

سنتز و تعیین مشخصات جاذب‌های CuO ، ZnO و CeO_2 بر پایه سیلیکای مستخرج از خاکستر سبوس برنج و ارزیابی عملکرد آن در گوگردزدایی از سوخت مدل

امیر رستم‌پور¹، رضا خوش‌بین²، رامین کریم‌زاده^{3*}

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، a_rostampoor@modares.ac.ir

2- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، قزوین، r.khoshbin@bzeng.ikiu.ac.ir

3- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ramini@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: 1400/05/18، دریافت آخرین اصلاحات: 1400/06/19، پذیرش: 1400/06/27)

چکیده: در این پژوهش در ابتدا سیلیکای آمورف خالص از خاکستر سبوس برنج به‌طریق استخراج اسیدی سپس، کلسیناسیون و استخراج قلیایی و در نهایت تیتراسیون توسط اسید استخراج شد. در ادامه، سنتز جاذب‌ها از طریق بارگذاری مس، روی و سرب به میزان 13% وزنی فلز به روش تلقیح بر روی پایه سیلیکا انجام شد. در نهایت، عملکرد جاذب‌های سنتز شده در فرایند گوگردزدایی جذبی جهت حذف ماده 4 و 6-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل بررسی شد. برای بررسی خواص فیزیکی - شیمیایی جاذب‌های سنتز شده از آنالیزهای BET و FESEM که مجهز به EDX است، استفاده شده است. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌ها نشان داد که حفره‌ها در محدوده مزو (2-50nm) قرار دارند. بیشترین میزان ظرفیت جذب در غلظت 500 ppm برای جاذب بارگذاری شده توسط مس برابر 23/7 mg/g حاصل شد. همچنین با بررسی ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر، فرنرندلیچ و دوینین-رادوشکویچ، ایزوترم لانگمویر بیشترین تطابق را با داده‌های تجربی داشت. طبق ایزوترم دوینین-رادوشکویچ ثابت شد، مکانیزم غالب در جذب سطحی در این پژوهش، فیزیکی است. جهت بررسی، سینتیک جذب معادله‌های شبه درجه اول و شبه درجه دوم نیز بررسی شدند. سینتیک شبه درجه دوم با R^2 برابر 0/99 با داده‌های تجربی برازش شد.

کلیدواژگان: گوگردزدایی جذبی، خاکستر سبوس برنج، سیلیکا.

مقدمه

امروزه بخش عظیمی از تأمین انرژی دنیا توسط سوخت‌های فسیلی صورت می‌گیرد. اگرچه مصرف سوخت‌های فسیلی تا حدودی کاهش یافته ولی با این وجود، 82 درصد انرژی جوامع توسط این سوخت‌ها تأمین می‌شود. عمده‌ترین سوخت فسیلی که برای تأمین انرژی به کار می‌رود، نفت خام است. مسئله مطرح، وجود ناخالصی‌هایی از جمله ترکیبات گوگردی آلی، نیتروژنی و فلزات در نفت خام است که تأثیرات مخربی بر روی محیط‌زیست و سلامت بشر دارند. میزان گوگرد موجود در نفت خام بسته به نوع و محل مخزن بین 0/1 تا 5 درصد وزنی متغیر است [1]. ترکیبات گوگردی پس از احتراق در موتورهای بنزینی و دیزلی باعث نشر گازهای اکسید گوگردی (SOx) می‌شوند که موجب فراهم آوردن باران‌های اسیدی می‌شود و باعث از بین رفتن جنگل‌ها و سایر اکوسیستم طبیعی است [2]. همچنین مشتقات گوگردی باقی‌مانده در نفت موجب مسمومیت و غیرفعال شدن سایت‌های فعال کاتالیست‌ها و خوردگی خطوط لوله، پمپ‌ها و تجهیزات فرایندی می‌شود [2, 3]. با توجه به اعلام سازمان حمایت از محیط‌زیست

آمریکا (EPA¹) پیش‌بینی شده بود که میزان گوگرد در سوخت‌های بنزینی در سال 2007 به 500ppm و تا سال 2010 این مقدار در سوخت‌های بنزینی و دیزلی به 15ppm برسد [4]. در بین روش‌های موجود برای کاهش مقادیر گوگرد ترکیبات نفتی، روش گوگردزدایی هیدروژنی (HDS²) به‌صورت صنعتی برای این امر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش یک فرایند کاتالیستی است که نیازمند دماهای بالا (تا 400°C) و فشار بالا (تا 100bar) است [5]. این روش به‌طور مؤثر در حذف ترکیب‌های مرکپتان، سولفید و دی سولفید کاربرد دارد ولی به‌علت واکنش‌پذیری کم ترکیبات گوگردی تیوفنی مانند بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن و 4 و 6-دی متیل دی‌بنزوتیوفن، با هیدروژن، برای حذف مقادیر گوگرد به زیر 30ppm، نیازمند دمای بسیار بالا، راکتور با اندازه بزرگ و دبی بسیار زیاد گاز هیدروژن است که در این صورت این روش صرفه اقتصادی نخواهد داشت [6]. گوگردزدایی جذبی یکی از روش‌های اقتصادی و دوستدار محیط‌زیست است. این فرایند به‌علت شرایط عملیاتی ساده و در دسترس بودن جاذب‌های مورد استفاده و همچنین راهکارهای ساده برای احیای جاذب مانند روش دمایی یا شستشو با حلال یکی از فرایندهای جایگزین و یا یک فرایند ترکیبی با روش مرسوم، جهت گوگردزدایی عمیق مورد توجه است. از جمله جاذب‌هایی که در این فرایند به کار می‌روند می‌توان به اکسیدهای فلزی، آلومینا، سیلیکا³، ترکیبات چارچوب فلز-آلی (MOF⁴)، کربن فعال و ترکیبات متنوعی از زئولیت‌ها مانند ZSM-5، MCM-41، Na-Y و SBA-15 اشاره کرد [6, 7].

سبوس برنج یک محصول جانبی در فراوری برنج است که به‌طور معمول از کل برنج شالیزار 20% تبدیل به سبوس برنج می‌شود. مواد اصلی تشکیل‌دهنده سبوس برنج در حدود 70-80% مواد آلی مانند سلولز و لیگنین است. 20-30% باقی‌مانده، شامل بخش غیر آلی سبوس برنج است و عمدتاً از سیلیکا و مقادیر اندکی از اکسید فلزات قلیایی تشکیل شده است. محصول حاصل از احتراق سبوس برنج، شامل خاکستر است که اصطلاحاً خاکستر سبوس برنج نام دارد و در حدود 20-25% سبوس اولیه را تشکیل می‌دهد. خاکستر سبوس برنج به‌علت غنی بودن از سیلیکا می‌تواند به‌عنوان منبعی برای تولید سیلیکا به‌کار گرفته شود [8]. خاکستر سبوس برنج به‌علت خواص منحصر به فرد خود در حوزه جذب یون فلزات سنگین مانند سرب، مس، حذف آلاینده‌های رنگی از آب، ماده افزودنی به بتن برای افزایش استحکام آن، جاذب مواد آلی مانند پیکولین⁵ و پیریدین⁶ و پایه برای نیکل به‌عنوان کاتالیست فرایند هیدروژناسیون⁷ روغن‌های غیراشباع کاربرد دارد [9]. درصد مواد سازنده خاکستر سبوس برنج مطابق جدول 1 گزارش شده است.

