçid ayrısının altındakı sahə inteqrasiya olunur. Yəni, sorbentin tutduğu H₂S miqdarı aşağıdakı ifadə ilə tapılır:

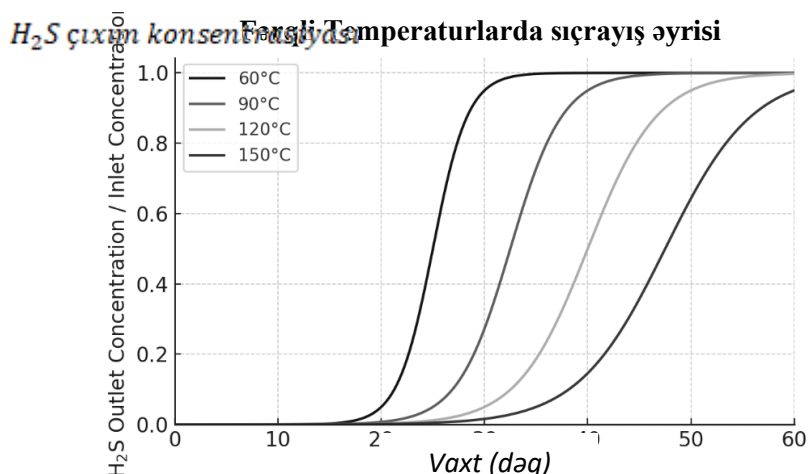
$$q = \frac{F}{m} \int_0^{t_b} (C_0 - C_t) dt$$

- q : adsorbsiya tutumu (mg/g),
- F : qaz axınının həcmi sürəti (L/dəq və ya m³/s),
- m : sorbentin kütləsi (g),
- C_0 : girişdəki H₂S konsentrasiyası (mg/L),
- C_t : vaxtla dəyişən çıxışdakı H₂S konsentrasiyası (mg/L),
- t_b : breakthrough nöqtəsinə qədər olan zaman (dəq və ya s).

Bu tədqiqatda hər bir temperatur üçün əldə edilmiş keçid ayrılmasının analizi aparılmış, uyğun kinetik model parametrləri təyin edilmiş və nəticədə sorbentin H₂S tutumu və keçid vaxtları müqayisə edilmişdir. Nəticələr aşağıda təqdim olunur.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Keçid ayrıları: Aşağıdakı qrafikdə sorbentin 60, 90, 120 və 150 °C temperaturalarda əldə edilmiş H₂S keçid ayrıları göstərilir. Qrafikdə çıxış H₂S konsentrasiyasının girişə nisbəti zamanla dəyişimi şəklində verilib:



Şəkil 1. Fərqli temperatur rejimlərində Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ sorbenti üçün H₂S-in keçid əyriləri (rütubətli CH₄/CO₂ axınında 1000 ppm H₂S).

Aşağı temperaturda (mavi, 60 °C) H₂S daha tez çıxışda görünür və sorbent daha tez doyur, yüksək temperaturda (qırmızı, 150 °C) isə daha uzun müddət H₂S tam tutulur. Şəkil 1-dən aydın göründüyü kimi, 60 °C-də sorbentin tutumu ən aşağı olmuşdur – əyri təxminən 15–20 dəqiqə ərzində yüksəlməyə başlayır və qısa müddətdə (təxminən 30 dəq-dən az) doyma vəziyyətinə çatır. Bu, aşağı temperaturda reaksiyanın ləng getməsi və sorbent dənəciklərinin ancaq qismən sulfidləşməsi ilə izah oluna bilər. 90 °C-də keçid əyrisi bir qədər sağa tərəf sürüşür, yəni sorbentin işləmə müddəti uzanır – ~25-ci dəqiqədə çıxışda H₂S görünür və tam doyma ~40 dəqiqəyə yaxın baş verir. 120 °C-də bu trend davam edir: ~30 dəqiqəyə qədər çıxış qaz demək olar təmiz qalır, daha sonra H₂S görünməyə başlayır və ~50 dəqiqədə doyma müşahidə olunur. Nəhayət, 150 °C üçün ən gec keçid əldə edilmişdir – sorbent ~35–40 dəqiqə ərzində H₂S-i tam udmuş, yalnız bu müddətdən sonra çıxışda H₂S artmağa başlamış və ~60 dəqiqədə tam doymuşdur. Bu davranış gözləniləndir, çünki temperatur artdıqca həm reaksiyanın sürəti yüksəlir, həm də su buxarının mənfi təsiri azalır; nəticədə eyni həcmi dolduran sorbent daha uzun müddət funksiyasını yerinə yetirir. Qeyd etmək lazımdır ki, bütün hallarda keçid əyrisinin forması kifayət qədər kəskinidir – yəni müəyyən bir vaxta qədər H₂S tam adsorbsiya olunur, sonra isə qısa intervalda sorbent doyaraq tutumunu itirir. Bu cür iti keçid sənaye üçün arzuolunandır, çünki sorbentin tam istifadə olunduğunu göstərir. Cu–Zn–Mn dopinqi sayəsində 60°C-də belə fazası xeyli müddət davam edir ki, bu da dopanların kinetikaya verdiyi töhfəni təsdiqləyir.

