

بررسی عملکرد نانو کاتالیست N-TiO₂ در اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید به سولفور

مریم دارایی^{*}، علیمراد رشیدی و عباس جرسرایبی تالار

مرکز توسعه علوم و فناوری‌های نانو، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۱/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۷/۷/۱۷

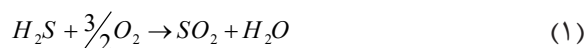
چکیده

بخش عظیم ذخیره گازهای طبیعی در ایران حاوی هیدروژن سولفید است. به همین جهت، تبدیل هیدروژن سولفید به سولفور از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این مقاله ابتدا نانوذرات TiO₂ به روش ساده و ارزان سل ژل سنتز شد و سپس نیتروژن بر روی آن دوپ شد و عملکرد آنها برای اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید به سولفور عنصری مورد ارزیابی قرار داده شد. کاتالیست‌های سنتز شده به منظور بررسی ساختار و موفولوژی، مورد آنالیز XRD، FESEM، EDX و BET قرار داده شدند. دوپ کردن نانوذرات TiO₂ با نیتروژن عملکرد بهتری (بیش از ۷٪ افزایش) را برای حذف هیدروژن سولفید نسبت به حالت بدون دوپ نشان داده است. علت این امر می‌تواند به اثرات هم افزایی بین نیتروژن و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، افزایش سطح ویژه و حجم حفرات N-TiO₂ و همچنین وجود گروه‌های قلیایی نیتروژن در شبکه TiO₂ نسبت داد.

کلمات کلیدی: هیدروژن سولفید، کاتالیست، اکسیداسیون مستقیم، سولفور و دی اکسید تیتانیوم

مقدمه

از متداول‌ترین واحدهای بازیافت سولفور است که در صنعت مورد توجه قرار گرفته است. این فرآیند شامل دو بخش حرارتی و کاتالیستی است. در قسمت حرارتی گاز هیدروژن سولفید با مقادیر استوکیومتریک از هوا و یا مخلوط هوا و اکسیژن حرارت داده می‌شود و حدود یک سوم هیدروژن سولفید طبق یک واکنش شیمیایی گرم‌مازا سوزانده می‌شود. قسمتی از هیدروژن سولفید باقی‌مانده با مقادیری از سولفور دی اکسید تولید شده، سولفور عنصری و بخار آب را مطابق واکنش (۲) تشکیل می‌دهد.



به دلیل اینکه بخش اعظم ذخایر گازی کشور حاوی هیدروژن سولفید بوده و به اصطلاح ترش هستند، تبدیل هیدروژن سولفید موجود در گاز طبیعی به سولفور در کشور ما از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. وجود ترکیبات سولفور در ذخایر گازی کشور منجر به انتشار سولفور دی اکسیدها (SO_x) شده که خود منجر به آلودگی هوا، باران‌های اسیدی و بیماری‌های تنفسی برای انسان و اثرات نامطلوب بر روی محیط می‌شود [۱]. فرآیند کلاوس یکی

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: m20.daraee@gmail.com
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2019.3482.2596)

اکسیدهای فلزی [۹-۱۳] و مواد هیبریدی [۱۴-۱۷] به عنوان کاتالیست در اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید به گوگرد عنصری مورد تحقیق قرار داده شده‌اند. همچنین تحقیقات گسترده‌ای بر روی دوپ شدن فلزات و نافلزات بر روی مواد گوناگون انجام شده است و عملکرد آنها در کاربردهای مختلف مثل فوتوکاتالیست‌ها [۱۸-۲۲]، جذب‌ها و اکسیداسیون هیدروژن سولفید مورد ارزیابی قرار گرفته است [۲۳-۲۹]. در تحقیقات گذشته نشان داده شد [۳۰] که نانوذرات TiO_2 بدون دوپ و کاتالیست TiO_2 -CNT ۱۶٪ به ترتیب دارای درصد تبدیل ۹۳/۳ و ۹۸/۳ در حذف هیدروژن سولفید هستند. بنابراین در این تحقیق کاتالیست TiO_2 دوپ شده با ۵٪ نیتروژن، به کمک ماده ارزان اوره به عنوان پیش ماده نیتروژن سنتز شد و به عنوان یک کاتالیست اقتصادی در اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید به سولفور مورد بررسی قرار داده شد و با کاتالیست TiO_2 بدون دوپ مقایسه گردید.

