

سینتیک و تعادل گوگردزدایی جذبی از سوخت مدل توسط کربن فعال سنتز شده از پسماند گلاب گیری

الهام سادات موسوی^۱، داود حاجیان^۲، رامین کریمزاده^{۳*}

۱- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، گروه مهندسی شیمی و مواد، قزوین، بوئین زهرا، e.moosavi@bzte.ac.ir

۲- کارشناس ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، تهران، d.hajian4779@gmail.com

۳- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، تهران، ramin@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۵/۰۷، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۰/۰۷/۰۳، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۱۰)

چکیده: چند نمونه کربن فعال ارزان قیمت از پسماند گلاب گیری به روش فعال سازی شیمیایی توسط عامل فعال ساز KOH با نسبت های عامل فعال ساز به پسماند گلاب گیری مختلف (۰/۵، ۱ و ۲) با نام های (ACR-0.5, ACR-1, ACR-2) تولید شد. یکی از نمونه ها توسط نانو ذرات مس بارگذاری شد. نمونه های تولید شده توسط روش های مختلفی از جمله FESEM، FTIR و BET آنالیز شدند. نمونه ها در گوگردزدایی از سوخت مدل شامل نرمال هپتان و ترکیب گوگرددار ۴ و ۶-دی متیل-دی بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که نمونه های ACR با مساحت سطح بین ۱۳۳۰ تا ۲۱۵۵ مترمربع بر گرم به دست آمده اند. مساحت سطح BET و حجم حفره ها با افزایش نسبت عامل فعال ساز و بارگذاری مس افزایش پیدا کرد. بیشتر از ۹۵٪ حداکثر ظرفیت جذب نمونه های مختلف در ۱۰ دقیقه ابتدای آزمایش جذب به دست می آید. بازدهی نمونه های کربن فعال با افزایش نسبت عامل فعال ساز و بارگذاری مس، افزایش یافت. ترتیب جذب 4,6-DMDBT: ACR-0.5 > ACR-1 > ACR-2 > ACR-2-Cu است. حداکثر ظرفیت جذب نمونه ACR-2-Cu، به دلیل حجم حفره های میکرو و حضور نانو ذرات مس ۲۴ mg S/g است. داده های سینتیکی به خوبی توسط مدل های شبه مرتبه اول و مرتبه دوم توصیف شدند و داده های جذب تعادلی نیز به خوبی توسط مدل های لانگمیر و فرنلچ برای تخمین پارامترهای جذب، برازش شدند.

کلیدواژگان: پسماند گلاب گیری، کربن فعال، گوگردزدایی، ۴ و ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن، جذب سطحی

مقدمه

چندین سال است که حذف و کاهش محتوای گوگرد سوخت های فسیلی مایع از جمله سوخت دیزل به دلیل محدودیت های زیست محیطی جزء اولویت های پژوهشی محققان و پالایشگاه ها است. ترکیبات گوگردداری مانند دی بنزوتیوفن (DBT)، ۴ و ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن (4,6-DMDBT) و دیگر ترکیبات تیوفنی حلقوی موجود در سوخت دیزل در برابر حذف به روش های معمول گوگردزدایی از جمله هیدرودی سولفوریزاسیون به دلایلی از جمله ممانعت فضایی ساختاری، مقاومت می کنند [۱]. بنابراین ایجاد یک روش جدید برای گوگردزدایی عمیق از سوخت دیزل در حد استاندارد سازمان های بین المللی حفاظت از محیط زیست مورد توجه پالایشگاه ها و محققان بوده است. طبق استاندارد یورو ۴ (Euro IV) تا سال ۲۰۰۵، مقدار مجاز گوگرد در سوخت

دیزل برای وسایل نقلیه ppm 50 بود [۲]. در سال ۲۰۰۹ استاندارد جدید یورو ۵ (Euro V) مقدار مجاز گوگرد را ppm 10 اعلام کرد [۳].

تاکنون روش‌های مختلفی از جمله گوگردزدایی اکسایشی [۴-۹]، استخراج توسط مایعات یونی [۱۰-۱۲]، گوگردزدایی زیستی [۲، ۱۳-۱۵]، جذب سطحی [۱۶] و ... مورد بررسی قرار گرفته است. گوگردزدایی اکسایشی شامل یک واکنش شیمیایی است که یک عامل اکسنده نظیر H_2O_2 ، H_2SO_4 و ... را برای اکسید کردن ترکیب گوگرددار و تبدیل آن به سولفون به کار می‌برد. به دلیل قطبیت بیشتر سولفون نسبت به ترکیب گوگرددار، راحت‌تر می‌توان آن را از سوخت استخراج نمود. گوگردزدایی توسط جذب سطحی فرایندی است که در آن یک جاذب فعال با مساحت سطح بزرگ به صورت انتخابی ترکیب گوگرددار را جذب می‌کند [۲]. در این بین، روش جذب سطحی به دلیل کم هزینه بودن، در دسترس بودن انواع جاذب‌ها و سهولت انجام فرایند برای گوگردزدایی عمیق از پتانسیل بالایی برخوردار است. یکی از اصلی‌ترین فاکتورها در این فرایند، انتخاب جاذب مناسب است. تاکنون جاذب‌های متنوعی مانند جاذب‌های معدنی از جمله زئولیت‌ها [۱۷-۲۳]، آلومینا [۲۴]، چارچوب‌های آلی فلزی [۲۵-۳۰] و کربن [۳۱، ۳۲] توسط محققین مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این میان کربن فعال به‌عنوان جاذبی با مساحت سطح بالا، قابلیت تغییر خصوصیات سطح، تنوع و در دسترس بودن انواع مواد اولیه و ... از جذابیت ویژه‌ای برخوردار است. شکل لایه‌ای حفره‌های کربن فعال برای حذف ترکیبات گوگرددار که دارای ممانعت فضایی هستند، مناسب است [۳۳].

ضایعات کشاورزی [۳۴، ۳۵]، غذایی [۳۶] و صنعتی [۳۷] از جمله پوست و هسته میوه‌ها مانند هسته خرما، هسته زیتون و ...، پوست میوه‌هایی مانند بادام، نارگیل و ... که محتوای کربن و مواد فرار بالایی دارند، قابل تبدیل به کربن فعال هستند [۳۳، ۳۸-۴۰]. متین و همکاران، در سال ۲۰۱۴، در مورد سنتز کربن فعال از ضایعات گیاهی مانند خاک اره کاج، بذر گل سرخ و بذر ذرت به روش فعال‌سازی شیمیایی توسط عامل فعال‌ساز روی کلرید ($ZnCl_2$) تحقیق کردند. پارامترهای عملیاتی مورد تحقیق آنها دمای کربنیزاسیون (۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد)، نسبت آغشته‌سازی به عامل فعال‌ساز (۱ به ۵) و زمان آغشته سازی (۱ تا ۲ ساعت) بوده است. بیشترین مساحت سطح به‌دست آمده برای کربن‌های فعال سنتز شده از خاک اره کاج، بذر گل سرخ و بذر ذرت به ترتیب برابر ۱۸۲۵، ۱۲۶۵ و ۱۳۵۵ مترمربع بر گرم بوده است [۴۱]. نویلرد و همکاران، در سال ۲۰۱۸، مقاله‌ای در مورد سنتز کربن فعال به روش فعال‌سازی شیمیایی با عامل فعال‌ساز پتاسیم هیدروکسید، منتشر کردند. ماده اولیه آنها زغال چوب بوده است. فعال‌سازی آنها در محدوده ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شده است. مساحت سطح کربن فعال سنتز شده آنها $705 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده است. کاربرد آنها از این کربن فعال، جذب آهن موجود در آب بوده که نتایج خوبی کسب شده است [۴۲]. لی و همکاران، در سال ۲۰۰۲، جذب ترکیبات تیوفنی بر روی چند نوع کربن فعال گرانولی حاصل از پوست نارگیل و ذغال سنگ بررسی کردند. آزمایش‌ها بر روی متانول همراه با ۰.۱٪ حجمی سوخت دیزل که شامل ۰.۲۹٪ گوگرد (۳۳-۳۵٪ وزنی بنزوتیوفن، ۶۵-۶۷٪ وزنی دی بنزوتیوفن) انجام شدند. دی بنزوتیوفن کامل‌تر از بنزوتیوفن بر روی هر دو نوع کربن فعال جذب می‌شود. در هر دو نوع کربن فعال، با افزایش میزان گوگرد در نمونه، میزان جذب نیز به صورت خطی افزایش پیدا می‌کند [۴۳].