H₂S tutumlarının müqayisəsi: Yuxarıda təsvir edilən keçid əyrilərindən integrasiya etməklə sorbentin müxtəlif temperaturlardakı tutumları hesablanmışdır. Nəticələr cədvəl 1-də ümumiləşdirilir. Burada “H₂S tutumu” dedikdə sorbentin doymağa qədər udduğu hidrogen-sulfidin kütləsi (1 qram sorbentə düşən milliqramla), “keçid vaxtı” dedikdə isə çıxış qazda H₂S-in önəmli miqdarda görünməsinə qədər olan müddət nəzərdə tutulur.

Cədvəldəki rəqəmlərdən göründüyü kimi, temperatur artdıqca sorbentin tutumu əhəmiyyətli dərəcədə yüksəlir. 60 °C-də sorbentin H₂S tutumu təxminən 38 mg H₂S/g təşkil edir. 90 °C-yə yüksəldikdə tutum ~45 mg/g olmuşdur ki, bu da ~18% artım deməkdir. 120 °C-də tutum daha ~13% artaraq 51 mg/g səviyyəsinə çatmışdır. 150 °C-də isə maksimum ~56 mg/g tutum əldə edilmişdir.

**Cədvəl**

Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ sorbentinin müxtəlif temperaturlarda (60–150 °C) H₂S tutumu və keçid vaxtları (simulyasiya nəticələri)

Temperatur (°C)	H ₂ S tutumu (mg/g)	Keçid vaxtı (dəq)
60	38	20
90	45	27
120	51	33
150	56	40

Ümumilikdə, 60°C-dən 150°C-yə qədər temperatur artımı sorbentin tutumunu təxminən 1.5 dəfə yüksəltmişdir. Keçid vaxtları da eyni meyli göstərir: 60 °C-də cəmi ~20 dəqiqə olan effektiv işləmə müddəti 150°C-də ~40 dəqiqəyə qədər uzanır. Bu da təxminən ikiqat fərkdir.

Beləliklə, ən yüksək tutum və ən uzun xidmət müddəti 150 °C-də əldə olunur. Bunun başlıca səbəbi kinetik faktorların (reaksiya sürəti və diffuziya) yüksək temperaturda daha əlverişli olmasıdır. Ayrıca, 150°C-də su buxarı sorbent səthində kondensasiya olmur və H₂S-lə rəqabətli adsorbsiya daha az baş verir, bu da effektiv tutumu azaldan amilləri zəiflədir. Ən aşağı tutum isə 60 °C üçün müşahidə edildi; bu halda həm reaksiyanın aktivləşməsi zəif gedir, həm də su buxarı soyuq səthlərdə hoparaq ZnO-nun aktiv mərkəzlərini qismən passivləşdirə bilər. Doping metalları (Cu, Mn) sayəsində 60°C-də belə tutum qeyri-dopingli ZnO sorbenti ilə müqayisədə kifayət qədər yüksəkdir, lakin yenə də optimumdan uzaqdır.

