

# بررسی آزمایشگاهی جذب سطحی ترکیب‌های گوگردی از نمونه سوخت بنزینی ساختگی توسط جاذب زئولیتی NaY اصلاح شده

قاسم دشت پیمان، سید رضا شعبانیان\*، جواد احمدپور، مریم نیکزاد

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

**چکیده:** ظرفیت جذب و گزینش پذیری دو چالش اساسی می‌باشند که گوگردزدایی جذبی با آن روبه‌رو است. یکی از راه‌های غلبه بر این چالش‌ها، استفاده از زئولیت‌های مزوحفره می‌باشد. در این پژوهش، اثرهای مزوحفره شدن بر عملکرد گوگردزدایی جذبی با جاذب زئولیتی NaY مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بهینه‌سازی پارامترها، عملیات سیلیس‌زدایی با مخلوطی از محلول سدیم هیدروکسید (NaOH) و تتراپروپیل آمونیوم هیدروکسید (TPAOH) در دمای محیط با نسبت‌های ۰٫۷۵، ۰٫۵، ۰٫۲۵، ۰ انجام شد. برای تعیین مشخصه‌های جاذب‌ها از آنالیزهای XRD، BET، FE-SEM و FT-IR استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد جاذب ATY (0.5M)-0.25R با مقدار  $54.03 \text{ m}^2/\text{g}$  بالاترین مقدار سطح مزوحفره را دارد. در همین حال، عملکرد گوگردزدایی جذبی در یک راکتور ناپیوسته با به کارگیری نمونه سوخت‌های بنزینی گوناگون دارای ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن آزمایش شد. نتیجه‌ها نشان داد که نسبت‌های گوناگون محلول NaOH/TPAOH نقش مهمی در جذب ترکیب‌های گوگردی بازی می‌کنند. همچنین به منظور افزایش ظرفیت جذب، یون فلزی Cu روی جاذب‌های زئولیت مادر و ATY (0.5M)-0.25R تلقیح شد. مشخص شد با تلقیح یون فلزی Cu، ظرفیت جذب جاذب‌ها افزایش می‌یابد به گونه‌ای که جاذب Cu-0.25R با مقدار  $18.28$  و  $21.83 \text{ mg S/g}$  به ترتیب بالاترین ظرفیت جذب ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن را دارد. در همین راستا، تأثیر دما بر روی جاذب Cu-0.25R در جذب ترکیب گوگردی تیوفن مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد با افزایش دما میزان جذب تیوفن افزایش می‌یابد و در دمای  $50$  درجه سلسیوس به بیش‌ترین میزان خود می‌رسد. مطالعه‌های ترمودینامیکی نشان داد فرایند جذب گرماگیر است. مدل‌های سینتیک جذب ترکیب‌های گوگردی از معادله شبه مرتبه دوم پیروی کرد. هم‌دما جذب به خوبی بر معادله هم‌دمای لانگمویر منطبق شد و ظرفیت جذب بیشینه آن برای ترکیب گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن به ترتیب  $18.38$  و  $23.43 \text{ mg/g}$  به دست آمد.

**واژگان کلیدی:** زئولیت NaY، سیلیس‌زدایی، گوگردزدایی جذبی، مدل‌های سینتیک و هم‌دمایی، Cu

**KEYWORDS:** NaY zeolite, Desilication, Adsorption desulfurization, Kinetics and isotherm models, Cu

## مقدمه

## جدول ۱ - خلاصه‌ای از برتری‌ها و معایب روش‌های گوناگون گوگردزدایی

| فرایند              | برتری‌ها                                        | معایب                                      |
|---------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| گوگردزدایی هیدروژنی | انجام‌پذیر بودن آن روی تمامی برش‌های نفتی       | شرایط عملیاتی سخت، نیاز به کاتالیست فعال   |
| گوگردزدایی اکسایشی  | عدم نیاز به گاز هیدروژن                         | گران و سمی بودن سامانه‌های گزارش شده       |
| گوگردزدایی استخراجی | قابل استفاده برای انواع فراورده‌های میان تقطیری | استخراج مشترک ترکیب‌های گوگردی و آروماتیکی |
| گوگردزدایی زیستی    | قابلیت تولید گازهای گلخانه‌ای کم‌تر             | هزینه محیط کشت و زیست کاتالیست‌ها          |
| گوگردزدایی جذبی     | شرایط عملیاتی ملایم و دستیابی به مقدار کم گوگرد | سختی بازیابی جاذب‌ها                       |

به خود جلب کرده است [۱۹-۱۸]. در جدول ۱، خلاصه‌ای از برتری‌ها و معایب روش‌های گوناگون گوگردزدایی ارائه شده است. تنوع گسترده‌ای از جاذب‌های دارای خلل و فرج برای حذف ترکیب‌های گوگردی از قبیل مواد مزوحفره، زئولیت‌ها، چارچوب‌های آلی - فلزی، جاذب‌های بر پایه سیلیکا، جاذب‌های بر پایه کربن و جاذب‌های فلزی (سولفیدهای فلزی، اکسیدهای فلزی و فلزهای کاهش یافته) گزارش شده است [۲۹-۲۰]. شایان ذکر است که حالت‌های متقابل بین ترکیب‌های گوگرد و سایت‌های فعال در جاذب‌ها به عنوان یک عامل مهم در حذف گوگرد در نظر گرفته شده است. زئولیت‌ها مواد معدنی هستند که عمدتاً از آلومینوسیلیکات تشکیل شدند و به صورت یک شبکه بلوری شامل اکسیژن و آلومینیوم یا سیلیس هستند که به صورت ساختمانی سه بعدی درآمدند. با توجه به گسترش روزافزون این گونه مواد، عناصر دیگری چون تیتانیوم، فسفر، فلزهای گوناگون نیز به ساختار زئولیت‌های سنتزی اضافه شدند. از زئولیت‌ها به دلیل داشتن میکروحفره‌های منظم و ویژگی‌های یگانه به طور گسترده‌ای در زمینه کاتالیست و گوگردزدایی جذبی استفاده می‌شوند. از آن جا که اندازه‌ها میکروحفره‌ها به طور معمول بین ۰/۲۵ تا ۱ نانومتر است، محدودیت‌هایی در نفوذ واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها ایجاد می‌کنند. در نتیجه، ویژگی‌های کاتالیستی و جذب کاهش می‌یابد. زئولیت Y به طور خاص برای جذب گوگرد بسیار جذاب است، زیرا دارای ساختار فوجاسیت<sup>۷</sup> سه بعدی منحصربه‌فرد بوده و سطح BET بالایی دارد و سایت‌های اسیدی موجود در آن زیاد است. اگرچه، خاصیت

حضور مقدارهای بالای ترکیب‌های گوگردی در سوخت‌های بنزین و دیزل یکی از منابع اصلی انتشار ترکیب‌های گوگردی SO<sub>x</sub> می‌باشد که منجر به آلودگی هوا می‌شوند. هدف بیش‌تر و اصلی مقررات اخیراً ارائه شده، کاهش مقدار گوگرد سوخت‌های حمل و نقل به‌ویژه سوخت‌های بنزینی و دیزلی است. برای کاهش خطرهای محیطی و سلامت جامعه باید میزان گوگرد موجود در این سوخت‌ها به حداقل برسد. در بسیاری از کشورها، معیار میزان گوگرد در سوخت‌های دیزل ۵۰۰ ppm می‌باشد. مقررات جدید میزان گوگرد موجود در سوخت دیزل را از ۵۰۰ به ۵۰ ppm کاهش داده است درحالی‌که کمیسیون قانون‌گذاری اروپا این معیار را ۱۰ ppm تصویب کرده است [۲-۱]. در کشور ایران نیز محتوای گوگرد موجود در نفت خام تقریباً ۱۰۰ تا ۴۰۰ ppm می‌باشد که برای صادرات و رعایت استانداردها باید تقریباً ۱۵ ppm برسد. در آینده نزدیک، الزامات میزان گوگرد به طور فزاینده‌ای سخت‌تر خواهد شد و انتشار گوگرد به میزان صفر از سوخت مورد نیاز است [۴-۳]. در همین راستا، بسیاری از پژوهشگران تلاش‌های خود را به سمت یافتن روش‌های گوگردزدایی با پتانسیل عالی سوق داده‌اند. در حال حاضر، فرایندهای گوگردزدایی به دو بخش اصلی گوگردزدایی هیدروژنی<sup>۱</sup> و گوگردزدایی غیر هیدروژنی<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند [۵]. به نظر می‌رسد که فن‌آوری گوگردزدایی هیدروژنی بسیار پرهزینه است زیرا در دما و فشار زیادی عمل کرده و از هیدروژن به عنوان یک واکنش‌دهنده استفاده می‌کند. همچنین این روش برای حذف مولکول‌های سنگین از قبیل تیوفن، بنزوتیوفن، دی‌بنزوتیوفن و دیگر مشتق‌های آن‌ها کارآمد نمی‌باشد و عدد اکتان به طور چشمگیری در این روش کاهش می‌یابد [۶]. از این رو برای جلوگیری از این مشکل‌ها و تولید سوخت فوق‌العاده تمیز از گوگردزدایی غیرهیدروژنی از قبیل گوگردزدایی اکسایشی<sup>۳</sup> [۷-۱۲]، گوگردزدایی استخراجی<sup>۴</sup> [۱۳]، گوگردزدایی زیستی<sup>۵</sup> [۱۴]، گوگردزدایی جذبی<sup>۶</sup> [۱۷-۱۵] و دیگر موارد که نیاز به مصرف هیدروژن ندارند، استفاده می‌شود. از بین روش‌های گوگردزدایی غیرهیدروژنی، گوگردزدایی جذبی به دلیل داشتن ظرفیت جذب بالا، شرایط عملیاتی ملایم، عدم نیاز به مصرف هیدروژن، فشار اتمسفری و دمای اتاق و دستیابی به مقدار کم گوگرد توجه زیادی

(۱) Hydrodesulfurization

(۳) Oxidative desulfurization

(۵) Bio desulfurization

(۷) Faujasite

(۲) Nonhydrodesulfurization

(۴) Extractive desulfurization

(۶) Adsorptive desulfurization

ترکیب‌های گوگردی گوناگون تحت شرایط محیط بررسی شدند. یکی از زئولیت‌های تلقیح شده،  $CuY$  می‌باشد که با تلقیح آن روی جاذب زئولیت  $Y$  عملکرد گوگردزدایی جذبی خوبی از خود نشان داده است. یانگ<sup>۲</sup> و همکاران زئولیت  $CuY$  را با تبادل یون فلزی  $(Cu(NO_3)_2)$  با جاذب زئولیت  $NaY$  آماده‌سازی کردند. در مطالعه‌ای دیگر، هرناندز - مالدونادو<sup>۳</sup> و همکاران نشان دادند که شکل کاهش یافته  $CuY$  برای جذب گوگرد بسیار مفید است، زیرا آرایش الکترونی  $Cu^+$  منجر به تقویت مکانیسم  $\pi$ -Complex شده و عملکرد گوگردزدایی جذبی در آن به طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۳۷-۴۲].