پسماند گلاب‌گیری یکی از مواد بدون استفاده در صنعت گلاب‌گیری است که به دلیل اقلیم گل‌خیز ایران، به‌خصوص در بخش‌های مرکزی از جمله کاشان، سالانه به میزان زیادی ایجاد می‌شود. استفاده از این پسماند چه به صورت خام و چه به صورت تبدیل شده به ترکیب دیگر مانند کربن فعال باعث ایجاد ارزش افزوده قابل توجهی می‌شود. تاکنون تعداد اندکی از محققین کاربردهای این پسماند را بررسی کرده‌اند [۴۴، ۴۵]. یکی از روش‌های افزایش ارزش این ضایعات، تبدیل آنها به کربن فعال است [۴۱، ۴۶]. ژائو و همکاران، در سال ۲۰۱۸، پژوهشی در مورد سنتز کربن فعال از گلببرگ پژمرده گل رز به روش فعال‌سازی شیمیایی توسط عامل فعال‌ساز پتاسیم هیدروکسید (KOH) انجام دادند. پارامترهای مورد تحقیقشان دمای فعال‌سازی (۷۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) و نسبت آغشته‌سازی (صفر، ۱ و ۲) بوده است. بهترین نمونه کربن فعال آنها دارای مساحت سطح m^2/g ۱۹۱۱ بود که در دمای 800°C و نسبت آغشته‌سازی ۲ سنتز شده بود [۴۶]. در این تحقیق، ابتدا کربن فعال از پسماند گلاب‌گیری

تهیه شد و برای اولین بار از کربن فعال به دست آمده از پسماند گلاب گیری برای حذف ترکیبات گوگردار تیوفنی استفاده شده است.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از پسماند گلاب گیری تهیه شده از شرکت‌های گلاب گیری واقع در شهرستان کاشان استفاده شد. برای فعال سازی از پتاسیم هیدروکسید با خلوص بیشتر از ۸۵٪، محصول شرکت دکتر مجللی، برای تهیه سوخت مدل از نرمال هپتان با خلوص بیشتر از ۹۹٪، محصول شرکت مرک^۱ آلمان و همچنین ترکیب تیوفنی ۴ و ۶ دی متیل دی بنزوتیوفن^۲ با خلوص بیشتر از ۹۷٪، تولید شرکت Jinan haohua Industry استفاده شد. به منظور اصلاح سطح کربن از نمک مس نیترات^۳ آب و اتیلن گلاکول با خلوص بیشتر از ۹۹٪، تولید شرکت مرک آلمان استفاده شده است. از دیگر مواد استفاده شده در این تحقیق می توان اسید کلریدریک ۳۷٪ و اتانول ۹۶٪، تولید شرکت دکتر مجللی نام برد.

سنتز کربن فعال

پسماند گلاب گیری تهیه شده از مراکز گلاب گیری با آب مقطر شستشو داده شد و سپس به مدت یک شبانه روز در خشک کن^۳ با دمای ۱۰۰°C خشک شد. در این مطالعه کربن فعال پودری تهیه می شود، بنابراین باید ماده خام به ذرات ریز تبدیل شود (شکل ۱). پسماند گل نیز پس از خشک شدن، ابتدا آسیاب شده و از مش ۲۰ عبور داده شد. در مرحله بعد به ازای هر گرم پودر گل مقدار ۵ گرم اتانول و ۵ گرم آب مقطر اضافه شد و مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰°C هم زده شد. سپس مخلوط را فیلتر کرده و برای شستن باقی مانده اتانول موجود در سطح پسماند گل، در حین فیلتر کردن با آب مقطر شستشو شد. پس از آن پسماند گلاب گیری شسته شده، در دمای ۱۰۰°C به مدت یک شبانه روز در خشک کن، خشک شد.



Figure 1- Powder obtained from rose damascena waste

شکل ۱- پودر بدست آمده از پسماند گلاب گیری

کربنیزاسیون

کربنیزاسیون پسماند گل با قرار دادن پودر گل در کوره با دمای ۶۰۰°C تحت جو نیتروژن با دبی ۱۴۰ ml/min به مدت ۲ ساعت انجام گرفت.

1. Merck
2. 4,6-Dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT)
3. Oven

آغشته‌سازی با ماده فعال‌ساز و فعال‌سازی

فرایند آغشته‌سازی کربن حاصل از پسماند گل با پتاسیم هیدروکسید به صورت خشک و پودری و بدون اضافه کردن آب انجام می‌شود. برای فعال‌سازی، نمونه در دمای °C ۸۰۰ به مدت ۲ ساعت در جو نیتروژن با دبی ۱۴۰ ml/min و نرخ افزایش دما °C/min ۱۰ قرار داده شد.

شستشوی نهایی

کربن فعال سنتز شده از پسماند گل با اسید کلریدریک ۱ مولار شسته می‌شود. به ازای هر گرم کربن، ۲۰ میلی لیتر اسید اضافه کرده و به مدت ۱۵ دقیقه همزده می‌شود و در نهایت پس از فیلتر کردن کربن، آن را به دفعات با آب مقطر شستشو داده تا pH پساب شستشو به حدود بالای ۶ برسد. پس از فیلتر کردن کربن فعال، باید رطوبت موجود در آن حذف شود. بنابراین، کربن فعال نهایی به مدت یک شبانه روز در دمای °C ۱۱۰ نگهداری شد تا به طور کامل خشک شود.

بارگذاری فلز مس

برای بارگذاری فلز از کربن فعالی که نسبت عامل فعال‌ساز آن ۲ بود استفاده شد چرا که این نمونه بهترین عملکرد را در مرحله جذب از خود نشان داد. برای تهیه ۲ گرم جاذب کربن فعال با ۱۰ درصد وزنی فلز مراحل زیر طی می‌شود. ابتدا مقدار ۱/۸ گرم از کربن فعال را به همراه ۴۳ گرم آب مقطر ۲۳/۲ گرم اتانول و ۳/۳۳ گرم اتیلن گلیکول مخلوط کرده و به مدت ۳ ساعت در دمای محیط همزده شد. این مرحله به منظور افزایش خاصیت آب‌دوستی کربن فعال انجام گرفت چرا که در مرحله بعد باید کربن در یک محلول آبی قرار داده شود. در ادامه مقدار ۰/۷۶ گرم از نمک نیترات مس ۳ آبه را در ۳۱/۴۵ گرم آب مقطر حل کرده و این محلول به مخلوط مرحله قبل اضافه شده و به مدت ۴ ساعت باز هم در دمای محیط همزده می‌شود. پس از گذشت ۴ ساعت مخلوط کربن و نمک به مدت ۱۲ ساعت در دمای °C ۸۰ تحت رفلاکس قرار داده شد. در نهایت مخلوط فیلتر و نمونه خشک می‌شود و کربن فعال اصلاح شده در دمای °C ۳۵۰ به مدت ۴ ساعت در جو نیتروژن کلسینه^۱ می‌شود.

نامگذاری کربن فعال

کربن‌های فعال تحت شرایط مختلفی به دست آمدند و در نهایت ۴ نوع کربن فعال سنتز شد. در جدول ۱ جزئیات کامل کربن فعال‌های سنتز شده با نام‌گذاری فهرست شده است.

جدول ۱- نحوه نامگذاری جاذب‌ها

Table 1- The method of naming Adsorbent samples

Sample Name	Precourser	Activation ratio	Cu Impregnation	Activation temperature (°C)	Sample
ACR-0.5	Rose damascena waste	0.5	-	800	1
ACR-1	Rose damascena waste	1	-	800	2
ACR-2	Rose damascena waste	2	-	800	3
ACR-2-Cu	Rose damascena waste	2	✓	800	4

تعیین مشخصات کربن فعال

طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) توسط دستگاه Thermo مدل Avatar ساخت کشور آمریکا انجام گرفت. در روش طیف سنجی مادون قرمز، پرتو مادون قرمز (IR) از نمونه عبور می‌کند. بخشی از آن توسط نمونه جذب و بخشی دیگر از داخل آن عبور

1. Calsination
2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

می‌کند. در نتیجه، طیف‌ها بر اساس جذب و عبور IR، خواص مولکول‌های نمونه را نشان می‌دهند. آنالیز جذب و واجذب نیتروژن به وسیله دستگاه BELSORP MINI II مدل BEL دستگاه ساخت کشور ژاپن انجام گرفت. این روش برای اندازه‌گیری مساحت سطح و حجم حفره‌ها استفاده می‌شود. اصول کار با این دستگاه براساس اندازه‌گیری میزان جذب یک گاز خنثی مانند نیتروژن در دمای ثابت در سطح جاذب است. مورفولوژی و اندازه ذرات به وسیله آنالیز^۱ FESEM توسط دستگاه TESCAN مدل MIRA III ساخت کشور جمهوری چک انجام گرفت. میکروسکوپ با بمباران الکترونی مواد، به مطالعه مورفولوژی سطح اجسامی به کوچکی ۱۰ نانومتر می‌پردازد. FESEM در مقایسه با^۲ SEM سه تا شش برابر تصاویر بهتری تولید می‌کند. FESEM یک توپوگرافی در مقیاس ۱۰x تا ۷۰۰۰۰۰x از نمونه را نشان می‌دهد.

