

جداسازی ترکیب نیتروژنی کینولین از سوخت مدل با استفاده از کامپوزیت $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$

امین علمداری^{۱*}، فاطمه حاجی پور علمداری^۲، عباس آقائی نژاد میبدی^۳

۱- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، a.alamdari@urmia.ac.ir

۲- کارشناسی، مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، fatemehhajipouralamdari@gmail.com

۳- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، a.ghaeinejad@urmia.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۰۳، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۲/۱۲/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۳/۰۱/۱۰)

چکیده: ترکیبات نیتروژن دار به واسطه اثرات منفی بر روی محیط زیست و پایداری کاتالیست باید از سوخت حذف شوند. در این پژوهش دی اکسید تیتانیوم و مگنتیت به چارچوب آلی- فلزی UiO-66 الحاق شدند و کامپوزیت $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ به منظور استفاده در نیتروژن زدایی سوخت مدل استفاده شد. چارچوب آلی- فلزی و کامپوزیت سنتز شده به کمک روش های XRD، FTIR و BET تحلیل شدند. آنالیزهای تعیین مشخصات نشان داد که دی اکسید تیتانیوم و مگنتیت به خوبی به UiO-66 الحاق شده اند. نتایج جذب سطحی نشان داد که کامپوزیت $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ ۲۰۰ ppm کینولین را در شش ساعت، با مقدار جاذب ۰/۰۰۵ گرم بر ۵ میلی لیتر سوخت نرمال - هپتان حاوی کینولین در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به میزان ۲۰۱ میلی گرم بر گرم جاذب حذف می کند. طبق مقادیر مربع خطاها (R^2) میزان انطباق نتایج تجربی با مدل همدمای جذب لانگمویر مناسب بود. نتایج نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم برای توصیف سینتیک مناسب تر است. همچنین، سیستم جذب سطحی جدید ارائه شده را می توان به عنوان یک روش جایگزین برای پالایش سوخت در نظر گرفت که دارای عملکرد بسیار کارآمد و سازگار با محیط زیست است.

کلید واژگان: چارچوب های آلی- فلزی، UiO-66، نیتروژن زدایی، دی اکسید تیتانیوم، مگنتیت.

مقدمه

کمبود منابع انرژی و آلودگی محیط زیست دو نگرانی مهم در قرن اخیر بوده است. با افزایش جمعیت، تقاضا برای استفاده از سوخت های فسیلی در دهه های اخیر افزایش یافته است. سوخت های فسیلی حاوی مقادیری ترکیبات گوگردی، نیتروژن دار و فلزات می باشند [۱-۳]. بنابراین، تلاش های زیادی برای حذف ترکیبات گوگردار یا نیتروژن دار از سوخت به علت آثار مخرب بر محیط زیست و طول عمر کاتالیست انجام شده است [۴-۶].

ترکیبات گوگردار معمولاً با فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی^۱ حذف می شوند. با این وجود، قبل از حذف ترکیبات گوگردار، باید ترکیبات نیتروژن دار حذف شوند، زیرا وجود ترکیبات نیتروژن دار هم کاتالیست و هم فرآیند گوگردزدایی هیدروژنی را تحت تأثیر قرار می دهد. ترکیبات نیتروژن دار معمولاً توسط فرآیند نیتروژن زدایی هیدروژنی^۲ حذف می شوند، این فرآیند به مقادیر زیادی هیدروژن گران قیمت، دما و فشار بالا نیاز دارد [۷، ۴، ۵]. از این رو، توسعه روش های جدید برای حذف ترکیبات نیتروژن دار مهم است.

^۱ Hydrodesulfurization

^۲ Hydrodenitrogenation

یکی از روش‌هایی که می‌تواند برای حذف ترکیبات نیتروژن‌دار از سوخت استفاده شود، نیتروژن‌زدایی با روش جذب سطحی^۱ (ADN) است، زیرا این روش به هیدروژن نیازی ندارد و دما و فشار فرآیندی بالا نیست [۴-۶]. تاکنون، چندین جاذب نظیر کربن فعال [۴،۸،۹]، زئولیت نوع Y [۱۰]، رزین‌های تبادل یونی [۱۱]، سیلیکای مزوحفره [۱۲،۱۳]، ژل‌های سیلیکا- زیرکونیا [۱۴]، Ti-HMS [۱۵]، آلومینای فعال [۱۶]، جاذب‌های بر مبنای نیکل [۱۶] و NiMO [۱۷] برای نیتروژن‌زدایی جذب سطحی استفاده شده است.

مواد میکرومتخلخل به واسطه خواص منحصربه‌فرد خود کاربردهای صنعتی گسترده‌ای در پتروشیمی، کاتالیست و جداسازی گزینش‌پذیر دارند [۱۸]. در میان این مواد، چارچوب‌های آلی-فلزی^۲ (MOFs) توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از ویژگی‌های ممتاز آن‌ها می‌توان به خواص شیمی قابل تنظیم در طراحی، ساخت، اصلاح هندسه و خواص شیمیایی چارچوب و سطوح آن‌ها اشاره کرد [۱۹]. چارچوب‌های آلی-فلزی مخلوطی از عامل‌های آلی و غیر آلی هستند که ساختارهای سه‌بعدی با سطوح حفره‌دار ایجاد می‌کنند [۲۰]. در میان چارچوب‌های آلی-فلزی مختلف، مجموعه UiO-66 توجه زیادی از پژوهشگران و صنعتگران را به خود جلب کرده است [۲۱].

ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 اکسیدهای فلزی رایجی هستند که به‌طور طبیعی به‌صورت مگنتیت یافت می‌شوند. این ذرات به دلیل ماهیت غیرسمی، کارایی، مقرون‌به‌صرفه بودن، توانایی پراکندگی خوب و سهولت جدا شدن از آب با استفاده از میدان مغناطیسی، به‌طور گسترده به‌عنوان جاذب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۲]. نانوذرات Fe_3O_4 در مقایسه با جاذب‌های میکرو مزایای متعددی از جمله سطح ویژه بزرگ و خواص فوق پارامغناطیسی هستند و به آن‌ها امکان ظرفیت استخراج بالاتر، استخراج سریع‌تر و جداسازی آسان‌تر برای نمونه‌های با حجم زیاد با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی قوی می‌دهد [۲۳].

ترکیب TiO_2 با Fe_3O_4 و UiO-66 در مواردی از جمله جذب فسفات و حذف رنگ مورد استفاده قرار گرفته است. ترکیب Fe_3O_4/TiO_2 با $NH_2-UiO-66$ و ایجاد جاذب $Fe_3O_4/TiO_2/NH_2-UiO-66$ ظرفیت جذب فسفات را به دلیل افزایش سطح ویژه افزایش داده است [۲۲]. همچنین ترکیب Fe_3O_4/TiO_2 با UiO-66 و ایجاد جاذب $Wool/Fe_3O_4@TiO_2/UiO-66$ برای حذف فوتوکاتالیستی یون‌های متیلن آبی، قرمز کنگو، تتراسایکلین هیدروکلراید و کروم (VI) مورد استفاده قرار گرفته است [۲۴].

در پژوهش‌های گذشته، به‌منظور حذف ترکیبات نیتروژن‌دار از سوخت، عامل‌دار شدن چارچوب‌های آلی-فلزی بر مبنای زیرکونیوم (UiO-66 (Zr)) با گروه‌های آمینی ($-NH_2$) [۱۸]، گروه آزاد کربوکسیلیک اسید ($-COOH$) [۱۹]، مواد اسیدی و بازی ($-NH_3^-$ ، $-SO_3H$) [۲۰]، گروه‌های عاملی مختلف ($-NH_3^-$ ، NH_2^+ ، $-SO_3H$ ، $-OH$ ، $-COONa$ ، $-COOH$) [۲۵]، سولفوناسیون چارچوب آلی - فلزی ($-SO_3H$) [۲۱]، چارچوب‌های آلی-فلزی UiO-66 بر مبنای هیدروژن فلوراید [۲۶] بررسی شده‌اند. اصلاح گروه‌های عاملی سطحی، تخلخل و بلورینگی کریستال UiO-66 ابتدایی از طریق الحاق گروه‌های عاملی با اجزای کاتیونی و آنیونی و فلزات واسطه منجر به تولید نقص‌های سطحی شد. این نقص‌ها عملکرد کاتالیستی و جذب سطحی را به علت افزایش پایداری حرارتی و ساختاری ارتقا دادند. Subhan و همکارانش (۲۰۲۱) از طریق الحاق نانوذرات اکسید منگنز به چارچوب آلی-فلزی UiO-66 گوگردزدایی و نیتروژن‌زدایی سوخت را بهبود دادند [۲۷].

همچنین، در چارچوب‌های آلی-فلزی بر مبنای تیتانیوم (MIL-125 (Ti))، عامل‌دار شدن چارچوب آلی - فلزی با گروه‌های عاملی مختلف آمینی و اگزید کلراید بررسی شد، چارچوب اصلاح شده با اگزید کلراید به علت ایجاد مکان‌های فعال برای ایجاد پیوند هیدروژنی عملکرد بالاتری را نشان داد [۲۸]، همچنین، ایجاد نقص در کریستال چارچوب آلی - فلزی MIL-125 مطالعه شد. دریافت شد که در کنار پیوند $\pi-\pi$ و برهمکنش پیوند هیدروژنی، مکان‌های خالی غنی از اکسیژن جذب سطحی

