

گوگردزایی از سوخت مدل توسط جاذب‌های $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و بررسی هم‌دماهای جذب آن

محمدعلی عابدی^۱، رامین کریم‌زاده^{۲*} و سعید عباسی‌زاده^۳

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

۲- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، (نویسنده مخاطب)، ramin@modares.ac.ir

۳- دانشجوی دکتری، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، s.abbasizadeh@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۶/۷/۲۴، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۶/۸/۳، پذیرش: ۹۶/۸/۱۰)

چکیده: در این پژوهش، فرایند جذب ترکیب ۶۴-دی متیل دی بنزو تیوفن از سوخت مدل (نرمال هگزان-۶۴-دی متیل دی بنزو تیوفن) توسط جاذب‌های Al_2O_3 و $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ مورد مطالعه قرار گرفت. بهترین آلومینای تجاری از بین ۴ نوع آلومینای تهیه‌شده از شرکت‌های داخلی، توسط آزمایش جذب، انتخاب شد. برای افزایش ظرفیت جذب، درصدهای مختلف فلز نیکل روی سطح آلومینا با روش تلقیح مرطوب بارگذاری شد و تاثیر آن بر میزان جذب بررسی شد. آزمایش‌های جذب سطحی در فرایند ناپیوسته و به مدت ۲۴ ساعت مطالعه شد و میزان جذب توسط دستگاه طیف‌سنج نور مرئی-فرابنفش اندازه‌گیری شد. نمونه‌های سنتز شده، توسط روش‌های تحلیل طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس، پراش پرتو ایکس و تخلخل‌سنجی جذب و واجذب نیتروژن، مشخصه یابی و تحلیل شدند. نتایج نشان داد بیشترین میزان جذب ۶۴-دی متیل دی بنزو تیوفن از سوخت مدل با بارگذاری ۰/۱۵ گرم نیکل بر روی هر گرم آلومینا ($0.15\text{gr Ni}/\text{gr Al}_2\text{O}_3$) به دست می‌آید. در نهایت، داده‌های تعادلی جذب سطحی، با هم‌دماهای جذب لانگمویر، فروندلیچ و دوینین-رادشکوویچ برازش شدند و طبق نتایج، مدل لانگمویر بیشترین تطابق را با داده‌های تعادلی از خود نشان داد و براساس آن بیشینه ظرفیت جذب برای جاذب‌های Al_2O_3 و $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به ترتیب ۱/۲۵۳ و ۱۵/۹۷ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد.

کلیدواژه‌گان: گوگردزایی، جذب، نیکل/آلومینا، سوخت، ۶۴-دی متیل دی بنزو تیوفن

مقدمه

بنزین، دیزل و سوخت جت^۱، سه نوع از مهم‌ترین سوخت‌های فسیلی‌اند و بیش از ۷۵ تا ۸۰ درصد از محصولات پالایشگاه‌های نفت را شامل می‌شوند. این سوخت‌ها دارای مقادیر قابل توجهی ترکیبات گوگردی‌اند. طبق تحقیقات انجام‌شده، میزان ترکیبات گوگردی در بنزین حدود ۳۰۰ ppmw است. این مقدار برای دیزل ۵۰۰ ppmw و برای سوخت جت حدود ۱۰۰۰ ppmw است، ولی، با توجه به قوانین زیست‌محیطی، حذف ترکیبات گوگردی از این سوخت‌ها به موضوعی پراهمیت تبدیل شده است [۱]. یکی از مهم‌ترین و مقاوم‌ترین ترکیبات گوگردی، که در سوخت‌های مایع وجود دارد و با فرایندهای متداول امروزی همچون گوگردزایی هیدروژنی قابل جداسازی نیست و نیاز به شرایط عملیاتی سخت (دما و فشار بالا) دارد، ترکیب ۶۴-دی متیل دی بنزو تیوفن است [۲]. بنابراین، برای جداسازی این ترکیب از سوخت‌هایی همانند دیزل، به فرایندهای دیگری نیاز داریم تا بتوان با هزینه کمتر و با بازدهی بیشتری به جداسازی این ترکیب پرداخت.

فرایند جذب، به دلیل هزینه کم، طراحی فرایند ساده، شرایط عملیاتی ساده، میزان کم تولید ترکیبات جانبی مضر و بازیابی نسبتاً ساده، با روش‌های دیگر حذف ترکیبات گوگردی، قابل رقابت است. از طرفی، به دلیل فراوانی مواد متخلخل موجود در طبیعت و گسترش روزافزون فرایندهای جداسازی جذبی، فرایند جذب سطحی به‌عنوان یکی از فرایندهای کلیدی در صنعت شناخته می‌شود [۳]. از آنجا که ترکیبات تیوفنی و مشتقات آن‌ها، از جمله مولکول ۴ و ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن، مولکول‌های آلی‌اند که اغلب به‌عنوان بازهای نرم لوئیس شناخته می‌شوند و دارای ماهیتی قطبی نیز می‌باشند، ساختارهای متخلخلی همچون آلومینای فعال می‌تواند جاذب مناسبی برای جذب چنین مولکول‌هایی به‌شمار آید، چرا که معمولاً، بر روی سطح آلومینا، سایت‌های اسیدی لوئیس وجود دارند که این سایت‌ها یون‌های Al^{3+} را شامل می‌شوند. همچنین، وجود گروه‌های عاملی $-OH$ در سطح آلومینا ظرفیت جذب آلومینا را افزایش می‌دهد [۴]. وجود گروه‌های عاملی $-OH$ بر روی سطح آلومینا باعث می‌شود تا یون‌های H^+ ، که به‌عنوان سایت‌های اسیدی قوی شناخته می‌شوند، با ایجاد پیوند $S-H$ ، ظرفیت جذب مولکول‌های گوگردی را افزایش دهد [۵]. طبق تحقیقات یانگ و همکاران [۳]، ترکیبات تیوفنی تمایل زیادی برای تشکیل پیوند شیمیایی موسوم به پیوند π با جاذب‌های مختلف دارند. کمپلکس π پیوند شیمیایی است که از پیوند کووالانسی ضعیف‌تر بوده ولی از پیوندهای واندروالس قوی‌تر است و با اشتراک‌گذاری الکترون موجود در اوربیتال π تیوفن‌ها با اوربیتال s خالی فلز موجود بر روی جاذب (باند سیگما)، و سپس دادن الکترون از اوربیتال d فلز به سمت اوربیتال‌های π تیوفن (باند پی) تشکیل می‌شود. در واقع، در این پیوند هم فلز و هم تیوفن (غنی از الکترون اوربیتال π)، هم‌زمان، دهنده و گیرنده الکترون خواهند بود. بنابراین، هرچه تعداد الکترون‌های موجود در اوربیتال پی مولکول تیوفنی و اوربیتال d فلز روی سطح بیشتر باشد و در عین حال اوربیتال s فلز دانسیته الکترونی کمتری، به‌منظور دریافت الکترون‌های خارجی، داشته باشد، احتمال تشکیل پیوندهای پی بیشتر می‌شود. پس، به‌طور کلی، تشکیل کمپلکس پی به موارد زیر بستگی دارد:

- ۱- تعداد الکترون‌های موجود در اوربیتال d فلز روی سطح و توانایی به اشتراک‌گذاری آن‌ها با مولکول جذب شونده
 - ۲- تعداد الکترون‌های موجود در اوربیتال π ، مولکول جذب‌شونده و توانایی به اشتراک‌گذاری آن‌ها با اوربیتال s فلز روی سطح
 - ۳- خالی یا نیمه‌پر بودن اوربیتال s فلز روی سطح برای دریافت الکترون و تشکیل پیوند سیگما [۶].
- در شکل ۱، این موارد نمایش داده شده است.