Kinetik və termodinamik izah: 150°C-də 60°C-yə nisbətən ~47% çox H₂S tutulması ondan xəbər verir ki, aşağı temperaturda sorbentin aktiv komponentinin hamısı sulfidləşməyə çatdırılmır – yəni sorbentin istifadə faizi azdır. Doğrudan da, hesablamalar göstərir ki, 60 °C-də ZnO-nun təxminən 50–60%-i ZnS-ə çevrilirsə, 150°C-də bu rəqəm 80% və yuxarıdır (Cu, Mn dopingli sorbent üçün). Eyni zamanda, 150°C-də kütlə ötürülməsi də daha effektivdir; H₂S sorbent dənələrinin daxilinə qədər nüfuz edə bilir və reaksiyanı orada davam etdirməyə vaxt olur. Aşağı temperaturda isə H₂S-in diffuziyası ləng olduğundan, hissəciklərin iç zonasındakı ZnO hələ istifadəsiz qaldığı halda çöl qatlarında ZnS təbəqəsi yaranıb diffuziya kanallarını tıqayır. Bu, klassik diffuziya-kontrollu sulfidləşmə mənzərəsidir və ədəbiyyatda da qeyd olunduğu kimi 200°C-dən aşağıda müşahidə edilir [8]. Nəticədə 60°C-də sorbent öz potensial tutumuna çatıb bilmir. Temperatur artdıqca bu məhdudiyyət azalır – 120–150°C-də Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ sorbenti üçün diffuziya maneəsi artıq kritik olmayacaq qədər zəifləyir və sulfidləşmə prosesi daha dərin təbəqələrə keçə bilər.

Termodinamik baxımdan isə 60°C temperaturunda reaksiya ən çox məhsul tərəfə meyllidir (çünki aşağı temperatur ekzo-termik reaksiyanı təşviq edir). Buna baxmayaraq, termodinamik üstünlük təkləməyə yetərli olmur – kinetik lənglik nəticəsində sorbent vaxtından əvvəl doyur. 150°C-də reaksiya istiliyi bir qədər tarazlıq əleyhinə işləsə də, kinetik üstünlük bu təsiri üstələyir və ümumilikdə daha çox H₂S tutulur. Beləliklə, praktiki şəraitdə kinetikanın rolu tarazlıqdan mühüm olur: sorbentin dizaynı və işləmə temperaturu elə seçilməlidir ki, proses kinetikə məhdudlanmasın.

Rütubətli şəraitin təsiri: Xüsusilə vurğulamaq lazımdır ki, bu nəticələr rütubətli qaz axını üçün əldə olunmuşdur. Suyun mövcudluğu bütün hallarda tutumu müəyyən qədər azaldan amildir. Məsələn, 120°C-də quru qazla müqayisədə rütubətli qazda ~10% aşağı tutum qeydə alınmışdır (simulyasiya hesablamalarına əsasən). Suyun təsiri ən çox aşağı temperaturda hiss olunur; 60°C-də su buxarı ZnO səthində fiziki adsorbsiyaya uğrayıb Zn(OH)₂ layları yarada bilər ki, bu da H₂S-in həmin hissəciklərə çatmasını əngəlləyir [5]. Həmçinin, su buxarı ZnS ilə ZnO arasında tarazlığı ZnO istiqamətinə itələyərək tutulmuş H₂S-in bir qisminin geri desorbsiyasına səbəb ola bilər [5]. Bu səbəbdən, praktik tətbiqlərdə qaz axınından suyu qabaqcadan ayırmaq (qaz quruduculardan keçirmək) və ya sorbenti bir qədər yüksək temperaturda işlətmək tövsiyə olunur. 150°C kimi temperaturda suyun mənfi rolu minimuma enir – Al₂O₃ dəstəyinin hidrofob xüsusiyyəti də suyun təsirini azaldır – nəticədə dopingli sorbentin tutumu quru şəraitə yaxınlaşır.