آزمایش جذب سطحی

برای انجام آزمون جذب و بررسی عملکرد کربن‌های فعال سنتز شده، نیاز به یک سوخت مدل است. ترکیب تیوفنی مورد استفاده در این تحقیق ۴ و ۶ دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن است که در حلال نرمال هپتان حل شد تا سوخت مدل تهیه شود. در این تحقیق برای بررسی سینتیکی نمونه‌های کربن، از غلظت 4,6DMDBT-ppm ۵۰۰ و برای بررسی همدمای جذب از غلظت‌های ppm- ۴,6DMDBT ۵۰۰ و ۷۰۰ و ۹۰۰ و ۱۱۰۰ استفاده شد. روش کار به این صورت است که ابتدا ۰/۱ گرم کربن فعال وزن شده و در شیشه‌های مخصوص همراه با ۱۵ میلی‌لیتر محلول سوخت مدل با غلظت اولیه مشخص، در مدت زمان معینی در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی همزده شد و در نهایت محلول نهایی توسط سانتریفیوژ از کربن فعال جدا می‌شود. برای تعیین زمان رسیدن به تعادل در فرایند جذب، آزمایش در زمان‌های مختلف ۱۰ و ۲۰ و ۴۰ و ۶۰ و ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه انجام گرفت. غلظت محلول‌های سوخت مدل قبل و بعد از انجام جذب، توسط دستگاه طیف نورسنج فرابنفش در طول موج ۳۲۵ نانومتر برای این ترکیب، تعیین شد. دستگاه طیف نورسنج مورد استفاده مدل Optizen 3220UV تولید شرکت Mecasys کشور کره است.

ظرفیت جذب جاذب نیز به صورت اختلاف بین مقدار ماده جذب شونده در لحظه صفر و در لحظه t تقسیم بر مقدار جاذب تعریف می‌شود (معادله ۱) مرجع [۴۷]:

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (1)$$

در این معادله، q میزان کل گوگرد جذب شده در طول آزمایش بر حسب (mg S/g Adsorbent)، V حجم محلول بر حسب لیتر و C_0 و C_t غلظت‌های اولیه و تعادلی بر حسب mg S/L و M جرم جاذب بر حسب گرم است. درصد حذف از جمله پارامترهای دیگری است که بازده فرایند را نشان می‌دهد. این رابطه به صورت رابطه ۲ بیان می‌شود:

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

همدمای جذب سطحی

جذب سطحی معمولاً دارای آنتالپی کوچک و طول عمر کوتاهی است. در واقع جذب و دفع سطحی دارای انرژی فعال‌سازی کمی است بنابراین تعادل آن سریع برقرار می‌شود به شرط آنکه شرایط فیزیکی و شیمیایی محیط آن تغییر نکند. از این رو معمولاً

1. Field Emission Scanning Electron Microscopy
2. Scanning Electron Microscope

جذب سطحی با استفاده از معادله‌ای که تابعی بر اساس مقدار جذب شونده بر روی جاذب است، همانند تابع $q = f(C)$ بیان می‌شود [۴۸].

q نشان دهنده مقدار ماده جذب شده بر روی مقدار جاذب مصرف شده (mg/g) و C غلظت جذب شونده در نمونه است. چندین معادله با نام همدمای وجود دارند که اعتبار آنها بر اساس دما ثابت است. داده‌های همدمای و ثابت‌های همدمای به دست آمده از تحلیل می‌تواند برای استفاده در طراحی و مدل‌های سینتیک و انتقال جرم به کار گرفته شود.

مدل همدمای لانگمیر^۱

مدل لانگمیر توسط معادله ۳ توصیف می‌شود [۴۹]:

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (۳)$$

در این رابطه C_e (mg/lit) غلظت ۶ و ۴ دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن در لحظه تعادل، k_L (lit/mg) ثابت لانگمیر (که مرتبط با آنالپی فرایند است)، q_e (mg/g) ظرفیت جذب جاذب در لحظه تعادل و q_{\max} بیشترین ظرفیت جذب است [۴۸]. ثابت تعادل همدمای لانگمیر را می‌توان به صورت یک ثابت بدون بعد که تحت عنوان فاکتور جداسازی مشهور است به صورت معادله ۴ بیان نمود [۵۰]:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (۴)$$

در صورتی که $R_L > 1$ جذب نامطلوب، $R_L = 1$ شکل منحنی همدمای خطی است، $R_L = 0$ جذب برگشت‌ناپذیر و اگر $0 < R_L < 1$ جذب مطلوب است.

مدل همدمای فرندلیچ^۲

مدل فرندلیچ به صورت معادله ۵ است:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (۵)$$

k_F (mg/g (lit/mg)^{1/n}) ثابت فرندلیچ و تعیین کننده ظرفیت جذب جاذب و n توان فرندلیچ است که شدت جذب را بیان می‌کند. مدل فرندلیچ یک مدل تئوری است. دو فرضیه از میان فرضیه‌هایی که برای این مدل وجود دارد، مهم و قابل بحث است. جذب به صورت تک لایه اتفاق نمی‌افتد. بلکه جذب شونده به صورت چند لایه بر روی سطح جاذب می‌چسبد [۵۱]. فرمول ریاضی آن مجانبی ندارد بنابراین، نشان دهنده اشباع نشدن جاذب و پیوند مداوم جاذب و جذب شونده است. در حالی که چنین پدیده‌ای در طبیعت اتفاق نمی‌افتد و برای داده آزمایشگاهی با غلظت بالا مناسب نیست (توانایی مدل کردن در غلظت بالا را ندارد). انرژی لازم برای جذب، مقدار ثابتی نیست که دومین فرض مهم مدل فرندلیچ است. در واقع انرژی جذب به صورت تابع نمایی است. استحکام پیوندها به خاطر خصوصیات فیزیکی مکان‌های جذب و یا تعداد مولکول‌های جذب شده، به صورت هموزن نیست.

1. Langmuir
2. Freundlich

مدل‌های سینتیک جذب

به‌منظور مطالعه مکانیسم فرایند جذب از قبیل انتقال جرم و واکنش‌های شیمیایی معادلات شبهه درجه اول^۱ و شبهه درجه دوم^۲ برای مدل سینتیک جذب ۴ و ۶ دی متیل‌دی‌بنزوتیوفن بر روی کربن فعال مورد بررسی قرار گرفت.

مدل شبهه مرتبه اول

مدل سینتیک شبهه مرتبه اول یکی از متداول‌ترین مدل‌های مورد استفاده در فرایند جذب است. این مدل زمانی که جذب به صورت فیزیکی باشد قابل استفاده است. معادله کلی آن به شکل رابطه (۶) است [۵۲]:

$$\frac{dq}{dt} = k_L(q_e - q) \quad (6)$$

با انتگرال‌گیری از معادله و اعمال شرایط مرزی در $t=0$ ، $q=0$ و در $t=t$ ، $q=q_t$ معادله ۷ به‌دست می‌آید:

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_L t \quad (7)$$

با ساده‌سازی به معادله ۸ تبدیل خواهد شد:

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

ترم‌های q_e (mg S/g)، q_t (mg S/g) نشان دهنده ظرفیت جاذب در زمان t (min) و در زمان تعادل و k_L (lit/min) ثابت سرعت سینتیک است.