¹ Adsorptive denitrogenation

² Metal-organic frameworks

ترکیبات نیتروژنی را ارتقا می‌دهد [۲۹]. در چارچوب‌های آلی - فلزی بر مبنای کروم، شرایط سنتز MIL-100 (Cr) بهینه شد. شرایط بهینه دمای ۳۹۳ کلوین، زمان ۱۵ ساعت و نسبت مولی ۰/۶۷ برای واکنش‌دهنده‌ها بود [۳۰]. همچنین، شرایط سنتز بهینه MIL-101 به ترتیب دمای سنتز ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان سنتز ۱۵ ساعت و نسبت مولی ۱ برای واکنش‌دهنده‌ها بود [۳۱]. MIL-101 (Cr) با فیزیک اسید^۱ کپسوله شد و برای اولین بار در حذف ترکیبات نیتروژنی استفاده شد. ارتقای جذب سطحی در این جاذب به دلیل پیوند هیدروژنی و برهمکنش اسید- باز بین ترکیبات نیتروژنی و گروه‌های عاملی فیتیک اسید در چارچوب آلی - فلزی بود [۳۲]. چارچوب MIL-101 (Cr) از طریق معرفی گروه‌های آمینی بر روی مکان‌های فلزی و لیگاندها اصلاح شد. این چارچوب اصلاح شده عملکرد فوق‌العاده‌ای به میزان ۹/۳ برابر بیشتر نسبت به کربن فعال در حذف کینولین از خود نشان داد [۳۳]. یک روش ساده اما مناسب برای بهبود عملکرد MIL-101 در فرآیند نیتروژن‌زدایی جذبی توسط کپسوله کردن فسفومولیدیک اسید^۲ و خالص‌سازی با محلول آمونیوم فلوراید بررسی شد. مکان‌های فلزی غیراشباع هماهنگ در چارچوب بعد از فلورینه کردن ایجاد شد که منجر به بهبود عملکرد جذب سطحی شدند [۳۴]. به کمک پیرولیز چارچوب آلی - فلزی ZIF-8(30)@H2N-MIL-125 کاتالیست‌های کربنی حاوی دی‌اکسید تیتانیوم آماده شد و در نیتروژن‌زدایی مورد استفاده قرار گرفت. جاذب سنتز شده به دلیل دانسیته الکترونی پایین بر روی نیتروژن کینولین مناسب نبود [۳۵]. چارچوب‌های آلی - فلزی بر مبنای فلز روی (TMU-5 و TMU-34) سنتز شدند و به ترتیب در حذف ترکیبات نیتروژنی خنثی و بازی مناسب بودند. ترکیبات نیتروژنی بازی مانند کینولین حاوی مکان‌های (-N=) با جفت‌های تنها در دسترس TMU-34 با مکان‌های (-NH-) دی‌هیدروتترازین در داخل منافذ برهمکنش داشتند [۳۶]. چارچوب آلی - فلزی کربنی با تخلخل فوق‌العاده از طریق پیرولیز چارچوب MAF-6 در حضور پتاسیم هیدروکسید به‌عنوان عامل فعال‌ساز سنتز شد. سپس ذرات اکسید مس به ترکیب کربنی الحاق شد. جاذب سنتز شده نسبت به جاذب‌های تجاری مرسوم ۵ تا ۶ برابر عملکرد جذب سطحی مناسب‌تری داشت [۳۷]. یک کامپوزیت جدید چارچوب آلی - فلزی Z67(5)@MIL-125 سنتز شد و در حذف جذبی کینولین از سوخت مورد استفاده قرار گرفت. جذب سطحی فوق‌العاده جاذب براساس پیوند هیدروژنی، کاتیون π -، برهمکنش اسید-باز و کمپلکس شدن π - مطالعه شد [۳۸].

در میان چارچوب‌های آلی - فلزی، UiO-66 توجه زیادی را به‌واسطه پایداری شیمیایی و حرارتی زیاد، سنتز ساده و عامل دار کردن آسان به خود جلب کرده است. هرچند چارچوب آلی - فلزی اثرات خوبی در فرآیند نیتروژن‌زدایی جذبی دارد با این‌وجود هنوز یک سری چالش‌هایی در فرآیند وجود دارد: (۱) موادی که می‌توانند به‌طور مؤثر ترکیبات نیتروژنی را جذب کنند و به‌راحتی از سوخت جدا شوند، هنوز سنتز نشده‌اند، (۲) ترکیب مواد کامپوزیت برای دستیابی به اثر مطلوب تنظیم می‌شوند، (۳) مواد کامپوزیتی می‌توانند محیط‌های اسیدی و قلیایی را تحمل کرده و پایداری دارند، (۴) قابلیت کاربرد چرخه- ای دارند که می‌تواند صنعتی شدن را تحقق بخشد. بنابراین، در این پژوهش برای اولین بار، دی‌اکسید تیتانیوم و مگنتیت به روش حلال گرمایی به چارچوب آلی - فلزی الحاق شدند و از جاذب حاصل شده برای نیتروژن‌زدایی جذبی مؤثر ترکیب کینولین از سوخت مدل استفاده شد. تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر الحاق دی‌اکسید تیتانیوم و مگنتیت برای استفاده در فرآیند نیتروژن‌زدایی ترکیب نیتروژنی کینولین گزارش نشده است. انتظار می‌رود که این جاذب جدید، جذب مؤثری از ترکیب کینولین از سوخت را با هزینه‌های انرژی پایین در پی داشته باشد. بنابراین، دی‌اکسید تیتانیوم و مگنتیت به چارچوب آلی - فلزی UiO-66 الحاق شدند و برای حذف ترکیب نیتروژنی کینولین استفاده شدند. مشخصات چارچوب آلی - فلزی سنتز شده با آنالیزهای XRD، FT-IR و BET تعیین شد. پارامترهای فرایندی مختلفی از جمله اثر زمان تماس، اثر دما، اثر مقدار جاذب و اثر غلظت اولیه کینولین در فرآیند نیتروژن‌زدایی جذب سطحی بررسی شد. همچنین، هم‌دمای جذب سطحی و سینتیک

¹ Phytic acid

² Phosphomolybdic acid

فرآیند نیتروژن زدایی نیز بررسی شد. توانایی جذب بالای این ماده برای جذب سطحی کینولین برای کاربردهای عملی مفید است.

مواد و روش‌ها

مواد

زیرکونیوم کلراید ($ZrCl_4$ ، ۹۹/۵٪)، کینولین (QUI، ۹۸٪) و ترفتالیک اسید (TPA، ۹۹٪) از شرکت مرک خریداری شد. دی متیل فرمامید (DMF، ۹۹٪)، هیدروکلریک اسید (HCl، ۳۵٪)، نرمال هپتان (C_8H_{14} ، ۹۷٪) و پودر مگنتیت از شرکت سیگما آلد ریچ تهیه شدند. همچنین سنگ معدنی ایلمنیت ($FeTiO_3$) از معدن ایلمنیت واقع در شهر کهنوج استان کرمان تهیه شد.

سنتز TiO_2

سنتز TiO_2 در یک فلاسک سه دهانه ۵۰۰ میلی لیتری به همراه چگالنده مجهز به جریان برگشتی، دماسنج و همزن انجام شد. ابتدا محلول اسیدسولفوریک با غلظت معین ۱۳/۵ مول بر لیتر تا دمای خاص گرم شد و سپس ۲۰ گرم سنگ معدنی ایلمنیت ($FeTiO_3$) تحت اختلاط مداوم به محلول اسیدسولفوریک وارد شد. پس از یک ساعت، ۵۰ میلی لیتر محلول سولفوریک اسید یک مولار در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد به فلاسک سه دهانه وارد شد. حضور Fe^{3+} در سیستم واکنش بر سفیدی TiO_2 نهایی تأثیر می گذارد. از طریق مقدار اضافی پودر آهن در محلول حاضر، Fe^{3+} به Fe^{2+} کاهش یافت. محلول نهایی با کاغذ صافی فیلتر شد و سپس در دمای ۵ درجه سانتی گراد به مدت دو روز متبلور شد. در نهایت، سوسپانسیون برای به دست آوردن کریستال-های سولفات آهن و محلول تیتانیل سولفات ($TiOSO_4$) فیلتر شد. محلول نهایی تیتانیل سولفات برای هیدرولیز در یک فلاسک ۲۰۰ میلی لیتری سه دهانه مجهز به دماسنج، همزن و چگالنده مجهز به جریان برگشتی منتقل شد. ۲۵ میلی لیتر آب مقطر در بالن وارد شد و ۵ میلی لیتر از محلول تیتانیل سولفات به تدریج در شرایط هم زدن مداوم در دمای ۲۵ درجه سانتی-گراد ریخته شد. سپس دمای محلول به مدت ۳ ساعت به ۹۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت. جامد رسوب داده شده در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت به دست آمد. سپس جامد جدا شد، با آب مقطر و اتانول شست و شو شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد. H_2TiO_3 سنتز شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت در کوره کلسینه شد تا TiO_2 تولید شود [۳۹].

سنتز UiO-66

UiO-66 ابتدایی با روش‌های مرسوم گذشته سنتز شد. جزئیات فرآیند سنتز در ادامه بیان می شود: $ZrCl_4$ (۱/۱۲۹ گرم)، TPA (۱/۶۲۶ گرم)، HCl (۱/۰۰۹ گرم) و DMF (۲۷/۰۴ گرم) در یک بشر با هم مخلوط شدند. سپس، مخلوط با نسبت مولی $ZrCl_4:TPA:HCl:DMF$ ۱:۲:۲:۷۶ به یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد. اتوکلاو به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد درون یک آون الکتریکی حرارت داده شد. محصول جامد با فیلتراسیون بازیابی شد، سپس با DMF شست و شو داده شد. به یک گرم چارچوب آلی-فلزی ۵۰ میلی لیتر DMF اضافه شد و به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. سپس، در آون خلا در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد [۴۰].

سنتز $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$

در ابتدا ۰/۵ گرم TiO_2 توسط حمام آلتراسونیک در ۵۰ میلی لیتر DMF به مدت ۵ ساعت حل شد. سپس ۰/۱ گرم Fe_3O_4 به مخلوط اضافه شد و برای مدت ۱۰ دقیقه تحت آلتراسونیک قرار گرفت. سپس $ZrCl_4$ (۱/۱۲۹ گرم)، TPA (۱/۶۲۶ گرم) و

HCl (۱/۰۰۹ گرم) به مخلوط اضافه شد و ۳۰ دقیقه توسط آلتراسونیک همزده شد و در نهایت به مدت ۱۲ ساعت به کمک همزن، همزده و سپس محلول به اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت و تحت دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. محصول جامد با فیلتراسیون بازیابی شد، سپس با DMF شستشو داده شد. به یک گرم چارچوب آلی-فلزی ۵۰ میلی لیتر DMF اضافه شد و به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. سپس، در آن خلا در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

تعیین مشخصات جاذب و محصولات

از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) به منظور بررسی ساختار بلوری چارچوب آلی-فلزی سنتز شده ساخت شرکت Shimadzu مدل XRD-6000 کشور ژاپن در محدوده زاویه ۵ تا ۸۰ درجه و تشعشع $CuK\alpha$ استفاده شد. طیفسنجی مادون قرمز (FTIR) به منظور بررسی خواص مولکول‌های نمونه توسط دستگاه ساخت شرکت JASCO مدل FTIR-4100 ساخت کشور ژاپن انجام گرفت. از تحلیل جذب سطحی و دفع سطحی نیتروژن برای بررسی مشخصات سطحی چارچوب آلی-فلزی و سطح ویژه BET با استفاده از دستگاه Belsorp mini کشور ژاپن استفاده شد.