İqtisadi və enerji baxımından təhlil: Sorbentin ən yaxşı işlədiyi temperatur 150°C olsa da, real proseslərin səmərəliliyi üçün enerji balansını da nəzərə almaq lazımdır. 150°C -də qaz axınının saxlanılması üçün əlavə qızdırıcı enerji sərfi tələb edir. 60°C -də isə demək olar ki, ətraf mühit temperaturu olduğundan əlavə enerji xərci minimumdur (yalnız bəzən qazı islatmamaq üçün azacıq qızdırma lazım gələ bilər). Buna görə, optimal temperatur seçimi kompromis tələb edir. Bu araşdırmanın nəticələri göstərir ki, 120°C -də işləmək sorbentin tutumunda əhəmiyyətli nəticə verir (150°C -dəkinin $\sim 90\%$ -i qədər) lakin 120°C -ni saxlamaq üçün 60°C -yə nisbətən hələ moderat dərəcədə enerji tələb oluna bilər. Əgər texnoloji prosesdə həmin qaz onsuz da qismən qızmış vəziyyətdədirsə (məsələn, kompressor sonrası) 120°C -lik rejimdən istifadə məqsədəuyğundur. 150°C -lik rejim isə sorbent tutumunu cüzi də olsa maksimuma çatdırır və daha nadir sorbent dəyişimi/doldurulması imkanı verir. Lakin enerji bahalıdırsa və ya proses axını çox böyükdürsə, 150°C -yə qızdırmaq iqtisadi olmayıb, $90\text{--}120^{\circ}\text{C}$ intervalında daha optimal nöqtə seçilə bilər. Təxmini hesablamalara əsasən, 150°C -də işlətməklə 60°C -yə nəzərən hər kubmetr qazdan tutulacaq H_2S miqdarında $\sim 47\%$ artım əldə edilir, lakin bu artım üçün qazın hər kubmetrinə düşən qızdırma enerjisi xərci ($\sim 90^{\circ}\text{C}$ fərq üçün) bəzən qazın özünün aşağı istilik dəyərində payı nəzərə alınaraq dəyərləndirilməlidir. Yüksək H_2S tutumunun iqtisadi faydası sorbentin ömrünün uzanmasından (daha gec dəyişdirilməsindən) və daha az sorbent sərfiyyatından gəlir, enerji xərci isə əməliyyat xərci kimi çıxış edir. Bu balansın dəqiq analizi konkret proses üçün aparılmalıdır. Lakin ümumi olaraq, 120°C civarında bir işləmə temperaturu çox hallarda həm yetərincə yüksək tutum, həm də qənaətbəxş enerji sərfi baxımından optimal kompromis kimi görülməlidir.

Nəticələrdən aydın olur ki, $\text{Cu-Zn-Mn/Al}_2\text{O}_3$ sorbenti özündə yüksək tutumlu ZnO -nun və aktiv promotrorların sinergetik faydasını birləşdirir. ZnO H_2S -in dərin təmizlənməsini təmin edən əsas komponentdir, Cu dopinqi xüsusilə $<150^{\circ}\text{C}$ diapazonda reaksiyanı sürətləndirir və tutumu artırır, Mn dopinqi isə həm Cu -nun effektini gücləndirir, həm də sorbentin davamlılığını yüksəldir. Nəticədə, bu sorbent $60\text{--}150^{\circ}\text{C}$ aralığında adi ZnO sorbentlərinə nisbətən xeyli üstün performans göstərir. Məsələn, bənzər şəraitdə saf $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$ sorbenti 120°C -də cəmi ~ 30 mg/g tutum verə bildiyi halda [10], Cu-Zn-Mn dopinqli sorbent ~ 50 mg/g hasil etmişdir (təxminən 60% -lik artım). Bu da dopinqin nə dərəcədə əhəmiyyətli olduğunu vurğulayır.