احیای جاذب‌ها یک عامل مهم برای ارزیابی عملکرد و امکان‌سنجی فرایند گوگردزدایی جذبی می‌باشد. جاذب‌های زئولیتی با عملکرد احیاپذیری مناسب، به فرایند گوگردزدایی مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست کمک می‌کنند. رایج‌ترین روش‌های احیا شامل احیای گرمایی و احیا به وسیله حلال می‌باشند. بسته به فرایند و روش احیا، گوگرد در جریان پایین دست به صورت  $S$ ،  $H_2S$  و  $SO_x$  دفع می‌شود [۴۳-۴۴]. در احیای گرمایی، جاذب‌های زئولیت تحت جریان مداوم گازهایی نظیر هلیوم، نیتروژن یا خلأ در دماهای نسبتاً بالا احیا می‌شوند و علاوه بر این ممکن است در دماهای بالا فلزهای تلقیح شده روی زئولیت دستخوش تغییرهایی در حالت والانس شوند. در احیا به روش حلال، از حلال‌های آلی نظیر اتانول، متانول یا دی‌متیل فرمامید برای حذف ترکیب‌های گوگردی جذب شده در جاذب‌های زئولیت استفاده می‌شود. یی<sup>۴</sup> و همکاران دی‌متیل‌دی‌سولفید جذب شده روی زئولیت  $CuY$  را در هوا در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت احیا کردند. بعد از سه بار چرخه احیا، ویژگی‌های گوگردزدایی جاذب به ۶۶٫۷ درصد احیا شد [۴۵]. همچنین هرناندز و همکاران با جاذب زئولیت  $CuY$  به بررسی فرایند احیای گرمایی در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس تحت جریان هوا و به دنبال آن در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس تحت جریان هلیوم پرداختند. آن‌ها نشان دادند ۹۵ درصد از ظرفیت جذب ترکیب گوگردی تیوفن بازیابی شده است [۴۶]. علاوه بر مطالعه‌های تجربی، تجزیه و تحلیل مدل ریاضی یک روش عملی و کارآمد برای شرح جزئیات فرایند و تجهیزات شیمیایی است. توسعه مدل‌های چند پارامتری که به تبعیت از مشاهده‌های تجربی منجر می‌شود، یک روش بسیار مفید برای توصیف عملکرد

میکروحفزه زئولیت‌های  $Y$  به خصوص برای ترکیب‌های گوگردی مقاوم باعث محدودیت‌های انتشار می‌شود [۳۱-۳۰].

گوگردزدایی جذبی به علت مشکل‌های نظیر ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری پایین ترکیب‌های گوگردی، کاربرد محدودی در صنعت دارند. چندین روش برای افزایش ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری وجود دارند. تخلخل رویکردی است که می‌تواند برای غلبه بر این محدودیت‌های انتشار معرفی شود. منافذ کوچک و سایت‌های اسیدی برای دسترسی به سایت‌های فعال، باعث ایجاد مشکل‌هایی می‌شوند. بنابراین، با ایجاد ساختار سلسله مراتبی در زئولیت به روش‌های گوناگون از قبیل سیلیس‌زدایی [۳۲] یا آلومینیوم‌زدایی [۳۳] می‌توان بر این مشکل‌ها غلبه کرد. اصلاح منافذ و اسیدیته زئولیت با استفاده از زئولیت‌های مزوحفزه شده نتیجه‌های چشمگیر و تقویت خوبی از ویژگی‌های زئولیت را نشان داده است. سیلیس‌زدایی یکی از روش‌های شناخته شده برای ایجاد زئولیت مزوحفزه می‌باشد که با این روش اندازه خلل و فرج جاذب‌ها تغییر می‌کند و به جاذب‌های مزوحفزه تبدیل می‌شوند. روش سیلیس‌زدایی یک روش کم هزینه، بسیار موثر و ساده است. به همین دلیل به یک روش مطلوب برای ایجاد زئولیت مزوحفزه تبدیل شده است. در این فناوری طی یک سری عملیات سیلیس از ساختمان بلوری زئولیت در یک محیط بازی یا آلی (محیط بازی نظیر  $NaOH$  و محیط آلی نظیر  $TPAOH$ ) تحت شرایط کنترل شده خارج می‌شود، از این‌رو نسبت سیلیس به آلومینیوم در زئولیت سیلیس‌زدایی شده کاهش می‌یابد [۳۴-۳۵]. اضافه کردن یون‌های تترا پروپیل آمونیوم یا تترا بوتیل آمونیوم به محلول  $NaOH$  یک روش بسیار مهم در اصلاح روش سیلیس‌زدایی می‌باشد. تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید دارای فرمول شیمیایی  $C_{12}H_{29}NO$  با جرم مولکولی  $203/36 \text{ g/mol}$  یک باز آلی می‌باشد که به عنوان تمپلیت و تأمین‌کننده محیط قلیایی ایفای نقش می‌کند. وربوکنند<sup>۱</sup> و همکاران نشان دادند که زئولیت  $USY$  سیلیس‌زدایی شده با مخلوطی از محلول  $NaOH/TPAOH$  حجم مزوحفزه بزرگ‌تری نسبت به زئولیت مادر دارد و با عملیات سیلیس‌زدایی ظرفیت جذب، ویژگی‌های اسیدی و همچنین فعالیت کاتالیستی در پیرولیز پلی‌اتیلن نسبت به زئولیت مادر بهبود یافته است [۳۶].

زئولیت‌های تلقیح شده با یون‌های فلزی گوناگون به دلیل افزایش ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری به طور گسترده‌ای در جذب

(۱) Verboekend

(۳) Hernández-Maldonado

(۲) Yang

(۴) Yi

جدول ۲ - اطلاعات کلی شرایط سیلیس زدایی جاذب‌های مزوحفره شده  
ژئولیت NaY

| نام نمونه   | غلظت (M) | نسبت مولی (R) | زمان (h) | دما (°C) |
|-------------|----------|---------------|----------|----------|
| نمونه مادر  | -        | -             | -        | -        |
| ATY - 0R    | ۰٫۵      | ۰             | ۱        | ۲۵       |
| ATY - 0.25R | ۰٫۵      | ۰٫۲۵          | ۱        | ۲۵       |
| ATY - 0.5R  | ۰٫۵      | ۰٫۵           | ۱        | ۲۵       |
| ATY - 0.75R | ۰٫۵      | ۰٫۷۵          | ۱        | ۲۵       |

سامانه می‌باشد. به نظر می‌رسد که استفاده از این ابزارها در درک و شبیه‌سازی حذف ترکیب‌های گوگردی از سوخت‌های گوناگون می‌تواند هزینه آزمایش‌ها را کاهش دهد و همچنین امکان‌سنجی و دقت مقیاس فرایند را افزایش می‌دهد. بنابراین، مطالعه فرایندهای جذب از دو جنبه تجربی و نظری دارای اهمیت است. مدل‌های نظری شامل مدل لانگمویر، فرنلیچ، دوبینین - رادوشکویچ، سیپس و دیگر مدل‌های نظری آماری است. همچنین، چندین مدل تجربی برای مدل‌سازی سینتیک جذب در سطح جامد و محلول وجود دارد که می‌توان به مدل سینتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل الوویچ اشاره کرد. سانگ<sup>۱</sup> و همکاران مدل‌های سینتیک جذب و تعادل ترکیب‌های گوگردی در سوخت با جاذب اصلاح شده ژئولیت Y را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند که هم‌دما لانگمویر و مدل سینتیک شبه مرتبه اول بهترین داده‌های تجربی را به نمایش می‌گذارند [۴۷]. همچنین لیو فی<sup>۲</sup> و همکاران به بررسی مدل‌های سینتیک و تعادل ترکیب‌های گوگردی با جاذب اصلاح شده ژئولیت Y پرداختند که نشان داده شد مدل فرنلیچ با توجه به مقدار ضریب همبستگی بالاتر توصیف بهتری نسبت به مدل لانگمویر دارد و مدل سینتیک شبه مرتبه دوم بهترین تطابق با داده‌های تجربی را نشان می‌دهند [۴۸].

هرچند از میان مقاله‌ها منتشر شده در زمینه گوگردزدایی جذبی، جاذب ژئولیت NaY مزوحفره شده با مخلوطی از محلول‌های آلی و معدنی NaOH/TPAOH به ندرت گزارش شده است. در این پژوهش، عملکرد گوگردزدایی جذبی ژئولیت مزوحفره شده NaY با مخلوطی از محلول NaOH/TPAOH با نسبت‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفته است. مقدار جذب ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن با استفاده از سوخت مایع ایزواکتان در یک راکتور ناپیوسته اندازه‌گیری شده و ظرفیت جذب جاذب‌های مزوحفره شده نسبت به ژئولیت مادر NaY مقایسه و گزارش شده است. همچنین، تأثیر زمان و دما روی جاذب بهینه در جذب ترکیب‌های گوگردی

بررسی شده است. مطالعه‌های سینتیک، ترمودینامیک و هم‌دمای فرایند جذب از دیگر دستاوردهای این پژوهش بود.

### مواد و روش

ژئولیت سنتزی NaY با نسبت سیلیس به آلومینیوم ۲/۶ (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = ۵/۲) از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شد. ماده‌های سدیم هیدروکسید ۹۹٪، تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید ۴۰٪، نیترات مس ۳ آب، ایزواکتان ۹۹٪، تیوفن ۹۹٪ و دی‌بنزوتیوفن ۹۷٪ از شرکت مرک خریداری شدند. از تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش بدون هیچ عمل خالص‌سازی استفاده شد. همچنین از آب مقطر به عنوان حلال برای آماده‌سازی محلول در طول آزمایش‌ها استفاده شد.

### اصلاحات قلیایی ژئولیت NaY

ژئولیت مادر NaY تحت عملیات قلیایی با محلول ۰٫۵ مولار سدیم هیدروکسید و مخلوطی از محلول سدیم هیدروکسید و تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید قرار گرفت. برای هر مرحله از آزمایش نسبت گرم ژئولیت به حجم محلول (۳۰ سی‌سی محلول / ۱ گرم) در نظر گرفته شد. در هر مرحله آزمایش، ۶٫۶ گرم ژئولیت مادر NaY به ۲۰۰ سی‌سی از محلول اضافه شد و دوغاب به دست آمده به مدت ۱ ساعت به طور مداوم تحت هم‌زن مغناطیسی در دمای محیط هم خورد [۴۹]. پس از اتمام عملیات سیلیس زدایی، رسوب جامد جاذب طی عملیات تصفیه به دست آمده و چندین بار با آب مقطر گرم شست‌وشو داده شده تا pH آن خنثی شود. کیک به دست آمده در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت در آون خشک شد. سرانجام جاذب خشک شده در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در کوره با جریان هوای دینامیکی کلسینه شد. جاذب‌های سنتز شده تحت عنوان ATY-XR نام‌گذاری شدند که در آن X نسبت مولی می‌باشد و به صورت TPAOH/(NaOH+TPAOH) تعریف می‌شود. به این صورت که برای محلول خالص NaOH، X صفر و برای مخلوط NaOH و TPAOH این مقدار بین ۰٫۲۵ تا ۰٫۷۵ متغیر می‌باشد. در جدول ۲ اطلاعات کلی شرایط سیلیس زدایی خلاصه شده است.