ارزیابی جذب سطحی

محلول‌های اولیه (۱۰۰۰۰ ppm) از ماده جذب شونده (کینولین) با حل کردن ترکیب نیتروژن دار در نرمال-هپتان آماده شدند. غلظت ترکیب نیتروژن دار در سوخت مدل تا ۲۰۰ ppm رقیق شد تا ظرفیت جذب سطحی چارچوب آلی-فلزی در زمان‌های مختلف جذب سطحی اندازه‌گیری شود. برای تعیین بیشترین ظرفیت جذب سطحی کینولین، ماده جذب شونده تا ۲۵۰ ppm-۵۰ توسط همان حلال نرمال-هپتان رقیق شد. در طول آزمایشات جذب سطحی، مقدار معینی از جاذب (۵ میلی گرم) به سوخت مدل حاوی ترکیب نیتروژن دار کینولین (۵ میلی لیتر) اضافه شد و دما در ۲۵ درجه سانتی گراد ثابت نگه‌داشته شد. مخلوط درون یک ظرف حاوی همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ تا ۳۶۰ دقیقه همزده شد. تنظیم دما به کمک گرم کن الکتریکی با همزن مغناطیسی و حمام روغن انجام شد. پس از جذب سطحی، چارچوب آلی-فلزی به فیلتر سرنگی (PTFE، hydrophobic, 0.5 μm) از محلول جدا شد و غلظت‌های باقیمانده ترکیب جذب شونده به کمک تحلیل طیفسنج UV (-UV، 1800, Shimadzu, Japan) اندازه‌گیری شد. جذب‌های UV در طول موج ۳۱۳ نانومتر برای تعیین غلظت کینولین استفاده شد. مقدار کینولین جذب شده با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد:

$$q_t = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad (1)$$

که q_t مقدار کینولین جذب شده (mg/g) در زمان t ، C_i و C_f به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی ماده جذب شونده، V حجم محلول (mL) و m جرم جاذب (g) است.

همدمای جذب سطحی فرایند نیتروژن زدایی

فعل و انفعالات بین ماده جاذب و جذب شده معمولاً توسط همدمای جذب توضیح داده می‌شود. هم‌دما در شرایط ایده آل به منظور تعیین خصوصیات سطوح جاذب مانند همگنی و ناهمگنی و همچنین وضعیت بهینه بررسی می‌شود. حداکثر ظرفیت جذب (q_m) پس از جذب با استفاده از همدمای جذب لانگمویر ارزیابی می‌شود [۴۱]:

همدمای لانگمویر

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2)$$

در رابطه (۲)، q_e مقدار جذب تعادلی (mg/g)، C_e غلظت تعادلی (mg/L)، q_m حداکثر مقدار جذب (mg/g) و K_L ثابت نرخ جذب لانگمویر (L/mg) است. همدمای لانگمویر برای جذب سطحی تک لایه بر روی یک سطح همگن تعریف می‌شود. همچنین حداکثر ظرفیت جذب و ضریب تعادل در مدل لانگمویر نشان‌دهنده تمایل جاذب به جذب است [۴۱]. فاکتور جداسازی (R_L) با استفاده از رابطه (۳) به‌منظور درک بیشتر فرآیند جذب محاسبه شد:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3)$$

که R_L فاکتور جداسازی، b ثابت لانگمویر (L/mg) و C_0 غلظت اولیه جذب (mg/L) است.

همدمای فرندلیچ

همدمای فرندلیچ براساس رابطه (۴) تعریف می‌شود:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

در رابطه (۴)، q_e مقدار جذب تعادلی (mg/g)، C_e غلظت تعادلی (mg/L)، K_f ثابت نرخ جذب فرندلیچ (L/mg) و n عامل ناهمگنی که انحراف از جذب مستقیم را نشان می‌دهد [۴۲]. مدل فرندلیچ براساس دو فرضیه مهم قابل بحث و بررسی است. براساس فرضیه اول، جذب به‌صورت تک لایه نیست، زیرا ماده جذب شونده در چندین لایه بر روی سطح جذب می‌شود و براساس فرضیه دوم، عدم وجود مجانب در رابطه فرندلیچ بیانگر اشباع نشدن جاذب و پیوند دائمی بین ماده جاذب و جذب‌شونده است. انرژی جذب مقدار ثابتی ندارد و به‌صورت یک تابع نمایی بیان می‌شود. استحکام پیوندها به دلیل خصوصیات فیزیکی مکان‌های جذب به شکل همگن نیست [۴۳].

مطالعات سینتیکی فرایند نیتروژن‌زدایی

برای مطالعه سازوکار فرآیند جذب سطحی، معادلات شبهه درجه اول و شبهه درجه دوم برای مدل سینتیکی فرایند نیتروژن‌زدایی مورد بررسی قرار گرفت.

مدل شبهه مرتبه اول

یکی از مرسوم‌ترین مدل‌های سینتیکی، مدل سینتیک شبهه مرتبه اول است و معمولاً برای جذب فیزیکی مناسب است. رابطه مدل سینتیکی شبهه مرتبه اول به‌صورت رابطه (۵) است:

$$\frac{dq}{dt} = k_L (q_e - q) \quad (5)$$

با انتگرال‌گیری از رابطه (۵) و اعمال شرایط مرزی رابطه (۶) حاصل می‌شود و پس از ساده‌سازی رابطه (۷) حاصل می‌شود:

$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_L t \quad (6)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_L t}) \quad (7)$$

در رابطه (۸)، q_t ، q_e و k_L به ترتیب بیانگر ظرفیت جاذب در زمان t (mg/g)، ظرفیت جاذب در زمان تعادل (mg/g) و ثابت سرعت سینتیکی (lit/min) هستند [۴۴].

مدل شبه مرتبه دوم

مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم از جمله مدل‌هایی است که جذب شیمیایی همراه با ایجاد پیوند شیمیایی با سطح جاذب را بیان می‌کند و با استفاده از رابطه (۸) به صورت زیر محاسبه می‌شود [۴۴]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)^2 \quad (8)$$

با اعمال شرایط مرزی و انتگرال‌گیری و همچنین با ساده‌سازی رابطه (۸)، رابطه (۹) حاصل می‌شود:

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

در رابطه (۹)، q_t ، q_e و k_2 به ترتیب بیانگر ظرفیت جاذب در زمان t (mg/g)، ظرفیت جاذب در زمان تعادل (mg/g) و ثابت سرعت سینتیکی (g/mg.min) هستند [۴۴].

نتایج

تعیین مشخصات جاذب

شکل (۱) الگوهای XRD را برای UiO-66 اولیه و Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66 نشان می‌دهد. واحدهای ترفالات زیرکونیوم-بنزن در UiO-66 که در شبکه کریستالی قرار دارند، پیک‌های پراش عمده‌ای را در زوایای ۷/۴، ۸/۸، ۱۴/۷، ۱۷/۴، ۲۵/۷، ۳۱/۱، ۴۳/۶ متناظر با صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۶۰۰)، (۷۳۱)، و (۶۶۴) نشان می‌دهند [۲۷]. کامپوزیت سنتز شده الگوی متفاوتی را نسبت به UiO-66 اولیه نشان داد، پیک‌های موجود در زوایای ۱۸/۲۱، ۳۰/۱۱، ۳۵/۴۱، ۳۷/۱۱، ۴۳/۲۱، ۵۳/۵۱، ۶۰/۰۱، ۶۲/۴۱ و ۶۶/۷۱ به ذرات Fe₃O₄ مربوط می‌شود که متناظر با صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۱۱) هستند (PDF#89-0688). پیک‌های شاخص در زوایای ۲۷/۵، ۳۶/۱۶، ۳۹/۲۶، ۴۱/۳۲، ۴۴/۱۴، ۵۲/۴۲ و ۵۶/۷۲ برای فاز روتایل دی‌اکسید تیتانیوم هستند که به صفحات کریستالی (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۱۱۱)، (۲۱۰)، (۲۱۱) و (۲۲۰) مربوط می‌شوند [۴۵]. الحاق مگنتیت و دی‌اکسید تیتانیوم منجر به کاهش شدید پیک‌های نمونه کامپوزیتی نسبت به چارچوب اولیه شده است. تغییر در شدت پیک‌های نمونه کامپوزیتی می‌تواند به دلیل این واقعیت باشد که دی‌اکسید تیتانیوم و مگنتیت سطح UiO-66 اولیه را پوشانده است. با این وجود، شدت پیک‌های شاخص در چارچوب Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66 کمتر است که پیشنهاد می‌کند که این چارچوب بلورینگی کمتری نسبت به UiO-66 ابتدایی دارد [۲۷].

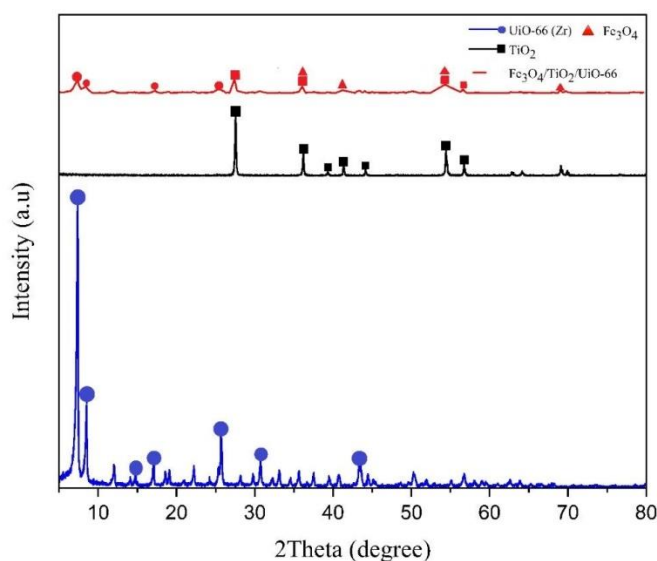


Figure 1- XRD patterns of synthesized materials.