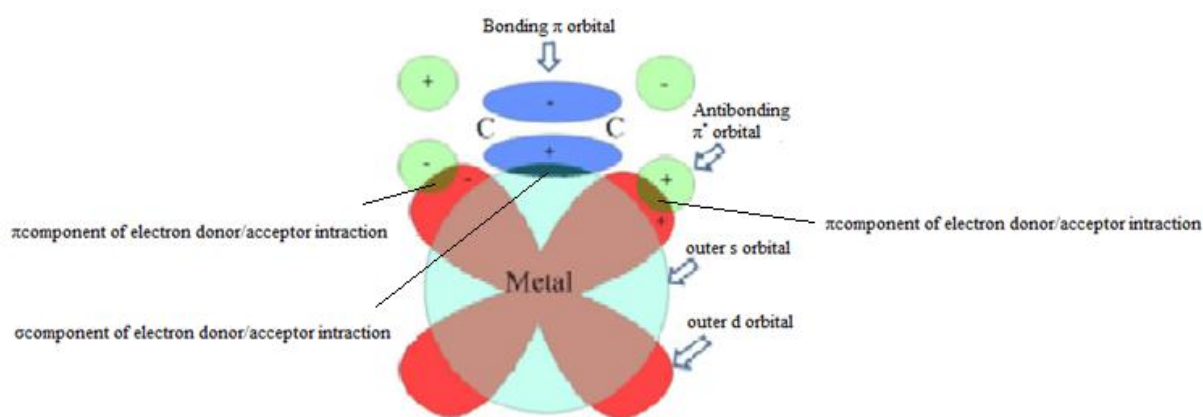


Figure 1- Formation of π bond between metal and adsorbent molecule [7]

شکل ۱- تشکیل پیوند π بین فلز و مولکول جذب‌شونده [۷]

فلز نیکل (Ni) یکی از فلزات گروه واسطه جدول تناوبی است که با توجه به ساختار اوربیتالی خود، می‌تواند به‌عنوان سایت اسیدی میانه مایل به ضعیف روی سطح آلومینا قرار گیرد و با مولکول‌های ۴ و ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن با ماهیت باز ضعیف، پیوند برقرار کند و ظرفیت جذب آلومینا را افزایش دهد. همچنین، وجود اتم‌های نیکل روی سطح شرایط بالا را برای

تشکیل پیوند پی برقرار می‌کند. بنابراین، تشکیل این پیوند نیز به افزایش ظرفیت جذب کمک خواهد کرد. بنا به دلایل بالا، در این پژوهش، از این فلز جهت اصلاح سطح آلومینا استفاده شده است. بیشتر تحقیقاتی که در زمینه گوگردزدایی جذبی انجام شده است مربوط به سنتز و اصلاح زئولیت‌ها است، در صورتی که آلومینای فعال نیز، به دلیل سطح ویژه زیاد و ساختار متخلخل، می‌تواند گزینه مناسبی به‌عنوان جاذب ترکیبات گوگردی باشد. همچنین، آلومینای مورد استفاده در پژوهش‌های پیشین اغلب نمونه‌های آزمایشگاهی و با درصد خلوص بالا هستند و طبیعتاً نتایج به‌دست آمده در آن‌ها تا استفاده در صنعت فاصله زیادی دارد، در صورتی که همه نمونه‌های این پژوهش نمونه‌های صنعتی‌اند و بنابراین پتانسیل بسیار بیشتری برای تجاری‌شدن و کاربرد در صنعت دارند. همچنین، در بین تحقیقاتی که تاکنون انجام شده است، بیشتر ترکیبات ساده تیوفنی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و کمتر به فرایند جذب ترکیبات با دو حلقه بنزنی و دارای شاخه‌های آلکیل پرداخته شده است. در این پژوهش، جذب ترکیب ۶و۴-دی میتیل دی بنزو تیوفن، به‌عنوان مقاوم‌ترین ترکیب گوگردی موجود در سوخت دیزل، توسط آلومینای فعال تجاری مورد مطالعه و تحلیل قرار گرفته است و سپس، برای افزایش ظرفیت جذب، اصلاح سطح جاذب انجام شده است. بر این اساس، برای افزایش اسیدیته سطح و در نتیجه افزایش پیوندهای شیمیایی بین مولکول جذب‌شونده و جاذب، از فلز نیکل جهت اصلاح سطح آلومینا استفاده شده است و در نهایت برای ارزیابی جاذب سنتز شده ایزوترم جذب ۶و۴-دی میتیل دی بنزو تیوفن، برای نمونه بدون اصلاح و نمونه‌ای که بیشترین ظرفیت جذب را دارد، رسم شده است و داده‌های تعادلی با مدل‌های جذب لانگمویر^۱، فروندلیچ^۲ دوبینین-رادکویچ (D-R)^۳، برازش شده است.

مواد و روش‌ها

در این قسمت، ابتدا، مواد و تجهیزات لازم برای انجام آزمایش‌ها معرفی شده است. سپس، روش اصلاح سطح و بعد از آن روش انجام آزمایش‌های جذب شرح داده شده است.

مواد لازم

مواد اصلی مورد نیاز در این پژوهش شامل آلومینای فعال تجاری (Al_2O_3) تهیه‌شده از شرکت‌های تولید آلومینای داخلی، پودر بوهمیت^۴ صنعتی، نیترات نیکل شش‌آبه $(Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ ، ۶و۴-دی میتیل دی بنزو تیوفن (4,6-DMDBT)، نرمال هگزان (n-hexane)، استون و آب مقطر بوده است.

تعیین بهترین نوع آلومینای تجاری

در این پژوهش، ابتدا، آلومینای فعال تجاری از چهار شرکت ایرانی تهیه و از بین آن‌ها بهترین نمونه به‌عنوان پایه جاذب برای ادامه آزمایش‌ها انتخاب شد. فاز غالب سه نمونه از نمونه‌های نام برده شده فاز گاما بود و یکی از نمونه‌ها پودر بوهمیت صنعتی (AIOOH)، بود که به مدت ۵ ساعت در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا ساختار آن در محدوده فاز گاما قرار بگیرد^[۳]. برای انجام این مرحله، آزمایش جذب در سیستم تعادلی با مدت زمان تعادل ۲۴ ساعت و غلظت اولیه محلول ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. مخلوط نرمال هگزان و ۶و۴-دی میتیل دی بنزو تیوفن به‌عنوان سوخت مدل در نظر گرفته شد. به دلیل اینکه نرمال هگزان ماده‌ای فرار است و در حین عملیات جذب تبخیر می‌شود، کندانسور شیشه‌ای توسط پایه فلزی بر روی قسمت فوقانی سیستم ناپیوسته نصب شد تا مقادیر تبخیر شده نرمال هگزان دوباره به درون سیستم بازگردانده شود.

2. Langmuir
3. Freundlich
4. Dubinin-Raduchkevich
5. Boehmite

تعیین مقدار بهینه نیکل روی سطح آلومینا

پس از انتخاب بهترین آلومینا از نمونه‌های مرحله قبل، اصلاح سطح آلومینا با روش تلقیح مرطوب انجام شد. طبق این روش، ابتدا آلومینای فعال خام، نیترات نیکل شش‌آبه ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) و آب مقطر درون بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری بر روی همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شدند. پس از اینکه مخلوط یکنواختی از آن‌ها شکل گرفت، ماده حاصل درون دستگاه تبخیر روتاری مدل IKA RV 10 قرار گرفت تا با تبخیر تدریجی مولکول‌های آب درون ساختار آلومینا-نیکل، توزیع یکنواختی از نیکل روی سطح شکل بگیرد. دمای حمام روغن روتاری ۸۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش ظرف حاوی ماده ۲۰ R.P.M در نظر گرفته شد. پس از مدت زمان ۱۵۰ دقیقه، تقریباً تمامی آب موجود در ساختار تبخیر شده و ماده یکنواختی بر روی دیواره حباب روتاری شکل گرفت. پس از این عملیات، ظرف به مدت ۴ ساعت درون آون با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا ماده حاصل کاملاً بر روی دیواره خشک شود. سپس، ماده خشک به مدت ۵ ساعت در کوره با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی^۱ قرار گرفت.