### تلقیح یون فلزی نیترات مس ۳ آب

جاذب ژئولیت مادر و ATY - 0.25R در مرحله بعدی طی مرحله‌های زیر با یون فلزی ۵ درصد نیترات مس ۳ آب تلقیح شدند.

(۱) Song

(۲) Liu Fei

زمان در جذب ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن بررسی شد. همچنین به منظور بررسی تأثیر دما، مایع دارای نمونه سوخت بنزینی و ترکیب گوگردی تیوفن جاذب بهینه در دماهای ۲۵، ۳۵، ۵۰ و ۷۰ درجه سلسیوس با دستگاه UV آنالیز می‌شوند و ظرفیت جذب و درصد حذف گوگرد آن‌ها طبق معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه می‌شوند.

### شناسایی ساختار

ریخت‌شناسی و اندازه ذره‌های جاذب‌های زئولیت مادر NaY و سیلیس‌زدایی شده به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM مدل MIRA3 TESCAN, USA در ولتاژ ۳۰ کیلوولت نمایان شد. پیش از تست، جاذب‌ها به منظور بهبود رسانایی الکتریکی خود، با یک لایه نازک از طلا پوشانده شدند.

الگوهای پراش اشعه X جاذب‌های زئولیت مادر NaY و سیلیس‌زدایی شده در بازه  $80^\circ - 5^\circ = 2\theta$  با گام  $0.05^\circ$  با دستگاه X-pert Pro PW3064/60 با استفاده از تابش  $CuK\alpha$  در طول موج  $1.5406 \text{ \AA}$  آنگستروم، ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۴۰ میلی‌آمپر انجام شد. برای محاسبه اندازه متوسط بلورک‌ها بر اساس داده‌های نمودار طیف پراش اشعه X از معادله دبای - شرر مطابق معادله (۳) استفاده شد.

$$\tau = \frac{K\gamma}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

که در این معادله  $\tau$  اندازه متوسط بلورک‌ها بر حسب نانومتر، K ضریب شکل بلور (به طور معمول ۰/۹)،  $\gamma$  طول موج تیوب تولیدکننده اشعه X ( $0.1540 \text{ \AA}$  نانومتر)،  $\beta$  پهنا پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) و  $\theta$  زاویه پراش بر حسب درجه است. بلورینگی نسبی جاذب‌های زئولیت مادر NaY و سیلیس‌زدایی شده بر اساس مجموع سطح قله‌ها در  $0.36/6$ ،  $0.31/5$ ،  $0.27/5$ ،  $0.23/7$ ،  $0.21/7$ ،  $0.18/18$ ،  $0.13/8$ ،  $0.11/8$ ،  $0.07/2$  نسبت به جاذب زئولیت مادر NaY به عنوان مرجع محاسبه شد و بلورینگی زئولیت مادر NaY، ۱۰۰ درصد در نظر گرفته شد. اندازه سلول واحد بر طبق ASTM D 3942 محاسبه شد. نسبت سیلیس به آلومینیوم جاذب‌ها توسط آنالیز XRD و با استفاده از معادله Breck-Flanigen به دست آمده است.

هم‌دماهای جذب و دفع نیتروژن جاذب‌های زئولیت مادر NaY و سیلیس‌زدایی شده با دستگاه میکرومتریکس مدل ASAP2020 در دمای ۷۷ کلوین در بازه  $0.99 - 0.05 = P/P_0$  اندازه‌گیری شده است. پیش از اندازه‌گیری‌ها، تمامی جاذب‌ها در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت به منظور حذف رطوبت‌های فیزیکی گاززدایی شدند. مساحت سطح کل جاذب‌های زئولیت مادر و سیلیس‌زدایی شده

نسبت گرم زئولیت به حجم محلول (۱۰ سی‌سی محلول/۱ گرم) در نظر گرفته شد. ابتدا ۵ گرم زئولیت در ۵۰ سی‌سی محلول دارای ۱ گرم یون فلزی مس حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت هم‌زن مغناطیسی هم خورد. سپس محلول مورد نظر داخل حمام فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت تا ذره‌ها داخل محلول پخش و در نتیجه یکنواخت شوند. سرانجام، محلول دارای زئولیت در حمام روغن در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت تحت هم‌زن مغناطیسی به همراه رفلاکس هم خورد. پس از این زمان، جاذب‌های مورد نظر در آن به مدت ۶ ساعت خشک شدند و در پایان به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس در کوره با جریان گاز نیتروژن کلسینه شدند. جاذب‌های سنتز شده با یون فلزی نیترات مس برای نمونه زئولیت مادر و  $0.25R - ATY$  به ترتیب  $Cu - 0.25R$  و  $CuNaY$  نام‌گذاری شدند.

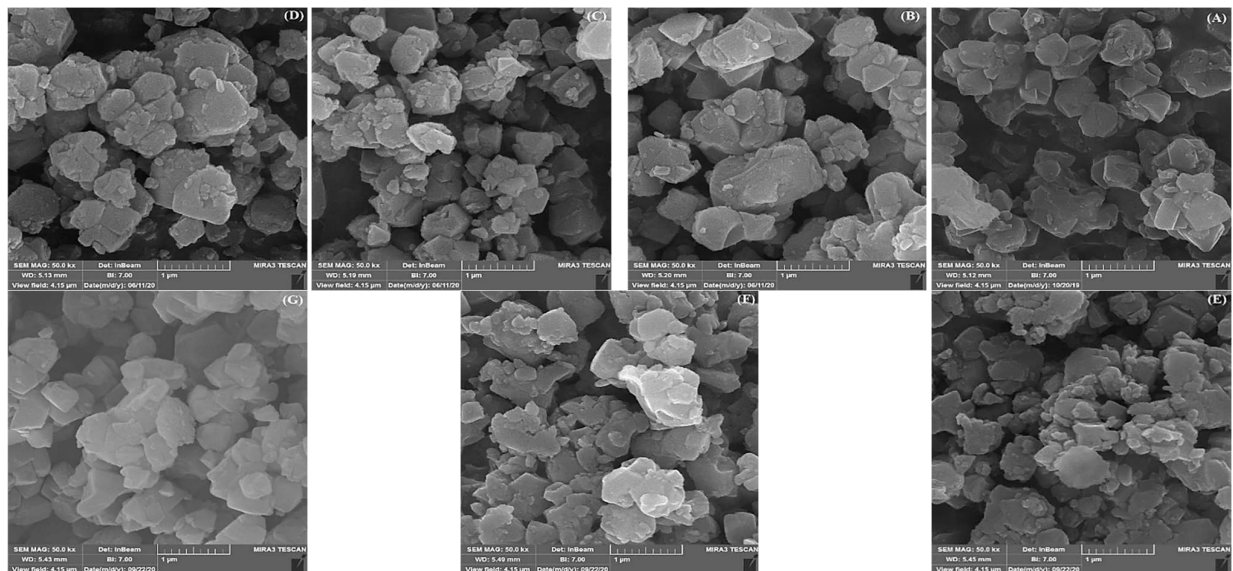
### آزمایش‌های تجربی

پیش از آزمایش‌های مربوط به گوگردزدایی، جاذب‌ها در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت در آن خشک شدند تا آب جذب شده فیزیکی آن‌ها به طور کامل از بین بروند. آزمایش‌های جذب در یک سامانه ناپیوسته در دمای اتاق و فشار اتمسفر انجام شد. از تیوفن و دی‌بنزوتیوفن هر یک با مقدار  $1000 \text{ ppm}$  به طور جداگانه به عنوان دو ترکیب گوگردی در نمونه سوخت بنزینی دارای ایزواکتان به عنوان حلال استفاده شده است. مقدار ۰/۱ گرم از جاذب خشک شده سریعاً در ۵ سی‌سی نمونه سوخت بنزینی به مدت ۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس تحت هم‌زن مداوم قرار گرفت. پس از گذشت ۴ ساعت، نمونه سوخت بنزینی دارای زئولیت با تصفیه از هم جدا شده و غلظت تیوفن و دی‌بنزوتیوفن پیش و پس از جذب با دستگاه طیف‌سنج فرابنفش اندازه‌گیری شده است. همچنین ظرفیت جذب گوگرد ( $q_e$ ) و درصد حذف گوگرد (%R) هر جاذب به ترتیب از معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شده‌اند که در آن حجم نمونه سوخت بنزینی برحسب  $C_i$ ، غلظت اولیه گوگرد و  $C_e$  غلظت تعادلی گوگرد برحسب  $mg/L$  و  $m$  جرم جاذب مصرفی برحسب  $g$  می‌باشد.

$$q_e = \frac{V \times (C_i - C_e)}{m_{\text{جاذب}}} \quad (1)$$

$$\% R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

به منظور بررسی سینتیک جذب، از جاذب بهینه  $Cu - 0.25R$  در زمان‌های ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت تست جذب گرفته شده و تأثیر



شکل ۱ - تصاویرهای FESEM نمونه‌های (A) جاذب زئولیت مادر، (B) ATY - 0R، (C) ATY - 0.25R، (D) ATY - 0.5R، (E) ATY - 0.75R، (F) Cu - 0.25R و (G) CuNaY

تأکید شود که زئولیت مادر NaY ریخت‌شناسی شش ضلعی با طول ۲ میکرومتر را ارائه می‌دهد که به زئولیت نوع ۱ FAU آدرس داده می‌شود. زئولیت مادر دارای سطوح صافی بوده و شکل منظمی دارد. این ذره‌ها به خاطر سطوح بالای انرژی آزاد گیبس متراکم می‌شوند، و سایر ذره‌ها به حدود ۱ میکرومتر کاهش می‌یابد و با انجام عملیات قلیایی برای جاذب‌های مزوحفره شده از هم می‌پاشند. همان‌گونه که در شکل ۱ دیده می‌شود، مقداری تخریب بر روی ذره‌ها و اجزای زئولیت اصلاح شده طی عملیات قلیایی رخ داده است که در تطابق با پژوهش جانگ شین کین<sup>۲</sup> و همکاران است [۵۰]. این تخریب و تغییر ساختار ریخت‌شناسی برای جاذب سیلیس‌زدایی شده با مخلوطی از NaOH خالص و جاذب‌های سیلیس‌زدایی شده با مخلوطی از NaOH/TPAOH متفاوت است که ثابت می‌کند مکانیسم سیلیس‌زدایی NaOH و مخلوط محلول NaOH/TPAOH با هم تفاوت دارند. با افزایش غلظت عملیات قلیایی سطوح ناهموارتر و تخریب شدیدتر شده است، به طوری که در غلظت جاذب ATY - 0.75R نسبت به سایر غلظت‌ها از همه بیش‌تر بوده است و تخریب قابل دیده‌ای در ساختار زئولیت مخصوصاً لبه‌های زئولیت صورت گرفت. علاوه بر این، شکستگی نامنظم در سطح بیرونی جاذب‌های زئولیت مزوحفره شده ظاهر شد و به اجزای کوچک‌تری شکسته شدند. همچنین سایز ذره‌های جاذب‌های زئولیت نشاندهنده شده با یون فلزی

به روش BET در بازه فشار نسبی  $P/P_0 = 0.05 - 0.99$  تعیین شدند. مساحت سطح و حجم میکروحفره نمونه‌ها به روش t-plot به دست آمدند. مساحت سطح و حجم مزوحفره جاذب‌ها از اختلاف مساحت سطح و حجم کل جاذب‌ها و مساحت سطح و حجم کل میکروحفره‌ها محاسبه شد. توزیع اندازه حفره‌های نمونه‌ها با مدل BJH از قسمت دفع هم‌دم‌ها تعیین شدند.