مدل شبهه مرتبه دوم

فرض مدل سینتیک شبهه مرتبه دوم بر پایه فرایند جذب همراه با واکنش شیمیایی است. در جذب شیمیایی، یون‌های موجود در سیال با برقراری پیوند شیمیایی با سطح جاذب به آن می‌چسبند. معادله مدل شبهه مرتبه دوم به صورت معادله ۹ است [۵۲]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)^2 \quad (9)$$

همانند مدل شبهه مرتبه اول، با همان شرایط مرزی از معادله فوق انتگرال گرفته می‌شود:

$$\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (10)$$

با ساده‌سازی معادله ۱۰ معادله شبهه مرتبه دوم به شکل معادله ۱۱ در می‌آید:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (11)$$

1. Pseudo-first order
2. Pseudo-second order

است. q_e (mg/g) ، q_e (mg/g) ظرفیت جذب در زمان t (min) و در زمان تعادل و k_2 (g/mg.min) ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم

نتایج و بحث

تعیین مشخصات کربن فعال

برای تعیین گروه‌های عاملی سطح نمونه‌های کربن فعال، نتایج آنالیز FTIR ۳ نمونه با نسبت فعال‌سازی ۱ و ۲ و نمونه بارگذاری شده توسط مس، در شکل ۲ به صورت تابع میزان عبور نور IR نسبت به طول موج نور نشان داده شده است. پیوندهای موجود در ناحیه ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} ثبت شده است. تمام نمونه‌ها تقریباً نمودار یکسانی دارند اما شدت پیک‌ها برای نمونه‌های مختلف متفاوت است. با افزایش نسبت عامل فعال‌ساز از ۱ به ۲، شدت و تیزی اکثر پیک‌ها افزایش پیدا می‌کند. تمام نمونه‌ها در طول موج حدود 3420 cm^{-1} پیک پهنا دارند که نشان دهنده ارتعاشات کششی گروه O-H از گروه عاملی هیدروکسیل یا آبی که به صورت شیمیایی جذب شده است [۳۷]. پیک‌های بین 1000 تا 1450 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نظیر الکل، فنل و کربوکسیلیک هستند [۵۳]. همچنین پیک‌های بین 1060 تا 1115 cm^{-1} گروه‌های عاملی C-O و C-O-C را نشان می‌دهند [۵۴]. پیک و شانه مشاهده شده در حدود 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند دوگانه (C=C) در ساختار حلقه آروماتیک است [۴۰]. برای نمونه فلزگذاری شده، پیک‌هایی که در محدوده 500 تا 600 cm^{-1} مشاهده می‌شوند می‌تواند مربوط به ارتعاشات کششی اکسید مس (Cu-O) باشند [۵۵].

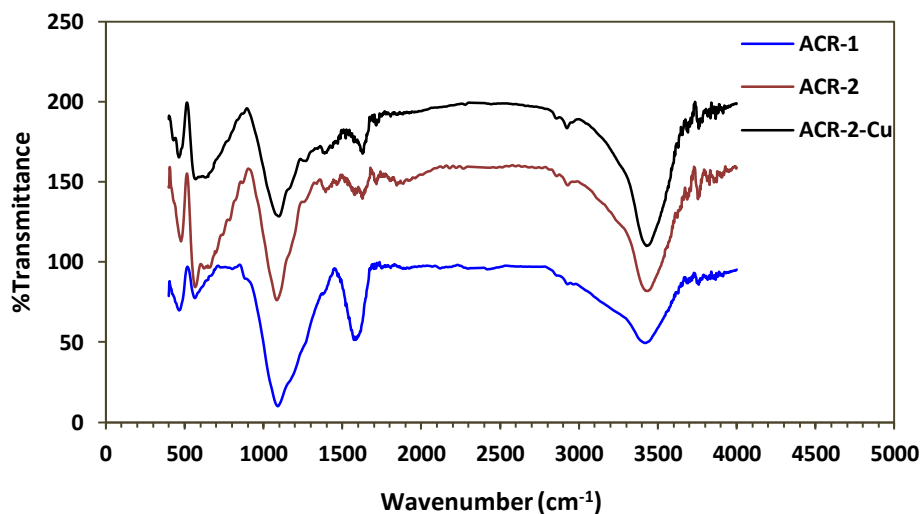


Figure 2- FTIR analysis results of activated carbon samples

شکل ۲- نتایج آنالیز FTIR نمونه‌های کربن فعال

در جدول ۲، نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن برای تعیین ساختار فیزیکی نمونه‌های کربن فعال سنتز شده از پسماند گلاب‌گیری مشاهده می‌شود. مشخص است با افزایش نسبت آغشته‌سازی از ۱ به ۲ مساحت سطح کربن فعال به میزان قابل توجهی از مقدار $1330/6\text{ m}^2/\text{g}$ در نسبت ۱ به $2041/3\text{ m}^2/\text{g}$ در نسبت ۲ افزایش یافته است. مساحت سطح نمونه‌های سنتز شده در این تحقیق نسبت به نتایج مقالاتی که قبلاً کربن فعال را از گل محمدی سنتز کرده‌اند، مقادیر بزرگتر و قابل قبول‌تری

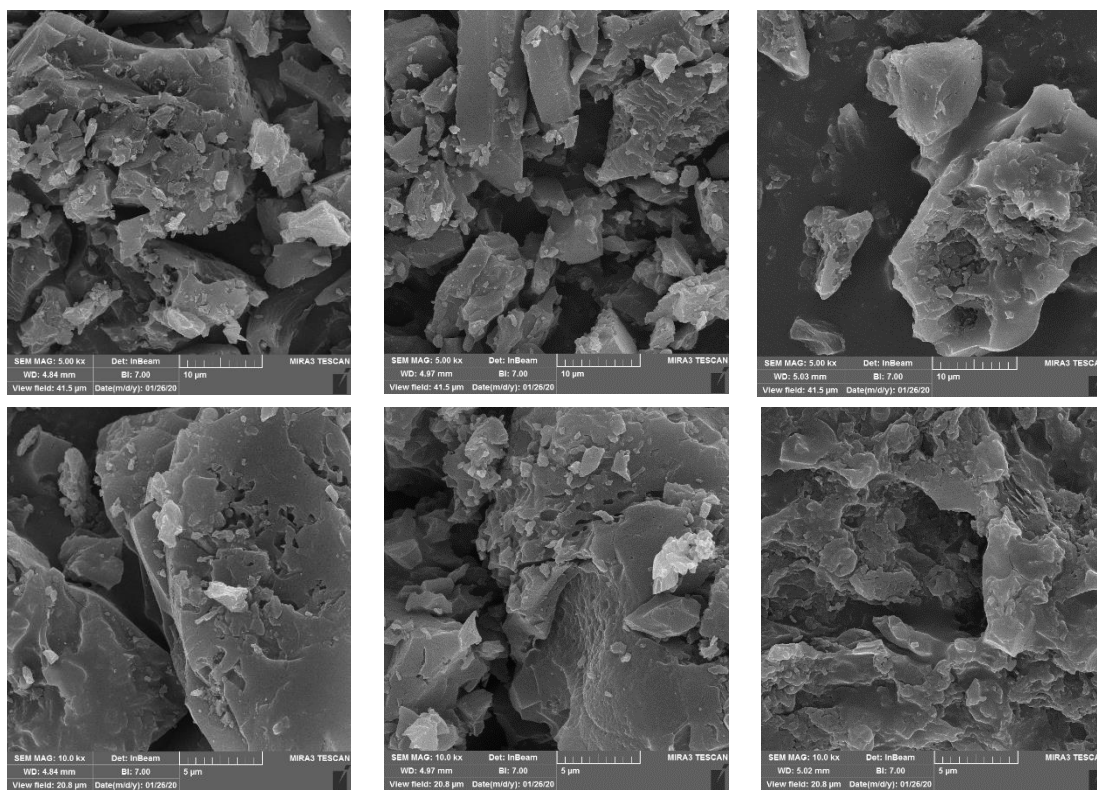
را نشان می‌دهند [۴۴، ۵۶]. همچنین نتایج نشان می‌دهد کربن فعال سنتز شده با نسبت ۲ دارای حجم کل و میکرو حفره‌های بالاتری نسبت به جاذب دیگر با نسبت آغشته سازی ۱ است. بارگذاری مس بر روی سطح کربن فعال باعث افزایش مساحت سطح و حجم کل حفره‌های شده است. علت این امر می‌تواند مربوط به تشکیل نانوذرات فلز و ایجاد مساحت سطح بیشتر باشد [۵۷].