طبق تحقیقات چان و همکاران [۸]، برای بارگذاری فلزات بر روی پایه‌های مختلف، آستانه بارگذاری تعریف می‌شود؛ به این مفهوم که میزان بارگذاری فلز در نزدیکی آستانه بارگذاری آن بیشترین توزیع فلز روی سطح خواهد بود و بارگذاری بیشتر از میزان آستانه بارگذاری باعث تجمع فلز در نقاط مختلف سطح و در نتیجه گرفتگی منافذ می‌شود. طبق پژوهش آن‌ها، آستانه بارگذاری فلز مس روی سطح آلومینا، با سطح ویژه $277 \text{ m}^2/\text{g}$ ، برابر 0.275 گرم به‌ازای هر گرم آلومیناست. از آنجا که اندازه اتمی نیکل ۱۴۹ پیکومتر و اندازه اتمی مس ۱۴۵ پیکومتر است و با توجه به اینکه سطح ویژه آلومینای مورد استفاده در این پژوهش بیشتر از سطح ویژه گزارش شده در پژوهش ذکر شده است ($330 \text{ m}^2/\text{g}$)، پس می‌توان میزان آستانه بارگذاری فلز نیکل بر آلومینای این پژوهش را نیز تقریباً 0.275 گرم به‌ازای هر گرم آلومینا در نظر گرفت و مقادیر انتخابی برای بارگذاری نیکل بر سطح آلومینا را 0.15 ، 0.1 ، 0.05 و 0.275 نیکل به‌ازای هر گرم آلومینا ($\text{x gr Ni / gr Al}_2\text{O}_3$) انتخاب کرد، به‌طوری که مقادیر انتخاب شده از درصدهای کم تا مقادیر نزدیک به آستانه بارگذاری نیکل روی سطح را شامل می‌شود. در این پژوهش، تاثیر این چهار مقدار بر روی ظرفیت جذب بررسی شده است.

تعیین خصوصیات جاذب

برای تعیین خصوصیات جاذب، روش‌های تحلیل طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)^۲، پراش پرتو ایکس (XRD)^۳ و تخلخل‌سنجی جذب و واجذب نیتروژن، بر روی جاذب انجام شد.

از روش تحلیل طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (با دستگاه طیف‌سنج فلورسانس اشعه ایکس با مدل PW2404 ساخت شرکت فیلیپس هلند)، برای تعیین مقدار درصد عناصر موجود در ساختار جاذب، استفاده می‌شود که در اینجا، برای تعیین مقدار نیکل موجود بر روی سطح جاذب و برای اطمینان از صحت روش انتخاب شده برای اصلاح سطح، این روش تحلیل انجام شد.

از روش تحلیل پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش‌سنج اشعه ایکس مدل PW1730 (تیوب این دستگاه از جنس مس با طول موج $\lambda = 1.540598$ آنگستروم، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر و شدت پیک‌ها در محدوده دوبرابر زاویه تابش (2θ) ۲۰ الی ۸۰ درجه) برای مشخص کردن میزان بلورینگی^۴ و تعیین فاز جاذب استفاده می‌شود، که در اینجا، با تحلیل بلورینگی قبل و بعد از اصلاح سطح، مقدار تغییر در ساختار بلورینگی آلومینا و ترکیب فازی آن برای درصدهای مختلف نیکل روی سطح تعیین شد.

6. Calcination
7. X-ray Fluorescence Spectroscopy
8. X-ray Powder Diffraction
9. Crystallinity

برای تعیین سطح ویژه و میزان حجم حفرات جاذب، قبل و بعد از اصلاح، از روش تخلخل سنجی جذب و واجذب نیتروژن توسط دستگاه Autosorb-1MP در دمای ۷۷ استفاده شده است.

تحلیل‌های جذب سطحی

تمامی آزمایش‌های جذب سطحی در سیستم ناپیوسته انجام شد. در هر آزمایش جذب، مقدار ۰/۵ گرم جاذب به‌ازای ۲۰ میلی‌لیتر سوخت مدل با غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از ۶۰۴-دی متیل بنزو تیوفن درون بالن ته‌صاف سربسته قرار گرفت و به‌مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا سیستم به تعادل کامل برسد. همچنین، تمامی آزمایش‌های جذب سطحی در دما و فشار محیط انجام گرفت. میزان غلظت ۶۰۴-دی متیل دی بنزو تیوفن درون سوخت مدل، قبل و بعد از عملیات جذب، توسط دستگاه طیف‌سنج نور مرئی-فرابنفش تعیین شد. بیشترین مقدار ظرفیت جذب برای هر کدام از درصدهای نیکل روی سطح آلومینا با معادله (۱) محاسبه شد [۲]:

$$q = \frac{c_0 - c}{m} \quad (1)$$

در این معادله، q میزان ظرفیت جذب برحسب c_0 mg/g غلظت اولیه ۶۰۴-دی متیل دی بنزو تیوفن درون سوخت مدل برحسب c mg/l غلظت تعادلی این ماده برحسب m و mg/l میزان گرم جاذب به‌ازای مقدار سوخت مدل برحسب gr/l است. همچنین، مقدار درصد جذب با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد [۲]:

$$\eta(\%) = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

مدل‌سازی با هم‌دماهای جذب سطحی

پس از تعیین بهینه مقدار نیکل روی سطح آلومینا، هم‌دماهای جذب سطحی، برای نمونه بدون اصلاح و نمونه‌ای که توسط نیکل اصلاح شد و بیشترین ظرفیت جذب را از خود نشان داد، رسم شد. برای این کار غلظت‌های ۳۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از سوخت مدل ساخته شد و در هر کدام از آن‌ها آزمایش جذب انجام گرفت. داده‌های تعادلی حاصل از این آزمایش‌ها، با مدل‌های لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ (D-R)، برازش و مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج و بحث

در این قسمت، ابتدا نتایج حاصل از آزمایش جذب روی نمونه‌های مختلف آلومینا بررسی شده است. سپس، نتایج بارگذاری نیکل روی سطح آلومینا بررسی شد. بعد از آن ترکیب عنصری نمونه‌های اصلاح شده و همچنین تغییر در ساختار و بلورینگی نمونه‌ها به‌ترتیب توسط روش‌های تحلیل طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس و پراش پرتو ایکس تحلیل شد. در آخر، نیز داده‌های تعادلی جذب، با هم‌دماهای جذب برازش و نتایج آن مورد تحلیل قرار گرفت.

تعیین بهترین نوع آلومینای فعال

برای تعیین بهترین نوع آلومینای فعال تجاری، آلومینای فعال از چهار شرکت داخلی آلومینای ایران (محدوده سطح ویژه ۵۰ تا ۷۰ متر مربع بر گرم) (۱)، کربوراندوم (سطح ویژه حدود ۲۰۰ متر مربع بر گرم) (۲)، سرامیک‌های صنعتی اردکان (سطح ویژه ۳۴۷ متر مربع بر گرم) (۳) و آلومینای آذرشهر (سطح ویژه حدود ۲۰۰ متر مربع بر گرم) (۴)، تهیه شد و آزمون جذب در سیستم ناپیوسته، به مدت ۲۴ ساعت و در دما و فشار محیط برای هر کدام انجام شد. سوخت مدل دارای غلظت ۴۰۰ میلی‌گرم

بر لیتر ۶۴-دی متیل دی بنزو تیوفن در حلال نرمال هگزان انتخاب شد. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، بیشترین ظرفیت جذب مربوط به آلومینای فعال شرکت اردکان بوده است. طبق نتایج، مشاهده می شود که ظرفیت های به دست آمده برای هر چهار نمونه کمتر از یک است. وقتی گروه های عاملی، که پایه گذار پیوندهای نسبتاً قوی شیمیایی بین جاذب و جذب شونده اند، روی سطح جاذب کم باشد، جذب شیمیایی به ندرت اتفاق می افتد. پس، ظرفیت های جذب پایینی که برای هر چهار نمونه مشاهده می شود به این دلیل است که جذب غالب در آن ها جذب فیزیکی یعنی تنها به دام افتادن مولکول ها درون حفرات جاذب بوده و جذب شیمیایی بسیار کم اتفاق افتاده است. طبق این نتایج و همچنین سطح ویژه جاذب های خریداری شده، مشخص است که پیوند بین اتم های آلومینیوم و اکسیژن در ساختار بلورینگی نمونه (۳) به گونه ای است که میزان حفرات و سطح ویژه بیشتری را در اختیار مولکول های جذب شونده قرار داده است و در نتیجه جذب فیزیکی بیشتری روی آن اتفاق افتاده است.