شکل ۱- الگوهای XRD مواد سنتز شده

طیف FTIR به طور مؤثری ترکیب شیمیایی مواد را برحسب گروه‌های عاملی ارزیابی می‌کند. الگوهای FTIR برای UiO-66 و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{UiO-66}$ در شکل (۲) نشان داده شده است. پیک شاخص Fe_3O_4 در 586 cm^{-1} به Fe_3O_4 مربوط می‌شود (ارتعاش پیوند Fe-O). پیک شاخص 723 cm^{-1} به ارتعاش کششی Ti-O مربوط می‌شود [۲۲]. باندهای جذبی پیرامون $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به فرکانس کششی هیدروژن در گروه O-H است، در حالی که باندهای در محدوده 1200 cm^{-1} و 1100 cm^{-1} فرکانس مشخصه یون‌های غیرآلی است [۴۶،۴۷]. باندهای جذب در 1580 cm^{-1} و 1400 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه C-O مربوط می‌شود. در هر دو نمونه، ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای O-C-O پیونده دهنده ترفتالیک در 1410 cm^{-1} و 1573 cm^{-1} ظاهر می‌شود [۴۸]. باندهای موجود در 1500 cm^{-1} و 763 cm^{-1} به ارتعاش کششی C=C از حلقه بنزنی مربوط می‌شوند، که هر دو از مشخصه لیگاندها می‌باشند [۵۰،۴۹]. باندهای متناظر به کشش فلز زیرکونیوم-اکسیژن در ناحیه $550-580\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود. باند مشاهده شده در 1656 cm^{-1} به پیوند C=O مربوط می‌شود که این امر به مقدار کم حلال اضافی زیرکونیوم تشکیل شده در طول سنتز چارچوب آلی-فلزی به علت لیگاندهای مبادله نشده، فرایندهای فعال‌سازی و حفظ مرتبه و بار فلز در انتهای فرایند خالص‌سازی مربوط می‌شود. پیک موجود در 823 cm^{-1} به OH موجود در UiO-66 مربوط می‌شود در حالی که پیک‌های موجود در 746 cm^{-1} و 688 cm^{-1} بیانگر کشش $\mu_3\text{-O}$ از Zr-(oC) است [۵۱]. محدوده‌های پایین‌تر از 1000 cm^{-1} مربوط به طبیعت پیوندهای فلز-لیگاند است [۵۲]. همچنان که مشاهده می‌شود، ارتعاشات کششی UiO-66 اولیه با الحاق مگنتیت و دی‌اکسید تیتانیوم کاهش می‌یابد که بیانگر این است که حالت‌های کششی گروه‌های عاملی بر روی سطح چارچوب آلی-فلزی اولیه مقداری همپوشانی با اکسید فلزات دارند [۵۳]. باندهای در محدوده $400-700\text{ cm}^{-1}$ بیانگر برهمکنش‌های فلز-اکسیژن است [۴۶]. پیک‌های موجود در 551 cm^{-1} و 605 cm^{-1} بیانگر حضور برهمکنش رزنانسی حالت‌های ارتعاشی خوشه فلز-اکسیژن-فلز و پیوند فلز-اکسیژن درون دیمرهای [Metal($\mu\text{-O}$)] کریستال UiO-66 و هماهنگی و توازن مناسب اکسید فلزات با چارچوب آلی-فلزی است [۵۲].

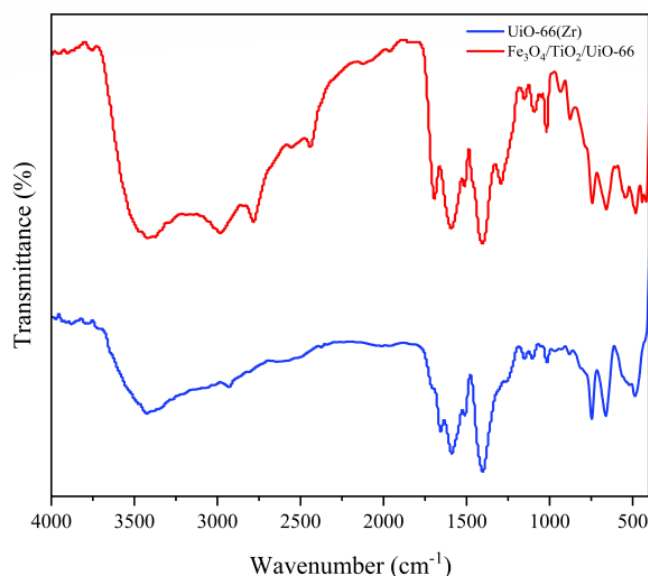


Figure 2- FT-IR spectrum for the synthesized materials.

شکل ۲- طیف FT-IR برای مواد سنتز شده.

شکل ۳، هم‌دمای جذب سطحی - دفع سطحی نیتروژن را برای UiO-66 و $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ نشان می‌دهد. منحنی UiO-66 یک هم‌دمای جذب N_2 نوع I برگشت‌پذیر بود که نشان می‌دهد UiO-66 ریزتخلخل دائمی دارد. هم‌دمای کامپوزیت از نوع IV با حلقه پسماند H1 است. هم‌دمای نوع IV نشان می‌دهد که ماده دارای ساختارهای مزوحفره کوچک-تری است و ظاهر حلقه پسماند H1 نشان می‌دهد که منافذ ماده از نظر اندازه منافذ بسیار یکنواخت بوده و اتصال منافذ مناسب است. براساس داده‌های آنالیز سطح ویژه BET (شکل ۳ و جدول ۱)، سطح ویژه $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ (۱۳۸/۹۹) مترمربع بر گرم) کمتر از سطح ویژه UiO-66 اولیه (۸۲۰/۲۹) مترمربع بر گرم) است. سطح ویژه پایین‌تر کامپوزیت می‌تواند به حضور مگنتیت و دی‌اکسید تیتانیوم نسبت داده شود. حجم کل منافذ محاسبه شده چارچوب اولیه و کامپوزیت به ترتیب برابر با ۰/۳۶ سانتی‌متر مکعب بر گرم و ۰/۲۰ سانتی‌متر مکعب بر گرم است که کامپوزیت مقدار بسیار کمتری از چارچوب اولیه دارد. این مشاهدات را می‌توان به وجود ذرات بدون تخلخل Fe_3O_4 و محصور شدن ذرات Fe_3O_4 در ساختار متخلخل UiO-66 نسبت داد [۵۴].

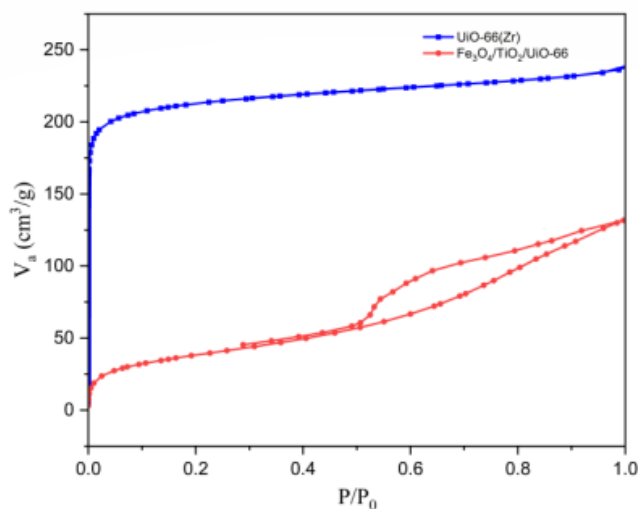


Figure 3- Nitrogen adsorption-desorption isotherms

شکل ۳- هم‌دماهای جذب سطحی-دفع سطحی نیتروژن برای مواد سنتز شده

جدول ۱- تحلیل سطح ویژه برای UiO-66 و $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$.

Table 1- Specific surface analysis for UiO-66 and $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$.

| Sample | S_{BET} (m^2/g) | Mean pore diameter (nm) | V_m ($cm^3(STP)/g$) | r_p (nm) | Total pore volume (cm^3/g) |
|------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|------------|--------------------------------|
| UiO-66 (Zr) | 820.29 | 1.7834 | 188.47 | 1.26 | 0.3657 |
| $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ | 138.99 | 5.81 | 31.933 | 2.21 | 0.2022 |

اثر زمان تماس بر روی فرآیند نیتروژن زدایی

زمان تماس برای فرآیند نیتروژن زدایی جذبی یک فاکتور مهم و تأثیرگذار است. شکل ۴، اثر زمان فرآیند در محدوده ۳۰ تا ۳۶۰ دقیقه را برای حذف کینولین بر روی جاذب‌های UiO-66 و $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ نشان می‌دهد. جاذب $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ ظرفیت جذب ۱۷۴ میلی‌گرم بر گرم بر گرم جاذب از کینولین را در ۳۶۰ دقیقه نشان داد، که نسبت به UiO-66 ابتدایی (۱۵۰ میلی‌گرم بر گرم) بیشتر است. گزارش شده است که زمان تماس طولانی برای انجام فرآیند، منجر به افزایش دانسیته الکترونی، برهمکنش بیشتر $\pi-\pi$ ، مقادیر بیشتر pKa و مورفولوژی ساختاری فشرده می‌شود [۴۶]. به‌طور کلی برای فرآیندهای نیتروژن زدایی، زمان فرآیند طولانی به علت اثر هم‌افزایی دی‌اکسید تیتانیوم و ذرات مگنتیت منجر به ایجاد مکان‌های فعال بیشتر برای جذب سطحی کینولین می‌شود.

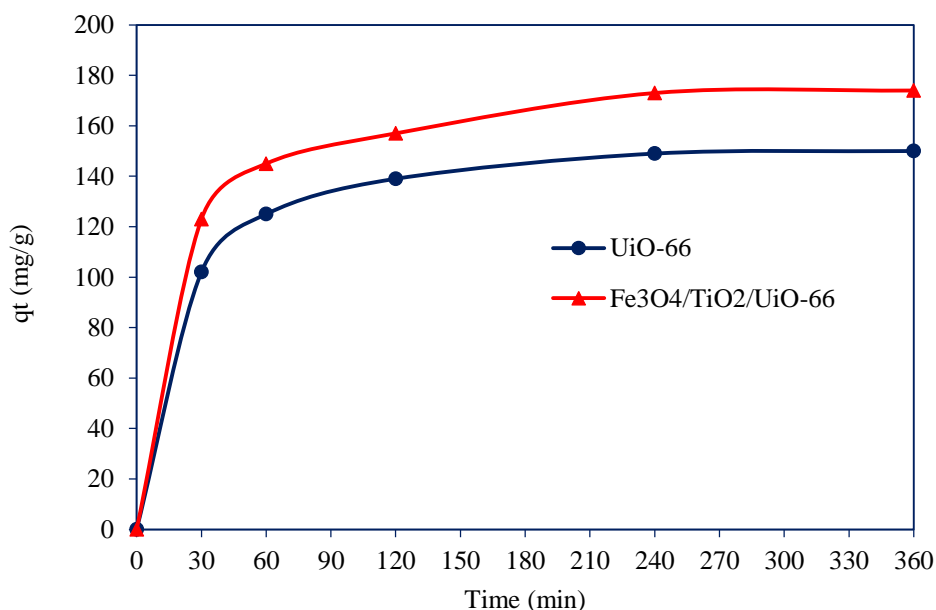


Figure 4- The effect of process time on the removal of quinoline. 0.005 g adsorbent, 5 ml solution (200 ppm), and temperature of 25 °C.

شکل ۴- اثر زمان فرآیند بر روی حذف کینولین. ۰/۰۰۵ گرم جاذب، ۵ میلی‌لیتر محلول (۲۰۰ ppm) و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

اثر دمای فرآیند بر روی فرآیند نیتروژن زدایی

شکل ۵ اثر تغییرات دما را بر روی نیتروژن زدایی جذبی در محدوده دمای ۲۵ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط ثابت ۳۶۰ دقیقه زمان فرآیند و ۰/۰۰۵ گرم جاذب نشان می‌دهد. همچنان که از نمودار تغییرات مشخص است، افزایش دما منجر به افزایش ظرفیت جذب برای ترکیب کینولین می‌شود. پیرامون جاذب UiO-66 در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ظرفیت جذب ۱۵۰ میلی‌گرم بر گرم جاذب است، در حالی که برای جاذب $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ ۱۷۴ میلی‌گرم بر گرم جاذب است.