YEKUN NƏTİCƏ

Aparılmış müqayisəli təhlil göstərir ki, $\text{Cu-Zn-Mn/Al}_2\text{O}_3$ qarışıq oksid sorbenti rütubətli təbii qaz axınında geniş temperatur aralığında ($60\text{--}150^{\circ}\text{C}$) effektiv hidrogen-sulfid tutma qabiliyyətinə malikdir. Ən yüksək H_2S tutumu və ən gec keçid vaxtı 150°C -də müşahidə edilmişdir. Bu temperaturda sorbentin vahid kütləsinə düşən tutum ~ 56 mg $\text{H}_2\text{S/g}$ olmuş, yəni sorbentin aktiv komponentinin böyük hissəsi (təxminən $80\%+$) sulfidləşmədə iştirak etmişdir. 60°C -də isə tutum ~ 38 mg/g səviyyəsində qalmış, sorbentin istifadə dərəcəsi nisbətən aşağı olmuşdur. Temperatur artdıqca kinetik sürətlənmə və diffuziya maneələrinin azalması sorbentin daha dərinə sulfidləşməsinə imkan vermiş, nəticədə 90 və 120°C -lərdə aralıq tutum dəyərləri əldə olunmuşdur (müvafiq olaraq ~ 45 və 51 mg/g). İqtisadi cəhətdən baxıldığında, ən yüksək performanslı 150°C rejiminin təmin edilməsi üçün tələb olunan enerji xərci nəzərə alınmalıdır. Orta hesabla 150°C -də 60°C -yə nisbətən tutum $\sim 47\%$ yüksək olsa da, bunun müqabilində qazın qızdırılması üçün enerji sərf olunur. Ümumi nəticə kimi, 120°C ətrafında işləmə rejimi $\text{Cu-Zn-Mn/Al}_2\text{O}_3$ sorbenti üçün həm səmərəlilik (yüksək H_2S tutumu, uzun xidmət müddəti), həm də iqtisadi fayda baxımından ən əlverişli temperatur hesab oluna bilər. Bu rejimdə sorbentin tutumu 150°C -dəkinə yaxın olur, lakin enerji sərfi xeyli azalır. Əlbəttə, konkret sənaye prosesi üçün optimal temperatur, qazın tərkibinə, ilkin temperaturna və sorbentin dəyişmə maliyyətinə bağlı olaraq dəyişə bilər.

Bu iş Cu , Zn və Mn dopinqinin üstünlüklərini təsdiqləsə də, daha geniş tədqiqat imkanları mövcuddur. Məsələn, Cu:Zn:Mn nisbətlərinin optimallaşdırılması sorbentin performansını daha da artırıla bilər – dopinq metallarının optimal faizləri və onların Al_2O_3 dəstəyi üzərində paylanması ayrıca



araşdırılmalıdır. Eyni zamanda, sorbentin regenerasiya (bərpa) qabiliyyəti böyük praktik əhəmiyyət daşıyır; gələcək işlərdə bu qarışıq oksid sorbentin hava və ya digər oksidləşdirici mühitlə regenerasiya səmərəliliyi, çoxdövrəli istifadə sonrası aktivlik saxlanması öyrənilə bilər. Bundan başqa, real təbii qazda H_2S -lə yanaşı digər çirkləndiricilərin (məsələn, merkaptanlar, COS , CS_2) olması sorbentin selektivliyinə təsir göstərə bilər – bu istiqamətdə sınaqlar aparılıb sorbentin müxtəlif kükürlü birləşmələrə qarşı davranışı müəyyən edilməlidir. Nəhayət, nanostrukturlu və yüksək səth sahəsinə malik daşıyıcıların (mesogözenekli materiallar, grafen, karbon nanotüplər və s.) $Cu-Zn-Mn$ sisteminə istifadəsi sorbentin tutumunu daha da yüksəldə bilər. Gələcək tədqiqatlar bu cür yanaşmalarla aşağı temperaturda yüksək tutumlu, regenerasiya oluna bilən və uzun ömürlü H_2S sorbentlərinin inkişafına yönəlməlidir.