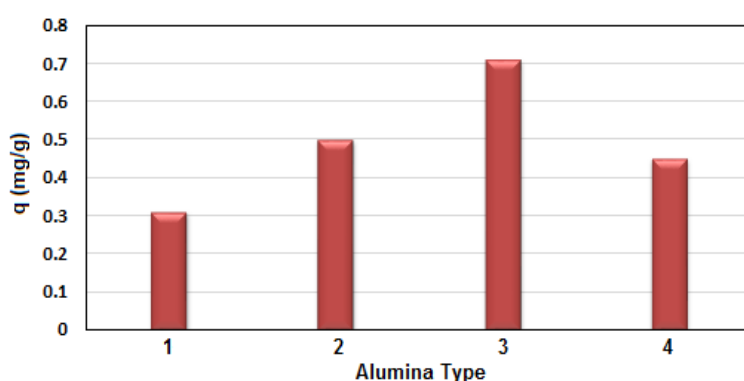


Figure 2- Comparison of adsorption capacity of non-modified alumina samples

شکل ۲- مقایسه ظرفیت جذب نمونه های بدون اصلاح آلومینا

به دلیل اینکه ظرفیت جذب آلومینای تهیه شده از شرکت سرامیک های صنعتی اردکان بیش از سه نوع دیگر به دست آمد، از این آلومینا جهت استفاده به عنوان پایه و برای اصلاحات بعدی در آزمایش ها استفاده شد.

تاثیر مقدار نیکل روی ظرفیت جذب

برای بررسی تاثیر میزان بارگذاری فلز نیکل بر آلومینای فعال در میزان ظرفیت جذب، مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲۷۵ گرم فلز نیکل به ازای هر گرم آلومینای فعال ($x \text{ gr Ni/gr Al}_2\text{O}_3$) به روش تلقیح مرطوب بارگذاری شد. سپس، آزمایش های جذب، برای هر نمونه با سوخت مدل با غلظت 300 mg/l ۶۴-دی متیل دی بنزو تیوفن حل شده در نرمال هگزان انجام شد. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، میزان ظرفیت جذب برای نمونه های Al_2O_3 ، $0.05\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $0.10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $0.275\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به ترتیب برابر ۰/۶، ۱/۸، ۲/۹۶، ۳/۹۳ و ۱/۲۸ میلی گرم به ازای هر گرم جاذب است که بیشترین میزان جذب مربوط به بارگذاری ۰/۱۵ گرم نیکل به ازای هر گرم آلومینای فعال ($0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) است.

همان طور که نتایج نشان می دهد، جذب، در حالتی که سطح آلومینا هنوز اصلاح نشده است، مقدار پایینی دارد. این پدیده به این علت است که آلومینا در حالت اصلاح نشده سایت های اسیدی کمی دارد و جذب غالب جذب فیزیکی، یعنی تنها به دام افتادن مولکول های گوگردی درون حفرات آلومینا، است. بعد از شروع اصلاح سطح آلومینا توسط فلز نیکل، مشاهده می شود که میزان جذب ترکیب ۶۴-دی متیل دی بنزو تیوفن توسط جاذب به صورت چشمگیری افزایش داشته است. این افزایش ناشی از افزایش سایت های اسیدی لوئیس است که با بارگذاری فلز نیکل روی سطح به وجود آمده اند. براساس نظریه اسید-باز لوئیس، اسید و بازهایی که از لحاظ سختی متناسب اند (اسید نرم-باز نرم و اسید سخت-باز سخت) تمایل زیادی برای

واکنش و ایجاد پیوند با یکدیگر از خود نشان می‌دهند [۹]. به‌طور کلی، تیوفن‌ها و مشتقات آن‌ها از جمله مولکول‌های ۴-و ۶-دی متیل دی بنزو تیوفن به‌عنوان باز نرم لوئیس شناخته می‌شوند. همچنین، حضور فلزات واسطه، از جمله فلز نیکل، بر روی سطح باعث ایجاد سایت‌های اسیدی نرم لوئیس روی سطح می‌شود [۱۰، ۱۱]. بنابراین، تمایل اتم‌های ۴-و ۶-دی متیل دی بنزو تیوفن و این سایت‌های اسیدی برای ایجاد پیوند اسید-باز افزایش یافته و در نتیجه مولکول‌های بیشتری بر روی سطح جذب می‌شوند. همچنین، طبق نظریه کمپلکس پی، ترکیبات تیوفنی تمایل زیادی برای تشکیل کمپلکس پی با اتم‌هایی که بتوانند شرایط تشکیل این پیوند را برقرار کنند نشان می‌دهند. طبق نتایج به‌دست آمده، حضور فلز نیکل بر روی سطح جاذب باعث افزایش جذب شده است که می‌توان گفت این افزایش به‌دلیل تشکیل کمپلکس پی بین مولکول ۴-و ۶-دی متیل دی بنزو تیوفن و اتم‌های نیکل روی سطح بوده است. همان‌طور که بیان شد، یکی از شروط برقراری پیوند پی خالی یا نیمه‌پر بودن اوربیتال s فلز جهت دریافت الکترون است. وجود فلز نیکل روی سطح آلومینا هم به‌صورت یونی و هم به‌صورت اکسید است. یون‌های نیکل دارای آرایش الکترونی ($Ni^{2+}: [Ar] 3d^8 4s^0$) هستند که طبیعتاً این آرایش الکترونی شرایط تشکیل کمپلکس پی را خواهد داشت. اما، در شرایطی که اکسید نیکل روی سطح داشته باشیم، شرایط کمی متفاوت خواهد بود. وانگ و همکاران [۱۲] ساختار اوربیتالی فلز نیکل را بعد از اکسیدشدن آن (NiO) بررسی کردند. براساس نتایج آن‌ها، تراز انرژی اوربیتال d نیکل از اوربیتال s آن کمتر است. هنگامی که الکترون از فضای خارجی به اتم وارد می‌شود، ابتدا به اوربیتال‌های با تراز انرژی پایین‌تر می‌رود. بنابراین، الکترون‌ها ابتدا به اوربیتال d، که تراز انرژی کمتری دارد، می‌روند و پس از پرشدن این اوربیتال، اوربیتال s نیز شروع به پرشدن می‌کند. این شرایط در شکل ۴ به‌نمایش درآمده است.