برای شناسایی گروه‌های عاملی تبدیل فوریه طیف فروسرخ (FT-IR) جاذب‌های زئولیت مادر و سیلیس‌زدایی شده با استفاده از روش دیسک فشرده KBr و دستگاه Jasco ساخت کشور ژاپن با وضوح  $4 \text{ cm}^{-1}$  در طول موج  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شد.

برای انجام آزمایش‌های مربوط به تست جذب و تعیین میزان گوگرد برای ترکیب گوگردی تیوفن در طول موج ۲۳۰ نانومتر و ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن در طول موج ۳۲۵ نانومتر از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش مدل UNICO SQ-2800 UV-Visible استفاده شد.

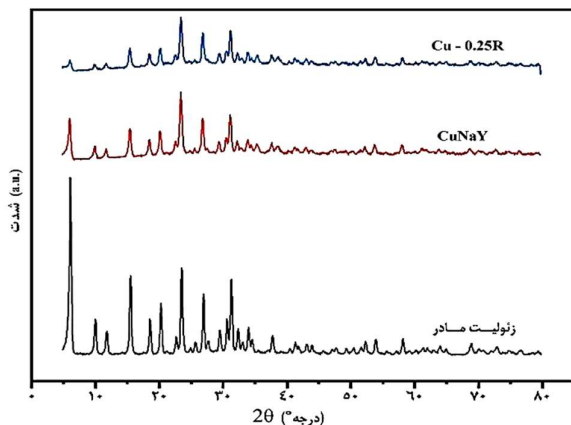
## بحث و نتیجه‌ها

### میکروسکوپ الکترونی روبشی

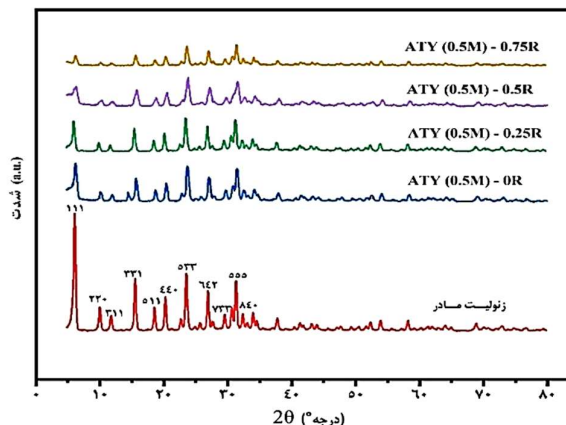
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اطلاعاتی در مورد تغییرهای ریخت‌شناسی جاذب‌های مادر و اصلاح شده فراهم می‌کند که در شکل ۱ نمایش داده شد. مطابق شکل (A - 1)، باید

(۱) Faujasite zeolite

(۲) Zhengxing Qin



شکل ۳ - الگوهای XRD زئولیت مادر، Cu-0.25R و CuNaY



شکل ۲ - الگوهای XRD زئولیت‌های مادر و سیلیس‌زدایی شده

کاهش می‌یابد. به طوری که شدت پیک نمونه با نسبت  $R = 0.75$  نسبت به سایر نمونه‌ها بیش‌ترین کاهش را داشته است. دلیل این کاهش را می‌توان به استخراج سیلیس از چارچوب زئولیت نسبت داد که منجر به تخریب جزئی و مقطعی در ساختار زئولیت شد. همچنین موقعیت‌های قله‌های نمونه‌های زئولیت مزوحفره شده با نمونه زئولیت مادر به دلیل اختلاف ناچیز  $d$ -spacing با توجه به معادله براگ تقریباً یکسان هست.

افزودن کاتیون فلزی مطابق شکل ۳ نیز به دلیل افزایش ظرفیت جذب و حضور ماهیت‌های خارجی از شدت قله‌ها می‌کاهد. علاوه بر این، هیچ قله‌ای از اکسیدها مشخص نشد. این کاهش‌ها در شدت قله‌ها انتظار می‌روند و نشان می‌دهند که تغییرها در جذب زئولیت مادر، بلورینگی آن‌ها را کاهش می‌دهد [۵۱].

درصد بلورینگی نسبی<sup>(۱)</sup> (RC)، اندازه متوسط بلور، اندازه سلول واحد<sup>(۲)</sup> (UCS) و نسبت سیلیس به آلومینیوم در جدول ۳ خلاصه شده است. طبق جدول ۳، درصد بلورینگی نسبی تمامی نمونه‌های سیلیس‌زدایی شده تحت عملیات قلیایی نسبت به زئولیت مادر کاهش یافته است که این امر را می‌توان به تخریب جزئی و مقطعی ساختار بلوری به دلیل استخراج سیلیس از چارچوب زئولیت نسبت داد [۵۲]. میزان استخراج سیلیس، به طور کلی در طول عملیات سیلیس‌زدایی به شدت اصلاح با عملیات قلیایی بستگی دارد. مطابق نتیجه‌های جدول ۳، بالاترین درصد بلورینگی نسبی (۷۲/۳۲٪) از بین عملیات قلیایی به جذب ATY (0.5 M) - 0R تعلق دارد که تحت اصلاح قلیایی با محلول NaOH قرار گرفت، در حالی که، کم‌ترین درصد بلورینگی نسبی به جذب ATY (0.5 M) - 0.75R تعلق دارد

مس به نام Cu - R0.25 و CuNaY بزرگ‌تر از سایر جاذب‌ها بوده و دارای مکعب‌های نامنظم و صافی هستند که این امر با این واقعیت توضیح داده می‌شود که نمونه‌های تلقیح شده با یون فلزی تمایل به آگلوموره و برانباشته شدن دارند. از آن جا که یون فلزی نیترات مس معمولاً از واکنش فلز مس با اسید سولفوریک و نیتریک به‌دست می‌آید، بنابراین خود یک خاصیت اسیدی دارد که منجر به فرایند آلومینیوم‌زدایی شده و در خلال تبادل یون با محلول مایع نیترات مس آلومینیوم از شبکه جاذب استخراج شده و چارچوب زئولیت تا حدی نامنظم شده و شکستگی‌هایی در آن ایجاد می‌شود که متعاقباً با کلسینه کردن جاذب‌ها در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس تمایل به آگلوموره و برانباشته شدن دارند.

### الگوی پراش اشعه X

به منظور بررسی تأثیر شرایط گوناگون عملیات قلیایی بر روی ساختار بلوری زئولیت، ساختار بلوری جاذب زئولیت مادر همراه با جاذب‌های مزوحفره شده با الگوی پراش اشعه X مورد مطالعه قرار گرفته است. نتیجه‌های الگوهای پراش XRD جاذب زئولیت مادر و جاذب‌های اصلاح شده در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوهای پراش همه جاذب‌ها پس از عملیات قلیایی مشابه نمونه زئولیت مادر NaY است که نشان می‌دهد ساختار MFI جاذب‌های زئولیت‌های اصلاح شده حفظ شده است. هیچ قله جدیدی در الگوهای XRD مشاهده نشده است. نتیجه‌ها نشان داد که میزان غلظت عملیات قلیایی بر شدت پیک‌های پراش موثر بوده است و شدت‌های پیک نمونه‌های اصلاح شده، با افزایش غلظت مخلوطی از محلول  $\frac{\text{NaOH}}{\text{TPAOH}}$

(۱) Relative Crystallinity

(۲) Unit Cell Size

جدول ۳ - درصد بلورینگی نسبی، اندازه متوسط بلور، اندازه سلول واحد و نسبت  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  زئولیت مادر و جاذب‌های سیلیس زدایی شده

| نمونه       | بلورینگی نسبی (%) <sup>a</sup> | اندازه متوسط بلور (nm) <sup>b</sup> | UCS <sup>c</sup> | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>d</sup> |
|-------------|--------------------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------------------------------------|
| زئولیت مادر | ۱۰۰                            | ۳۰/۴۱۹                              | ۲۴/۶۵۲           | ۵/۲۲                                              |
| ATY - 0R    | ۷۲/۳۲                          | ۳۷/۲۵۳                              | ۲۴/۶۹۸           | ۴/۵۷                                              |
| ATY - 0.25R | ۶۲/۴۶                          | ۲۶/۵۹۲                              | ۲۴/۸۲۲           | ۳/۲۰                                              |
| ATY - 0.5R  | ۵۹/۰۶                          | ۳۰/۱۰۴                              | ۲۴/۸۴۴           | ۳/۱۰                                              |
| ATY - 0.75R | ۳۳/۹۸                          | ۲۲/۰۷۶                              | ۲۴/۸۵۹           | ۲/۹۹                                              |
| CuNaY       | ۸۵/۶۸                          | ۲۷/۷۳۴                              | ۲۴/۷۴۳           | ۴/۰۴                                              |
| Cu - 0.25R  | ۷۷/۲۵                          | ۲۲/۳۰۵                              | ۲۴/۸۷۸           | ۲/۸۵                                              |

a بلورینگی نمونه‌ها نسبت به نمونه زئولیت مادر؛ ناحیه‌های قله XRD، b محاسبه شده از معادله دمای شرر، c محاسبه شده از ASTM 3942، d محاسبه شده از الگوهای XRD

می‌باید [۵۲] و از طرف دیگر طبق جدول ۳ با حذف گونه‌های سیلیس، نسبت سیلیس به آلومینیوم جاذب‌ها با افزایش غلظت محلول NaOH/TPAOH کاهش یافته است به گونه‌ای که محلول ATY - 0.75R از میان عملیات قلیایی با مقدار ۲/۹۹ و نمونه Cu - 0.25R با مقدار ۲/۸۵ کم‌ترین مقدار  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  را داشتند.