جدول 1- ترکیب درصد مواد سازنده خاکستر سبوس برنج [9]

Formola	Wt. %
SiO ₂	95.41
Al ₂ O ₃	0
Fe ₂ O ₃	0.82
MgO	1.24
SO ₃	0.07
Na ₂ O	0.22
K ₂ O	1.65
CaO	0

سیلیکای آمورف به‌روش‌های مختلف حرارتی و شیمیایی از سبوس برنج استخراج می‌شود. ذکر این نکته لازم است در عملیات احتراق سبوس برنج، سیلیکای کریستالی به‌وجود می‌آید که اگر دما کنترل شود، سیلیکای آمورف با فعالیت بالا، سطح

1. Environmental Protection Agency (EPA)
 2. Hydrodesulfurization (HDS)
 3. Silica
 4. Metal-Organic Framework (MOF)
 5. Pycoline
 6. Pyridine
 7. Hydrogenation

ویژه بالا و اندازه ذرات متناسب تولید می‌شود. هاماد و همکاران [10] در بررسی تجزیه حرارتی سبوس برنج به این نتیجه رسیدند که خاکستر سبوس برنج در دمای پایین‌تر از 500°C تا 600°C شکل می‌گیرد و دو فرم کریستالی سیلیکا شامل کریستوبالیت⁸ و تریدمیت⁹ به ترتیب در دمای 800°C و 1150°C تشکیل می‌شود. هدف اصلی این تحقیقات تولید سیلیکا با خلوص بالاست. احتراق مستقیم یکی از روش‌های قدیمی و بسیار پرکاربرد برای تولید انرژی از ضایعات کشاورزی است. محصول احتراق سبوس برنج در بویلرها¹⁰، تولید حرارت جهت ایجاد بخار و خاکستر است. خاکستر تولیدی در صورت کنترل دما دارای بیش از 85% سیلیکای آمورف است [11]. در روش احتراقی بدون تصفیه با اسید و یا قلیا میزان خلوص سیلیکای تولیدی در بهترین حالت 95% و یا کمتر است که بقیه شامل اکسیدهای قلیایی و ناخالصی‌های دیگر است. به همین علت روش‌های شیمیایی به‌علاوه پتانسیل تولید سیلیکا با خلوص بالای 99%، در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. سونگ و همکاران [12] از روش تاگوچی¹¹ برای تولید سیلیکا با خلوص بالا استفاده کردند. آن‌ها با ترکیب مراحل اسیدشویی، کلسیناسیون¹² و قلیاشویی¹³ گزارش کردند که خلوص سیلیس تولیدی 99/89% است. کاوالکلنتی و همکاران [13]، در سال 2015، فرایند گوگردزایی توسط خاکستر سبوس برنج و بررسی تأثیر اصلاح با فلز نیوبوم به میزان 2-15 درصد وزنی به روش تلقیح را مورد آزمایش قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که اصلاح با فلز نیوبوم به‌صورت کیفی بر روی ساختار آمورف خاکستر سبوس برنج تأثیری ندارد و آن‌ها دریافتند که بیشترین میزان جذب ماده 2 و 4-تری‌متیل‌پنتاتیوفن توسط جاذب اصلاح‌شده با 5 درصد وزنی فلز در مدت زمان 4 ساعت به میزان 36/6 mg/g است. یو و همکاران [14]، در سال 2010، به بررسی جذب دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل و دیزل تجاری توسط سبوس برنج فعال‌شده با اسید فسفریک پرداختند. آن‌ها با بررسی تأثیر دمای فعال‌سازی (در سه دمای 400-450-500 درجه سلسیوس) و نسبت اسید به سبوس (در نسبت‌های 1:1، 1:1، 3:1، 4:1) دریافتند که در نسبت 3:1 و دمای 450°C بیشترین میزان جذب برای سوخت مدل برابر 28/89 mg/g حاصل می‌شود. این پژوهش با هدف ارائه راهکار برای مدیریت پسماند کشاورزی سبوس برنج و همچنین کاهش مقادیر گوگرد سوخت‌ها از طریق استخراج سیلیکا با خلوص بالا و آمورف از خاکستر سبوس برنج و بارگذاری فلزهای مس، روی و سرب بر روی سیلیکا و بررسی اثربخشی آن‌ها بر روی میزان جذب گوگرد از سوخت مدل انجام‌شده است.

مواد و روش

مواد

4 و 6-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) به‌عنوان ماده گوگردی از شرکت HAOHSHA INDUSTRY چین با خلوص 97%، نرمال هپتان (n-heptane) به‌عنوان حلال در فرایند گوگردزایی از شرکت CHEM-LAB NV بلژیک با خلوص 99%، هیدروکلریک اسید 37% به‌منظور اسید شویی و سدیم هیدروکسید 95% به‌منظور قلیا شویی در استخراج سیلیکا از خاکستر سبوس برنج از شرکت دکتر مجللی، نیترات مس 3آبه ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)، نیترات روی 4آبه ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) و نیترات سربیم 6آبه ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) هر سه با خلوص 99% به‌منظور بارگذاری بر روی سطح سیلیکا از شرکت Merck آلمان تهیه شد.

1. Crystobalite
2. Tridimite
3. Boiler
4. Taguchi
5. Calcination
6. Alkali-treatment

روش سنتز

ابتدا سبوس برنج توسط هیدروکلریک اسید یک مولار با نسبت یک گرم سبوس برنج در 10cc اسید جهت حذف فلزهای سنگین، اسید شویی می‌شود و سپس با چندین مرحله شستشو با آب مقطر سبوس برنج عاری از اسید می‌شود. در مرحله بعدی سبوس برنج در دمای 700°C به مدت 3 ساعت در کوره کلسینه می‌شود و پس از کلسیناسیون، خاکستر سبوس برنج (RHA^{14}) به دست می‌آید. خاکستر سبوس برنج توسط سدیم هیدروکسید یک مولار با نسبت 10 گرم خاکستر سبوس برنج در 60cc محلول سدیم هیدروکسید، قلیا شویی می‌شود و سپس فیلتراسیون صورت می‌گیرد تا محلول سدیم سیلیکات از خاکستر سبوس برنج جدا شود، محلول سدیم سیلیکات توسط هیدروکلریک اسید یک مولار تا رسیدن به pH برابر 7، تیتراسیون می‌شود و تا زمان تشکیل هیدروژل اختلاط انجام می‌گیرد. بر روی هیدروژل حاصل 24 ساعت پیرسازی¹⁵ صورت می‌گیرد؛ سپس چندین مرحله با آب مقطر شستشو انجام می‌شود و در نهایت با فیلتراسیون، جامد حاصل که حاوی سیلیکا است جدا می‌شود و در دمای 140°C توسط خشک‌کن به مدت 12 ساعت خشک می‌شود. این جاذب سیلیون دی اکسید (SiO_2) نام‌گذاری می‌شود.

در مرحله بعد، مس، روی و سریم به میزان 13% وزنی فلز به روش تلقیح بر روی پایه سیلیکا بارگذاری می‌شود. برای این منظور برای سنتز این سه جاذب 1/48 گرم از نیترات مس، 1/56 گرم از نیترات روی و 1/2 گرم از نیترات سریم در 100cc آب مقطر حل می‌شود و پس از حل شدن کامل نیترات فلزها، به میزان 2/61 گرم پایه سیلیکایی به محلول بالا اضافه می‌شود. محلول‌های حاصل در دور مناسب به مدت 2 ساعت در دمای 80°C توسط همزن مغناطیسی مخلوط می‌شوند. پس از مدت‌زمان ذکر شده محلول‌ها به مدت 24 ساعت در دمای 100°C درون خشک‌کن قرار می‌گیرد تا نمونه‌ها خشک شوند و در نهایت در دمای 350°C به مدت 5 ساعت در کوره کلسینه می‌شوند. جاذب‌ها به ترتیب CuO/SiO_2 ، ZnO/SiO_2 و $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ نام‌گذاری می‌شوند.