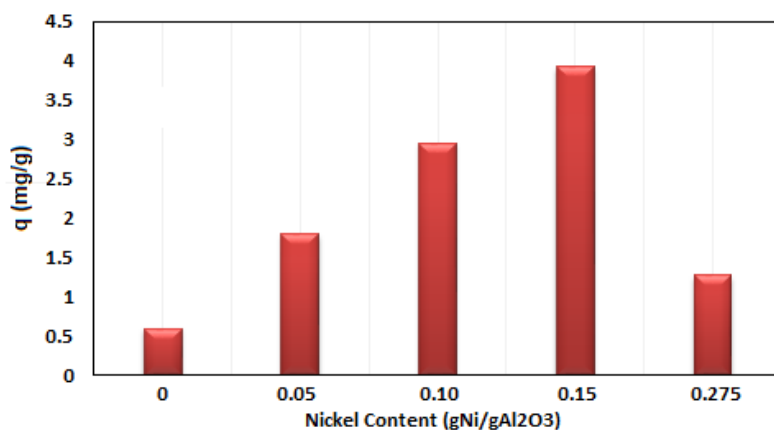


Figure 3- Comparison of adsorption capacity of modified alumina samples
 شکل ۳- مقایسه ظرفیت جذب نمونه‌های اصلاح شده آلومینا

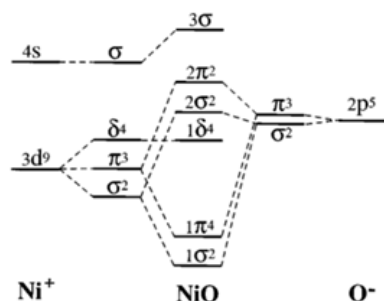


Figure 4- Nickel and Oxygen Orbitals before and after NiO formation
 شکل ۴- اوربیتال‌های نیکل و اکسیژن قبل و بعد از تشکیل NiO

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در جریان اکسیدشدن فلز نیکل، الکترون‌ها ابتدا از اوربیتال p اکسیژن با اوربیتال d نیکل به‌اشتراک گذاشته می‌شوند. با این شرایط، آرایش الکترونی نیکل به دو صورت ($[Ar] 3d^9 4s^1$) و ($[Ar] 3d^{10} 4s^0$) خواهد شد که در هر دو صورت شرایط برقراری پیوند پی را دارا خواهد بود.

طبق نتایج به‌دست آمده از اصلاح سطح آلومینا، مشاهده می‌شود که بیشترین ظرفیت جذب مربوط به بارگذاری ۰/۱۵ گرم نیکل به‌ازای هر گرم آلومینای فعال بوده است و بعد از آن، با بارگذاری بیشتر نیکل روی سطح، از ظرفیت جذب کاسته شده است. دلیل این اتفاق این است که تا آنجایی که میزان نیکل به ۰/۱۵ گرم می‌رسد، نیکل به‌صورت یکنواخت روی سطح و داخل حفرات پخش شده و باعث افزایش سایت‌های اسیدی و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب می‌شود. پس از این مقدار، با اینکه سایت‌های اسیدی افزایش پیدا می‌کنند، ولی وجود اتم‌های نیکل بیش‌ازاندازه روی سطح، کم‌کم باعث تخریب ساختار بلوری آلومینا، گرفتگی حفرات و در نتیجه کاهش چشمگیر سطح ویژه شده و بنابراین از توانایی جاذب جهت جذب ترکیب گوگردی کاسته می‌شود [۱۳].

برای اطمینان از اینکه مقدار ۰/۱۵ گرم نیکل مقدار بهینه بارگذاری روی سطح است، آزمایش‌های جذب برای این مقدار تکرار شد. همچنین، به دلیل اینکه اطمینان حاصل شود که مقادیر قبل و بعد از ۰/۱۵ گرم نیکل افت شدیدی نخواهند داشت، مقادیر ۰/۱۴ و ۰/۱۶ گرم نیکل روی سطح بارگذاری شد و آزمایش جذب با همان شرایط و غلظت اولیه انجام شد و طبق نتایج میزان جذب برای هر کدام به‌ترتیب ۳/۷۶ و ۳/۸۸ میلی‌گرم به‌ازای هر گرم جاذب به‌دست آمد.

تعیین ترکیب عنصری نمونه‌های خام و اصلاح‌شده آلومینا

برای تعیین اینکه درنمونه‌های خام و اصلاح‌شده آلومینا چه ترکیب عنصری وجود دارد و اینکه بعد از اصلاح، ترکیب عنصری جاذب چه تفاوتی کرده است، از روش تحلیل طیف‌سنج فلورانس اشعه ایکس استفاده شد. در جدول ۱، نتایج حاصل از این تحلیل آورده شده است.

جدول ۱- ترکیب عنصری نمونه‌های خام و اصلاح‌شده آلومینا

Table 1- Elemental composition of raw and modified alumina samples

Sample	L.O.I	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	CaO	Fe ₂ O ₃	Ni
Al ₂ O ₃	14.365	0.215	85.068	0.136	0.04	0.191	-	-
Ni/Al ₂ O ₃	5.82	0.234	79.276	0.441	0.298	-	0.084	13.847

در جدول ۱، ترکیب عنصری نمونه‌ها باهم مقایسه شده‌اند. برای نمونه خام آلومینا، با نادیده‌گرفتن L.O.I، بیش از ۹۸ درصد نمونه Al₂O₃ است. پس، نمونه تجاری تهیه‌شده دارای درصد خلوص بالایی است. همان‌طور که بیان شد، میزان تئوری محاسبه‌شده برای بارگذاری نیکل روی سطح آلومینا ۰/۱۵ گرم به‌ازای هر گرم آلومینا (۱۳/۰۴ درصد) در نظر گرفته شد که همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، این مقدار با کمی خطا در عملیات بارگذاری نیز به‌دست آمده است. همچنین، مقدار گزارش‌شده برای L.O.I در نمونه اصلاح‌شده پایین آمده است که این به‌دلیل عملیات حرارتی نمونه در جریان بارگذاری نیکل است. پس، بدون در نظر گرفتن ناخالصی‌ها، نمونه اصلاح‌شده دارای مقدار دلخواه و پیش‌بینی‌شده نیکل و آلومیناست.

جدول ۲- تعیین خواص فیزیکی نمونه‌های خام و اصلاح‌شده آلومینا

Table 2- Physical properties of row and modified alumina

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	347.1	0.3786
0.05Ni/Al ₂ O ₃	236.2	0.3705
0.1 Ni/Al ₂ O ₃	221.7	0.3641
0.15 Ni/Al ₂ O ₃	202.3	0.3579

تعیین سطح ویژه و حجم حفرات نمونه‌های Al_2O_3 و $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

برای بررسی تغییرات سطح ویژه و حجم حفرات جاذب، قبل و بعد از اصلاح، از روش تحلیل تخلخل‌سنجی جذب و واجذب یا همان BET استفاده شد. در جدول ۲، نتایج حاصل از این تحلیل آورده شده است.

با توجه به نتایج، مشاهده می‌شود که سطح ویژه نمونه خام، با افزایش مقدار بارگذاری نیکل بر روی سطح، کاهش پیدا کرده است، ولی حجم حفرات تغییر چندانی نکرده است. با بارگذاری فلز روی سطح، به‌علت اینکه فلز به‌صورت سطحی روی جاذب نشست است و برخی از حفرات بسیار ریز جاذب از دسترس خارج می‌شود، سطح ویژه اولیه کاهش یافته است. از طرفی دیگر، حجم حفرات پس از نشست فلز نیکل به‌صورت ناچیز کاهش یافته است که نشان‌دهنده آن است که فقط برخی از حفرات بسیار ریز توسط نیکل از دسترس خارج شده است و ساختار حفرات بزرگ و اصلی جاذب Al_2O_3 حفظ شده است. همچنین، افزایش چندین‌برابری ظرفیت جذب در نمونه $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، نسبت به نمونه Al_2O_3 ، با توجه به اینکه سطح ویژه نمونه نیکل‌دار کمتر است، نشان‌دهنده این است که عامل‌دار بودن سطح نسبت به سطح ویژه زیاد، تاثیر بسیار بیشتری بر جذب مولکول‌های گوگردی دارد.