#### هم‌دما جذب و دفع نیتروژن

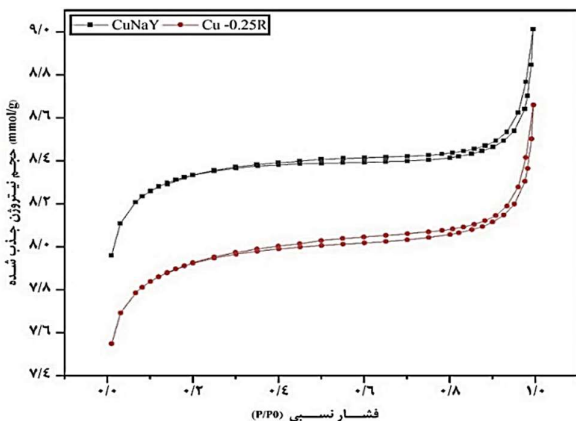
به منظور اندازه‌گیری ویژگی‌های بافتی جاذب‌های زئولیت مادر و سیلیس زدایی شده از آنالیز جذب و دفع نیتروژن استفاده شد که هم‌دماهای آن در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. طبق شکل ۴، جاذب زئولیت مادر NaY هم‌دما نوع I را نشان می‌دهد که مشخصه‌ها و ماهیت مواد میکروحفره را بیان می‌کند که توسط منحنی اندازه توزیع حفره‌ها در شکل ۶ تایید می‌شود که در آن هیچ قله آشکاری در بازه حفره‌های مزو وجود ندارد. درحالی‌که، زئولیت‌های اصلاح‌شده، مخلوطی از هم‌دما نوع I و IV با یک حلقه هیستریزس را در فشار نسبی بالاتر از ۰/۶ ( $P/P_0 \geq 0.6$ ) نشان می‌دهد که می‌تواند به سهم حفره‌های بین ذره‌ای به علت تجمع بی‌نظم زئولیت Y با اندازه ذره‌های کوچک نسبت داده شود. همچنین، جاذب‌های تلقیح شده با یون فلزی مس یک حلقه هیستریزس با فشار نسبی بالاتر از ۰/۴ را نشان می‌دهد که این مشاهده‌ها حاکی از هم‌زیستی مزو حفره‌ها و میکروحفره‌ها کنار یکدیگر هستند. تنوع حلقه هیستریزس تابع شدت عملیات سیلیس زدایی و محتویات مزو حفره می‌باشد [۵۳].

همچنین، ویژگی‌های بافتی جاذب زئولیت مادر، جاذب‌های سیلیس زدایی شده در دمای محیط و جاذب‌های تلقیح شده با یون فلزی Cu در جدول ۴ گزارش شده است. مطابق نتیجه‌های گزارش شده در جدول ۴، حجم میکروحفره  $0.3357 \text{ cm}^3/\text{g}$  از زئولیت مادر

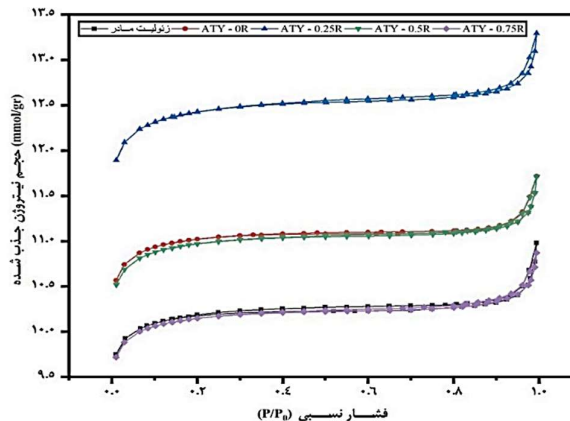
که تحت اصلاح قلیایی با مخلوطی از محلول NaOH/TPAOH قرار گرفت. می‌توان نتیجه گرفت که افزودن TPAOH به محلول NaOH در دمای محیط منجر به کاهش بلورینگی نسبی نسبت به محلول NaOH می‌شود که این کاهش بلورینگی به نقص چارچوب زئولیت به علت اصلاح با مخلوطی از محلول NaOH/TPAOH نسبت داده می‌شود. تمایل کاتیون‌های  $\text{TPA}^+$  به سطح زئولیت باعث تشکیل یک لایه محافظ بر روی زئولیت می‌شود. میزان آلومینیوم استخراج شده از زئولیت فراوری شده با مخلوطی از محلول NaOH/TPAOH بیش‌تر از میزان آن طی عملیات مشابه با NaOH خالص است. این مشاهده را می‌توان با این واقعیت که کاتیون‌های  $\text{TPA}^+$  چسبیده به سطح زئولیت از توزیع مجدد آلومینیوم استخراج شده از زئولیت جلوگیری می‌کند توجیه کرد، که برخلاف آن چیزی است که در عملیات با NaOH خالص اتفاق می‌افتد. گرون و همکارانش نشان دادند که بیش‌تر آلومینیوم استخراج شده از ساختار زئولیت در محلول سود خالص می‌تواند دوباره به ساختار زئولیت برگردد [۵۳].

مطابق جدول ۳، عملیات قلیایی بر اندازه سلول واحد نیز تأثیر گذاشت. افزایش آشکاری در پارامتر سلول واحد تمامی نمونه‌های سیلیس زدایی شده وجود داشت که به علت استخراج انتخابی از سیلیس در عملیات قلیایی می‌باشد. هر چه غلظت محلول سیلیس زدایی شده افزایش یابد، اندازه سلول واحد نیز افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، جانتگ شین کین و همکاران زئولیت Y را با نسبت سیلیس به آلومینیوم ۳/۱ در محلول ۰/۵ مولار NaOH سیلیس زدایی کردند [۵۴]. طبق گزارش آن‌ها، سیلیس زدایی منجر به افزایش اندازه سلول واحد شده و گونه‌های سیلیس از چارچوب زئولیت حذف می‌شود. از آن جا که طول باندهای Si—O از طول باندهای Al—O کوتاه‌تر است، بنابراین اندازه سلول واحد پس از عملیات سیلیس زدایی افزایش

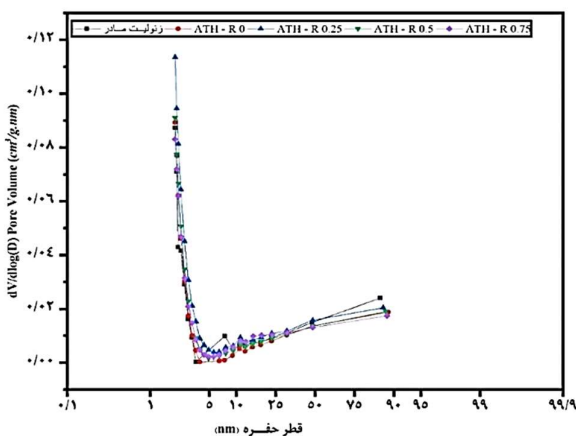




شکل ۵ - هم‌دماهای جذب و دفع نیتروژن Cu-0.25R و CuNaY



شکل ۴ - هم‌دماهای جذب و دفع نیتروژن زئولیت‌های مادر و سیلیس‌زدایی شده



شکل ۶ - منحنی BJH توزیع اندازه حفره‌های زئولیت‌های مادر و سیلیس‌زدایی شده ATY

از ویژگی‌های زئولیت Y می‌باشد [۵۵]. مساحت سطح کل و حجم کل حفره‌های زئولیت مادر به ترتیب  $758/3 \text{ m}^2/\text{g}$  و  $0/3645 \text{ cm}^3/\text{g}$  می‌باشد که در آن مساحت کل حفره‌های میکرو موقعیت پیشرو را به دست آورده و به  $719/69 \text{ m}^2/\text{g}$  (۹۴/۹۰٪) رسیده است که مطابق با توزیع اندازه منافذ BJH نشان داده شده در شکل ۶ است. این مقادیر طی عملیات قلیایی تحت عنوان سیلیس‌زدایی با محلول NaOH و مخلوطی از محلول NaOH/TPAOH افزایش یافته است. همان‌گونه که در جدول ۴ نشان داده شده است، غلظت محلول NaOH و مخلوطی از محلول NaOH/TPAOH نقش کلیدی در تشکیل حفره‌های مزو، میکرو و مساحت سطح کل دارد به طوری که بیش‌ترین افزایش مساحت سطح کل و حجم حفره کل مربوط به جاذب ATY-0.25R می‌باشد که در آن سطح مزو حفره زئولیت به  $547/0381 \text{ m}^2/\text{gr}$  رسیده است و مساحت سطح کل آن  $926/7158$  است که نسبت به جاذب زئولیت مادر ۲۲/۲ درصد افزایش یافت.

حجم کل حفره‌ها نیز برای تمامی جاذب‌های سیلیس‌زدایی شده با NaOH و NaOH/TPAOH افزایش یافته است که می‌توان آن را به اثرها سیلیس‌زدایی نسبت داد. از طرفی دیگر، با نشان دادن یون فلزی مس سطح کل و حجم کل حفره‌ها به طور هم‌زمان کاهش یافتند. به طور کلی، هدف از نشان دادن یون‌های فلزی، افزایش ظرفیت جذب ترکیب‌های گوگردی تیوفنی و دی‌بنزوتیوفن می‌باشد که با تلقیح یون مس روی جاذب پیوندهایی از قبیل  $\pi$ -Complex یا Direct M-S بین آن‌ها تقویت می‌شوند. پس از فعال شدن و تقویت پیوند  $\pi$ -Complex یون‌های  $\text{Cu}^{2+}$  به یون‌های  $\text{Cu}^+$  کاهش می‌یابند که این کاهش یک مرحله مهم محسوب می‌شود زیرا  $\text{Cu}^{2+}$  فاقد چگالی الکترونی کافی برای ایجاد  $\pi$ -Complex است. از این رو

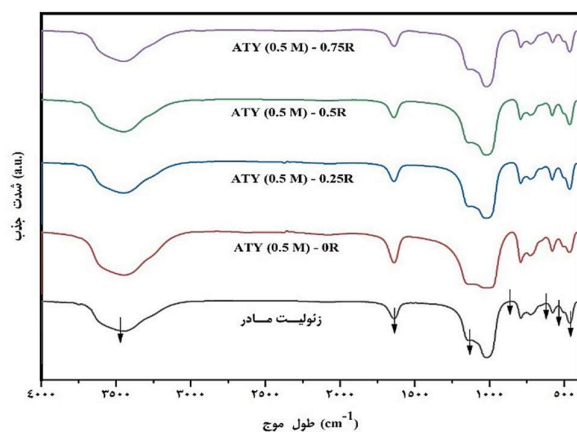
هر چقدر نسبت  $\text{Cu}^{2+}$  به  $\text{Cu}^+$  در جاذب افزایش یابد گزینش پذیری جاذب نسبت به ترکیب‌های گوگردی کاهش می‌یابد. مطابق نمودار BJH در شکل ۶ و ۷ اگرچه اندازه حفره‌ها با تلقیح یون فلزی مس افزایش ناچیزی داشته است، پیوند  $\pi$ -Complex بین جاذب و ترکیب‌های گوگردی تقویت شده و منجر به افزایش ظرفیت جذب شده است.