بخش آزمایشگاهی

سنتز نانو کاتالیست TiO_2 : نانوذرات کاتالیستی TiO_2 به وسیله روش سل-ژل مطابق تحقیقات گذشته [۳۰] سنتز شد. مطابق این روش، در ابتدا مقداری تیتانیوم تتراایزوپروپوکسید (TTIP) و ایزوپروپانول مخلوط شد و مخلوط حاصل به عنوان محلول I نام گذاری شد. از طرفی دیگر آب مقطر با مقدار مشخصی از اسید نیتریک ترکیب شد تا pH=1-2 برسد و به عنوان محلول II نام گذاری شد. محلول II توسط مگنت با سرعت بالا هم زده شد و به طور هم زمان محلول I به محلول II قطره قطره اضافه گردید. سپس محلول به دست آمده به مدت ۲ h به طور پیوسته هم زده می شود تا سل به دست آید. سپس برای مدت ۲۴ h در حمام اتیلن گلیکول در دمای $80^\circ C$ و سپس برای مدت ۲۴ h در دمای محیط پیرسازی می شود تا ژل تولید شود.

(۲) $2H_2S + SO_2 \leftrightarrow \frac{3}{x} S_x^0 + 2H_2O$

واکنش کلاوس از نظر تعادلی محدودیت داشته و این امر منجر می گردد که راندمان فرآیند کلاوس با یک راکتور به ۹۶٪ و با افزودن ۲ راکتور دیگر به ۹۸٪ افزایش یابد. به دلیل عملکرد نامناسب کاتالیست‌ها در این فرآیند، همیشه در خروجی فرآیند کلاوس ۳ تا ۵٪ هیدروژن سولفید موجود است [۲ و ۳]. متأسفانه واحدهای موجود باز یافت سولفور (SRU) پالایشگاه‌های گاز طبیعی که براساس فرآیند کلاوس هستند به دلیل راندمان پایین باز یافت سولفور باعث آسیب قابل توجه به محیط زیست می گردند. به منظور حذف سولفور موجود در جریان گاز خروجی، فرآیندهایی مثل واکنش کلاوس دما- پایین، احیا- جذب و فرآیند کاتالیستی انتخابی H_2S ، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در واکنش کلاوس دما- پایین، H_2S و SO_2 در گاز خروجی از فرآیند کلاوس، مجدداً در واکنش کلاوس در یک دمای پایین و زیر نقطه شبنم سولفور (معمولاً $130^\circ C$) بر روی یک کاتالیست ویژه، شرکت می کنند. با این حال، کاتالیست‌ها به دلیل واجذب سولفور بر روی سطح خود، باید متناوباً جایگزین شوند. در احیا- جذب، ترکیبات سولفور در ابتدا به H_2S هیدروژنه می شوند و جذب انتخابی با استفاده از محلول متیل دی اتانول آمین (MDEA) انجام می شود. روش اکسیداسیون کاتالیستی انتخابی H_2S در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است، چون شامل اکسیداسیون مستقیم H_2S به سولفور بوده و محدودیت ترمودینامیکی نداشته و در یک مرحله و به صورت مستقیم هیدروژن سولفید را به گوگرد عنصری و آب تبدیل می کند [۴ و ۵]. اگرچه، اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید در سنتز جریان گاز با مشکلاتی نظیر تشکیل محصول جانبی نامطلوب مثل دی اکسید سولفور مواجه است. نوع کاتالیست و انتخاب پذیری آن در تولید دی اکسید سولفور و درصد تبدیل هیدروژن سولفید به گوگرد عنصری نقش بسیار با اهمیتی دارد. انواع مختلف کاتالیست‌ها مثل نانومواد کربنی [۶-۸]،

FESEM توسط دستگاه VEGA3 TE-SCAN انجام گرفت. همچنین به منظور تعیین مقدار و نوع عناصر موجود در کاتالیست از آنالیز EDX استفاده شد. به منظور اندازه‌گیری سطح ویژه کاتالیست از آنالیز BET استفاده شد. در نهایت به منظور اندازه‌گیری درصد تبدیل و انتخاب‌پذیری کاتالیست‌ها غلظت خروجی هیدروژن سولفید و سولفور دی اکسید از دستگاه گاز کروماتوگرافی استفاده شد.

تست راکتوری کاتالیست‌ها

به منظور انجام تست‌های راکتوری، کاتالیست‌ها توسط مش ۳۰ تا ۶۰ مش بندی شدند تا کلیه کاتالیست‌ها از نظر اندازه شرایط یکسان داشته باشند. سپس شیشه‌های کوراتز نیز با همین اندازه مش بندی شدند تا به‌عنوان رقیق کننده به همراه کاتالیست‌ها در بستر کاتالیستی قرار گیرند تا از ایجاد نقاط داغ بر روی سطح کاتالیست جلوگیری شود. جهت بررسی خواص کاتالیستی نمونه‌ها، ابتدا ۱ g کاتالیست و ۴ g شیشه کوراتز در داخل کوره قرار داده شد که با کمک پشم سنگ موقعیت آن در داخل راکتور تثبیت می‌شود. راکتور فلزی و یک ترموکوپل جهت اندازه‌گیری دمای واکنش در داخل آن دقیقاً قبل از بستر کاتالیستی قرار داده می‌شود.