درحالی که در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد برای کامپوزیت و چارچوب اولیه به ترتیب ۱۷۹ و ۱۶۱ میلی گرم بر گرم جاذب حذف کینولین حاصل شد. افزایش دما تغییر محسوسی در میزان ظرفیت جذب سطحی ایجاد نمی کند. این امر ممکن است به این دلیل باشد که چون فرآیند جذب سطحی گرمازا است افزایش دما منجر به پیشرفت جذب سطحی نمی شود [۲۹]. بازده بالاتر $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ نسبت به $UiO-66$ می تواند به هم افزایی مناسب تر بین چارچوب اولیه، مگنتیت و دی اکسید تیتانیوم در حذف ترکیبات نیتروژن دار ارتباط داده شود. همچنان که مشاهده می شود تنها با ۵ درجه سانتی گراد افزایش دما از ۲۵ به ۳۰ درجه سانتی گراد هر دو جاذب تقریباً اشباع می شوند. دمای پایین می تواند در مقیاس صنعتی باعث کاهش هزینه های فرآیندی و افزایش ایمنی شود.

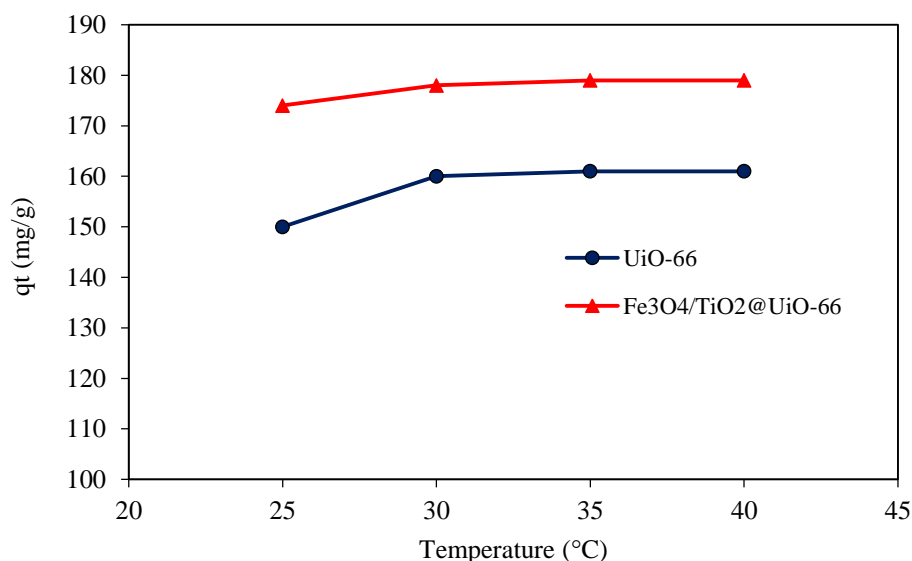


Figure 5- The effect of process temperature on the removal of quinoline, 0.005 g adsorbent, 5 ml solution (200 ppm), and 360 min process time.

شکل ۵- اثر دمای فرآیند بر روی حذف کینولین، ۰/۰۰۵ گرم جاذب، ۵ میلی لیتر محلول (۲۰۰ ppm)، و ۳۶۰ دقیقه زمان فرآیند.

اثر مقدار جاذب بر روی فرآیند نیتروژن زدایی

به طور کلی، فعالیت جذب سطحی با افزایش مقدار جاذب افزایش می یابد که این امر به دلیل افزایش تعداد مکان های فعال ایجاد شده برای جذب سطحی است [۵۵]. شکل ۶، اثر مقدار جاذب $UiO-66$ اولیه و $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ در محدوده دوز جاذب ۰/۰۰۲۵ تا ۰/۰۱ گرم به ازای ۵ میلی لیتر محلول بر روی حذف کینولین را نشان می دهد، که پیشنهاد می کند که افزایش مقدار جاذب، فعالیت نیتروژن زدایی را افزایش می دهد. $UiO-66$ ابتدایی نیازمند ۱۰ میلی گرم جاذب برای رسیدن به ظرفیت جذب ۱۶۰ میلی گرم بر گرم جاذب است، درحالی که $Fe_3O_4/TiO_2@UiO-66$ به مقادیر کمتری (۲/۵ میلی گرم) جاذب نیاز دارد تا ۱۶۱ میلی گرم بر گرم جاذب، کینولین را حذف کند. افزایش فعالیت جذب سطحی با افزایش مقدار جاذب به علت در دسترس بودن مقادیر بیشتری مکان های فعال برای برهمکنش و جذب سطحی اجزای فعال است [۵۵].

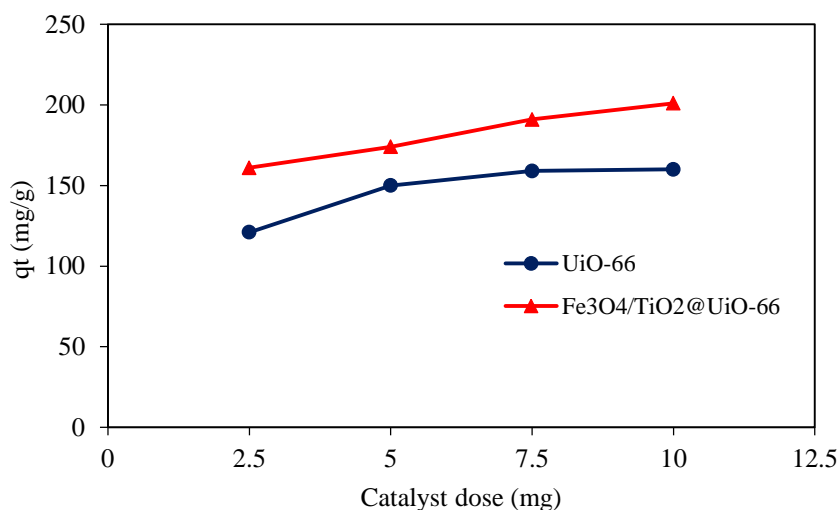


Figure 6- The effect of the amount of adsorbent on the removal of quinoline, 5 ml solution (200 ppm), and 360 min of process time at 25 °C.

شکل ۶- اثر مقدار جاذب بر روی حذف کینولین، ۵ میلی لیتر محلول (۲۰۰ ppm)، و ۳۶۰ دقیقه زمان فرآیند در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.

اثر غلظت اولیه کینولین بر روی فرآیند نیتروژن زدایی

شکل ۷، جذب سطحی کینولین برای غلظت‌های اولیه متفاوت کینولین را نشان می‌دهد. همچنان که از شکل ۶ مشاهده می‌شود، $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{UiO}-66$ نسبت به $\text{UiO}-66$ در غلظت‌های پایین‌تر (کمتر از ۲۰۰ ppm برای کینولین) سرعت جذب بیشتری دارد. با این وجود، عملکرد جذب سطحی بهبود یافته به علت الحاق مگنتیت و دی‌اکسید تیتانیوم به تدریج با افزایش غلظت اولیه کینولین کاهش می‌یابد و حتی در غلظت‌های بالاتر، $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{UiO}-66$ مقادیر کمتری ترکیبات نیتروژن دار را نسبت به $\text{UiO}-66$ جذب می‌کند.

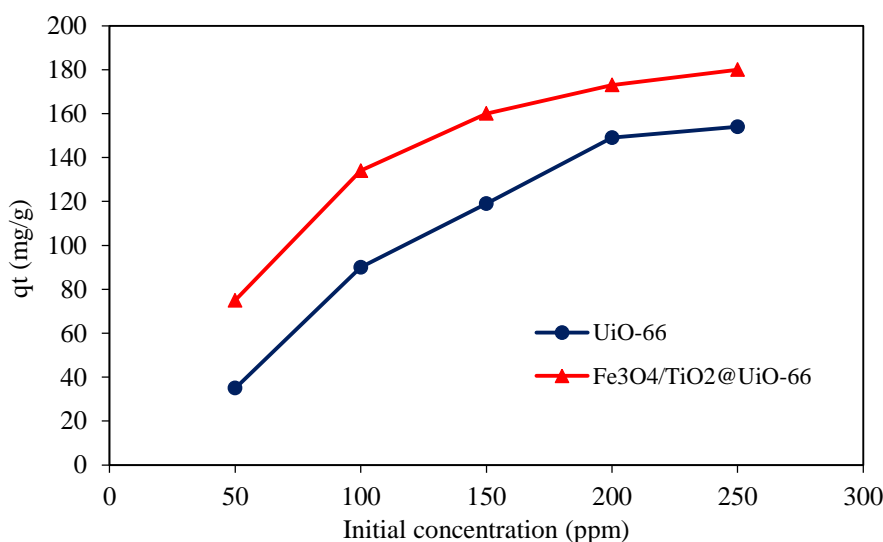


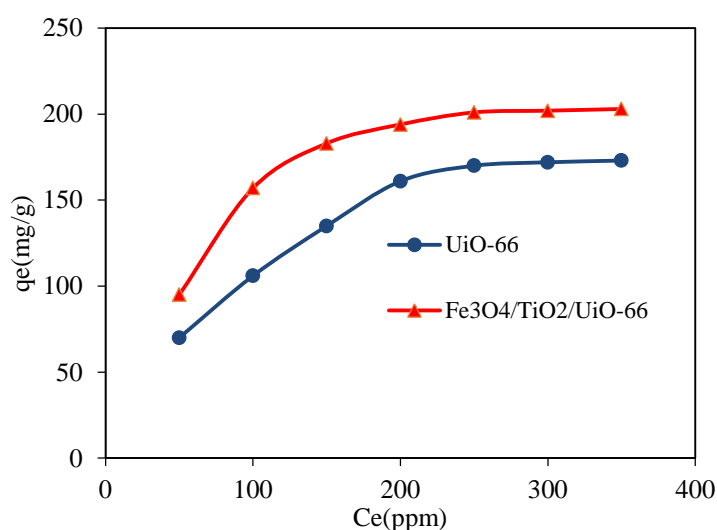
Figure 7- The effect of the initial concentration of quinoline adsorbed in fuel on the removal of quinoline (0.005 g adsorbent, 5 ml solution (200 ppm), and temperature of 25 °C.)

شکل ۷- اثر غلظت اولیه کینولین جذب شده از سوخت بر میزان حذف کینولین (۰/۰۰۵ گرم جاذب، ۵ میلی لیتر محلول (۲۰۰ ppm)، و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد).