جدول ۲- خواص ساختاری نمونه‌های تولید شده

Table 2-Textural properties of the prepared samples

Pore Mean Diameter (nm)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _t (cm ³ /g)	SBET (m ² /g)	Sample
1.845	0.04	0.574	0.614	1330.6	ACR-1
1.868	0.032	0.920	0.953	2041.3	ACR-2
1.889	0.040	0.976	1.017	2155.3	ACR-2-Cu

مورفولوژی نمونه‌های کربن فعال که از آنالیز FESEM به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است. برای هر نمونه ۴ تصویر آورده شده که به ترتیب از بالا به پایین در فاصله‌های ۱، ۵ و ۱۰ میکرومتر و در نهایت ۲۰۰ نانومتراند. در هر سه نمونه میزان مناسبی از تخلخل در تصاویر دیده می‌شود اما با افزایش نسبت آغشته‌سازی میزان تخلخل در نمونه کربن فعال سنتز شده افزایش یافته است. میزان حفره‌های موجود در نمونه‌های ACR-2 و ACR-2-Cu در مقایسه با نمونه ACR-1 بیشتر است.



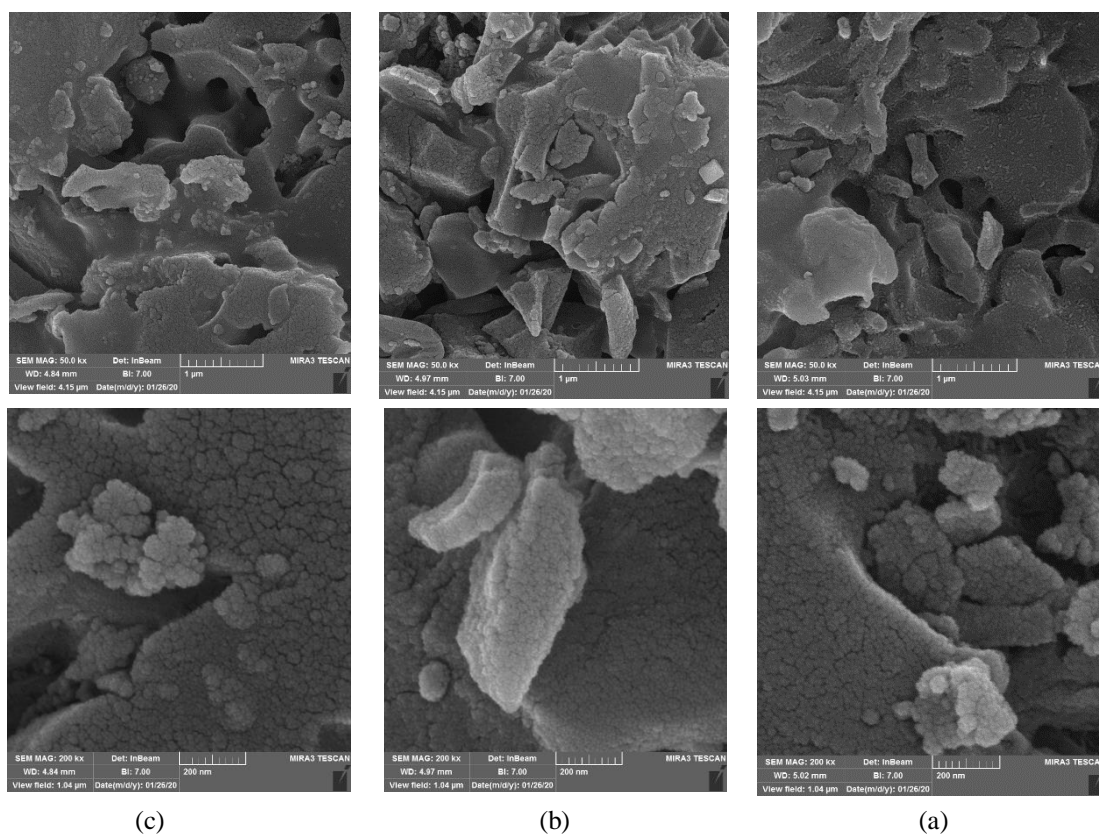


Figure 3- FESEM images of (a) ACR-1 (b) ACR-2 (c) and ACR-2-Cu

شکل ۳- تصاویر FE-SEM: (a) ACR-1، (b) ACR-2 و (c) ACR-2-Cu

نتایج آزمایش جذب 4,6-DMDBT

همدمای لانگمیر

نتایج برازش داده‌های تجربی و مدل لانگمیر در شکل ۴ و جدول ۳ آورده شده است. پارامتر R_L برای تمامی غلظت‌های اولیه برای تمامی جاذب‌ها محاسبه شد و در محدوده $0 < R_L < 1$ قرار گرفت که بیان کننده این موضوع است که جذب به صورت مطلوب انجام شده است.

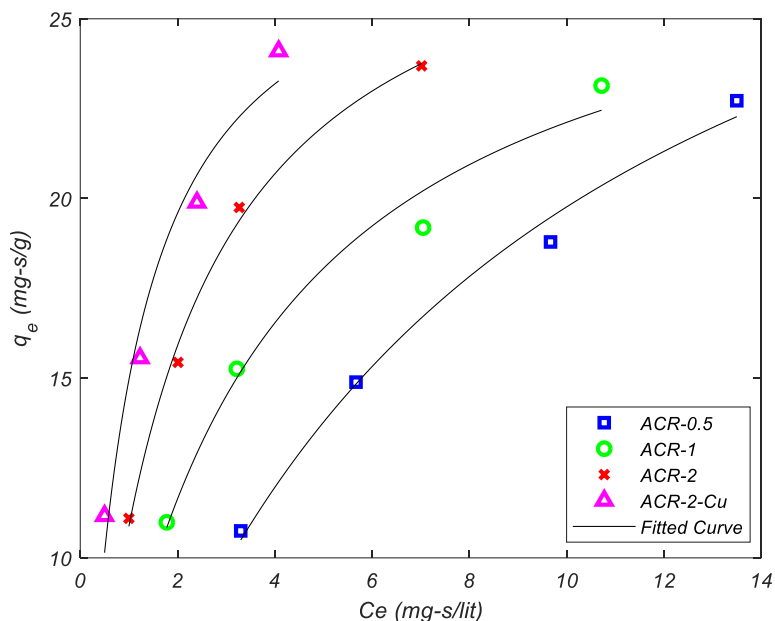


Figure 4- Langmuir isotherm for adsorption of 4,6-DMDBT on ACR samples

شکل ۴- همدمای لانگمیر جذب 4,6-DMDBT بر روی نمونه‌های ACR

جدول ۳- ثوابت همدمای لانگمیر و فرندلیچ برای نمونه‌های ACR

Table 3- Langmuir and Freundlich isotherms' constants for ACR samples

Ferundlich Isotherm			Langmuir Isotherm				Sample
K_F	n	R^2	R^2	R_L	K_L	q_{max}	
5.93	1.94	0.996	0.99	0.04-0.1	0.12	34.97	ACR-0.5
9.19	2.58	0.986	0.98	0.017-0.030	0.34	28.54	ACR-1
11.94	2.74	0.967	0.995	0.01-0.022	0.58	29.57	ACR-2
14.41	2.73	0.999	0.967	0.005-0.011	1.11	28.40	ACR-2-Cu

همدمای فرندلیچ

نتایج بررسی مدل همدمای فرندلیچ در شکل ۵ و جدول ۳ مشخص شده است. ضریب همبستگی نشان می‌دهد که مدل فرندلیچ برای برازش داده‌های آزمایشگاهی مناسب است و از طرف دیگر پارامتر n (بیانگر ظرفیت تک لایه) نشان دهنده جذب مطلوب است.

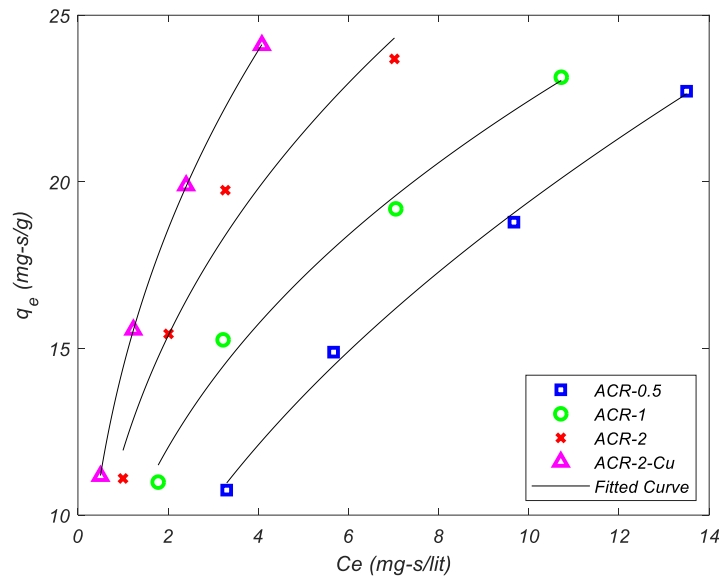


Figure 5- Freundlich isotherm for adsorption of 4,6-DMDBT on ACR samples

شکل ۵- همدمای فرندلیچ جذب 4,6-DMDBT بر روی نمونه‌های ACR

سینتیک جذب 4,6-DMDBT

در قسمت قبل، تاثیر زمان بر جذب 4,6-DMDBT بررسی شد و نتیجه آن شد که سینتیک جذب بر روی سطح جاذب بسیار سریع است به طوری که در زمان ۱۰ دقیقه، قسمت عمده جذب شونده موجود در سوخت مدل توسط جاذب حذف می‌شود، بنابراین انتظار ثابت تعادل بالایی از این آزمایش جذب می‌رود.