تعیین مشخصات جاذب‌ها

مساحت سطح ویژه، حجم و ساختار حفره‌ها توسط ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن مایع در دمای 77K توسط دستگاه BET مدل Belsorp mini ساخت کشور ژاپن صورت گرفت. نمونه‌ها به مدت 4 ساعت در دمای 150°C در خلأ تحت عملیات پیش‌تصفیه گاززدایی¹⁶ قرار گرفت. ارزیابی مورفولوژی سطح جاذب‌ها، شکل ذرات و همچنین توزیع عناصر بر روی سطح توسط آزمون FESEM بررسی شد. جهت انجام این آنالیز از میکروسکوپ مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN مجهز به دستگاه EDX جهت آنالیز کمی و توزیع عناصر استفاده شد.

فرایند گوگردزدایی جذبی

فرایند گوگردزدایی جذبی توسط جاذب‌های سنتز شده، به صورت سیستم ناپیوسته و در دمای محیط صورت گرفت. ابتدا سوخت مدل با ترکیب 4 و 6-دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن با نرمال هپتان در غلظت‌های 250، 500، 750 و 1000 ppm تهیه شد. سپس، در هر آزمون گوگردزدایی، میزان 0/2 گرم جاذب به 10cc سوخت مدل (نسبت سوخت به جاذب برابر 50cc/g) با غلظت مدنظر اضافه شد تا پس از 3 ساعت اختلاط، فرایند به نقطه تعادل برسد. سپس، مخلوط سوخت و جاذب توسط سانتریفیوژ در دور 2000rpm در مدت 5 دقیقه جدا شد.

1. Rice Husk Ash
2. Aging
3. Degas

تعیین غلظت نمونه‌های گوگردزدایی شده

برای تعیین غلظت سوخت، پس از آزمایش جذب سطحی، از دستگاه طیف سنج نورمرئی-فرابنفش (UV-VIS) مدل UV160A ساخت شرکت Shimadzu ژاپن در طول موج 284nm استفاده شد. محاسبه میزان ظرفیت جذبی تعادلی و درصد گوگردزدایی توسط معادله (1) و (2) صورت می‌گیرد:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

$$\text{sulfur removal\%} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (2)$$

در روابط بالا q_e ظرفیت جذب گوگرد بر روی جاذب در نقطه تعادلی برحسب mg S/g adsorbent، C_0 و C_e به ترتیب غلظت اولیه و غلظت تعادلی برحسب ppm، V حجم سوخت استفاده شده برحسب ml و M جرم جاذب برحسب g است.

نتایج و بحث

نتایج تعیین مشخصات فیزیکی - شیمیایی جاذب‌ها

آنالیز XRF

ترکیب شیمیایی سیلیکای مستخرج از سبوس برنج در جدول 2 آورده شده است. نتایج نشان می‌دهند که خلوص سیلیکای تولید شده در حدود 98/7% درصد است. همچنین مشاهده می‌شود که میزان ناخالصی‌های فلزی در اثر انجام فرایند استخراج اسیدی به صورت محسوسی کاهش یافته است.

جدول 2- ترکیب شیمیایی سیلیکای مستخرج از سبوس برنج

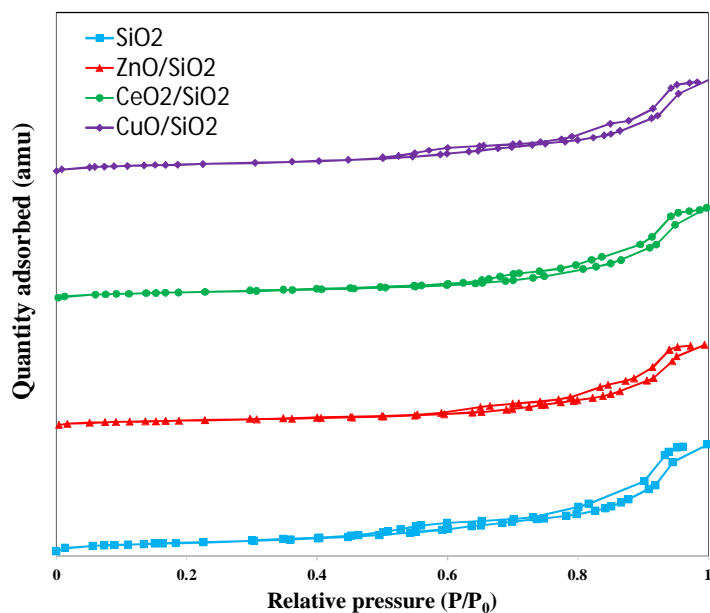
Table2. Chemical composition of silica from rice husk

Hg	Ni	Fe ₂ O ₃	CaO	Cl	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	ترکیب شیمیایی
0.07	0.01	0.14	0.21	0.14	0.29	98.76	0.04	0.08	0.28	درصد

آنالیز جذب و دفع نیتروژن

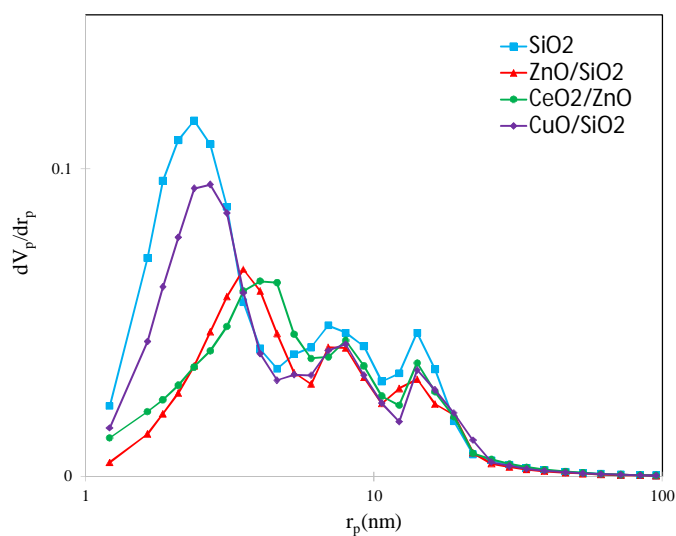
شکل 1، منحنی جذب و واجذب نیتروژن را برای نمونه‌های SiO₂، CuO/SiO₂، ZnO/SiO₂، CeO₂/SiO₂ نشان می‌دهد. منحنی ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن برای تمامی جاذب‌ها در دسته‌بندی نوع چهارم آیوپاک قرار می‌گیرند، که نشان‌دهنده جذب بر روی جامدهای مزو حفره از طریق جذب چندلایه است. در ابتدا و در فشار نسبی‌های پایین، جذب مانند جامدهای ماکرو حفره صورت می‌گیرد ولی در فشار نسبی‌های بالا مقدار جذب به علت چگالش موئینگی در مزو حفره‌ها افزایش می‌یابد. مطابق شکل 1 در فشار نسبی 0/95 جذب در خط با شیب نسبتاً ثابت حرکت می‌کند و عملاً جذبی صورت نمی‌گیرد که این امر به علت پر شدن مزو حفره‌ها است. همان‌طور که مشخص است در فشار نسبی بالاتر از 0/6 ظرفیت جذب افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده وجود برخی میکرو حفره‌ها در ساختار جاذب‌هاست. محل وصل شدن منحنی واجذب برای نمونه‌های SiO₂، CuO/SiO₂ که در فشار نسبی کمتر از 0/64 رخ داده است، نشان‌دهنده این است که اندازه برخی حفره جاذب‌های یادشده به سمت میکرو متمایل است، در حالی که برای جاذب‌های ZnO/SiO₂ و CeO₂/SiO₂ به سمت مزو حفره متمایل است [15]. به علت اینکه چگالش موئینگی و تبخیر در یک فشار یکسان رخ نمی‌دهد، در منحنی‌های جذب و واجذب نیتروژن جاذب‌های سنتز شده حلقه‌های هیسترسیس¹⁷ ایجاد شده است. مطابق دسته‌بندی آیوپاک هیسترسیس ایجادشده از نوع H1 است، که نشان‌دهنده این مسئله است که هندسه شکل حفره‌ها استوانه‌ای بوده و سایز حفره‌ها یکنواختی نسبی بالایی دارند و حفره نمونه‌ها به آسانی به هم متصل هستند

1. Hysteresis



شکل 1- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن برای نمونه‌های سنتز شده
Figure 1- N2 adsorption- desorption isotherm for synthesized samples

شکل 2 مربوط به بررسی توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌ها است. همان‌طور که واضح است به‌طور میانگین بخش زیاد توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌ها در محدوده مزو (2-50nm) بوده ولی بخشی از میزان جذب نیتروژن برای نمونه‌های SiO₂، CuO/SiO₂ در بازه 2-5nm صورت گرفته و همان‌طور که در بخش قبلی اشاره شد، جاذب‌های یادشده حفره‌های میکرو بیشتری نسبت به سایر جاذب‌ها دارند.