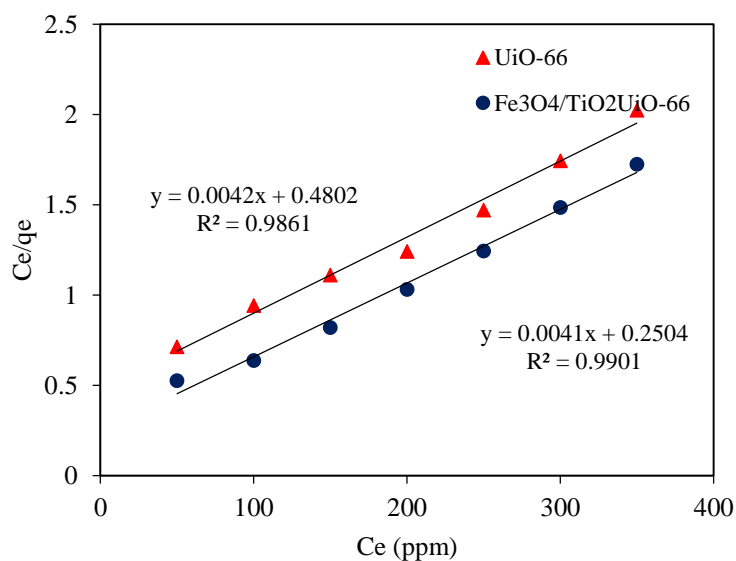
همدمای جذب سطحی

برای بررسی عملکرد تعادلی چارچوب‌های مختلف، همدماهای جذب لانگمویر و فرنرلیچ در شکل ۸ ترسیم شدند. نتایج حاصل از همدمای لانگمویر و فرنرلیچ در جدول ۲ نیز ارائه شده است. شکل ۸ (الف) همدماهای جذب سطحی برای هر دو جاذب را نشان می‌دهد که با کمک آن‌ها حداکثر ظرفیت جذب (q_m) با استفاده از نمودارهای لانگمویر نشان داده شده در شکل ۸ (ب) محاسبه شد. الحاق مگنتیت و دی‌اکسید تیتانیوم به چارچوب آلی - فلزی اولیه منجر به ارتقای ظرفیت جذب تعادلی جاذب شد. حداکثر ظرفیت جذب سطحی $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ به میزان $243/9$ میلی‌گرم بر گرم بود که بیشتر از حداکثر ظرفیت جذب سطحی $UiO-66$ اولیه ($238/09$ میلی‌گرم بر گرم جاذب) است. کامپوزیت، کینولین را به میزان بیشتری جذب کرده است هرچند سطح ویژه و تخلخل پایین‌تری نسبت به چارچوب اولیه دارد.

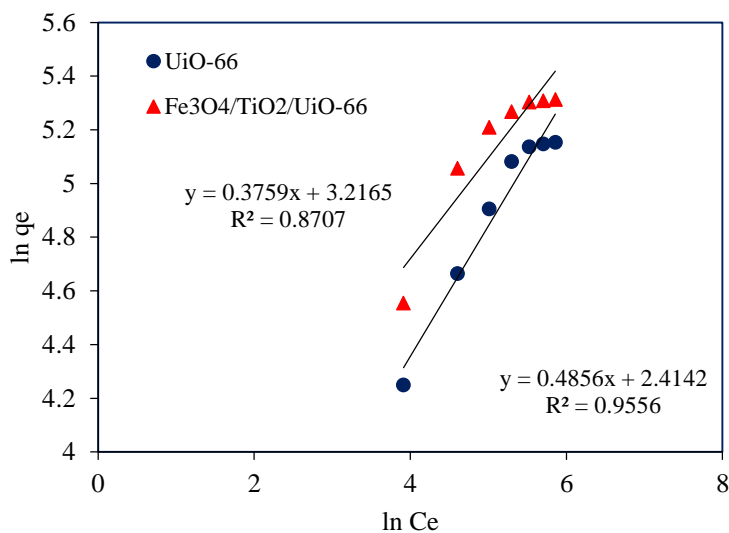
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

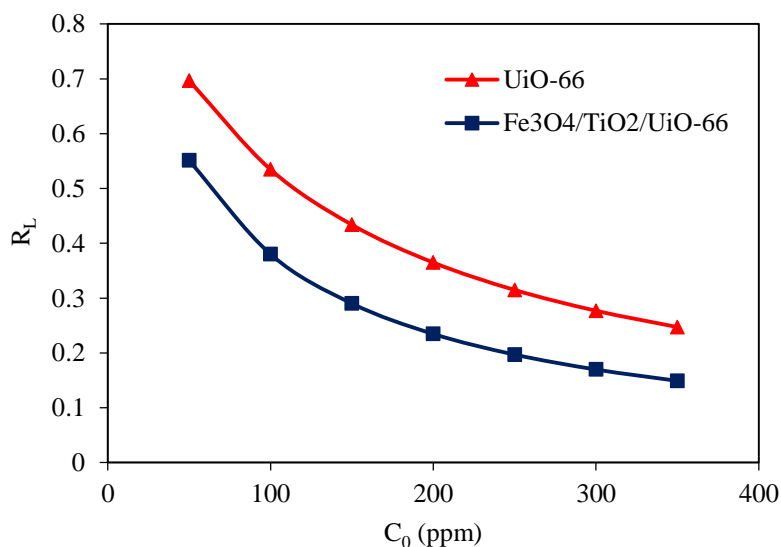


Figure 8- (a) Adsorption isotherms, (b) Langmuir plots, (c) Freundlich plot, and (d) separation factor over UiO-66 and Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66.

شکل ۸- الف) همدمای جذب سطحی، ب) نمودار لانگمویر، ج) نمودار فرندلیچ، د) فاکتور جداسازی

جدول ۲- پارامترهای همدمای جذب لانگمویر و فرندلیچ برای نمونه‌های UiO-66 و Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66

Table 2- Langmuir and Freundlich isotherm parameters for UiO-66 and Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66 samples

| Model | Model parameters | UiO-66 (Zr) | Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /UiO-66 |
|------------|------------------|-------------|----------------------------------------------------------|
| Langmuir | K_L (L/mg) | 0.0087 | 0.0163 |
| | q_m (mg/g) | 238.095 | 243.9024 |
| | R_L | 0.24-0.69 | 0.15-0.55 |
| | R^2 | 0.986 | 0.990 |
| Freundlich | K_F (mg/g) | 11.098 | 24.69 |
| | N | 2.059 | 2.66 |
| | R^2 | 0.9556 | 0.8707 |

براساس نتایج موجود در جدول (۲)، برای هر دو جاذب UiO-66 و $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ ، طبق مقادیر مربع خطاها (R^2) میزان انطباق نتایج تجربی با مدل‌های جذب لانگمویر و فرندلیچ مناسب است. ترتیب مربع خطاها به صورت لانگمویر < فرندلیچ است. بنابراین، می‌توان سطح هر دو جاذب را همگن و جذب را به صورت تک لایه فرض کرد به گونه‌ای که مولکول‌های جذب شده هیچ برهمکنشی با یکدیگر ندارند. برای بررسی مطلوبیت مدل لانگمویر از فاکتور جداسازی (R_L) استفاده شد، با توجه به اینکه فاکتور جداسازی بین صفر تا یک است، فرآیند جذب مطلوب خواهد بود. جالب توجه است که بیشترین ظرفیت جذب سطحی کامپوزیت $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ نسبت به UiO-66 و برخی از جاذب‌های گزارش شده در پژوهش‌های پیشین (جدول ۳) مقدار بیشتری است. جدول ۳ مقایسه جذب سطحی چارچوب‌های آلی-فلزی UiO-66 مختلف برای حذف ترکیبات نیتروژنی مختلف با مطالعه حاضر را ارائه می‌دهد.

جدول ۳- مقایسه جذب سطحی چارچوب‌های آلی-فلزی UiO-66 مختلف برای حذف ترکیبات نیتروژنی مختلف با مطالعه حاضر
Table 3- Comparison of the adsorption of various UiO-66 metal-organic frameworks for the removal of different nitrogen compounds with the present study

| Adsorbent | BET surface area ($m^2.g^{-1}$) | NCCs | Maximum adsorption capacity ($mg.g^{-1}$) | Reference |
|-------------------------------------|-----------------------------------|------|---------------------------------------------|---------------|
| UiO-66-COOH | 506 | QUI | 170 | [19] |
| UiO-66-NH ₂ | 806 | QUI | 122 | [25] |
| UiO-66-NH ₃ ⁺ | 742 | QUI | 218 | |
| UiO-66-COOH (30%) | 791 | QUI | 138 | |
| UiO-66-COONa (30%) | 671 | QUI | 99 | |
| UiO-66-OH | 804 | QUI | 156 | |
| UiO-66-(OH) ₂ | 726 | QUI | 198 | |
| UiO-66-SO ₃ H (18%) | 892 | QUI | 128 | |
| OC-ED-A-M101 | 1356 | QUI | 588 | |
| Cu ₂ O (10)/MDC-K | 2023 | QUI | 454 | [37] |
| NH ₂ -MIL-125@250 °C | 941 | QUI | 251 | [29] |
| $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ | 138.99 | QUI | 243.9 | Current study |

بررسی سینتیک فرآیند نیتروژن زدایی

نمودارهای برازش و پارامترهای سینتیکی با برازش منحنی غیرخطی تعیین شدند و نتایج در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. با مقایسه نتایج برازش، می‌توان مشاهده کرد که داده‌های سینتیکی جذب سطحی به خوبی با مدل شبه مرتبه دوم برازش می‌شوند. مقادیر R^2 برای مدل سینتیکی مرتبه دوم ۰/۹۹ برای $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ و ۰/۹۸ برای UiO-66 بود. مقادیر R^2 برای مدل سینتیکی مرتبه اول ۰/۸۷ برای $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ و ۰/۹۵ برای UiO-66 بود. بنابراین، رفتار جذب عمدتاً از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. نتایج نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم برای توصیف مناسب‌تر است.