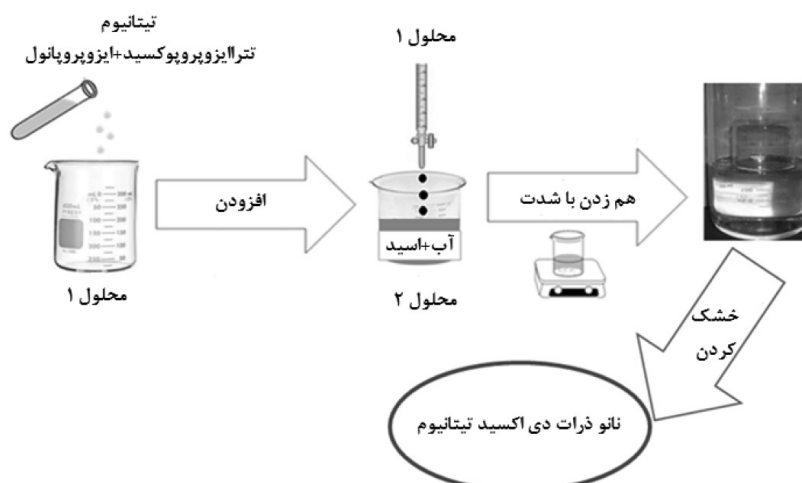
سپس نمونه‌ها در دمای 110°C برای حداقل ۱۲ h در آن قرار داده شدند تا خشک شوند. سپس در کوره در دمای 400°C برای مدت ۲ h در آتمسفر نیتروژن قرار داده شدند تا کلسینه شوند و فاز مورد نظر برای کاتالیست ایجاد شود (شکل ۱).

سنتز نانو کاتالیست N-TiO₂: به منظور سنتز نانو کاتالیست N-TiO₂ با ۱۵٪ نیتروژن در ابتدا مقدار مشخصی اوره به‌عنوان منبع نیتروژن با آب مقطر مخلوط شد و به کمک همزن حل شد. سپس مقدار مشخصی نانوذرات TiO₂ سنتز شده به محلول آب مقطر و اوره اضافه شد و به مدت ۱ h هم زده شد. سپس سوسپانسیون حاصل برای مدت ۳۰ min سونیک شد. ترکیب به دست آمده برای مدت ۲۴ h در دمای 80°C خشک شد. سپس در کوره در دمای 400°C برای مدت ۲ h در آتمسفر نیتروژن قرار داده شد تا کلسینه شود. سپس نانوذرات N-TiO₂ به دست آمده تحت فرآیند سولفورزدایی هیدروژن سولفید قرار داده شد.

تعیین مشخصات

آنالیز XRD توسط دستگاه

BrukerAXS-D8 Advance X-ray در حدود زاویه 10° تا 80° برای مطالعه بلورشناسی نمونه‌ها استفاده شد. به منظور مطالعه ریخت‌شناسی سطح، آنالیز



شکل ۱ شمایی از فرآیند سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

$N-TiO_2$ و $N-TiO_2$ در 20 برابر با $۲۵/۳$ ، $۳۷/۸$ ، ۴۸ ، $۵۵/۱$ و $۶۲/۷$ است که به صفحات بلور (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۲۰۴) نسبت داده می‌شود. این قله‌ها با قله‌های انکسار مشابه به ساختار آاناتاز TiO_2 اشاره دارد. مطابق شکل هر دو نانو کاتالیست در فاز آاناتاز بوده و پیکی از فاز روتایل مشاهده نمی‌شود. پیک‌های XRD نشان می‌دهد که دوپ شدن نیتروژن با TiO_2 هیچ تاثیری در ساختار کریستال‌ها نداشته است. پیک‌های تیز در الگوی XRD نشان‌دهنده بلورینگی بالای کاتالیست‌ها است. مطابق تحقیقات بلورینگی بالا در کاتالیست وجود فاز آاناتاز در اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید به سولفور می‌تواند مناسب باشد. اندازه کریستال‌های آاناتاز در نانوذرات TiO_2 و $N-TiO_2$ مطابق با معادله شرر در حدود ۲۵ و ۲۰ nm است. ادغام نیتروژن در شبکه دی اکسید تیتانیوم باعث یک کاهش بسیار آرام در در اندازه کریستال‌ها شده است که با تحقیقات گذشته مورد توافق است [۳۱]. و [۳۲]. علت آن را این‌گونه می‌توان توضیح داد که شعاع یونی N^{3-} برابر با ۰/۱۷۱ nm است که نزدیک به شعاع یونی O^{2-} برابر با ۰/۱۴۴ nm است.