شکل 2- توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌های سنتز شده
Figure 2- The pore size distribution of the synthesized samples

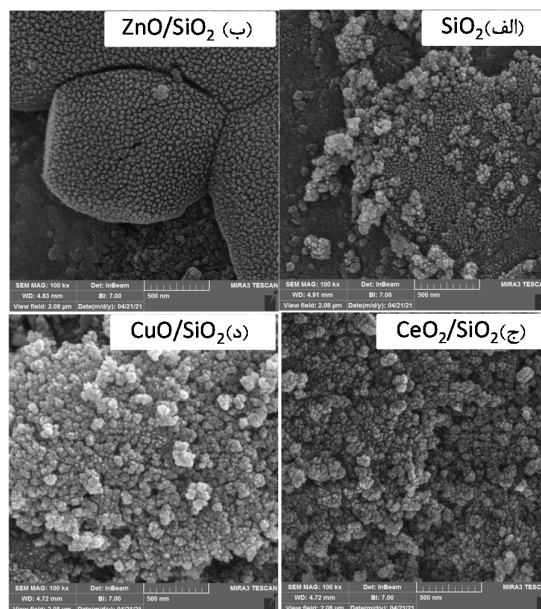
جدول 3، خواص بافتی نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد که توسط آنالیز جذب و واجذب نیتروژن محاسبه شده است. به‌طور کلی با اصلاح سطح توسط فلزهای روی، سریم و مس، حجم کل حفره‌ها و سطح ویژه جاذب‌ها کاهش یافته است. علت کاهش کم سطح ویژه جاذب CuO/SiO_2 (کاهش در حدود $40\text{m}^2/\text{g}$) نسبت به سایر جاذب‌ها می‌تواند به علت پراکندگی خوب گونه‌های فعال در کانال‌های مزو پایه سیلیکا باشد. جاذب $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ نیز دارای گونه‌های اکسید سریم است و چون این ذرات اندازه بزرگی دارند، می‌تواند یکی از علت‌های کاهش سطح ویژه و مسدود شدن برخی حفره‌های موجود در سطح سیلیس باشد. بارگذاری فلز روی بر وروی سیلیکا کاهش زیادی در سطح و حجم حفره‌ها را به وجود آورده است. این پدیده به این علت است که گونه‌های ZnO علاوه بر سطح، در منافذ سیلیس متخلخل نیز رسوب کرده و باعث مسدود شدن حفره‌ها شده و به این علت سطح ویژه کاهش می‌یابد.

جدول 3- خواص بافتی نمونه‌های سنتز شده
Table 3- Textural properties for synthesized samples

Sample	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{mic}} (\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{Ext}} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_t (\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{mic}} (\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{\text{meso}} (\text{cm}^3/\text{g})$
SiO_2	252.12	250.44	1.69	57.93	0.91	57.01
ZnO/SiO_2	165.76	160.41	5.35	38.08	0.66	37.42
$\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$	193.88	192.11	1.77	44.55	0.77	43.78
CuO/SiO_2	214.67	213.18	1.49	49.32	0.78	48.54

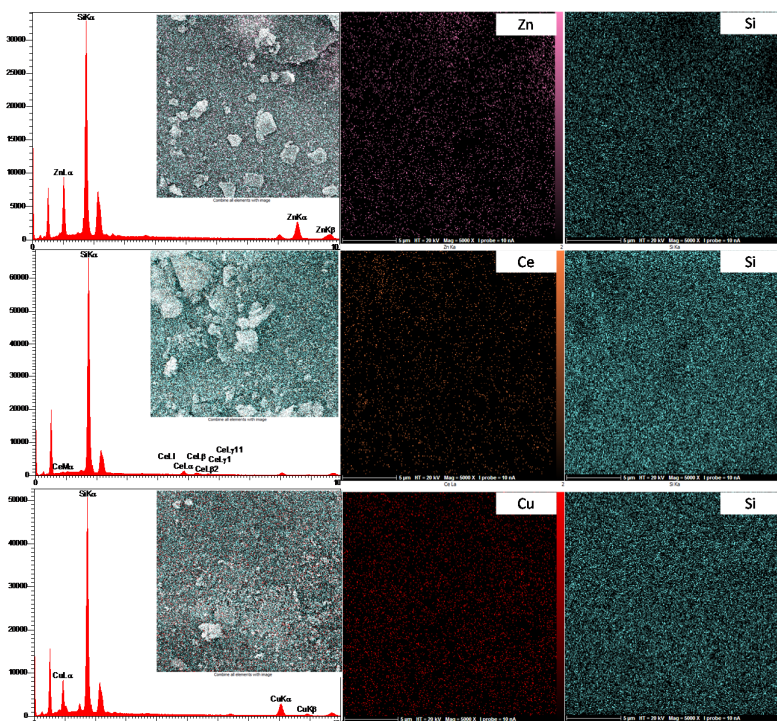
آنالیز FESEM

در شکل 3، تصاویر FESEM نمونه‌های (الف) SiO_2 ، (ب) ZnO/SiO_2 ، (ج) $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ و (د) CuO/SiO_2 در مقیاس 500nm ارائه شده است. نمونه‌های SiO_2 ، CuO/SiO_2 و $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ شامل تجمع توده‌ای با هندسه ذرات کروی و ابعاد نانویی 2-50nm و توزیع اندازه ذرات نسبتاً یکسان است. همچنین، با تغییر نوع فلز بارگذاری شده، تغییر اساسی در مورفولوژی سطح ملاحظه نمی‌شود. در نمونه ZnO/SiO_2 وجود ذرات مکعبی شکل که در سطح مکعب‌ها توزیع منظمی از ذرات کروی وجود دارد مشاهده می‌شود. یکی از علت‌های کاهش قابل توجه سطح این جاذب نسبت به سایر جاذب‌ها می‌تواند شکل‌گیری ذرات مکعبی بر روی پایه باشد.



شکل 3- تصاویر SEM نمونه‌های SiO_2 ، ZnO/SiO_2 ، $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ و CuO/SiO_2
Figure 3- SEM images of SiO_2 ، ZnO/SiO_2 ، $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ و CuO/SiO_2

آنالیز EDX جهت بررسی نحوه توزیع فاز فعال در ساختار جاذب‌ها و همچنین برای اثبات وجود فلزات بارگذاری شده در پایه سیلیکایی ضروری است. همان‌طور که در شکل 4 مشاهده می‌شود، وجود پیک‌های متوسط مربوط به فلزات روی، سریم و مس، حضور فلزهای مذکور را در سطح جاذب اثبات می‌کند. با دقت در تصویر آنالیز نقشه نقطه‌ای مربوط به فلزهای بارگذاری شده در سطح پایه می‌توان گفت فلزات روی، سریم و مس به خوبی در سطح جاذب توزیع شده‌اند.