تعیین بلورینگی و ترکیب فازی نمونه‌های Al_2O_3 و $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

برای بررسی اصلاحات انجام‌شده و چگونگی تاثیر بارگذاری فلز نیکل روی سطح آلومینای فعال، بر بلورینگی و ترکیب فازی ساختار کلی، از روش تحلیل پراش پرتوی ایکس یا همان XRD استفاده شده است. با استفاده از این تحلیل می‌توان میزان تغییر بلورینگی ساختار و همچنین تغییر در ترکیب فازی را مورد بررسی قرار داد. در شکل ۵، روش تحلیل XRD بر روی سه نمونه Al_2O_3 ، $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $0.275\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ انجام شده است. پیک‌های شاخص نمونه Al_2O_3 عبارت‌اند از: 2θ ، $24/38$ ، $48/98$ و $67/02$ که با الگوی استاندارد $0425-010-00$ (JCPDS card) مطابقت دارد. این الگو بیانگر این است که فاز اصلی ترکیب، گاما آلومیناست. البته، به‌دلیل اینکه ترکیب مورد استفاده محصولی صنعتی است، طبیعتاً دارای فازهای ناخالصی هم است. طبق بررسی‌های انجام‌شده، فاز ناخالصی این ترکیب به‌صورت بوهمیت طبق الگوی استاندارد $1307-021-00$ (JCPDS card) هم است. با مقایسه الگوی دو نمونه Al_2O_3 و $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ مشاهده می‌شود که پیک‌های $37/2$ و $43/3$ روی سطح آلومینا ظاهر شده‌اند. این پیک‌ها، مطابق با الگوی استاندارد $0286-005-98$ (JCPDS card) نشان‌دهنده نیکل روی سطح آلومیناست. همچنین، با بارگذاری نیکل روی سطح آلومینا مشاهده می‌شود که بلورینگی آلومینا کاهش یافته است. دلیل این اتفاق می‌تواند بارگذاری فلز نیکل روی قسمت‌های مختلف ساختار آلومینیوم اکسید و در نتیجه کاهش تدریجی بلورینگی نسبت به ساختار اولیه باشد. فاز بوهمیت با قرارگیری در دمای 500 تا 800 درجه سانتی‌گراد به فاز گاما تبدیل می‌شود. در اینجا، به‌دلیل اینکه دمای عملیات حرارتی 500 درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد، در نمونه $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، پیک‌های مربوط به فاز بوهمیت کاملاً از بین رفته‌اند و تنها فاز گامای آلومینا باقی مانده است. همچنین، پیک $67/02$ ، که شاخص‌ترین پیک مربوط به گاما آلومیناست، با بارگذاری نیکل تغییر محسوسی نکرده است که نمایانگر این موضوع است که ساختار فاز گاما آلومینا در طی عملیات بارگذاری نیکل حفظ شده است.

با مقایسه دو الگوی $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $0.275\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، مشاهده می‌شود که پیک‌های مربوط به نیکل در نمونه $0.275\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ شدیدتر شده و در مقابل از شدت پیک مربوط به فاز گاما آلومینا کاسته شده است. این پدیده به‌دلیل این است که در نمونه $0.275\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ مقدار بارگذاری شده بیشتر از میزانی است که نیکل به‌طور یکنواخت روی سطح توزیع شود و به‌ناچار در نقاطی از سطح تجمع پیدا کرده و پدیده انباشتگی نیکل روی سطح آلومینا اتفاق می‌افتد که این پدیده باعث تماس کمتر مولکول‌های CO و H_2 متیل دی بنزو تیوفن با سطح شده و در نتیجه از ظرفیت جذب کلی کاسته شده است.

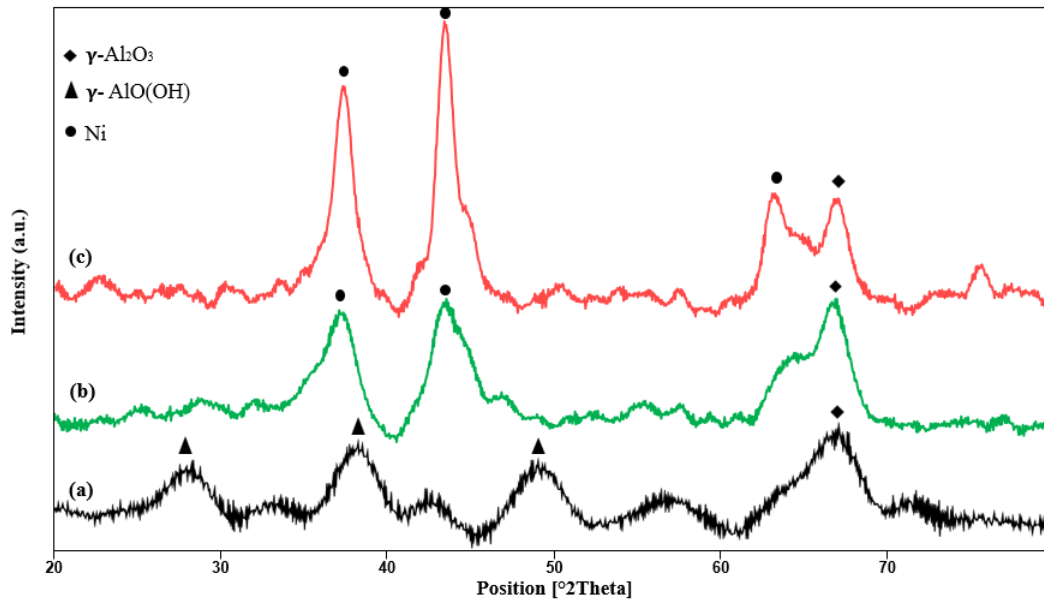


Figure 5- XRD patterns of (a) Al_2O_3 , (b) $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (c) $0.275\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples
 شکل ۵- نتایج روش تحلیل پراش پرتو ایکس نمونه‌های (a) Al_2O_3 (b) $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) و $0.275\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

بررسی هم‌دماهای جذب

در شکل ۶، نتایج حاصل از ظرفیت جذب تعادلی (q_e) بر حسب غلظت نهایی تعادلی (C_e)، برای نمونه‌های Al_2O_3 و $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، به نمایش در آمده است. نتایج نشان داد که اصلاح سطح آلومینا با اتم‌های نیکل، طبق توضیحات قبلی، باعث افزایش ظرفیت جذب تعادلی جاذب می‌شود.

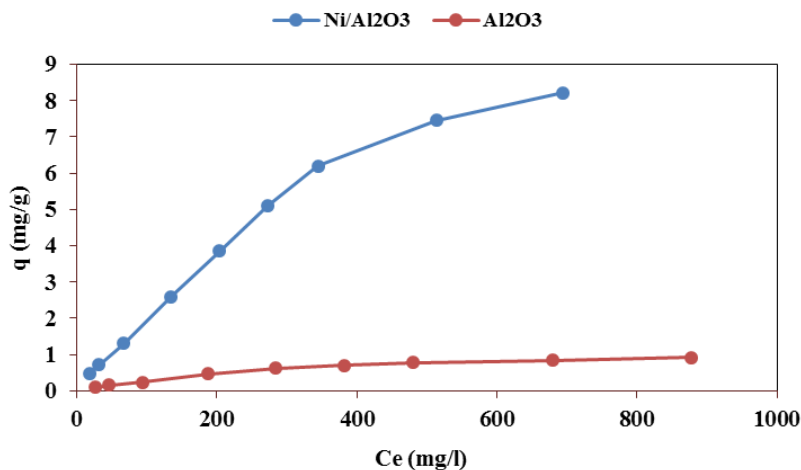


Figure 6- Equilibrium data of Al_2O_3 , $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples
 شکل ۶= داده‌های تعادلی نمونه‌های Al_2O_3 و $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

برای مقایسه عملکرد تعادلی نمونه $0.15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ با نمونه اصلاح‌نشده، هم‌دماهای جذب این دو نمونه براساس سه مدل لانگمویر، فروندلیچ و دوبینین-رادشکوویچ در شکل‌های ۷ تا ۱۰ رسم شده‌اند. نتایج حاصل از این هم‌دماها هم در جدول ۳ ارائه شده است.