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول

مقادیر ثوابت مدل سینتیک شبه مرتبه اول در جدول ۴ مشاهده می‌شود.

جدول ۴- ثوابت سینتیک شبه مرتبه اول نمونه‌های ACR

Table 4- Kinetic parameters for the adsorption process of different samples

Quasi second order			Quasi first order			sample	
R ²	q _e (cal ·) (mg S/g)	K ₂ g ($\frac{g}{mg \cdot min}$)	R ²	q _e (cal ·) (mg S/g)	K ₁ (min ⁻¹)		q _e (exp ·) (mg S/g)
0.99	10.69	0.19	0.99	10.58	0.34	10.75	ACR-0.5
0.99	11.04	0.19	0.99	10.94	0.31	10.99	ACR-1
0.99	11.02	0.31	0.99	11.02	0.47	11.1	ACR-2
0.99	11.19	0.44	0.99	11.115	0.41	11.17	ACR-2-Cu

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم

مقادیر ثابت‌های مدل سینتیک شبه مرتبه دوم در جدول ۴ مشاهده می‌شود. در زمان ابتدایی فرایند، کاهش سریع جذب شونده در محلول به دلیل سطح خالی قابل دسترس جاذب برای جذب شونده است. بنابراین، تعداد زیادی از سایت‌های خالی و فعال

روی سطح خارجی جاذب وجود دارد تا سبب شود که جذب شونده سریع‌تر به سطح جاذب برسد. بعد از گذشت زمان، به دلیل کند شدن حرکت جذب شونده به سطح داخلی جاذب، جذب شروع به کند شدن می‌کند. با پیشروی زمان، بیشتر سطح فعال جاذب با جذب شونده تشکیل پیوند داده تا سبب شود سایت‌های فعال آزاد کاهش یابد. به بیان دیگر، این کم شدن به دلیل کاهش مساحت سطح کل جاذب و افزایش طول مسیر نفوذ اتفاق می‌افتد [۵۸].

جدول ۵- ظرفیت جذب (mg S/g) با غلظت اولیه ppm ۵۰۰ در زمان‌های مختلف.

Table 5- Adsorption Capacity mgS/g with an initial concentration of 500 ppm at different times

180	120	60	40	20	10	Time(min)
						Sample
10.68	10.75	10.61	10.48	10.36	10.27	ACR-0.5
10.95	10.99	10.93	10.96	10.89	10.48	ACR-1
10.93	10.89	11.1	11.17	11.03	10.93	ACR-2
11.21	11.14	11.17	11.16	11.08	10.98	ACR-2-Cu

جدول ۵، ظرفیت جذب جاذب‌ها را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. با توجه به داده‌ها، مشاهده می‌شود که فرایند جذب به سرعت صورت می‌گیرد به طوری که در زمان‌های اولیه جاذب قسمت عمده ۶ و ۴ دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن را حذف می‌کند. با توجه به حجم حفره و مساحت سطح بالا که از آنالیزها مشخص شد، چنین سینتیک سریع از جاذب، دور از انتظار نبوده است. همان‌طور که داده‌ها نشان می‌دهد بیشترین میزان جذب در همان ۱۰ دقیقه اول فرایند جذب اتفاق می‌افتد و زمان تاثیر چندانی بر میزان جذب ندارد. افزون‌براین قابل مشاهده است که میزان جذب الزاما در زمان ۱۸۰ دقیقه، بیشترین مقدار را ندارد. برای جاذب‌های مختلف زمان رسیدن به بیشترین میزان جذب متفاوت است و پس از آن عمل دفع صورت می‌گیرد. به‌عنوان مثال برای جاذب ACR-2 حداکثر جذب برابر با ۱۱/۱ mg S/g بود و در زمان ۶۰ دقیقه رخ داد و پس از آن تا زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۰/۱۷ mg S/g دفع صورت گرفت.

انتخاب بهترین جاذب

برای آنکه بهترین جاذب مشخص شود، در یک شرایط برابر جاذب‌های مختلف مورد آزمایش قرار گرفت تا جاذبی که بیشترین ظرفیت جذب گوگرد را داراست به‌عنوان جاذب مطلوب معرفی شود. نتایجی که در نمودار شکل ۶ قابل مشاهده است مربوط به تست جذب ۶ و ۴ دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن با غلظت اولیه 4,6-DMDBT-ppm ۱۱۰۰ در مدت زمان ۲ ساعت است. همان‌طور که واضح است جاذب ACR-2-Cu (کربن فعال سنتز شده پسماند گلاب‌گیری با نسبت ماده فعال ساز ۲ که ۱۰ درصد فلز مس روی آن بارگذاری شده) با ظرفیت جذب برابر با ۲۴/۱ mg S/g بهترین عملکرد را بین جاذب‌های سنتز شده از خود نشان داد.

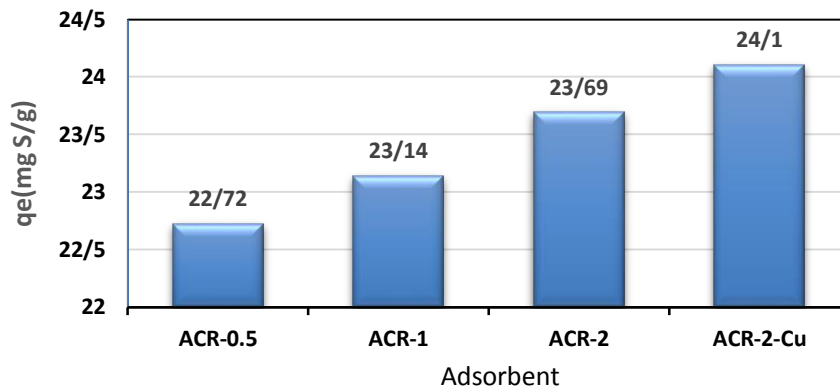


Figure 6-Sulfur adsorption capacity for various prepared adsorbent

شکل ۶- ظرفیت جذب گوگرد برای جاذب‌های تهیه شده مختلف

حداکثر جذب در غلظت اولیه ۵۰۰ ppm برای تمامی نمونه‌ها بسیار به هم نزدیک است و تفاوت چندانی ندارد ولی در غلظت اولیه ۱۱۰۰ ppm نمونه ACR-2(10%Cu) عملکرد مناسب‌تری از خود نشان داده است. با بررسی داده‌های آزمایشگاهی در هر دو نمونه کربن فعال می‌توان مشاهده کرد بارگذاری فلز مس باعث شده که در غلظت اولیه ۱۱۰۰ ppm میزان جذب تعادلی ۰/۴۱ mg S/g افزایش یابد. با توجه به نتایج، در تمامی جاذب‌های سنتز شده با افزایش نسبت عامل فعال‌ساز، میزان جذب افزایش پیدا کرده که علت آن می‌تواند اندازه حفره بیشتر در نسبت‌های بالاتر باشد. نکته دیگر اینکه بیشترین تاثیر در میزان جذب مربوط به زمانی است که نسبت عامل فعال‌ساز پتاسیم هیدروکسید از ۱ به ۲ تغییر کرده است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه به منظور دستیابی به کربن فعالی مناسب جهت حذف ۶و۴ دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن، که یک ترکیب گوگردی مقاوم است، جاذب‌های مختلفی از ماده خام پسماند فرایند گلاب‌گیری، سنتز شد. برای جاذب ACR-2-Cu که نسبت عامل فعال‌ساز پتاسیم هیدروکسید آن ۲ بوده و ۱۰ درصد وزنی فلز مس روی آن بارگذاری شده است، بالاترین میزان جذب ۶و۴ دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن حاصل شد. سپس این کربن فعال مورد آنالیزهای مختلفی جهت شناسایی خصوصیات آن قرار گرفت. مساحت سطح، حجم حفره و قطر میانگین حفره‌های آن به ترتیب $2155/3 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $1/0179 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $1/889 \text{ nm}$ محاسبه شد.