شکل 4- آنالیز نقشه نقطه‌ای برای نمونه‌های ZnO/SiO_2 و $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ و CuO/SiO_2
Figure 4- EDX.Mapping analysis for ZnO/SiO_2 , $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, and CuO/SiO_2 samples

ارزیابی عملکرد جاذب‌ها در فرایند گوگردزایی جذبی مطالعات تعادلی

بررسی ایزوترم جذب جهت بهینه‌سازی مصرف جاذب و همچنین بررسی تأثیر غلظت ماده گوگردی و جاذب بر هم، اهمیت ویژه‌ای دارد. مهم‌ترین ایزوترم‌های جذبی که در این پژوهش بررسی شدند عبارتند از: ایزوترم فرندلیج¹⁸، لانگمویر¹⁹ و دوبینین-رادوشکوویچ²⁰ که در ادامه هر کدام از مدل‌ها شرح داده خواهند شد. ایزوترم لانگمویر برای جذب سطحی تعادلی دینامیک روی سطح‌های کاملاً همگن کاربرد دارد و جذب تک لایه برای سطح جاذب در نظر می‌گیرد، ایزوترم لانگمویر به صورت رابطه (3) نمایش داده می‌شود [16].

$$q_e = q_1 \frac{(k_1 C_e)}{1 + k_1 C_e} \quad (3)$$

در این رابطه q_e و q_1 میزان جذب در نقطه تعادل و مقدار جذب تک لایه برحسب mg/g ، k_1 برحسب $1/\text{mg}$ مرتبط با انرژی جذب است که هر دو، جزء ثابت‌های ایزوترم لانگمویر اند. برای بررسی مطلوب بودن فرایند جذب، از پارامتر بدون بعد R_1 یا همان فاکتور جداسازی²¹ استفاده می‌شود که طبق رابطه (4) تعریف می‌شود [17].

$$R_1 = \frac{1}{1 + k_1 C_0} \quad (4)$$

1. Freundlich Isotherm
2. Langmuir Isotherm
3. Dubinin- Radushkevich(D-R)
4. Separation factor

اگر R_1 بزرگ‌تر از یک باشد جذب نامطلوب است، اگر برابر با یک باشد جذب خطی است، اگر برابر صفر باشد جذب برگشت‌ناپذیر است و اگر $0 < R_1 < 1$ باشد جذب مطلوب است.

ایزوترم فرندلیچ جذب بر روی سطح ناهمگن را توصیف می‌کند. در این مدل فرض می‌شود سطح جاذب دارای سایت‌های فعال با میزان تمایل به جذب مختلف است که در ابتدا سایت‌های جذب قوی‌تر پر می‌شوند و بقیه به ترتیب استحکامشان پر می‌شوند. این ایزوترم، جذب را به صورت چندلایه در نظر می‌گیرد. ایزوترم فرندلیچ مطابق رابطه (5) نمایش داده می‌شود.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

K_F ثابت فرندلیچ برحسب $\frac{\text{mg}}{\text{g}} \left(\frac{\text{lit}}{\text{mg}}\right)^{1/n}$ که با ظرفیت جذب مرتبط است و n ثابت بدون بعد فرندلیچ است که با استحکام پیوند، ارتباط دارد. اگر n برابر یک باشد جذب خطی است اگر کوچک‌تر از یک باشد جذب نامطلوب است و اگر n بزرگ‌تر از یک باشد مکانیزم غالب جذب فیزیکی است و مدل مطلوب است [17].

ایزوترم دوبینین - رادوشکویچ در محدوده غلظت‌های پایین معتبر است و می‌تواند برای توصیف جذب بر روی هر دو سطح همگن و ناهمگن به کار رود. ایزوترم دوبینین - رادوشکویچ به فرم رابطه (6) نشان داده می‌شود [18].

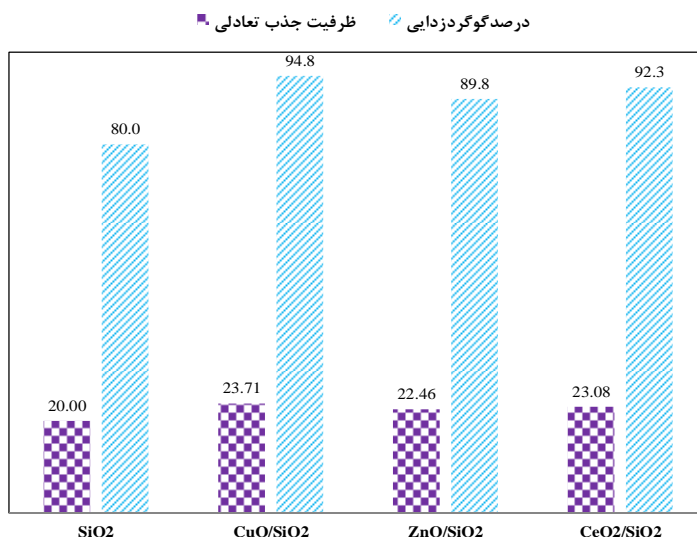
$$q_e = q_{DR} \cdot \exp\left(-B_{DR} \left[RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)\right]^2\right) \quad (6)$$

q_{DR} بیشترین میزان جذب ایزوترم را با واحد mg/g نشان می‌دهد، ترم $[RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})]^2$ ثابت پلانی²² و مرتبط با غلظت تعادلی است، B_{DR} ثابت ایزوترم دوبینین - رادوشکویچ با واحد mol^2/J^2 که مربوط به انرژی جذب، R ثابت جهانی گازها $(8/314 \text{ J/mol.K})$ و T دمای مطلق برحسب کلوین است.

جهت تعیین مکانیزم جذب می‌توان از پارامتر E استفاده کرد که تغییر انرژی آزاد برحسب kJ/mol که برای انتقال یک مول از جذب‌شونده از فاصله بی‌نهایت در محلول به سطح جاذب نیاز است، تعریف می‌شود. پارامتر E به شکل رابطه (7) تعریف می‌شود [19].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad (7)$$

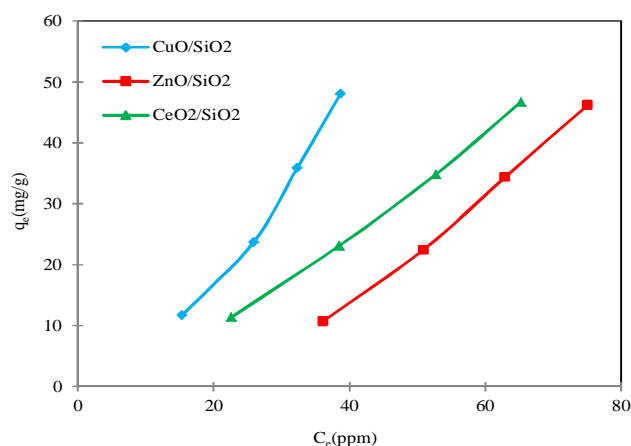
اگر E کوچک‌تر از 8 باشد جذب فیزیکی غالب است اگر بین 8 و 16 باشد مکانیزم تبادل یون غالب است. شکل 5، ظرفیت جذب تعادلی بر حسب mg/g و همچنین درصد گوگردزایی را برای جاذب‌های CuO/SiO_2 ، SiO_2 ، ZnO/SiO_2 ، $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ در غلظت 500ppm نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عملکرد جاذب‌ها پس از افزودن فلزات مس، روی و سریم، به صورت محسوسی افزایش می‌یابد.