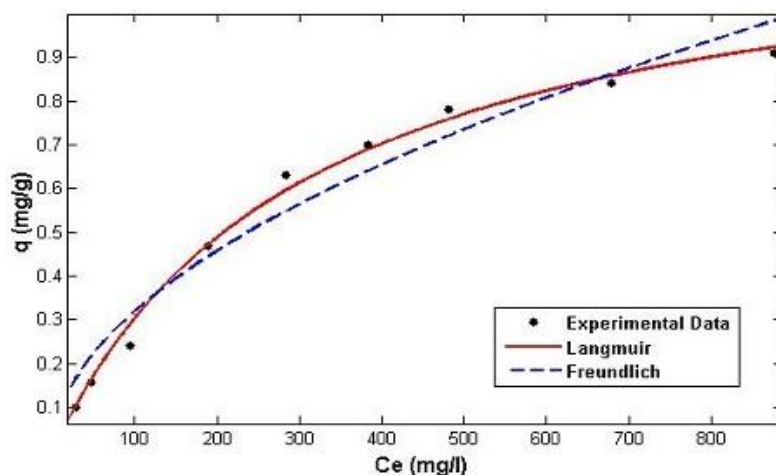


Figure 7- Langmuir and Freundlich isotherm for Al_2O_3 sample
 شکل ۷- هم‌دماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ برای نمونه Al_2O_3

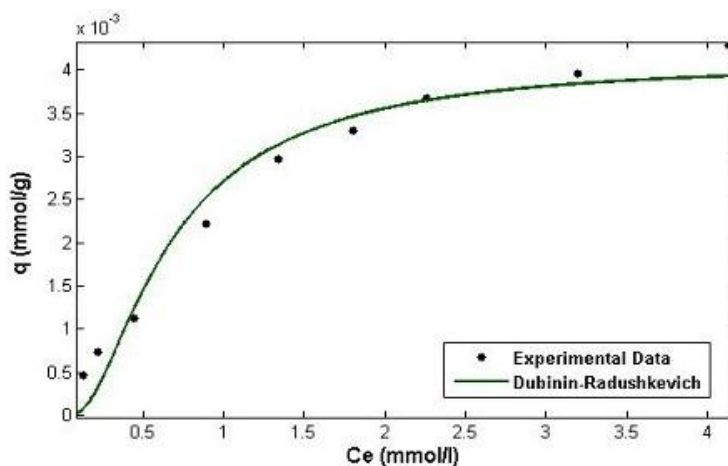


Figure 8- Dubinin-Radushkevich isotherm for Al_2O_3
 شکل ۸- هم‌دماهای جذب دوبینین-رادشکوویچ برای نمونه Al_2O_3

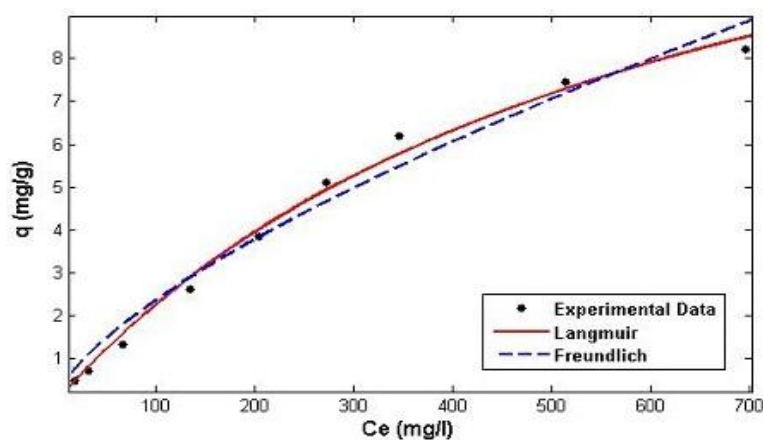


Figure 9- Langmuir and Freundlich isotherms for $0.15Ni/Al_2O_3$ sample
 شکل ۹- هم‌دماهای جذب لانگمویر و فروندلیچ برای نمونه $0.15Ni/Al_2O_3$

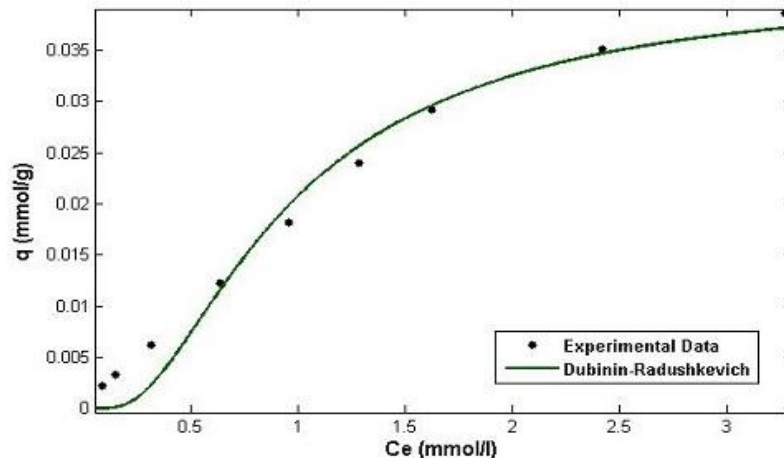


Figure 10- Dubinin-Radushkevich isotherm for 0.15Ni/Al₂O₃ sample
 شکل ۱۰- هم‌دمای جذب دوپینین-رادشکوویچ برای نمونه 0.15Ni/Al₂O₃

جدول ۳- پارامترهای هم‌دمای جذب برای دو نمونه Al₂O₃ و 0.15Ni/Al₂O₃
 Table 2- Isotherm parameters for Al₂O₃ and 0.15Ni/Al₂O₃ samples

Model	Model parameters	Al ₂ O ₃	0.15Ni/Al ₂ O ₃
Langmuir	K_L (L/mg)	0.003195	0.001641
	q_m (mg/g)	1.253	15.97
	R_L	0.2580	0.4037
	R^2	0.9938	0.9924
Freundlich	K_F (mg/g)	0.02938	0.1006
	n	1.93	1.462
	R^2	0.9568	0.9749
Dubinin-Radushkevich	B (mol ² /J ²)	1.303×10^{-7}	2.333×10^{-7}
	q_D (mmol/g)	0.004044	0.04118
	E (KJ/mol)	1.284	1.463
	R^2	0.9601	0.9742

طبق نتایج نشان داده‌شده در جدول ۳، برای هر دو نمونه Al₂O₃ و 0.15Ni/Al₂O₃، میزان تطبیق نتایج تجربی با مدل‌های جذب برحسب مربع خطاها (R^2) به‌صورت زیر است:

لانگمویر < فروندلیچ < دوپینین-رادشکوویچ

بنابراین، می‌توانیم سطح جاذب را در هر دو نمونه کاملاً همگن فرض کنیم که جذب بر روی آن به‌صورت تک‌لایه انجام می‌شود و مولکول‌های تیوفنی جذب‌شده، پس از جذب، هیچ برهمکنشی با یکدیگر ندارند.

در مدل لانگمویر، برای بررسی میزان مطلوب بودن فرایند جذب، از پارامتر R_L استفاده می‌شود. اگر این پارامتر بزرگ‌تر از یک باشد جذب نامطلوب، مساوی با یک باشد، جذب خطی و اگر بین صفر و یک باشد، فرایند جذب مطلوب خواهد بود. این پارامتر برای هر کدام از نمونه‌ها در غلظت اولیه ۹۰۰ mg/l و بین صفر و یک به دست آمد که نشان‌دهنده مطلوب بودن فرایند جذب ۴ و ۶-دی متیل دی بنزو تیوفن بر روی هر دو نمونه است. همچنین، براساس مدل لانگمویر، بیشترین ظرفیت جذب (q_m) برای Al₂O₃ و 0.15Ni/Al₂O₃ به‌ترتیب برابر ۱/۲۵۳ و ۱۵/۹۷ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد.