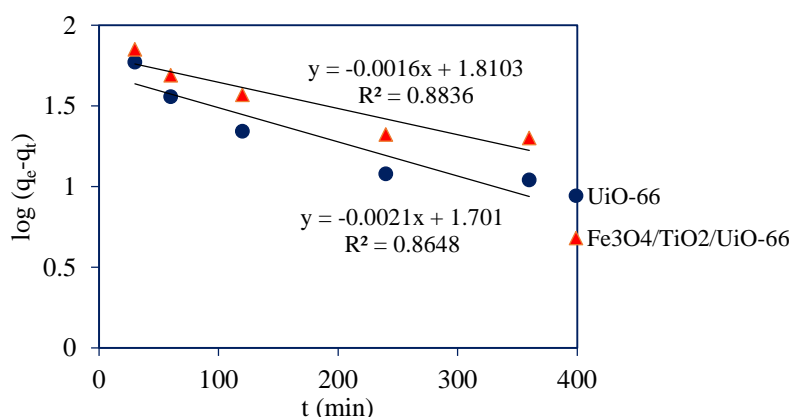


Figure 9- Pseudo-first-order kinetic model for surface adsorption of quinoline on UiO-66 and $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$
شکل ۹- مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب سطحی کینولین بر روی $Fe_3O_4/TiO_2/UiO-66$ و UiO-66

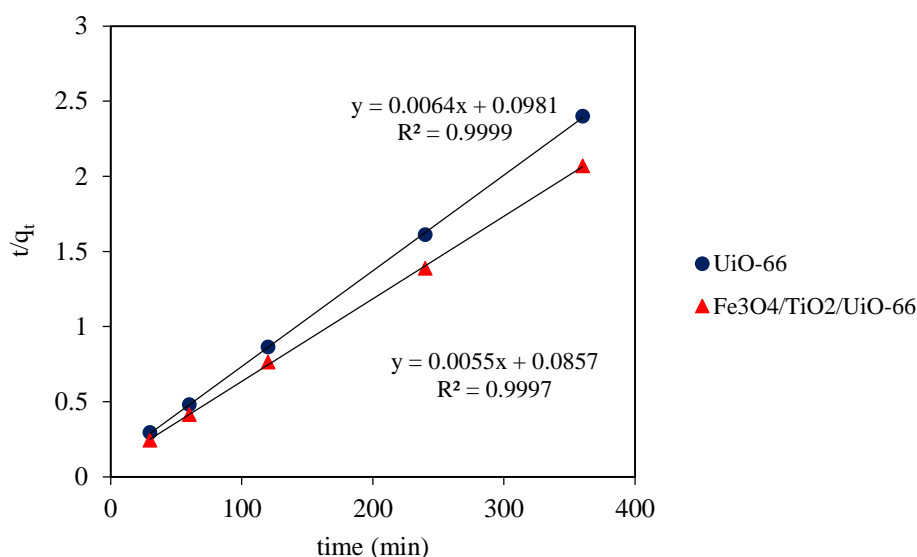


Figure 10- Pseudo-second-order kinetic model for adsorption of quinoline on UiO-66 and Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66

شکل ۱۰- مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب سطحی کینولین بر روی UiO-66 و Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66

ثابت‌های سینتیکی محاسبه‌شده (k_2) در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. ثابت‌های سینتیکی جذب سطحی برای ثابت‌های سینتیکی محاسبه‌شده (k_2) در جدول ۴ نشان داده شده‌اند. دلیل ممکن است این باشد که قطر منافذ Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66 بزرگتر از قطر منافذ UiO-66 است. ظرفیت جذب تعادلی ($q_{e,cal}$) Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66 بیشتر از UiO-66 است بنابراین این جاذب مؤثرترین جاذب برای حذف کینولین از نظر میزان و سرعت جذب است.

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

جدول ۴- پارامترهای سینتیکی برای فرآیند جذب سطحی پیرامون جاذب‌های مختلف

| Sample | Quasi second order | | | Quasi first order | | |
|----------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| | R ² | q _e (cal.) (mg S/g) | K ₂ (g/mg.min) | R ² | q _e (cal.) (mg S/g) | K ₁ (min ⁻¹) |
| UiO-66 (Zr) | 0.9999 | 156.25 | 3.457E-04 | 0.8648 | 51.28 | 0.0036848 |
| Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /UiO-66 | 0.9997 | 181.81 | 4.175E-04 | 0.8836 | 64.61 | 0.0048363 |

نتیجه‌گیری

در این پژوهش دی‌اکسید تیتانیوم و مگنتیت به UiO-66 الحاق شد و کامپوزیت Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66 آماده‌سازی شد. در مقایسه با چارچوب آلی فلزی ابتدایی، Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66 درصد حذف بالاتری نسبت به چارچوب اولیه UiO-66 داشت. درصد حذف بالاتر را می‌توان به اثر هم‌افزایی بین دی‌اکسید تیتانیوم، مگنتیت و چارچوب آلی-فلزی با کینولین نسبت داد. پارامترهای مختلف زمان، دما، دوز جاذب و غلظت اولیه در فرآیند نیتروژن زدایی بررسی شد. زمان تماس برای فرآیند نیتروژن زدایی جذبی یک فاکتور مهم و تأثیرگذار است. جاذب Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66 ظرفیت جذب ۱۷۴ میلی‌گرم بر گرم جاذب از کینولین را در ۳۶۰ دقیقه نشان داد، که نسبت به UiO-66 ابتدایی (۱۵۰ میلی‌گرم بر گرم) بیشتر است. در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد برای کامپوزیت و چارچوب اولیه به ترتیب ۱۷۹ و ۱۶۱ میلی‌گرم بر گرم جاذب کینولین حاصل شد. افزایش دما باعث می‌شود که انرژی فعال‌سازی لازم برای تبدیل ترکیبات نیتروژن‌دار به خوبی فراهم شود. به‌طور کلی، فعالیت جاذب با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد که این امر به دلیل افزایش تعداد مکان‌های فعال ایجاد شده برای جذب سطحی است. UiO-66 ابتدایی نیازمند ۱۰ میلی‌گرم جاذب برای رسیدن به ظرفیت جذب ۱۶۰ میلی‌گرم بر گرم جاذب بود، درحالی‌که

Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66 به مقادیر کمتری (۲/۵ میلی گرم) جذب نیاز دارد تا ۱۶۱ میلی گرم بر گرم جاذب، کینولین را حذف کند. Fe₃O₄/TiO₂/UiO-66 نسبت به UiO-66 در غلظت‌های پایین‌تر (کمتر از ۲۰۰ ppm برای کینولین) سرعت جذب بیشتری دارد. طبق مقادیر مربع خطاها (R²) میزان انطباق نتایج تجربی با مدل‌های جذب لانگمویر و فرندلیچ مناسب است. ترتیب مربع خطاها به صورت لانگمویر < فرندلیچ است. بنابراین، می‌توان سطح هر دو جاذب را همگن و جذب را به صورت تک لایه فرض کرد به گونه‌ای که مولکول‌های جذب شده هیچ برهمکنشی با یکدیگر ندارند. همچنین، نتایج نشان داد که مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای توصیف رفتار سینتیکی مناسب‌تر است. سیستم جذب سطحی جدید ارائه شده جدید را می‌توان به عنوان یک روش جایگزین برای پالایش سوخت در نظر گرفت که دارای عملکرد سریع، بسیار کارآمد، سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه است.

منابع

1. V.C. Srivastava, "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels," *RSC Adv*, vol. 2, pp. 759–783, 2012.
2. B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, and J.L.G. Fierro, "Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 23–42, 2011.
3. A. Stanislaus, A. Marafi, and M.S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production," *Catal. Today*, vol. 153, pp. 1–68, 2010.
4. M. Almarri, X. Ma, and C. Song, "Role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorption of nitrogen compounds on carbon-based adsorbents," *Energy Fuels*, vol. 23, pp. 3940–3947, 2009.
5. M. Almarri, X. Ma, and C. Song, "Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon- and alumina-based adsorbents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 951–960, 2009.
6. A.J. Hernandez-Maldonado, and R.T. Yang, "Denitrogenation of transportation fuels by zeolites at ambient temperature and pressure," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, pp. 1004–1006, 2004.
7. S. Eijssbouts, V.H.J. De Beer, and R. Prins, "Hydrodenitrogenation of quinoline over carbon-supported transition metal sulfides," *J. Catal.*, vol. 127, pp. 619–630, 1991.
8. N. Li, M. Almarri, X.-I. Ma, Q.-F. Zha, "The role of surface oxygen-containing functional groups in liquid-phase adsorptive denitrogenation by activated carbon," *New Carbon Mater.*, vol. 26, pp. 470–478, 2011.
9. J. Wen, X. Han, H. Lin, Y. Zheng, and W. Chu, "A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics," *Chem. Eng. J.*, vol. 164, pp. 29–36, 2010.
10. D. Liu, J. Gui, and Z. Sun, "Adsorption structures of heterocyclic nitrogen compounds over Cu(I)Y zeolite: a first principle study on mechanism of the denitrogenation and the effect of nitrogen compounds on adsorptive desulfurization," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 291, pp. 17–21, 2008.
11. L.-L. Xie, A. Favre-Reguillon, X.-X. Wang, X. Fu, and M. Lemaire, "Selective adsorption of neutral nitrogen compounds from fuel using ion-exchange resins," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, pp. 4849–4853, 2010.
12. A. Koriakin, K.M. Ponvel, and C.-H. Lee, "Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica," *Chem. Eng. J.*, vol. 162, pp. 649–655, 2010.
13. J.-M. Kwon, J.-H. Moon, Y.-S. Bae, D.-G. Lee, H.-C. Sohn, and C.-H. Lee, "Adsorptive desulfurization and denitrogenation of refinery fuels using mesoporous silica adsorbents," *ChemSusChem*, vol. 1, pp. 307–309, 2008.
14. Y.-S. Bae, M.-B. Kim, H.-J. Lee, J.W. Ryu, and C.-H. Lee, "Adsorptive denitrogenation of light gas oil by silica-zirconia cogel," *AIChE J.*, vol. 52, pp. 510–521, 2006.
15. H. Zhang, G. Li, Y. Jia, and H. Liu, "Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from fuel," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, pp. 173–177, 2010.
16. J.H. Kim, X. Ma, A. Zhou, and C. Song, "Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism," *Catal. Today*, vol. 111, pp. 74–83, 2006.
17. M. Sun, A.E. Nelson, and J. Adjaye, "First principles study of heavy oil organonitrogen adsorption on NiMoS hydrotreating catalysts," *Catal. Today*, vol. 109, pp. 49–53, 2005.