شکل 5- ظرفیت جذب تعادلی و درصد گوگردزدایی برای جاذب‌های سنتز شده در 500ppm

Figure 5- Equilibrium adsorption capacity and desulfurization percentage for synthesized adsorbents at 500 ppm

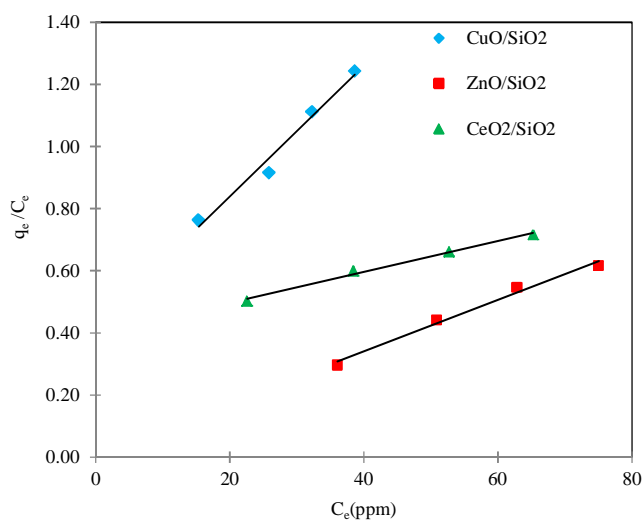
شکل 6، میزان ظرفیت جذب تعادلی q_e برحسب غلظت تعادلی نهایی سوخت C_e را برای جاذب‌های CuO/SiO_2 ، $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ و ZnO/SiO_2 نشان می‌دهد. همچنین، این نمودار نشان‌دهنده تأثیر غلظت سوخت بر روی ظرفیت جذب تعادلی است. همان‌طور که مشخص است با افزایش غلظت ماده گوگردی در سوخت، میزان ظرفیت جذب تعادلی برای تمامی جاذب‌ها افزایش می‌یابد، زیرا با افزایش تعداد مولکول‌های ماده گوگردی احتمال تماس مولکول‌ها با سطح جاذب افزایش یافته و در نتیجه مولکول‌های بیشتری توسط سایت‌های فعال، جذب شده و منجر به افزایش ظرفیت جذب تعادلی می‌شود. همان‌طور که در شکل مشخص است، جاذب اصلاح‌شده توسط فلز مس در غلظت‌های مورد بررسی عملکرد بهتری نسبت به سایر جاذب‌ها دارد. آرایش الکترونی مس به صورت $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ است و این فلز توانایی تشکیل کمپلکس π با اتم گوگرد موجود در حلقه بنزنی را دارد و باعث می‌شود فلز مس نسبت به ترکیبات گوگردی انتخاب‌پذیرتر باشد.



شکل 6- داده‌های آزمایشگاهی برای نمونه‌های سنتز شده (0/2g جاذب، 10cc سوخت مدل با غلظت‌های اولیه مختلف)

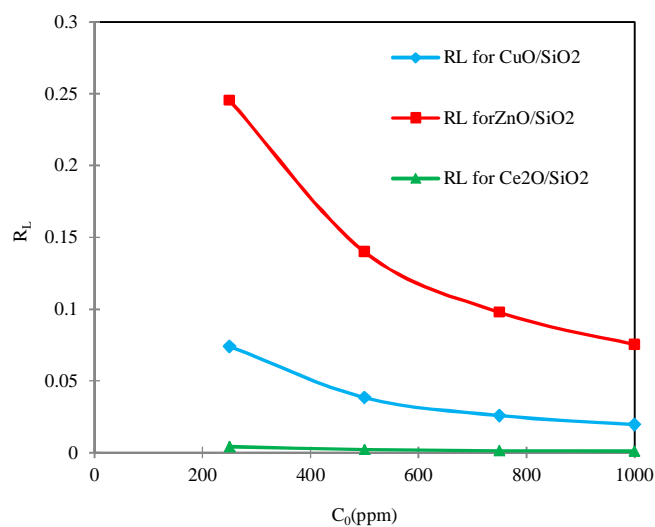
Figure 6- Experimental dataes for synthesized samples (0.2g adsorbent, 10cc model fuel with different initial concentrations)

شکل‌های 7، 9 و 10 فرم خطی برای ایزوترم‌های لانگمویر، فردلیچ و دوبینین-رادوشکویچ را برای نمونه‌های ZnO/SiO_2 ، CeO_2/SiO_2 و CuO/SiO_2 نشان می‌دهد. نمودارهای حاصل، از رگرسیون خطی معادلات با داده‌های آزمایشگاهی حاصل شده است.

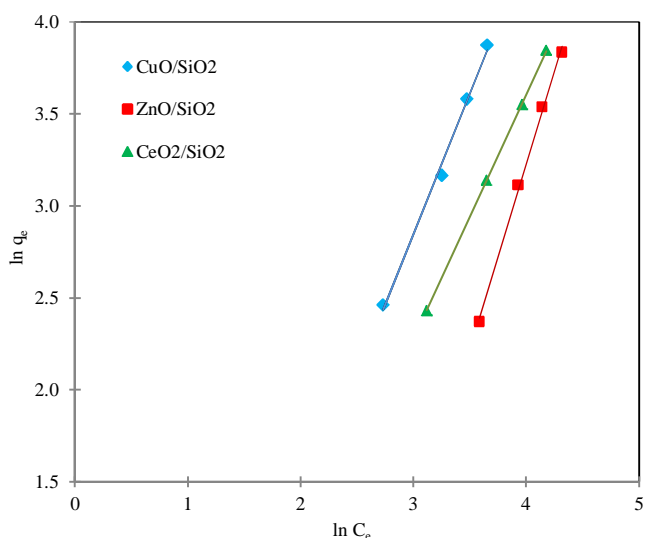


شکل 7- فرم خطی ایزوترم لانگمویر
Figure 7- Linear form of Langmuir isotherm

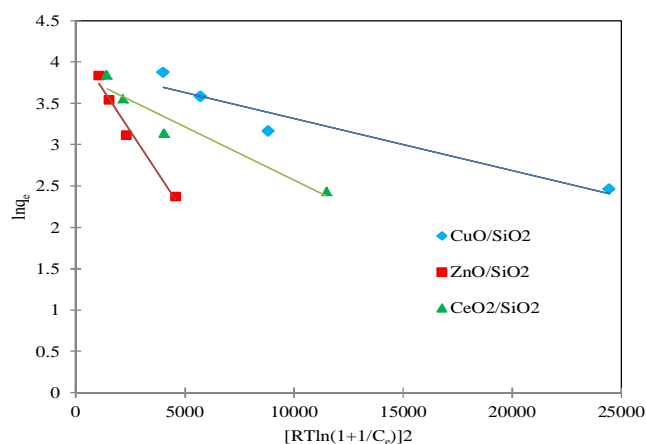
فاکتور جداسازی یا همان R_L برای بررسی مطلوب بودن فرایند جذب مطابق ایزوترم لانگمویر ضروری است. بنابراین، مطابق شکل 8 این پارامتر برای هر سه جاذب در تمامی غلظت‌ها بین صفر و یک است و شرط مطلوب بودن فرایند جذب را اثبات می‌کند. ذکر این نکته لازم است فاکتور جداسازی برای جاذب CeO_2/SiO_2 به صفر نزدیک است و احتمالاً جذب در این جاذب برگشت‌ناپذیر بوده و ممکن است در احیای جاذب توسط حلال و یا احیا توسط دما نسبت به سایر جاذب‌ها مشکل‌تر باشد.