برای معتبر بودن مدل فروندلیچ، مقدار n باید بزرگ‌تر از یک باشد. همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، مقدار n برای هر دو نمونه بزرگ‌تر از یک به‌دست آمده است. در نتیجه، این مدل برای هر دو نمونه معتبر است.

برای برازش داده‌های تجربی از مدل دوبینین-رادشکوچ هم استفاده شد. در این مدل، سازوکار^۱ جذب را نیز می‌توان تخمین زد. البته، همان‌طور که بیان شد، میزان تطابق این مدل با نتایج تجربی نسبت به دو مدل دیگر کمتر بود. در این مدل، با استفاده از پارامتر E می‌توان سازوکار جذب را حدس زد. اگر مقدار به‌دست آمده برای این پارامتر کمتر از ۸ باشد، سازوکار غالب جذب فیزیکی بوده است و در صورتی که بین ۸ تا ۱۶ به‌دست آید، مکانیسم غالب تبادل یونی خواهد بود. طبق نتایج، مقدار E برای هر دو نمونه کمتر از ۸ به‌دست آمد که نشان‌دهنده غالب بودن جذب فیزیکی در هر دو نمونه است. با توجه به عدد E در دو نمونه، مشاهده می‌شود که این مقدار برای آلومینا، بعد از انجام اصلاح روی سطح، بیشتر از نمونه بدون اصلاح است و این به‌دلیل افزایش جذب شیمیایی بعد از اصلاح است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اصلاح سطح آلومینای تجاری برای بهبود ظرفیت جذب ترکیب ۶۴-دی-متیل دی بنزوتیوفن از سوخت دیزل مدل، توسط فلز نیکل، با روش تلقیح مرطوب انجام شد. طبق نتایج، اصلاح سطح آلومینا توسط نیکل باعث چندین برابر شدن ظرفیت جذب شده است. به‌عنوان مثال، در غلظت ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، ظرفیت جذب به بیش از شش برابر رسیده است. دلیل این افزایش ظرفیت افزایش سایت‌های اسیدی لوئیس روی سطح آلومینا و در نتیجه بیشتر شدن واکنش اسید-باز بین جاذب و مولکول جذب‌شونده است. همچنین، وجود نیکل روی سطح باعث تشکیل پیوند پی بین ۶۴-دی-متیل دی بنزوتیوفن و اتم‌های نیکل شده و در نتیجه مولکول‌های بیشتری روی سطح جذب می‌شوند. نتایج روش تحلیل پراش پرتو ایکس نشان داد بارگذاری بیش از ۰/۱۵ گرم نیکل، به‌ازای هر گرم آلومینا روی سطح، باعث کاهش بلورینگی آلومینا شده و در نتیجه سطح فعال برای جذب کاهش یافته و بنابراین از ظرفیت جذب کم می‌شود.

بررسی هم‌دمای جذب برای نمونه‌های Al_2O_3 و $0.15Ni/Al_2O_3$ نشان داد هم‌دمای لانگمویر بیشترین مطابقت را با داده‌های تعادلی از خود نشان داده است و براساس آن، بیشترین ظرفیت جذب برای هر دو نمونه به‌ترتیب $1/253$ و $15/97$ میلی‌گرم بر گرم است. بنابراین، با بارگذاری نیکل روی سطح، بیشترین ظرفیت جذب به بیش از ۱۰ برابر افزایش پیدا کرده است.

براساس نتایج، با اصلاح سطح آلومینای تجاری توسط نیکل، می‌توان جاذبی کارآمد و ارزان‌قیمت تولید کرد و بدون استفاده از فرایندهای پرهزینه، همانند گوگردزایی هیدروژنی، از آن در فرایندهای گوگردزایی جذبی بهره برد.

منابع

1. L. F. Brown, "A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles," *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 2001, pp. 381-397.
2. A. Srivastav, V. C. Srivastava, "Adsorptive desulfurization by activated alumina," *Journal of Hazardous Materials*, 170, 2009, pp.1133-1140.
3. R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Book, 2003.
4. F. Aparicio, E. Camú, M. Villarroel, N. Escalona and P. Baeza, "Deep desulfurization by adsorption of 4,6-dimethyldibenzothiophene, study of adsorption on different transition metal oxides and supports," *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58, 2013, pp. 2057-2060.
5. R. Neubauer, M. Husmann, C. Weinlaender, N. Kienzl, E. Leitner and C. Hochenauer, "Acid base interaction and its influence on the adsorption kinetics and selectivity order of aromatic sulfur heterocycles adsorbing on Ag- Al_2O_3 ," *Chemical Engineering Journal*, 309, 2017, pp. 840-849.
6. N. A. Khan and S. H. Jhung, "Adsorptive removal and separation of chemicals with metal-organic frameworks: contribution of π -complexation," *Journal of Hazardous Material*, 325, 2016, pp. 198-213.
7. D. J. Safarik and R. B. Eldridge, Olefin/paraffin separations by reactive absorption: a review," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 1998, pp. 2571-2581.
8. Q. C. YU, S. C. Zhang and Y. Bin, Dispersion of copper oxide supported on γ -alumina and its sulfation properties," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, 2011, pp. 2644-2648.

1. Mechanism

9. R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases," *Journal of the American Chemical Society*, 85, 1963, pp. 3533-3539.
10. B. Li, Y. Duan, D. Luebke and B. Morreale, Advances in CO₂ capture technology: a patent review," *Applied Energy*, 102, 2013, pp. 1439-1447.
11. J. Liao, Y. Zhang, W. Wang, Y. Xie and L. Chang, Preparation of γ -Al₂O₃ sorbents loaded with metal components and removal of thiophene from coking benzene," *Adsorption*, 18, 2012, pp. 181-187.
12. H. Wu and L. S. Wang, A study of nickel monoxide (NiO), nickel dioxide (ONiO), and Ni (O₂) complex by anion photoelectron spectroscopy," *The Journal of Chemical Physics*, 107, 1997, pp. 16-21.
13. K. Sarda, A. Bhandari, K. Pant and S. Jain, Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al₂O₃ and Ni/ZSM-5 extrudates," *Fuel*, 93, 2012, pp. 86-91.

English Abstract

Desulfurizing a model fuel using γ -Al₂O₃ and Ni/ γ -Al₂O₃ adsorbents and determining their corresponding isotherms

Mohammad Ali Abedi¹, Ramin Karimzadeh^{2*} and Saeed Abbasizadeh³

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

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

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

* Corresponding author

(Received: 2017.10.16, Received in revised form: 2017.10.25, Accepted: 2017.11.01)

In this work, adsorption of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) on Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ adsorbents from model diesel fuel (n-hexane-4,6-DMDBT) is investigated in a batch system. At first, the best alumina is selected from four types of commercial alumina by adsorption process in the batch system, and then to enhance the adsorption capacity of alumina, its surface is modified with different percentages of nickel using wetness impregnation method. All adsorption experiments are studied in batch systems and equilibrium data is obtained after 24 hours in each system. UV-visible spectroscopy is used to determine the adsorption capacity, and XRD, XRF and nitrogen adsorption-desorption analyses is used to characterize the adsorbents. The results indicate that the highest adsorption capacity is obtained when 0.15 gram of nickel is loaded on 1 gram of alumina (0.15gr Ni/gr Al₂O₃). Adsorption equilibrium data is fitted with Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms and Langmuir isotherm is found to best describe the adsorption process and predict maximum adsorption capacity of 1.253 and 15.97 mg/g for Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃, respectively.

Keywords: Desulfurization, Adsorption, Nickel/Alumina, 4,6-dimethyldibenzothiophene