18. I. Ahmed, and S. H. Jung, "Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 283, pp. 544–550, 2015.
19. P. W. Seo, I. Ahmed, and S. H. Jung, "Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from a model fuel using a metal-organic framework having a free carboxylic acid group," *Chemical Engineering Journal*, vol. 299, pp. 236–243, 2016.
20. I. Ahmed, N. Abedin Khan, and S. H. Jhun, "Adsorptive denitrogenation of model fuel by functionalized UiO-66 with acidic and basic moieties," *Chemical Engineering Journal*, vol. 321, pp. 40–47, 2017.
21. I. Ahmed, M. Tong, J. W. Jun, C. Zhong, and S. H. Jung, "Adsorption of Nitrogen-Containing Compounds from Model Fuel over Sulfonated Metal-Organic Framework: Contribution of Hydrogen-Bonding and Acid-Base Interactions in Adsorption," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 407–415, 2016.
22. L. Yang, S. Zhang, X. Shan, C. Ha, Q. An, Z. Xiao, L. Wei, and S. Zhai, "Multifunctional Fe₃O₄/TiO₂/NH₂-UiO-66 with integrated interfacial features for favorable phosphate adsorption," *New J. Chem.*, vol. 46, pp. 14091-14102, 2022.
23. H. Bagheri, O. Zandi, and A. Aghakhani, "Extraction of fluoxetine from aquatic and urine samples using sodium dodecyl sulfate-coated iron oxide magnetic nanoparticles followed by spectrofluorimetric determination," *Analytica Chimica Acta*, vol. 716, pp. 61-65, 2012.
24. C. Tian, H. Zhang, P. Chen, Y. Song, and J. Zhang, "Magnetically Recyclable Wool/Fe₃O₄@TiO₂/UiO-66 Core-Shell Structured Composite for Photocatalytic Removal of Methylene Blue, Congo Red, Tetracycline Hydrochloride and Cr(VI) Ions," *Fibers and Polymers*, vol. 23, pp. 2780-2797, 2022.
25. M. Sarker, H. J. An, and S. H. Jung, "Adsorptive Removal of Indole and Quinoline from Model Fuel over Various UiO-66s: Quantitative Contributions of H-Bonding and Acid-Base Interactions to Adsorption," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, 4532–4539, 2018.
26. R. G. Faria, D. Julião, S. S. Balula, and L. Cunha-Silva, "Hf-Based UiO-66 as Adsorptive Compound and Oxidative Catalyst for Denitrogenation Processes," *Compounds*, vol. 1, pp. 3-14, 2021.
27. S. Subhan, M. Yaseen, B. Ahmad, Z. Tong, F. Subhan, W. Ahmad, and M. Sahibzada, "Fabrication of MnO₂ NPs incorporated UiO-66 for the green and efficient oxidative desulfurization and denitrogenation of fuel oils," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, pp. 105179, 2021.
28. S. Shin, M. Sarker, H.-I. Lee, and S. H. Jung, "Metal-organic framework with various functional groups: Remarkable adsorbent for removal of both neutral indole and basic quinoline from liquid fuel," *Chemical Engineering Journal*, vol. 370, pp. 1467-1473, 2019.
29. X. Wang, H. Fan, P. Shen, Y. Yao, Y. Chen, S. Lu, B. Teng, and X. Liao, "Utilizing Ti-MOF crystals' defects to promote their adsorption and the mechanism investigation," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 327, pp. 111402, 2021.
30. M. Songolzadeh, M. Soleimani, and M. Takht Ravanchi, "Synthesis and optimization of a new MIL-100 adsorbent for removing basic N-compounds from liquid fuels," *Petroleum Science and Technology*, vol. 37, pp. 2383-2390, 2019.
31. M. Songolzadeh, M. Soleimani, and M. Takht Ravanchi, "Multi-response optimization of MIL-101 synthesis for selectively adsorbing N-compounds from fuels," *Petroleum Science*, vol. 16, pp. 1442-1454, 2019.
32. N. A. Khan, and S. H. Jung, "Phytic acid-encapsulated MIL-101(Cr): Remarkable adsorbent for the removal of both neutral indole and basic quinoline from model liquid fuel," *Chemical Engineering Journal*, vol. 375, pp. 121948, 2019.
33. M. H. Mondol, B. N. Bhadra, J. M. Park, and S. H. Jung, "A remarkable adsorbent for removal of nitrogenous compounds from fuel: A metal-organic framework functionalized both on metal and ligand," *Chemical Engineering Journal*, vol. 404, pp. 126491, 2021.
34. Z. Zhao, Q.-H. Yang, H.-F. Li, M.-Y. Zong, and D.-H. Wang, "Highly Efficient and Reusable Denitrogenation Adsorbent Obtained by the Fluorination of PMA-MIL-101," *ACS Omega*, vol. 8, pp. 31518–31528, 2023.
35. B. N. Bhadra, J. Y. Song, N. Uddin, N. A. Khan, S. Kim, C. H. Choi, and S. H. Jung, "Oxidative denitrogenation with TiO₂@porous carbon catalyst for purification of fuel: Chemical aspects," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 240, pp. 215-224, 2019.
36. S. A. A. Razavi, and A. Morsali, "High Capacity Oil Denitrogenation Over Azine and Tetrazine Decorated Metal-Organic Frameworks: Critical Roles of Hydrogen-Bonding," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, pp. 21711–21719, 2019.

37. N. A. Khan, S. Shin, and S. H. Jung, "Cu₂O-incorporated MAF-6-derived highly porous carbons for the adsorptive denitrogenation of liquid fuel," *Chemical Engineering Journal*, vol. 381, pp. 122675, 2020.
38. B. N. Bhadra, and S. H. Jung, "Remarkable metal-organic framework composites for adsorptive removal of nitrogenous compounds from fuel," *Chemical Engineering Journal*, vol. 398, pp. 125590, 2020.
39. Z. Li, Z. Wang, and G. Li, "Preparation of nano-titanium dioxide from ilmenite using sulfuric acid-decomposition by liquid phase method," *Powder Technology*, vol. 287, pp. 256-263, 2016.
40. M. Kandiah, M.H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E.A. Quadrelli, F. Bonino, and K.P. Lillerud, "Synthesis and stability of tagged UiO-66Zr-MOFs," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 6632-6640, 2010.
41. M. Bereyhi, R. Zare-dorabi, and S.H. Mosavi, "Microwave-assisted synthesis of CuCl-MIL-47 and application to adsorptive denitrogenation of model fuel: response surface methodology," *ChemistrySelect*, vol. 5, pp. 14583-14591, 2020.
42. M. Ahmadi, M. Mohammadian, M.R. Khosravi-nikou, and A. Baghban, "Experimental, kinetic, and thermodynamic studies of adsorptive desulfurization and denitrogenation of model fuels using novel mesoporous materials," *Journal of hazardous materials*, vol. 374, pp. 129-139, 2019.
43. K.Y. Foo, L.K. Lee, and 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*, vol. 223, pp. 604-610, 2013.
44. Y.S. Ho, and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
45. A. J. Haider, Z. N. Jameel, and S. Y. Taha, "Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles via Sol-Gel Method by Pulse Laser Ablation," *Eng. & Tech. Journal*, vol. 33, pp. 761-771, 2015.
46. R. Kardanpour, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, and F. Zadehahmadi, "Efficient alkene epoxidation catalyzed by molybdenyl acetylacetonate supported on aminated UiO-66 metal-organic framework," *J. Solid State Chem.*, vol. 226, pp. 262-272, 2015.
47. M.J. Katz, Z.J. Brown, Y.J. Col'on, P.W. Siu, K.A. Scheidt, R.Q. Snurr, J.T. Hupp, and O. K. Farha, "A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives," *Chem. Commun.*, vol. 49, pp. 9449-9451, 2013.
48. P. Hu, Z. Zhao, X. Sun, Y. Muhammad, J. Li, S. Chen, C. Pang, T. Liao, and Z. Zhao, "Construction of crystal defect sites in N-coordinated UiO-66 via mechanochemical in-situ N-doping strategy for highly selective adsorption of cationic dyes," *Chem. Eng. J.*, vol. 356, pp. 329-340, 2019.
49. X. Cai, J. Pan, G. Tu, Y. Fu, F. Zhang, and W. Zhu, "Pd/UiO-66(Hf): A highly efficient heterogeneous catalyst for the hydrogenation of 2,3,5-trimethylbenzoquinone," *Catal. Commun.*, vol. 113, pp. 23-26, 2018.
50. X. Zhang, P. Huang, A. Liu, and M. Zhu, "A metal-Organic framework for oxidative desulfurization: UiO-66(Zr) as a catalyst," *Fuel*, vol. 209, pp. 417-423, 2017.
51. Y.-X. Li, Z.-Y. Wei, L. Liu, M.-L. Gao, and Z.-B. Han, "Ag nanoparticles supported on UiO-66 for selective oxidation of styrene," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 88, pp. 47-50, 2018.
52. H.-A. Chu, W. Hillier, N.A. Law, and G.T. Babcock, "Vibrational spectroscopy of the oxygen-evolving complex and of manganese model compounds," *Biochim. Biophys. Acta (BBA) Bioenerg.*, vol. 1503, pp. 69-82, 2001.
53. Z. Gu, L. Chen, B. Duan, Q. Luo, J. Liu, and C. Duan, "Synthesis of Au@ UiO-66 (NH₂) structures by small molecule-assisted nucleation for plasmon-enhanced photocatalytic activity," *Chem. Commun.*, vol. 52, pp. 116-119, 2016.
54. S. Ahmadipouy, M. H. Haris, F. Ahmadijokani, A. Jarahiyan, H. Molavi, F. M. Moghaddam, M. Rezakazemi, and M. Arjmand, "Magnetic Fe₃O₄@UiO-66 nanocomposite for rapid adsorption of organic dyes from aqueous solution," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 322, pp. 114910, 2021.
55. S. Subhan, A. Ur Rahman, M. Yaseen, H. Ur Rashid, M. Ishaq, M. Sahibzada, and Z. Tong, "Ultra-fast and highly efficient catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene at ambient temperature over low Mn loaded Co-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts using NaClO as oxidant," *Fuel*, vol. 237, pp. 793-805, 2019.

English Abstract

Separation of quinoline nitrogen compound from model fuel using $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{UiO-66}$ composite

Amin Alamdari^{1*}, Fatemeh Hajipour Alamdari², Abbas Aghaeinejad-Meybodi³

1-Department of Chemical Engineering, Urmia University, Urmia, Iran, amin.alamdari@urmia.ac.ir

2- Department of Chemical Engineering, Urmia University, Urmia, Iran, fatemehhajipouralamdari@gmail.com

3- Department of Chemical Engineering, Urmia University, Urmia, Iran, a.aghaeinejad@urmia.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2023/12/24, Received in revised form: 2024/03/15, Accepted: 2024/03/29)

Nitrogenous compounds should be removed from fuel due to their negative effects on the environment and catalyst stability. In this research, titanium dioxide and magnetite were added to the UiO-66 metal-organic framework, and the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{UiO-66}$ composite was used to denitrogenation of the model fuel. The synthesized metal-organic framework and composite were analyzed by XRD, FTIR and BET methods. Characterization analyzes showed that titanium dioxide and magnetite were well incorporated into UiO-66. The adsorption results showed that the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{UiO-66}$ composite removes 200 ppm of quinoline in six hours, with 0.005 g adsorbent in 5 ml of n- heptane fuel containing quinoline at a temperature of 25 °C at 201 mg.g^{-1} of adsorbent. According to the values of the squared errors (R^2), the degree of conformity of the experimental results with the Langmuir adsorption isotherm model was suitable. The results showed that the pseudo-second order model is more suitable for describing the kinetics. Also, the presented new adsorption system can be considered as an alternative method for fuel refining, which has a very efficient and environmentally friendly performance.

Keywords: Metal-organic frameworks, UiO-66, Denitrogenation, Titanium dioxide, Magnetite.