جاذبیت یک زئولیت سلسله مراتبی اغلب به سطح حفره‌های مزو یا حجم حفره‌های مزو مربوط می‌شود. مقایسه کمی از زئولیت از نظر هر چهار پارامتر بافتی با استفاده از عامل سلسله مراتب (با عنوان HF) ساخته می‌شود. این عامل که به صورت  $(\frac{S_{Meso}}{S_{BET}} \times \frac{V_{Micro}}{V_{Total}})$  تعریف می‌شود، یکی از قدرتمندترین ابزار برای توصیف تخلخل زئولیت‌های سلسله مراتبی است به طوری که مقدار بیشینه آن بسیار مطلوب است. ستون آخر جدول ۴، HF‌های به دست آمده را خلاصه می‌کند. مقدار HF زئولیت مادر  $0/0469$  می‌باشد که طی عملیات سیلیس‌زدایی

جدول ۴ - ویژگی‌های بافتی جاذب زئولیت مادر، جاذب‌های سیلیس‌زدایی شده و جاذب‌های تلقیح شده با یون فلزی Cu

| جاذب        | $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g) | $S_{Micro}$ (m <sup>2</sup> /g) | $S_{Meso}$ (m <sup>2</sup> /g) | $V_{Total}$ (cm <sup>3</sup> /g) | $V_{Micro}$ (cm <sup>3</sup> /g) | $V_{Meso}$ (cm <sup>3</sup> /g) | HF     |
|-------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------|
| زئولیت مادر | ۷۵۸٫۳۸                        | ۷۱۹٫۶۹                          | ۳۸٫۶۹                          | ۰٫۳۶۴                            | ۰٫۳۳۵                            | ۰٫۰۲۸۸                          | ۰٫۰۴۶۹ |
| ATY - 0R    | ۸۲۱٫۷۵                        | ۷۸۰٫۳۵                          | ۴۱٫۴۰                          | ۰٫۳۹۲                            | ۰٫۳۶۳                            | ۰٫۰۲۸۴                          | ۰٫۰۴۶۷ |
| ATY - 0.25R | ۹۲۶٫۷۱                        | ۸۷۲٫۶۷                          | ۵۴٫۰۳                          | ۰٫۴۴۵                            | ۰٫۴۰۷                            | ۰٫۰۳۸۵                          | ۰٫۰۵۳۲ |
| ATY - 0.5R  | ۸۱۷٫۸۰                        | ۷۷۴٫۰۲                          | ۴۳٫۷۸                          | ۰٫۳۹۲                            | ۰٫۳۶۱                            | ۰٫۰۳۱۱                          | ۰٫۰۴۹۲ |
| ATY - 0.75R | ۷۵۶٫۶۳                        | ۷۱۵٫۹۱                          | ۴۰٫۷۲                          | ۰٫۳۶۴                            | ۰٫۳۳۳                            | ۰٫۰۳۰۵                          | ۰٫۰۴۹۳ |
| CuNaY       | ۶۲۱٫۵۲                        | ۵۸۶٫۱۲                          | ۳۵٫۴۰                          | ۰٫۲۹۹                            | ۰٫۲۷۳                            | ۰٫۰۲۶۳                          | ۰٫۰۵۱۹ |
| Cu - 0.25R  | ۵۹۱٫۲۸                        | ۵۵۰٫۳۳                          | ۴۰٫۹۵                          | ۰٫۲۸۷                            | ۰٫۲۵۶                            | ۰٫۰۳۱۲                          | ۰٫۰۶۱۷ |

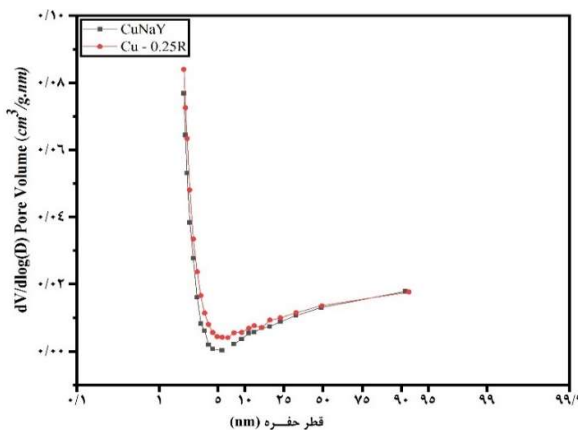
$S_{BET}$ : مساحت سطح کل BET،  $S_{Micro}$ : مساحت سطح حفره‌های میکرو،  $S_{Meso}$ : مساحت سطح حفره‌های مزو،  $V_{Total}$ : حجم کل حفره‌ها،  $V_{Micro}$ : حجم حفره‌های میکرو،  $V_{Meso}$ : حجم حفره‌های مزو، HF: فاکتور سلسله مراتبی



شکل ۸ - طیف‌های FT-IR جاذب‌های زئولیت مادر و سیلیس‌زدایی شده

ساختار تقسیم می‌شوند. ارتعاش‌های شبکه غیر حساس به ساختار شامل ارتعاش‌های کششی نامتقارن ( $1200-1000$  cm<sup>-1</sup>)، ارتعاش‌های کششی متقارن ( $850-700$  cm<sup>-1</sup>) و ارتعاش‌های خمشی ( $600-400$  cm<sup>-1</sup>) هستند. ارتعاش‌های شبکه حساس نیز شامل ارتعاش‌های کششی نامتقارن ( $1150-1050$  cm<sup>-1</sup>)، ارتعاش‌های کششی متقارن ( $820-750$  cm<sup>-1</sup>)، ارتعاش‌های حلقه‌ای دوتایی ( $650-500$  cm<sup>-1</sup>) و ارتعاش‌های در حال باز شدن منافذ جاذب ( $420-300$  cm<sup>-1</sup>) هستند [۵۷]. در زئولیت NaY، باندهای بیش‌تر در طول موج‌های ۱۱۸/۴۵۵، ۴۶۹/۵۸۰، ۳۱۸/۷۱۹، ۲۳/۷۹۲، ۱۸/۱۰۱، ۱۳/۱۶۴۱ و ۴۹/۳۴۶۴ مشاهده شد.

طبق نتیجه‌های جدول ۵، باند متناظر در طول موج ۴۵۵/۱۱۸ cm<sup>-1</sup> به ارتعاش‌های خمشی غیرحساس نسبت داده می‌شود. این باند در جاذب‌های ATY - 0R، ATY - 0.25R و CuNaY به ترتیب به طول موج‌های ۴۵۵/۰۴۷، ۴۵۸/۹۷۵ و ۴۶۰/۹۰۴ cm<sup>-1</sup> افزایش یافته و برای جاذب تلقیح شده Cu - 0.25R



شکل ۷ - منحنی BJH توزیع اندازه حفره‌های CuNaY و Cu-0.25R

در دمای محیط مقدار HF جاذب سیلیس‌زدایی شده ATY (0.5M) - 0.25R به ۰٫۰۵۳۲ رسیده است [۵۶].

همچنین نمودار BJH در شکل ۶ و ۷ تأیید می‌کنند که حفره‌های مزو در زئولیت مادر NaY وجود ندارد که ارتفاع پیک آن در بازه ۳ تا ۱۰ نانومتر برای زئولیت مادر نسبت به سایر نمونه‌های سیلیس‌زدایی شده کم‌تر است و حفره‌های مزو در جاذب‌های مزوحفره شده یک‌دست‌تر می‌باشند.

#### تبدیل فوریه طیف فروسرخ

طیف‌های FT-IR جاذب زئولیت مادر، جاذب‌های سیلیس‌زدایی شده و جاذب تلقیح شده با یون فلزی در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شدند. برای مقایسه بهتر، مکان باندهای متناظر در جدول ۵ نمایش داده شد.

به طور کلی، فرکانس‌های باند زئولیت‌ها به دو دسته کلی ارتعاش‌های شبکه غیر حساس به ساختار و ارتعاش‌های حساس به

جدول ۵ - مکان باندهای متناظر طیف‌های FT-IR زئولیت مادر، زئولیت‌های سیلیس‌زدایی شده ATY و تلقیح شده با یون فلزی مس

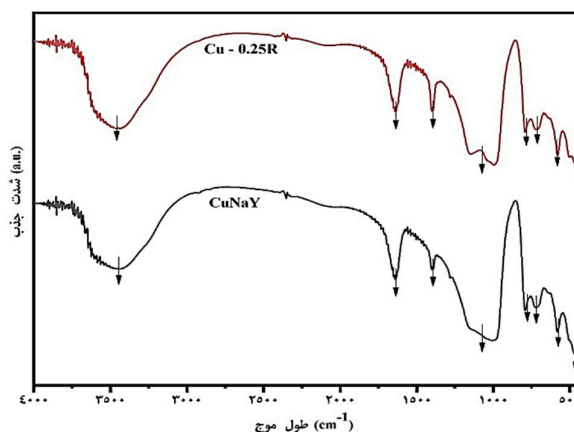
| نمونه       | باندهای متناظر |         |         |         |         |         |         |
|-------------|----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| زئولیت مادر | ۳۴۶۴/۴۹        | ۱۶۴۱/۱۳ | ۱۰۱۸/۲۳ | ۷۹۲/۶   | ۷۱۹/۳۱۸ | ۵۸۰/۴۶۹ | ۴۵۵/۱۱۸ |
| ATY - 0R    | ۳۴۴۹/۰۶        | ۱۶۵۴/۶۲ | ۱۰۱۸/۲۳ | ۷۹۲/۶   | ۷۲۱/۲۴۷ | ۵۸۱/۴۳۳ | ۴۵۷/۰۴۷ |
| ATY - 0.25R | ۳۴۶۳/۵۳        | ۱۶۴۰/۱۶ | ۱۰۱۹/۱۹ | ۷۹۲/۶   | ۷۱۹/۳۱۸ | ۵۷۹/۵۰۴ | ۴۵۸/۹۷۵ |
| ATY - 0.5R  | ۳۴۶۵/۴۶        | ۱۶۴۳/۰۵ | ۱۰۱۱/۴۸ | ۷۹۲/۶   | ۷۲۰/۲۸۲ | ۵۸۰/۴۶۹ | ۴۵۵/۱۱۸ |
| ATY - 0.75R | ۳۴۶۴/۴۹        | ۱۶۴۱/۱۳ | ۱۰۲۱/۱۲ | ۷۹۲/۶   | ۷۲۱/۲۴۷ | ۵۷۹/۵۰۴ | ۴۵۵/۱۱۸ |
| CuNaY       | ۳۴۴۳/۲۸        | ۱۶۴۴/۰۲ | ۱۰۰۷/۶۲ | ۷۹۲/۶   | ۷۱۹/۳۱۸ | ۵۸۰/۴۶۹ | ۴۶۰/۹۰۴ |
| Cu - 0.25R  | ۳۴۴۳/۲۸        | ۱۶۴۴/۰۲ | ۹۹۶/۰۵۳ | ۷۹۱/۶۳۶ | ۷۲۰/۲۸۲ | ۵۷۹/۵۰۴ | ۴۴۹/۳۳۳ |

### نتیجه‌های عملکرد گوگردزدایی جذبی

اثر اصلاح توسط عملیات قلیایی بر ظرفیت جذب و درصد حذف گوگرد زئولیت NaY سوخت‌های مدل دارای تیوفن و دی‌بنزوتیوفن به عنوان ترکیب گوگردی هر یک با غلظت گوگرد ۱۰۰۰ mg/L با به‌کارگیری ایزواکتان به عنوان حلال آماده شدند. اثر اصلاح با عملیات قلیایی بر ظرفیت جذب زئولیت NaY با سوخت مدل دارای تیوفن و دی‌بنزوتیوفن در شکل ۱۰ نمایش داده شد. همچنین درصد افزایش ظرفیت جذب جذب‌ها نسبت به نمونه مادر در شکل ۱۱ نمایش داده شد.