سپس تا رسیدن به دمای واکنش، از داخل راکتور تنها جریان نیتروژن عبور داده می‌شود. پس از رسیدن راکتور به دمای واکنش، جریان اکسیژن و هیدروژن سولفید به آن اضافه می‌شوند تا واکنش انجام شود. همه تست‌ها شامل هیدروژن سولفید با غلظت ۴۴۰۰ ppm و اکسیژن با ۲۲۰۰ ppm و گاز نیتروژن به‌عنوان گاز حامل و GHSV برابر با $۱۷۰۰۰ h^{-1}$ بود. تست‌ها در دمای $۲۰۰^{\circ}C$ (بالای نقطه شبنم سولفور) و در فشار ۱ atm انجام شد و خروجی هیدروژن سولفید توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی تست گردید تا غلظت هیدروژن سولفید و سولفور دی اکسید به‌دست آید. شکل ۲ شمایی از سیستم طراحی شده آزمایشگاهی را نشان می‌دهد. درصد تبدیل هیدروژن سولفید، انتخاب‌پذیری سولفور و بازده از رابطه ۳ تا ۵ به‌دست می‌آید:

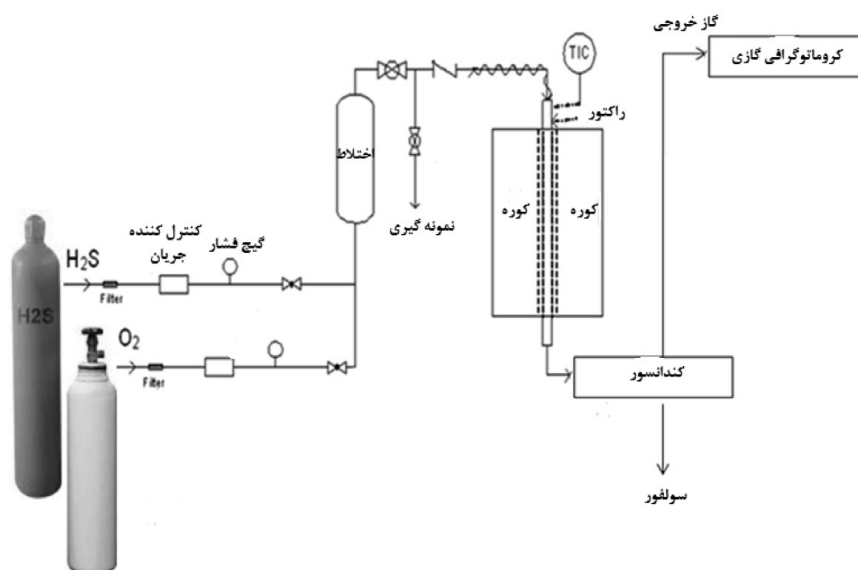
$$H_2S \text{ conversion} = \frac{(H_2S)_{in} - (H_2S)_{out}}{(H_2S)_{in}} \quad (3)$$

$$Sulfur \text{ selectivity} = \frac{(H_2S)_{in} - (H_2S)_{out} - (SO_2)_{out}}{(H_2S)_{in} - (H_2S)_{out}} \quad (4)$$

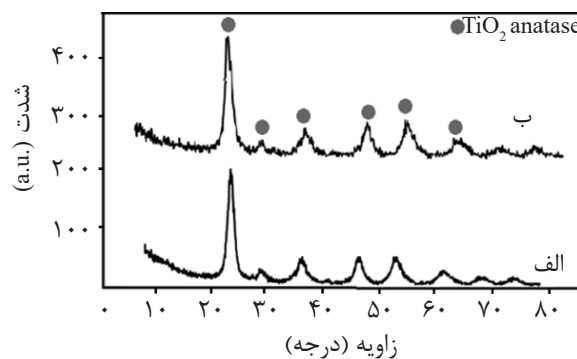
$$Sulfur \text{ yield} = H_2S \text{ conversion} \times sulfur \text{ selectivity} \quad (5)$$

بحث و نتایج

شکل ۳ الگو XRD را برای نانوذرات TiO_2 و $N-TiO_2$ نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در نانوذرات



شکل ۲ شمایی از سیستم طراحی شده آزمایشگاهی



شکل ۳ الگو XRD را برای الف) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم [۳۰] و ب) N-TiO₂

می‌دهد. مطابق با جدول ۱ سطح ویژه نانوذرات TiO₂ و N-TiO₂ به ترتیب ۱۶۲ [۳۰] و ۱۷۸ m²/g است. از شکل‌ها مشاهده می‌شود که منافذ با حفره‌های توخالی درونی و قطر کوچک در هر دو کاتالیست وجود دارد. در همه کاتالیست‌ها ایزوترم از نوع IV با حلقه هیستریزاس است که براساس طبقه‌بندی آیوپاک، تاییدی بر این است که بافت منافذ کاتالیست‌ها باریک و مزوپور هستند. آزمون BJH نشان می‌دهد که قطر منافذ در محدوده ۳ تا ۴ nm است. فرآیند سونیک کردن باعث می‌شود که پراکندگی خوبی در سوسپانسیون اوره و TiO₂ ایجاد شود که از تجمع ذرات جلوگیری کرده و باعث می‌شود که ذرات با اندازه کوچک‌تر و سطح ویژه بیشتر تولید گردد. همچنین فرآیند سونیک کردن در سنتز N-TiO₂ باعث ایجاد ساختار متخلخل بر روی سطح کاتالیست می‌شود که به افزایش سطح ویژه آن کمک می‌کند. کاتالیست N-TiO₂ دارای درجه تخلخل بالاتری نسبت به TiO₂ است.