شکل 8- تغییرات فاکتور جداسازی با غلظت اولیه سوخت
Figure 8- Change of Separation factor (R) as a function of initial concentration of fuel



شکل 9- فرم خطی ایزوترم فرندلیچ
Figure 9- Linear form of Freundlich Isotherm



شکل 10- فرم خطی ایزوترم دوبینین-رادوشکویچ
Figure 10- Linear form of Dubinin-Radushkevich Isotherm

مطابق جدول 4، مربع خطها برای هر سه جاذب طبق ایزوترم لانگمویر نزدیک به یک بوده و می توان گفت جذب سطحی صورت گرفته با دقت بالایی از ایزوترم لانگمویر تبعیت می کند. گرچه داده های آزمایش تعادل با دقت بسیار بالایی توسط معادله خطی ایزوترم فرندلیچ توضیح داده می شود، ولی با توجه به بحث های صورت گرفته، این ایزوترم تنها در حالتی معتبر است که پارامتر n بزرگتر از یک به دست آید. بنابراین، این نوع همدمای برای مطالعات تعادلی جاذب های ذکر شده در این پژوهش مطلوب نیست. مربع خط برای جاذب ZnO/SiO₂ برابر 0/977 است و دقت قابل قبولی دارد. همچنین، با تعیین پارامتر E برای جاذبها، مکانیزم غالب طبق مدل D-R، جذب فیزیکی است.

جدول 4- ضریب و ثابت ایزوترم‌های لانگمویر، فرنلدیچ و دوبینین-رادوشکویچ برای نمونه‌های سنتز شده

Table 4- Coefficient and constant of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms for synthesized samples

Isotherm	Parametrs	CuO/SiO ₂	ZnO/SiO ₂	CeO ₂ /SiO ₂
Langmuir	R ²	0.9772	0.9915	0.9872
	k _L (L/mg)	0.501	0.0123	0.9432
	q _L (mg/g)	47.619	204.08	120.48
Freundlich	R ²	0.9946	0.9975	0.9999
	k _F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	0.17	0.01	0.18
	N	0.66	0.5	0.75
Dubinin-Radushkevich	R ²	0.9239	0.9779	0.9364
	B _{DR} (mol ² /J ²)	0.000001	0.00004	0.00001
	q _{DR} (mg/g)	51.41	67.74	46.99
	E (KJ/mol)	0.707	0.111	0.223

مطالعات سینتیکی

فرایندهای جذب و دفع سطحی وابسته به زمان بوده و آگاهی از سرعت این فرایندها برای طراحی راکتور مناسب و ارزیابی سیستم جذب سطحی ضروری است. معادله‌های سینتیکی متعددی برای مدل‌سازی فرایند جذب سطحی ارائه شده است که در این تحقیق، معادله سرعت شبه درجه اول (PFO)²³ و شبه درجه دوم (PSO)²⁴ را برای جذب CuO/SiO₂ در زمان‌های 10، 30، 60، 120 و 180 دقیقه و غلظت 500ppm بررسی می‌شود. مدل سینتیک شبه درجه اول یکی از متداول‌ترین مدل‌های مورد استفاده در فرایند جذب است. این مدل زمانی که مکانیزم جذب به صورت فیزیکی باشد قابل استفاده است [20] و به صورت معادله (8) تعریف می‌شود:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

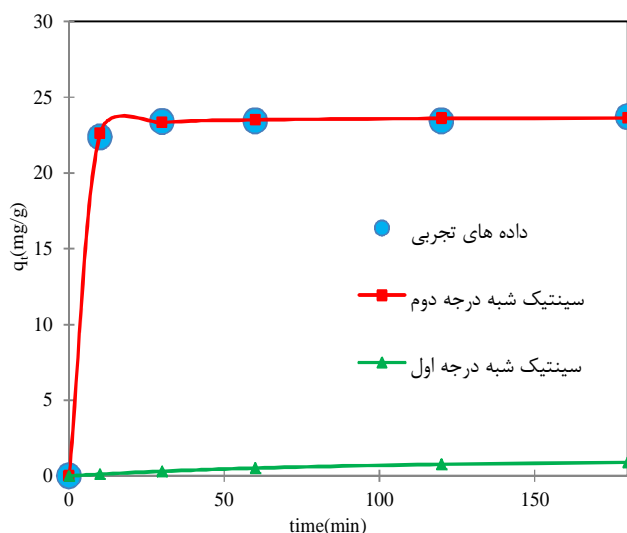
در رابطه (8)، q_t (mg/g) و q_e (mg/g) به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب در زمان t (min) و در زمان تعادل و k_1 (1/min) ثابت سرعت سینتیکی شبه درجه اول است.

فرض مدل سینتیکی شبه درجه دوم بر پایه فرایند جذب همراه با واکنش شیمیایی است. در جذب شیمیایی، ترکیبات موجود در سیال با برقراری پیوند شیمیایی با سطح جذب به آن می‌چسبند [20]. سینتیک شبه درجه دوم به صورت معادله (9) تعریف می‌شود:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (9)$$

در رابطه (9)، k_2 (g/mg.min) ثابت سرعت سینتیکی شبه درجه دوم است. سینتیک شبه درجه اول عموماً برای جذب فیزیکی کاربرد دارد و همان‌طور که در شکل 11 ملاحظه می‌شود داده‌های تجربی با دقت بسیار بالایی با سینتیک شبه درجه دوم به خوبی مطابقت دارد و سینتیک شبه درجه اول با R^2 برابر 0/82 خطای بسیار زیادی با نتایج آزمایشگاهی دارد. زیرا معادله شبه درجه دوم برای فرایندهایی که مکانیزم غالب جذب شیمیایی است، نتایج بهتری ارائه می‌دهد. همچنین، مشاهده می‌شود در 10 دقیقه ابتدایی فرایند جذب، 89/4% و 30 دقیقه پس از جذب 93/5% گوگردزایی صورت گرفته است. زیرا تعداد بسیار زیادی از سایت‌های فعال موجود در سطح جذب خالی بوده و باعث می‌شود جذب‌شونده به سرعت خود را به سطح جذب برساند و به همین علت غلظت جذب‌شونده در محلول در زمان‌های ابتدایی فرایند به سرعت کاهش می‌یابد.

1. Pseudo-first-order rate equation (PFO)
2. Pseudo-second order rate equation (PSO)



شکل 11- تأثیر زمان بر روی ظرفیت جذب تعادلی برای نمونه CuO/SiO_2 در غلظت 500ppm

Figure 11- Influence of time on equilibrium adsorption capacity for CuO/SiO_2 sample at 500 ppm

در جدول 5، پارامترهای سینتیکی برای معادلات شبه درجه اول و شبه درجه دوم توسط رگرسیون خطی محاسبه شده و نتایج گزارش شده است.

جدول 5- پارامترهای سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم برای جاذب CuO/SiO_2 در غلظت 500ppm

Table 5- Pseudo-first-order and Pseudo-second order kinetic parameters for CuO/SiO_2 adsorbent at 500 ppm

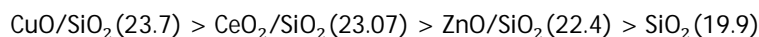
Kinetic models	Kinetic parametrs	CuO/SiO_2
Pseudo-first-order rate	R^2	0.8215
	k_1	0.012
	$q_e(\text{Theoretical})$	1.008
	$q_e(\text{Experimental})$	23.706
Pseudo-second order rate	R^2	0.999
	k_2	0.09
	$q_e(\text{Theoretical})$	23.69
	$q_e(\text{Experimental})$	23.706

نتیجه گیری

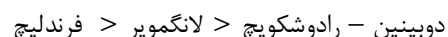
در این پژوهش برای استخراج سیلیس آمورف، ابتدا سبوس برنج توسط هیدروکلریک اسید وارد مرحله اسید شویی شد. سپس، کلسیناسیون سبوس برنج جهت تبدیل شدن به خاکستر انجام گرفت و در ادامه توسط محلول سود، عملیات استخراج انجام گرفت و در نهایت سیلیس موجود در محلول سدیم سیلیکات توسط تیتراسیون با اسید جدا شد. در ادامه جهت بهبود عملکرد سیلیس، بارگذاری مس، روی و سرب به میزان 13% وزنی فلز بر روی سیلیکا به روش تلقیح صورت گرفت. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نمونه‌ها در دسته‌بندی نوع چهارم آیوپاک قرار گرفت. همچنین، طبق هیسترسیس ایجاد شده در ایزوترم، هندسه حفره‌ها استوانه‌ای است. سطح ویژه نمونه‌های SiO_2 ، CuO/SiO_2 ، ZnO/SiO_2 و $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ به ترتیب برابر 165/76، 214/67، 252/12 و $193/88 \text{ m}^2/\text{g}$ و همچنین مشخص شد اندازه حفره‌های نمونه‌ها در محدوده مزو حفره‌ها است. ذرات به صورت فشرده و کروی

و توزیع اندازه ذرات نسبتاً یکسان در سطح پراکنده‌شده و با تغییر فلز بارگذاری شده تغییری در مورفولوژی کلی سطح ایجاد نشد.