در این پژوهش مشخص شد که افزایش نسبت عامل فعال‌ساز باعث افزایش مساحت سطح و در نتیجه افزایش میزان جذب می‌شود، که این موضوع برای تمامی نمونه‌های کربن فعالی که سنتز شد درست بوده است. پارامتر زمان جذب در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دادند که تقریباً تمام جذب در دقایق ابتدایی انجام شده و افزایش زمان تاثیر چندانی در افزایش میزان جذب نداشته است. نتایج حاصل از این مطالعه، بیانگر سنتز یک جاذب با خصوصیات ساختاری منحصر به فرد از یک پسماند بی‌ارزش است که توانسته ظرفیت جذب بالایی برای حذف ماده ۶و۴ دی‌متیل‌دی‌بنزوتیوفن از خود نشان دهد. ضمن آنکه سینتیک جذب صورت گرفته، بسیار سریع است. بنابراین، کارایی این جاذب را برای عملیات صنعتی افزایش می‌دهد.

منابع

1. C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel," *Catalysis Today*, 86, 2003, pp. 211-263.
2. O. S. Olawumi, F. Obazu and M. O. Daramola, "Biodesulfurization of Petroleum Distillates-Current Status, Opportunities and Future Challenges," *Environments*, 85, 2017, pp.1-20.
3. A. C. Lloyd, T. A. Cackette, "Diesel Engines: Environmental Impact and Control," *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51, 2011, pp. 809-847.
4. X. Ma, A.Zhou and C. Song, "A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption," *Catalysis Today*, 123, 2007, pp. 276-284.
5. G. Yu, S. Lu, H. Chen, and Z. Zhong, "Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid," *Energy and Fuels*, 19, 2005, pp. 447-452.
6. W. N. A. W. Mokhtar, W.A.W.AbuBakar, R. Ali, A.A.A. Kadir, "Catalytic oxidative desulfurization of diesel oil by Co/Mn/Al₂O₃ catalysts—tert-butyl hydroperoxide (TBHP) system: preparation, characterization, reaction, and mechanism," *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17, 2015, pp. 1487-1497.
7. J.B. Bhasarkar, S. Chakma, V.S. Moholkar, "Investigations in physical mechanism of the oxidative desulfurization process assisted simultaneously by phase transfer agent and ultrasound," *Ultrasonics Sonochemistry*, 24, 2015, pp. 98-106.
8. B. Mokhtari, A. Akbari and M.R. Omidkhah, "Superior Deep Desulfurization of Real Diesel over MoO₃/Silica Gel as an Efficient Catalyst for Oxidation of Refractory Compounds," *Energy and Fuels*, 33, 2019, pp. 7276-7286.
9. H. Wang, C. Song, S. Chen, R. Chen, P. Sun, and T. Chen, "Hierarchically Mesoporous Titanosilicate Single-Crystalline Nanospheres for Room Temperature Oxidative-Adsorptive Desulfurization," *ACS Applied Nano Materials*, 10, 2019, pp. 6602-6610.
10. S.A. Dharaskar, K.L. Wasewar, M.N. Varma and D.Z. Shende, "Extractive Deep Desulfurization of Liquid Fuels Using Lewis-Based Ionic Liquids," *Journal of Energy*, 2013, 2013, pp.1-4.
11. K. R. Balinge, A. G. Khiratkar, M. Krishnamurthy, D. S. Patle, K.K. Cheralathan and P. R. Bhagat, "Deep-desulfurization of the petroleum diesel using the heterogeneous carboxyl functionalized poly-ionic liquid," *Resource-Efficient Technologies*, 2, 2016, pp. 105-113.
12. D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, A. D. Lopes, R. Valença, J. C. Ribeiro, I. S. Gonçalves and S.S.Balula, "Desulfurization of diesel by extraction coupled with Mo-catalyzed sulfoxidation in polyethylene glycol-based deep eutectic solvent," *Journal of Molecular Liquids*, 309, 2020, pp. 113093.
13. F.L. Li, P. Xu, C. Q. Ma, L. L. Luo, X. S. Wang, "Deep desulfurization of hydrodesulfurization-treated diesel oil by a facultative thermophilic bacterium *Mycobacterium* sp. X7B," *FEMS Microbiology Letters*, 223, 2003, pp. 301-307.
14. S. Guobin, X. Jianmin, Z. Huaiying and L. Huizhou, "Deep desulfurization of hydrodesulfurized diesel oil by *Pseudomonas delafeldii* R-8. J," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 80, 2005, pp. 420-424.
15. B. Yu, P. Xu, Q. Shi, C. Ma, "Deep Desulfurization of Diesel Oil and Crude Oils by a Newly Isolated *Rhodococcus erythropolis* Strain," *Applied and Environmental Microbiology*, 72, 2006, pp. 54-58.
16. B. Saha, S. Vedachalam, A.K. Dalai, "Review on recent advances in adsorptive desulfurization," *Fuel Processing Technology*, 214, 2021, pp. 106685.
17. M. Ishaq, S. Sultan, I. Ahmad, H. Ullah M. Yaseen and A. Amir, "Adsorptive desulfurization of model oil using untreated, acid activated and magnetite nanoparticle loaded bentonite as adsorbent," *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, 2017, pp. 143-151.
18. F. Subhan, S. Aslam, Z. Yan, Z. Liu, U.J. Etim, A. Wadoodc and R. Ullah, "Confinement of mesopores within ZSM-5 and functionalization with Ni NPs for deep desulfurization," *Chemical Engineering Journal*, 354, 2018, pp. 706-715.
19. D. R. Dong, Z. Yun, Z. C. Hang, W. Huan, M. Z. Sheng, Q. Y. Cai, S. Z. Lin and S.L. Juan, "Insight into the correlation between the effective adsorption sites and adsorption desulfurization performance of CuNaY zeolite," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 46, 2018, pp. 451-458.
20. Y. Yang, J. Li, G. Lv and L. Zhang, "Novel method to synthesize Ni₂P/SBA-15 adsorbents for the adsorptive desulfurization of model diesel fuel," *Journal of Alloys and Compounds*, 745, 2018, pp. 467-476.
21. K.X. Lee, G. Tsilomelekis and J.A. Valla, "Removal of benzothiophene and dibenzothiophene from hydrocarbon fuels using CuCe mesoporous Y zeolites in the presence of aromatics," *Applied Catalysis B: Environmental*, 234, 2018, pp. 130-142.
22. Q. Du, Y. Guo, P. Wu and H. Liu, "Synthesis of hierarchically porous TS-1 zeolite with excellent deep desulfurization performance under mild conditions," *Microporous and Mesoporous Materials*, 264, 2018, pp. 272-280.