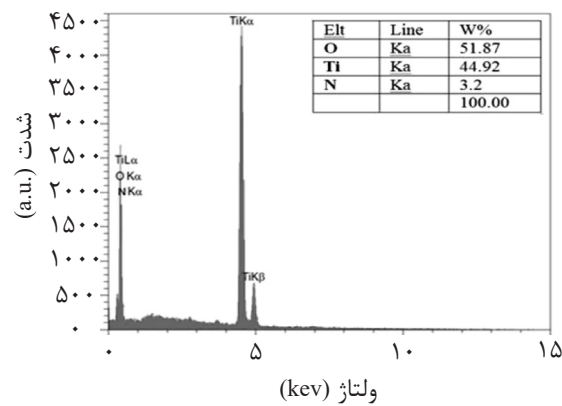
عملکرد نانوکاتالیست N-TiO₂ در حذف هیدروژن

سولفید

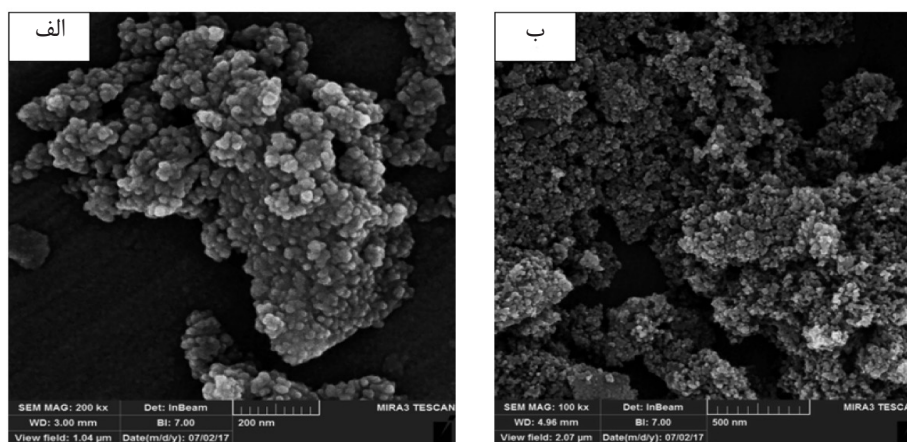
شکل ۷ عملکرد کاتالیستی کاتالیست TiO₂ و N-TiO₂ را در اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید به سولفور عنصری نشان می‌دهد. شرایط واکنش در نسبت O₂/H₂S برابر با ۰/۵ و دمای ۲۰۰ °C برای خوراکی با ۴۴۰۰ ppm هیدروژن سولفید و ۲۲۰۰ ppm اکسیژن است.

بنابراین ادغام نیتروژن درون شبکه TiO₂ به وسیله جانشینی یون‌های نیتروژن با اکسیژن صورت می‌پذیرد. شعاع یونی نیتروژن کمی بزرگ‌تر از شعاع یونی اکسیژن است و به وسیله جانشینی یون‌های نیتروژن با اکسیژن پایداری فاز کریستال در واحد سلولی ضعیف شده که منجر به ایجاد اختلال در شبکه دی اکسید تیتانیوم می‌گردد. اتم‌های نیتروژن باعث می‌شوند که گونه‌های Ti-O در محدوده بین سطحی TiO₂ قفل شده و بی حرکت گردند و از رشد کریستال جلوگیری شود. این اختلال در شبکه منجر به کاهش اندازه کریستال‌های TiO₂ می‌شود [۲۲].