مطابق با شکل ۱۰، ظرفیت جذب به‌دست آمده از ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن برای تمامی جذب‌های اصلاح شده نسبت به جذب زئولیت مادر افزایش یافته است، به‌گونه‌ای که نمونه سیلیس‌زدایی شده ATY (0.5M) - 0.25R نسبت به سایر جذب‌های سیلیس‌زدایی شده بالاترین ظرفیت جذب را داشت که می‌توان دلیل افزایش ظرفیت جذب جذب ATY (0.5) - 0.25R نسبت به سایر جذب‌های مزوحفره شده را به داشتن حجم و سطح مزوحفره بالاتر، داشتن ساختار سلسله مراتبی بیش‌تر و مساحت سطح کل بالاتر نسبت داد که این دلایل منجر به افزایش دسترسی به سایت‌های فعال می‌شوند و در نتیجه ظرفیت جذب تیوفن و دی‌بنزوتیوفن افزایش می‌یابد. جذب زئولیت مادر به دلیل داشتن مساحت سطح پایین و عدم دسترسی به سطوح داخلی نسبت به سایر جذب‌ها جذب ضعیفی دارد. همچنین با تلقیح یون فلزی مس به جذب مادر و جذب اصلاح شده ATY (0.5) - 0.25R ظرفیت جذب افزایش یافت.

هرچه اندازه ترکیب‌های گوگردی بزرگ‌تر باشد، دارای تراکم الکترونی بالاتری بر روی اتم گوگرد هستند، و در نتیجه قدرت تعامل با Na را از روش پیوند مستقیم S-M افزایش می‌دهند [۵۸]. از آن جا که اندازه ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن بزرگ‌تر از تیوفن می‌باشد، بنابراین انتظار می‌رفت ظرفیت جذب بالاتری نسبت به ترکیب گوگردی تیوفن داشته باشد که مشاهده شده است در تمامی تست‌های



شکل ۹ - طیف‌های FT-IR جذب Cu-0.25R و CuNaY

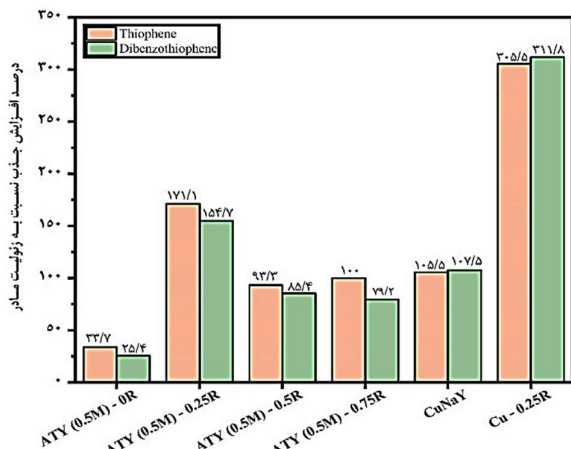
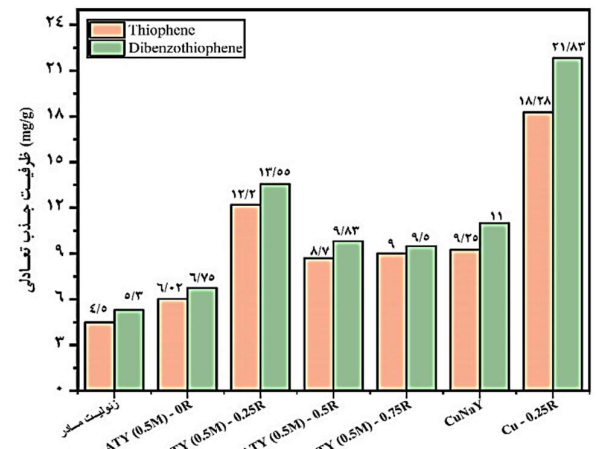
به طول موج  $449/333 \text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است و در نتیجه طول پیوند  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{Si,Al}$ ) چهار وجهی تغییر کرده است. علاوه بر این، کاتیون‌های مهمان غیر چهار وجهی می‌توانند موقعیت قله در طول موج  $500-700 \text{ cm}^{-1}$  تغییر دهند که باند متناظر جذب تلقیح شده  $\text{Cu} - 0.25\text{R}$  از  $719/318 \text{ cm}^{-1}$  به  $720/282 \text{ cm}^{-1}$  افزایش یافته است که می‌توان احتمال داد با معرفی یون فلزی مس، سایت‌های اسید برونشند کاهش یافته و از آن طرف سایت‌های اسید لوئیس افزایش می‌یابند. باند جذب در حدود  $792/6 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی متقارن گروه‌های  $\text{O} - (\text{Si,Al}) - \text{O}$  اختصاص داده می‌شود که برای تمام نمونه‌ها یکسان بوده و برای نمونه  $\text{Cu} - 0.25\text{R}$  به  $791/636 \text{ cm}^{-1}$  کاهش یافت. قله واقع شده در  $1018/23 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی نامتقارن مربوط می‌شود که برای نمونه‌های  $\text{CuNaY}$  و  $\text{Cu} - 0.25\text{R}$  کاهش چشمگیری داشته است. همچنین باندهای گوناگون از  $1641/13$  تا  $3464/49 \text{ cm}^{-1}$  با مولکول آب و گروه‌های سیانول مطابقت دارد. به دلیل ارتباط بین کاتیون‌ها در کانال‌ها و قفس‌های ساختار زئولیت، این باندها برای تمامی نمونه‌ها در حال جابه‌جایی هستند.

جدول ۶ - نتیجه‌های عملکرد گوگردزدایی جاذب زئولیت مادر و جاذب‌های سیلیس‌زدایی شده در جذب ترکیب گوگردی تیوفن

| نمونه       | غلظت اولیه گوگرد (mg/L) | غلظت ثانویه گوگرد (mg/L) | درصد حذف گوگرد |
|-------------|-------------------------|--------------------------|----------------|
| زئولیت مادر | ۱۰۰۰                    | ۹۱۰                      | ۹              |
| ATY - 0R    | ۱۰۰۰                    | ۸۷۹/۶                    | ۱۲/۰۴          |
| ATY - 0.25R | ۱۰۰۰                    | ۷۵۶                      | ۲۴/۴           |
| ATY - 0.5R  | ۱۰۰۰                    | ۸۲۶                      | ۱۷/۴           |
| ATY - 0.75R | ۱۰۰۰                    | ۸۲۰                      | ۱۸             |
| CuNaY       | ۱۰۰۰                    | ۸۱۵                      | ۱۸/۵           |
| Cu - 0.25R  | ۱۰۰۰                    | ۶۳۴/۴                    | ۳۶/۵۶          |

جدول ۷ - نتیجه‌های عملکرد گوگردزدایی جاذب زئولیت مادر و جاذب‌های سیلیس‌زدایی شده در جذب ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن

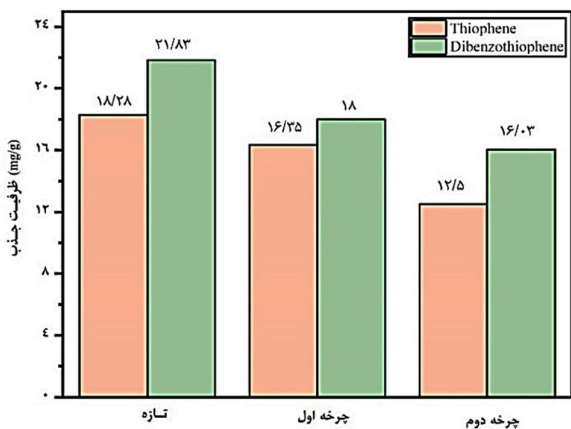
| نمونه       | غلظت اولیه گوگرد (mg/L) | غلظت ثانویه گوگرد (mg/L) | درصد حذف گوگرد |
|-------------|-------------------------|--------------------------|----------------|
| زئولیت مادر | ۱۰۰۰                    | ۸۹۴                      | ۱۰/۶           |
| ATY - 0R    | ۱۰۰۰                    | ۸۶۵                      | ۱۳/۵           |
| ATY - 0.25R | ۱۰۰۰                    | ۷۲۹                      | ۲۷/۱           |
| ATY - 0.5R  | ۱۰۰۰                    | ۸۰۳/۴                    | ۱۹/۶۶          |
| ATY - 0.75R | ۱۰۰۰                    | ۸۱۰                      | ۱۹             |
| CuNaY       | ۱۰۰۰                    | ۷۸۰                      | ۲۲             |
| Cu - 0.25R  | ۱۰۰۰                    | ۵۶۳/۴                    | ۴۳/۶۶          |



شکل ۱۰ - ظرفیت جذب جاذب‌های اصلاح شده تحت عملیات سیلیس‌زدایی در دمای محیط

جذب گرفته شده ظرفیت جذب دی‌بنزوتیوفن از تیوفن بیش تر است. همچنین در جدول ۶ و ۷ به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه ترکیب گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن گزارش شده است. مطابق جدول ۶، جاذب Cu - 0.25R با مقدار ۳۶/۵۶ و ۴۳/۶۶ بیش‌ترین درصد حذف ترکیب گوگرد تیوفن و دی‌بنزوتیوفن را داشته است که با نتیجه‌های پیشین در تطابق هست.

شکل ۱۱ - درصد افزایش ظرفیت جذب نسبت به جاذب زئولیت مادر

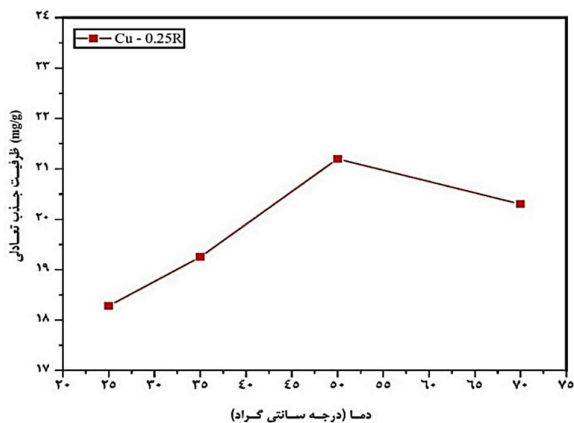


شکل ۱۲ - احیای گرمایی جاذب Cu - 0.25 R

در شکل ۱۲، مشخص است مقدار ظرفیت جذب جاذب پس از طی دو چرخه احیا، برای ترکیب گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن به ترتیب

**احیای گرمایی جاذب**

جاذب Cu - 0.25R، پس از جذب ترکیب گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن به طور طبیعی خشک شده و طی ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس تحت جریان هوا مورد احیای گرمایی قرار گرفت. پس از احیا، از جاذب مورد نظر مجدداً تست جذب گرفته شد و این عمل طی دو چرخه تکرار شد. مطابق نتیجه‌های احیای گرمایی جاذب



شکل ۱۴ - تأثیر دما بر روی جذب Cu-0.25R (۰/۱ گرم جاذب، ۵ سی سی محلول دارای نمونه سوخت بنزینی تیوفن)

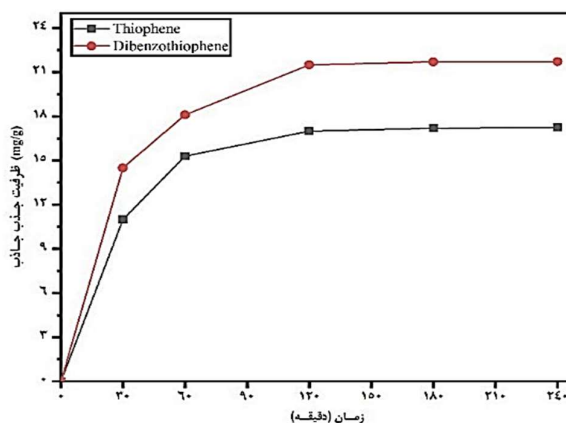
جذب شناخته شده است که در شکل ۱۴ نتیجه‌های تأثیر دما در جذب ترکیب گوگردی تیوفن نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ۱۴ مشخص است، با افزایش دما میزان جذب تیوفن افزایش یافته است و سپس با افزایش دما میزان جذب کاهش یافته است و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به بیشترین میزان خود رسیده است. دلیل این امر ممکن است این باشد که با افزایش دمای سامانه، ویسکوزیته محلول کاهش یافته و میزان انتشار جاذب را تا حد زیادی افزایش می‌دهد. با این حال، هنگامی که دما از ۵۰ درجه سلسیوس پیشی گیرد، میزان دفع به شدت افزایش یافته و سبب کاهش میزان جذب گوگرد می‌شود. همان گونه که مشخص است میزان درصد حذف ترکیب گوگرد تیوفن برای نمونه Cu - 0.25R در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به بیشترین میزان ۴۲/۵ درصد رسیده است که این مقدار در دمای ۲۵ درجه سلسیوس ۳۶/۵۶ درصد بوده است.