با انجام آزمون‌های ناپیوسته جذب سطحی بیشترین ظرفیت جذب تعادلی (mg/g) برای نمونه‌ها در غلظت 500ppm به صورت زیر به دست آمد:



اکسید مس قادر است با اتم گوگرد موجود در حلقه بنزنی ترکیب گوگردی پیوند قوی π تشکیل دهد، این امر موجب افزایش انتخاب پذیری جاذب CuO/SiO_2 نسبت به حذف ترکیبات تیوفنی می‌شود. از بین ایزوترم‌های لانگمویر، فرندلیچ و دوینین-رادوشکوویچ، میزان دقت بالای مطابقت با داده‌های آزمایشگاهی به شکل زیر حاصل شد:



ایزوترم فرندلیچ برای فرایند مورد بررسی در این پژوهش مطلوب نبود بنابراین، ایزوترم لانگمویر جهت محاسبات مقدار جاذب لازم و بررسی رفتار جذب تعادلی در این فرایند مناسب است. همچنین، با بررسی سینتیک جذب، معادله شبه درجه دوم برای جاذب CuO/SiO_2 با دقت بسیار بالایی برازش شد. بنابراین، معادله شبه درجه دوم برای بررسی سرعت جذب در این پژوهش مناسب است.

منابع

1. M. Muzic, K. Sertic-Bionda, Z. Gomzi, S. Podolski, and S. Telen, "Study of diesel fuel desulfurization by adsorption," *Chemical engineering research and design*, 88, No. 4, 2010, pp. 487-495.
2. A. Stanislaus, A. Marafi, and M. S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production," *Catalysis today*, 153, No. 1-2, 2010, pp. 1-68.
3. M. Seredych and T. J. Bandoz, "Template-derived mesoporous carbons with highly dispersed transition metals as media for the reactive adsorption of dibenzothiophene," *Langmuir*, 23, No. 11, 2007, pp. 6033-6041.
4. C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel," *Catalysis today*, 86, No. 1-4, 2003, pp. 211-263.
5. K. G. Knudsen, B. H. Cooper, and H. Topsøe, "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel," *Applied Catalysis A: General*, 189, No. 2, 1999, pp. 205-215.
6. F. Tian, Q. Shen, Z. Fu, Y. Wu, and C. Jia, "Enhanced adsorption desulfurization performance over hierarchically structured zeolite Y," *Fuel processing technology*, 128, 2014, pp. 176-182.
7. M. Xue *et al.*, "Preparation of cerium-loaded Y-zeolites for removal of organic sulfur compounds from hydrodesulfurized gasoline and diesel oil," *Journal of colloid and interface science*, 298, No. 2, 2006, pp. 535-542.
8. R. Kishore, V. Bhikshma, and P. J. Prakash, "Study on strength characteristics of high strength rice husk ash concrete," *Procedia Engineering*, 14, 2011, pp. 2666-2672.
9. F. A. Olutoge and P. A. Adesina, "Effects of rice husk ash prepared from charcoal-powered incinerator on the strength and durability properties of concrete," *Construction and Building Materials*, 196, 2019, pp. 386-394.
10. M. Hamad and I. Khattab, "Effect of the combustion process on the structure of rice hull silica," *Thermochimica Acta*, 48, No. 3, 1981, pp. 343-349.
11. A. Bhardwaj, S. Hossain, and M. R. Majhi, "Preparation and characterization of clay bonded high strength silica refractory by utilizing agriculture waste," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 56, No. 6, 2017, pp. 256-262.
12. S. Song, H.-B. Cho, and H. T. Kim, "Surfactant-free synthesis of high surface area silica nanoparticles derived from rice husks by employing the Taguchi approach," *Journal of industrial and engineering chemistry*, 61, 2018, pp. 281-287.
13. R. M. Cavalcanti, W. A. P. Júnior, V. S. Braga, and I. de CL Barros, "Adsorption of sulfur compound utilizing rice husk ash modified with niobium," *Applied Surface Science*, 355, 2015, pp. 171-182.
14. G. X. Yu *et al.*, "Adsorptive removal of dibenzothiophene in diesel fuel on an adsorbent from rice hull activated by phosphoric acid," in *Advanced Materials Research*, 132: Trans Tech Publ, 2010, pp. 133-140.
15. L. Wang *et al.*, "Study on the removal of thiophene sulfides by porous core-shell $\text{SiO}_2@ \text{Cu/Ni}$," *Journal of Alloys and Compounds*, 855, 2021, 157516, 2021.
16. B. Subramanyam and D. Ashutosh, "Adsorption isotherm modeling of phenol onto natural soils—applicability of various isotherm models," *international Journal of environmental Research*, 6, No. 1, 2012, pp. 265-276.

17. H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, and Z. Liu, "Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite," *Journal of hazardous materials*, 167, No. 1-3, 2009, pp. 141-147.
18. K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems," *Chemical engineering journal*, 156, No. 1, 2010, pp. 2-10.
19. A. Özcan, E. M. Öncü, and A. S. Özcan, "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite," *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 277, No. 1-3, 2006, pp. 90-97.
20. S. Azizian, "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis," *Journal of colloid and Interface Science*, 276, No. 1, 2004, pp. 47-52.

English Abstract

Synthesis and characterization of CuO, ZnO and CeO₂ adsorbents based on silica derived from Rice husk ash and evaluation of its performance in the desulfurization process of model fuel

Amir Rostampoor¹, Reza khoshbin², Ramin Karimzadeh^{3*}

1- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, a_rostampoor@modares.ac.ir

2- Buin Zahra Higher Education Center of Engineering and Technology, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.
r.khoshbin@bzeng.ikiu.ac.ir

3- Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, ramin@modares.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2021.08.09, Received in revised form: 2021.09.10, Accepted: 2021.09.18)

In this study, the aim is to extract pure amorphous silica from rice husk ash by acid leaching, then calcination and base leaching, and finally titration by acid. Then, the synthesis of adsorbents was performed through loading of copper, zinc and cerium at the rate of 13% by weight of metal by impregnation method on silica support. Finally, the performance of the synthesized adsorbents in the adsorptive desulfurization process was investigated to remove 4, 6-dimethyldibenzothiophene from the model fuel. Nitrogen adsorption - desorption isotherms for the samples showed that the pores are in the mesopore range. The highest adsorption capacity was obtained at a concentration of 500 ppm for CuO/SiO₂ adsorbent equal to 23.7 mg/g. Also, by examining the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich equilibrium isotherms, the Langmuir isotherm was most consistent with the experimental data. Also, according to Dubinin-Radushkevich isotherm it was proved that the dominant mechanism in adsorption is chemical. In order to investigate the adsorption kinetics in this study, pseudo-first order and pseudo-second order equations were also examined. The pseudo-second order kinetic was fitted with experimental data with R-squared of 0.99 were fitted to the experimental data. BET and FESEM equipped with EDX analyzes have been used to investigate the physicochemical properties of the synthesized adsorbents. Also, the concentration of fuel solution was determined by UV-VIS.

Keywords: Adsorptive Desulfurization, Rice Husk Ash, Silica.