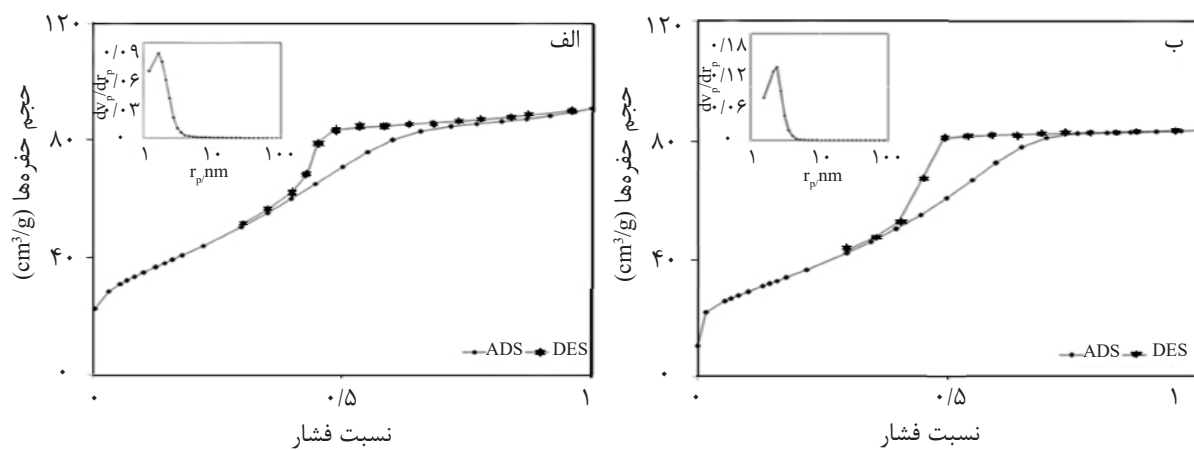
به منظور بررسی وجود عناصر تیتانیوم، اکسیژن و نیتروژن درون ساختار کاتالیست از آنالیز EDX استفاده شد. طبق نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۴، تمامی عناصر مورد انتظار یعنی تیتانیا، اکسیژن و نیتروژن تشخیص داده شد و هیچ ناخالصی غیرمنتظره‌ای در این نمونه‌ها مشاهده نشده است. وجود عنصر نیتروژن در این آنالیز تایید می‌کند که نیتروژن در شبکه TiO₂ حضور دارد. شکل ۵ تصاویر FESEM را برای نانوذرات TiO₂ و N-TiO₂ نشان می‌دهد. مطابق شکل هر دو کاتالیست دارای مورفولوژی کروی بوده و متوسط اندازه ذرات آنها بین ۱۵-۲۵ nm است. مطابق تصاویر دوپ کردن نیتروژن با TiO₂ باعث اثر قابل توجهی در مورفولوژی یا اندازه ذرات نانوذرات TiO₂ بدون دوپ نشده است. شکل ۶ آنالیز BET را برای نانوذرات TiO₂ و N-TiO₂ نشان



شکل ۴ آنالیز EDX برای N-TiO₂



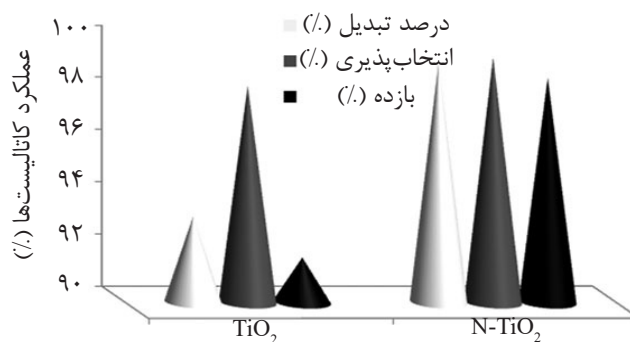
شکل ۵ تصاویر FESEM را برای (الف) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم [۳۰] و (ب) N-TiO₂



شکل ۶ آنالیز BET را برای (الف) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم [۳۰] و (ب) N-TiO₂

جدول ۱ مساحت سطح، حجم منافذ و قطر منافذ برای کاتالیست‌های نانوذرات TiO₂ و N-TiO₂ قبل از واکنش

متوسط قطر حفره‌ها (nm)	حجم حفره‌ها (cm ³ /g)	a _{s,BET} (m ² /g)	کاتالیست
۳	۰/۱۴	۱۶۲	TiO ₂
۳/۴	۰/۱۷	۱۷۸	N-TiO ₂



شکل ۷ عملکرد کاتالیستی کاتالیست TiO₂ و N-TiO₂ را در اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید به سولفور

ارزان سل ژل سنتز شد و سپس نیتروژن بر روی آن دوپ شد و عملکرد آنها برای اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید به سولفور عنصری در دمای ۲۰۰°C و نسبت O₂/H₂S برابر با ۰/۵ مورد مقایسه قرار داده شد. کاتالیست‌های سنتز شده تحت آنالیزهای تعیین مشخصات XRD، FESEM، EDX و BET قرار داده شدند. دوپ کردن نانوذرات TiO₂ با نیتروژن عملکرد بهتری را برای حذف هیدروژن سولفید نسبت به حالت بدون دوپ نشان داده است. نانوذرات TiO₂ به ترتیب دارای درصد تبدیل، انتخاب پذیری و راندمان ۹۳/۳، ۹۸/۸ و ۹۱/۷٪ و نانو کاتالیست N-TiO₂ دارای درصد تبدیل، انتخاب پذیری و راندمان ۹۹/۲، ۹۹/۴ و ۹۸/۶٪ هستند. مطابق با آنالیزها علت این امر را می‌توان به اثرات هم افزایی بین نیتروژن و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، افزایش سطح ویژه و حجم حفرات N-TiO₂ و همچنین وجود گروه‌های قلیایی نیتروژن در شبکه TiO₂ نسبت داد. -