23. M. Zheng, H. Hu, Z. Ye, Q. Huang and X. Chen, "Adsorption desulfurization performance and adsorption-diffusion study of B_2O_3 modified Ag-CeOx/TiO₂-SiO₂," *Journal of Hazardous Materials*, 362, 2019, pp. 424–435.
24. Ye Zhanga, D.L., L. Zhoua, M. Tanga, X. Lia and Y. Yang, "A mullite etching route to tabular α -alumina crystals and application in adsorption desulfurization for dibenzothiophene," *Fuel*, 216, 2018, pp. 10–15.
25. N.A. Khan, C.M. Kim and S.H. Jhung, "Adsorptive desulfurization using Cu-Ce/metal-organic framework: Improved performance based on synergy between Cu and Ce," *Chemical Engineering Journal*, 311, 2017, pp. 20–27.
26. Ke Yang, Y. Yan, W. Chen, H. Kang, Y. Han, W. Zhang, Y. Fan and Z. Li, "The high performance and mechanism of metal-organic frameworks and their composites in adsorptive desulfurization," *Polyhedron*, 152, 2018, pp. 202–215.
27. S. Ban, K. Long, J. Xie, H. Sun, and H. Zhou, "Thiophene Separation with Silver-Doped Cu-BTC Metal-Organic Framework for Deep Desulfurization," *Industrial & Engineering Chemistry: Research*, 57, 2018, pp. 2956–2966.
28. X. Guan, Y. Wang, W. Cai, "A composite metal-organic framework material with high selective adsorption for dibenzothiophene," *Chinese Chemical Letters*, 30, 2019, pp. 1310-1314.
29. Y. Song, D. Yang, S. Yu, X. Teng, Z. Chang, F. Pana, X. Bu, Z. Jiang, B. Wang, S. Wang and X. Cao, "Hybrid membranes with Cu(II) loaded metal organic frameworks for enhanced desulfurization performance," *Separation and Purification Technology*, 210, 2019, pp. 258–267.
30. D.R. Radwan, A. Matloob, S. Mikhail, L. Saad and D. Guirguis, "Metal organic framework-graphene nano-composites for high adsorption removal of DBT as hazard material in liquid fuel," *Journal of Hazardous Materials*, 373, 2019, pp. 447–458.
31. L. P. Hou, R.X. Zhao, X. P. Li and X. H. Gao, "Preparation of MoO₂/g-C₃N₄ composites with a high surface area and its application in deep desulfurization from model oil," *Applied Surface Science*, 434, 2018, pp. 1200–1209.
32. A.B. Dehkordi, E. Shams and N. Farzin Nejad, "Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Modified Mesoporous Carbon and Investigation of Its Application for Removing Dibenzothiophene from Fuel Model," *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 10, 2018, pp. 179-188.
33. S. Kumagai, H. Ishizawa and Y. Toida, "Influence of solvent type on dibenzothiophene adsorption onto activated carbon fiber and granular coconut-shell activated carbon," *Fuel*, 89, 2010, pp. 365–371.
34. M. A. Yahya, Z. A. Qodah and C.W. Z. Ngah, "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 2015, pp. 218–235.
35. K. S. Ukanwa, K. Patchigolla, R. Sakrabani, E. Anthony and S. Mandavgane, "A Review of Chemicals to Produce Activated Carbon from Agricultural Waste Biomass," *Sustainability*, 11, 2019, pp. 6204.
36. R.I. Kosheleva, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas, "Synthesis of activated carbon from food waste," *Environmental Chemistry Letters*, 17, 2019, pp. 429–438.
37. T.A. Saleh, G.I. Danmaliki, "Influence of acidic and basic treatments of activated carbon derived from waste rubber tires on adsorptive desulfurization of thiophenes," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 2016, pp. 460–468.
38. M.S. Shamsuddina, N.R.N. Yusoffa and M.A.Sulaiman, "Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H₃PO₄ activation," *Procedia Chemistry*, 19, 2016, pp. 558 – 565.
39. E. Vunain, D. Kenneth and T. Biswick, "Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H₃PO₄ activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies," *Applied Water Science*, 7, 2017, pp. 4301–4319.
40. Y.A. Alhamed, H. S. Bamufleh, "Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂," *Fuel*, 88, 2009, pp. 87–94.
41. M. Açıkyıldız, A. Gürses and S. Karac, "Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation," *Microporous and Mesoporous Materials*, 198, 2014, pp. 45-49.
42. T. Nuilerd, P. Pongyeela, and J. Chungsiriporn, "Pellet activated carbon production using parawood charcoal from gasifier by KOH activation for adsorption of iron in water," *Songklanakarinn Journal of Science & Technology*, 40, 2018, pp. 264-270.
43. C.K. Lee, J.S. Yu and H.J. Lee, "Determination of aromaticity indices of thiophene and furan by nuclear magnetic resonance spectroscopic analysis of their phenyl esters," *Journal of heterocyclic chemistry*, 39, 2002, pp. 1207-1217.
44. Z. Xiao, X. Gao, M. Shi, G. Ren, G. Xiao, Y. Zhu and L. Jiang, "China rose-derived tri-heteroatom co-doped porous carbon as an efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *RSC Advances*, 6, 2016, pp. 86401–86409.
45. S. Mathew, P. Kadam and M. Rai, "Symmetric and Asymmetric Supercapacitors derived from Banyan tree leaves and Rose Petals," *IEEE Students' Conference on Electrical, Electronics and Computer Science*. 2016.

46. C. Zhao, Y. Huang, C. Zhao, X. Shao and Z. Zhu, "Rose-derived 3D carbon nanosheets for high cyclability and extended tage supercapacitors," *Electrochimica Acta*, 291, 2018, pp. 287-296.
47. K.Y. Foa, L.K. Lee, B.H. Hameed, "Batch adsorption of semi-aerobic landfill leachate by granular activated carbon prepared by microwave heating," *Chemical Engineering Journal*, 222, 2013, pp. 259-264.
48. Jorgensen, S.E. and B.D. Fath, *Encyclopedia of ecology*, Newnes , 2014.
49. Askadskii, A.A., *Computational materials science of polymers*, Cambridge Int Science Publishing, 2003.
50. B. Subramanyam, D. Ashutosh, "Adsorption isotherm modeling of phenol onto natural soils–applicability of various isotherm models," *International Journal of environmental Research*, 6, 2012, pp. 265-276.
51. K.Y. Foo, L.K.Lee, B.H. Hameed, "Preparation of banana frond activated carbon by microwave induced activation for the removal of boron and total iron from landfill leachate," *Chemical engineering Journal*, 223, 2013. pp. 604-610.
52. Y.S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, 34, 1999, pp. 451-465
53. L. L Mguni, Y. Yao, X. Liu, Z. Yuan and D. Hildebrandt "Ultra-deep desulphurization of both model and commercial diesel fuels by adsorption method," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 2019, pp.102957.
54. J.K. Ratan, M. Kaur and B. Adiraju, "Synthesis of activated carbon from agricultural waste using a simple method: Characterization, parametric and isotherms study," *Materials Today: Proceedings*, 5, 2018, pp. 3334-3345.
55. T.A. Saleh, "Simultaneous adsorptive desulfurization of diesel fuel over bimetallic nanoparticles loaded on activated carbon," *Journal of Cleaner Production*, 172, 2018, pp. 2123-2132.
56. C. Zhao, Y. Huang, C. Zhao, X. Shao and Z. Zhu, "Rose-derived 3D carbon nanosheets for high cyclability and extended voltage supercapacitors," *Electrochimica Acta*, 291, 2018, pp. 287-296.
57. T. A. Saleh , S. A. Al-Hammadi, A. Tanimu and K. Alhooshani, "Ultra-deep adsorptive desulfurization of fuels on cobalt and molybdenum nanoparticles loaded on activated carbon derived from waste rubber," *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 2018, pp. 779-787.
58. Patel, H. and R. Vashi, *Characterization and Treatment of Textile Wastewater*, First Edition, Elsevier, 2015.

English Abstract

Adsorption Kinetics and Equilibrium of Model Fuel Desulfurization by Activated Carbon Synthesized from Rose Damascena Waste

Elham Moosavi¹, Davod Hajian², Ramin Karimzadeh^{3*}

1- Imam Khomeini International University, Buein Zahra Higher Education Center of Engineering and Technology, Chemical and Materials Engineering Department, Qazvin, Iran, e.moosavi@bzte.c.ir

2- Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, d.hajian4779@gmail.com

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

*Corresponding author

(Received: 2021.07.29, Received in revised form: 2021.09.25, Accepted: 2022.03.01)

Samples of low-cost activated carbons were synthesized from rose damascena waste by chemical activation using KOH as an activator with different KOH to rose damascena waste ratios (0.5, 1 and 2) as named ACR-0.5, ACR-1, ACR-2. One sample was loaded with copper nanoparticles (ACR-2-Cu). The synthesized activated carbons have been characterized using FESEM (Field Emission Scanning electron microscopy), FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) and BET surface area analyzer. All activated carbon samples were used in desulfurization of a model diesel fuel composed of n-Heptane 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) as sulfur containing compound. Results showed that ACRs with BET surface areas up to 1330-2155 m²/gr were obtained. The BET surface areas and pore volumes increased with KOH to rose damascena waste ratio and Cu functionalization. More than 95% of 4,6-DMDBT adsorption capacity was reached in the first 10 min of adsorption experiment. The efficiency of sulfur removal by ACR was increased by enhancement the KOH to rose damascena waste ratio and by Cu functionalization. The 4,6-DMDBT adsorption capacity follows the order: ACR-2-Cu > ACR-2 > ACR-1 > ACR-0.5. The maximum adsorption capacity of ACR-2-Cu sample to 4,6-DMDBT was 24 mg S/gr adsorbent and the adsorption capacity was related to the volume of narrow micropores and Cu nanoparticles. The kinetic data was well described by pseudo-second and first-order kinetic models and the equilibrium adsorption data was well fitted to the Langmuir and Freundlich models to estimate the adsorption parameters.

Keywords: Rose Damascena waste, Activated Carbon, Desulfurization, 4,6-DimethylDibenzothiophene, Adsorption