ƏDƏBİYYAT

1. Davidson, J.M., Lawrie, C.H., Sohail, K. Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1995. – Vol. 34. – p. 2981–2989.
2. De Crisci, A.G., Moniri, A., Xu, Y. Hydrogen from hydrogen sulfide: Towards a more sustainable hydrogen economy // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – p. 1299–1327.
3. Guo, L.F., Pan, K.L., Lee, H.M., Chang, M.B. High-temperature gaseous H_2S removal by $Zn-Mn$ -based sorbent // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54 (44). – p. 11105–11112.
4. Jalan, V. High-temperature desulfurization of coal gases by regenerative sorption // *Proceedings of the 1981 International Gas Research Conference*. – Los Angeles, CA, USA, 28 September–1 October 1981. – p. 291–303.
5. Portela, R., Marcos, F.R., Leret, P., Fernández, J.F., Bañares, M.A., Ávila, P. Nanostructured ZnO /sepiolite monolithic sorbents for H_2S removal // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – p. 1306–1316.
6. Rodriguez, J.A., Maiti, A. Adsorption and decomposition of H_2S on $MgO(100)$, $NiMgO(100)$, and $ZnO(0001)$ surfaces: A first-principles density functional study // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – Vol. 104. – p. 3630–3638.
7. Samokhvalov, A., et al. Copper-promoted ZnO/SiO_2 regenerable sorbents for the room temperature removal of H_2S from reformat gas streams // *Surface and Interface Analysis*. – 2012. – Vol. 45(5). – p. 865–872.
8. Skrzypski, J., Bezverkhyy, I., Heintz, O., Bellat, J.-P. Low temperature H_2S removal with metal-doped nanostructure ZnO sorbents: Origin of enhanced reactivity in Cu -containing materials // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50(9). – p. 5714–5722.
9. Soni Castro, P., Martinez Zuniga, G., Holmes, W., Buchireddy, P.R., Gang, D.D., Revellame, E., Zappi, M., Hernandez, R. Review of the adsorbents/catalysts for the removal of sulfur compounds from natural gas // *Gas Science and Engineering*. – 2023. – Vol. 115. – Article ID 205004.
10. Vikrant, K., Kailasa, S.K., Tsang, D.C.W., Lee, S.S., Kumar, P., Giri, B.S., Singh, R.S., Kim, K.H. Biofiltration of hydrogen sulfide: Trends and challenges // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 187. – p. 131–147.
11. Wang, X., Chong, J., et al. Contributions of Mn -doping in CuO/Al_2O_3 sorbent for enhancement of H_2S removal at low and wide temperature range // *Fuel*. – 2023. – Vol. 334. – Article ID 126546.



EFFICIENCY OF Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ SORBENTS IN HYDROGEN SULFIDE REMOVAL FROM NATURAL GAS

E.A. Guseinova, U.A. Abasova, O.J. Rzayev

This study investigates the H₂S capture performance of Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ mixed oxide sorbents in humid natural gas streams across various temperatures (60–150 °C). ZnO-based sorbents doped with Cu and Mn demonstrate enhanced low-temperature activity and improved structural stability. Simulation results show a maximum H₂S uptake of ~56 mg/g at 150 °C, representing a ~47% increase compared to 60 °C. As temperature rises, improved kinetics and diffusion allow deeper penetration into the sorbent particles. Mn doping generates oxygen vacancies that enhance Cu-driven sulfur diffusion, while Cu contributes to surface reactivity. Economic analysis suggests that 120 °C offers an optimal balance between capacity and energy efficiency. Overall, Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ sorbents show great promise as efficient, regenerable H₂S adsorbents for low- to mid-temperature applications. Future studies may explore regeneration performance, selectivity against sulfur mixtures, and application on nanostructured supports.

Key words: metal oxide sorbents, hydrogen sulfide, doping effect, temperature influence, humid gas flow, adsorption kinetics

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЕНТОВ Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ ПРИ УДАЛЕНИИ СЕРОВОДОРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Э.А. Гусейнова, У.А. Абасова, О.Дж. Рзаев

В данной работе исследована эффективность сорбента Cu–Zn–Mn/Al₂O₃ при удалении сероводорода (H₂S) из влажного потока природного газа в температурном диапазоне 60–150 °C. Допирование сорбентов на основе ZnO медью и марганцем позволило повысить активность при низкой температуре и улучшить структурную стабильность. Моделирование показало максимальную степень поглощения H₂S на уровне ~56 мг/г при 150 °C, что примерно на 47% выше по сравнению с 60 °C. С повышением температуры улучшается кинетика реакции и диффузия, что позволяет H₂S проникать в более глубокие слои сорбента. Марганец создает вакансии кислорода, усиливая диффузию, обусловленную присутствием меди, а медь повышает поверхностную активность. Экономический анализ показывает, что температура около 120 °C является оптимальной по соотношению эффективности и энергозатрат. Данные сорбенты представляют перспективу как эффективные и регенерируемые материалы для очистки газа. В будущем рекомендуется изучить их способность к регенерации, избирательность к различным серосодержащим соединениям и возможность использования с наноструктурированными носителями.

Ключевые слова: сорбенты на основе оксидов металлов, сероводород, эффект допирования, влияние температуры, влажный газовый поток, кинетика адсорбции