مطابق نتایج کاتالیست N-TiO₂ بیشترین درصد تبدیل، انتخاب پذیری سولفور و بازده را در مقایسه با نانوذرات TiO₂ بدون دوپ نشان داده است. نانوذرات TiO₂ به ترتیب دارای درصد تبدیل، انتخاب پذیری و راندمان ۹۸/۳، ۹۹/۲ و ۹۷/۵٪ [۳۰] و نانو کاتالیست N-TiO₂ دارای درصد تبدیل، انتخاب پذیری و راندمان ۹۹/۲، ۹۹/۴ و ۹۸/۶٪ هستند. پیش‌بینی می‌شود به علت سطح ویژه بالاتر N-TiO₂ و همچنین اثرات هم افزایی بین نیتروژن و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، عملکرد بهتری نسبت به نانوذرات بدون دوپ مشاهده شود. دلیل این عملکرد بهتر می‌تواند به تاثیر افزودن نیتروژن به عنوان یک ماده قلیایی کننده در اکسیداسیون مستقیم هیدروژن سولفید به سولفور باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش ابتدا نانوذرات TiO₂ به روش ساده و

مراجع

- [1]. Wiheeb A. D., Shamsudin I. K., Ahmad M. A., Murat M. N., Kim J. and Othman M. R., "Present technologies for hydrogen sulfide removal from gaseous mixtures," Rev. Chem. Eng., Vol. 29, Issue 6, pp. 449-470, 2013.
- [2]. Bhattacharya D., Turton R. and Zitney S. E., "Steady-state simulation and optimization of an integrated gasification combined cycle power plant with CO₂ capture," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 50, pp. No. 3, 1674-1690, 2011.
- [3]. Puchyr D. M., Mehrotra A. K., Behie L. A. and Kalogerakis N., "Hydrodynamic and kinetic modelling of circulating fluidized bed reactors applied to a modified claus plant," Chem. Eng. Sci., Vol. 51, pp. 5251-5262, 1996.
- [4]. Keller N., Huu C. P., Crouzet C., Ledoux M. J., Poncet S. S. and Nougayrede J. B., "Direct oxidation of H₂S into S. New catalysts and processes based on SiC support," Catalysis Today, Vol. 53, pp. 535-542, 1999.

- [5]. Zhang X., Tang Y., Qu S., Da J. and Hao Z., "*H₂S-selective catalytic oxidation: catalysts and processes*," ACS Catal, Vol. 5, pp. 1053-1067, 2015.
- [6]. Sun F., Liu J., Chen H., Zhang Z., Qiao W. and Long D., "*Nitrogen-rich mesoporous carbons: highly efficient, regenerable metal-free catalysts for low-temperature oxidation of H₂S*," ACS Catal., Vol. 3, pp. 862-870, 2013.
- [7]. Xiao Y., Wang S., Wu D. and Yuan Q., "*Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon*," Sep. Purif. Technol, Vol. 59, pp. 326-332, 2008.
- [8]. Xiao Y., Wang S., Wu D. and Yuan Q. J., "*Experimental and simulation study of hydrogen sulfide adsorption on impregnated activated carbon under anaerobic conditions*," Hazard. Mater., Vol. 153, pp. 1193-1200, 2008.
- [9]. Reyes-Carmona A., Soriano M. D., Nieto J. M. L. P., Jones D. J., Jiménez-Jiménez J. and Jiménez-López A., "*Iron-containing SBA-15 as catalyst for partial oxidation of hydrogen sulfide*," Catal. Today., Vol. 210, pp. 117-123, 2013.
- [10]. Soriano M. D., Nieto J. M. L. P., Ivars F., Concepción P. and Rodríguez-Castellón E., "*Alkali-promoted V₂O₅ catalysts for the partial oxidation of H₂S to sulphur*," Catal. Today, Vol. 192, pp. 28-35, 2012.
- [11]. Soriano M. D., Rodríguez-Castellón E., García-González E. and Nieto J. M. L. P., "*Catalytic behavior of Na-V₆O₁₅ bronze for partial oxidation of hydrogen sulfide*," Catal. Today., Vol. 238, pp. 62-68, 2014.
- [12]. Wang SH., Wang Y. B., Dai Y. M. and Jehng J. M., "*Preparation and characterization of hydrotalcite-like compounds containing transition metal as a solid base catalyst for the transesterification*," Appl. Catal. A, General, Vol. 439-440, pp. 134-141, 2012.
- [13]. Zhang X., Wang Z., Qiao N. L., Qu S. Q. and Hao Z. P., "*Selective catalytic oxidation of H₂S over well-mixed oxides derived from Mg₂AlxV_{1-x} layered double hydroxides*," ACS Catal., Vol. 4, pp. 1500-1510, 2014.
- [14]. Chun S. W., Jang J. Y., Parka D. W., Woo H. C. and Chungc J. S., "*Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over TiO₂/SiO₂ catalysts*," Applied Catalysis B: Environmental., Vol. 16, pp. 235-243, 1998.
- [15]. Kang D. H., Kim M. and Park D. W., "*Selective oxidation of H₂S to sulfur over CeO₂-TiO₂ catalyst*," Korean Chem. ENG., Vol. 33, Issue 3, pp 838-843, 2015.
- [16]. Liu C., Zhang R., Wei S., Wang J., Liu Y. and Li M., "*Selective removal of H₂S from biogas using a regenerable hybrid TiO₂/Zeolite composite*," Fuel, Vol. 157, pp. 183-190, 2015.
- [17]. Tasdemir H. M., Yasyerli S. and Yasyerli A., "*Selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur over titanium based Ti-Fe, Ti-Cr and Ti-Zr catalysts*," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, Issue 32, pp. 9989-10001, 2015.
- [18]. Cavalcante R. P., Dantas R. F., Bayarri B., Gonzalez O., Giménez J. and Esplugas S., "*Synthesis and characterization of B-doped TiO₂ and their performance for the degradation of metoprolol*," Catalysis Today, Vol. 252, pp. 27-34, 2015.
- [19]. Diker H., Varlikli C., Mizrak M. and Dana A., "*Characterizations and photocatalytic activity comparisons of N-doped nc-TiO₂ depending on synthetic conditions and structural differences of amine sources*," Energy, Vol. 36, pp. 1243-1254, 2011.
- [20]. Shao P., Tian J., Zhao Z., Shi W., Gao S. and Cui F., "*Amorphous TiO₂ doped with carbon for visible light*

- photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol*," Applied Surface Science, Vol. 324, pp. 35-43, 2015.
- [21]. Yu W., Liu X., Pan L., Li J., Liu J. and Zhang J., "Enhanced visible light photocatalytic degradation of methylene blue by F-doped TiO_2 ," Applied Surface Science, Vol. 319, pp. 107-112, 2014.
- [22]. Kalantari K, Kalbasi M, Sohrabi M. and Royaei S. J., "Synthesis and characterization of N-doped TiO_2 nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light," Ceramic International, Vol. 42, Issue 13, pp. 14834-14842, October 2016.
- [23]. Ba H., Duong-Viet C., Liu Y., Nhut J. M., Granger P. and Ledoux M. J., "Nitrogen-doped carbon nanotube spheres as metal-free catalysts for the partial oxidation of H_2S ," C. R. Chimie, Vol. 19, pp. 1303-1309, 2016.
- [24]. Chizari K, Deneuve A., Ersen O., Florea I., Liu Y. and Edouard D., "Nitrogen-doped carbon nanotubes as a highly active metal-free catalyst for selective oxidation," ChemSusChem, Vol. 5, pp. 102-108, 2012.
- [25]. Duong-Vieta C., Truong-Phuoc L., Tran-Thanh T., Nhuta J. M., Nguyen-Dinh L., Janowska I., "Nitrogen-doped carbon nanotubes decorated silicon carbide as a metal-free catalyst for partial oxidation of H_2S ," Applied Catalysis A: General, Vol. 482, pp. 397-406, 2014.
- [26]. Su D S., Zhang J., Frank B., Thomas A., Wang X. and Paraknowitsch J., "Metal-free heterogeneous catalysis for sustainable chemistry," ChemSusChem, Vol. 3, pp. 169-180, 2010.
- [27]. Dhaya I. M., Sharma S. D., Kant C., Saini K. K. and Jain S. C., "Role of Ni doping in surface carbon removal and photo catalytic activity of nano-structured TiO_2 film," Surface Science, Vol. 602, pp. 1149-1154, 2008.
- [28]. Kim D. H., Choi D. K., Kim S. J., Lee K. S., "The effect of phase type on photocatalytic activity in transition-metal doped TiO_2 nanoparticles," Catalysis Communications, Vol. 9, pp. 654-657, 2008.
- [29]. Yu J., Hai Y. and Cheng B., "Enhanced photocatalytic H_2 -production activity of TiO_2 by $Ni(OH)_2$ cluster modification", Journal of Physical Chemistry Vol. 115, pp. 4953-4958, 2011.
- [30]. Daraee M., Baniadam M., Rashidi A. and Maghrebi M., "Synthesis of TiO_2 -CNT hybrid nanocatalyst and its application in direct oxidation of H_2S to S," Chemical Physics, Vol. 511, pp. 7-19, 2018.
- [31]. Cheng X., Yu X. and Xing Z., "Enhanced photoelectric property and visible activity of nitrogen doped TiO_2 synthesized from different nitrogen dopants," Applied Surface Science, Vol. 268, pp. 204-208, 2013.
- [32]. Keramati N., Nasernejad B. and Fallah N., "Synthesis of N- TiO_2 : Stability and visible light activity for aqueous styrene degradation," Dispersion Science and Technology, Vol. 35, pp. 1476-1482, 2014.