#### ترمودینامیک جذب

مطالعه‌های ترمودینامیکی می‌تواند به ما در شناخت هر چه بیش‌تر فرایند جذب کمک کند. پارامترهای ترمودینامیکی، منعکس‌کننده امکان‌پذیری و خود به خودی بودن فرایندها، گرماگیر و گرمازا بودن واکنش و تغییرهای آنتروپی در طی عمل جذب است. پارامترهای ترمودینامیکی از قبیل تغییر انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) از معادله (۴) محاسبه می‌شوند:

$$\Delta G = -RT \ln k_d \quad (4)$$

که در آن  $k_d$ ، ثابت ترمودینامیک برای فرایند جذب (L/mg) از معادله (۵) محاسبه می‌شود:



شکل ۱۳ - تأثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب جاذب Cu - 0.25R (۰/۱ گرم جاذب، دمای ۲۵ درجه سلسیوس)

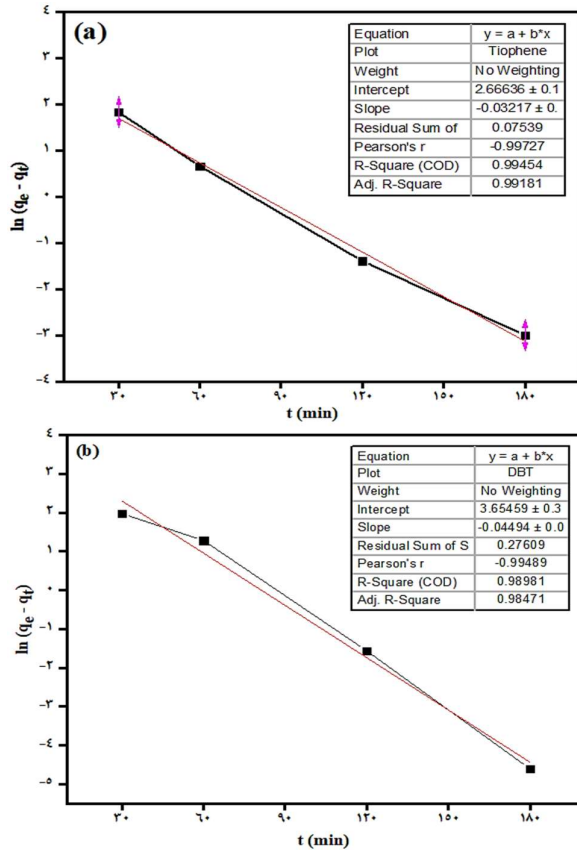
۳۱/۶۱ و ۲۶/۵۶ درصد کاهش داشته است و کاهش مقدار ظرفیت جذب ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن نسبت به تیوفن کم‌تر است.

#### تأثیر زمان تماس

در طرحی فرایند جذب، زمان تماس یکی از فاکتورهای مهم می‌باشد که معمولاً با افزایش زمان تماس، میزان ظرفیت جذب افزایش می‌یابد. در این پژوهش، تأثیر زمان تماس بر روی ظرفیت جذب و درصد حذف گوگرد جاذب زئولیت Cu - 0.25R مورد مطالعه قرار گرفته است. نتیجه‌های زمان تماس در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ۱۳ مشخص است، ظرفیت جذب جاذب زئولیت Cu - 0.25R در یک ساعت اول افزایش داشته و پس از گذشت زمان تمام سایت‌های فعال روی جاذب زئولیت اشغال شده و سرعت جذب کاهش یافته و سرانجام به تعادل رسیده است. به طور کلی، مطابق نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۱۳، سینتیک جذب ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن به دو فاز کلی تقسیم می‌شود. یک فاز سریع اولیه که در یک ساعت اول، جذب سریع می‌باشد و دیگری فاز ثانویه می‌باشد که جذب در آن به آرامی افزایش می‌یابد. دلیل این امر این است که در یک ساعت اول تمام سایت‌های فعال خالی هستند و توانایی بالایی در جذب سریع جاذب دارند. در فاز ثانویه جذب تدریجی است و این مرحله مربوط به نفوذ داخلی است که سرعت جذب را کنترل می‌کند تا سرانجام به تعادل برسد.

#### تأثیر دما بر روی ظرفیت جذب

تأثیر دما به عنوان یکی دیگر از فاکتورهای مهم در فرایند



شکل ۱۶ - مدل سینیتیک شبه مرتبه اول، در جذب ترکیب گوگردی تیوفن، (a) تیوفن، (b) دی‌بنزوتیوفن

**سینیتیک جذب**

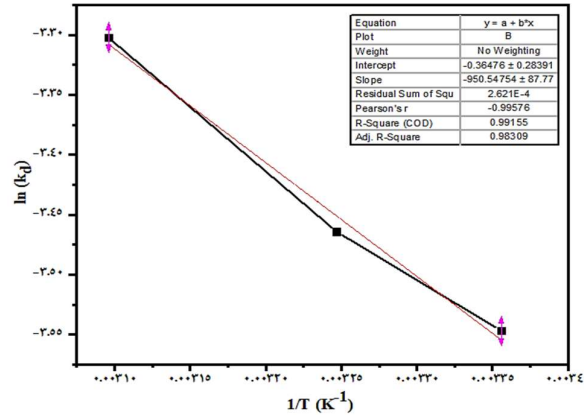
مدل‌های سینیتیک جذب بر پایه واکنش شامل مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الوویج می‌باشند. در این پژوهش، از مدل‌های سینیتیک جذب به منظور تعیین زمان مورد نیاز برای رسیدن به تعادل، بررسی فاکتورهای مؤثر بر سرعت پیشرفت آن و شناخت مکانیسم کنترل‌کننده فرایند مانند انتقال جرم و واکنش شیمیایی استفاده شد و میزان تطابق داده‌های آزمایشگاهی با معادله‌های سینیتیک شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و الوویج ارزیابی شد. فرم دیفرانسیلی و خطی‌سازی شده مدل سینیتیک شبه مرتبه اول به صورت معادله (۷) و (۸) تعریف می‌شود:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

که در آن  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار ظرفیت جذب در زمان تعادلی و در زمان  $t$  (mg/g) می‌باشد.  $t$  زمان (دقیقه) و  $k_1$  (1/min) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول است. به منظور محاسبه مقدارهای  $q_e$

جدول ۸ - پارامترهای ترمودینامیک جذب ترکیب گوگردی تیوفن

| دما (K) | $\Delta H$ ( $\frac{kJ}{mol}$ ) | $\Delta S$ ( $\frac{j}{mol \cdot K}$ ) | $\Delta G$ ( $\frac{kJ}{mol}$ ) |
|---------|---------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|
| ۲۹۸     | ۷/۹۰۲                           | -۳                                     | ۸/۷۹                            |
| ۳۰۸     |                                 |                                        | ۸/۸۷                            |
| ۳۲۳     |                                 |                                        | ۸/۸۶                            |



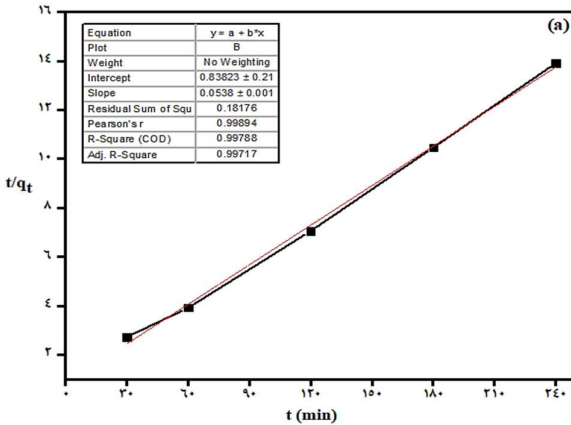
شکل ۱۵ - مطالعه ترمودینامیک جذب ترکیب گوگردی تیوفن

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (5)$$

به منظور تعیین پارامترهای تغییرهای آنتالپی و آنتروپی نمودار خطی بین  $\ln k_d$  در مقابل  $\frac{1}{T}$  از معادله (۴) را رسم کرده و تغییرهای آنتالپی و آنتروپی از شیب خط و عرض از مبدأ طبق معادله (۶) محاسبه می‌شوند.

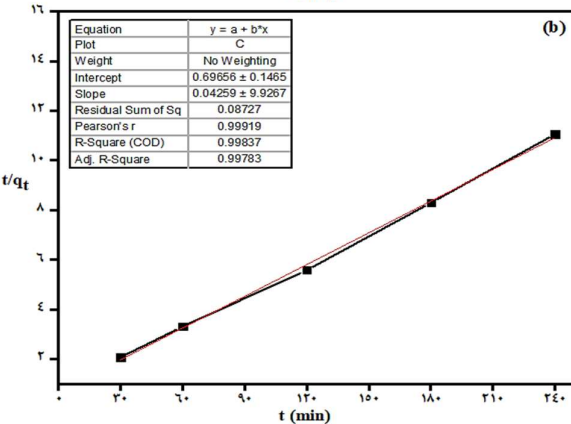
$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

نمودار خطی بین  $\ln k_d$  در مقابل  $\frac{1}{T}$  در شکل ۱۵ نشان داده شده است و نتیجه‌های پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۸ گزارش می‌شوند: مطابق جدول ۸، مقدار مثبت  $\Delta H$  بیانگر گرماگیر بودن واکنش می‌باشد که به دلیل پیوند قوی بین مولکول‌های گوگرد و سطح جاذب رخ می‌دهد. مقدار منفی آنتروپی نیز نشان می‌دهد که ساختار درونی آن در فرایند جذب به سختی تغییر می‌کند. جذب ترکیب گوگردی تیوفن مطابق مقادیر مثبت انرژی آزاد گیبس در تمامی دماهای اندازه‌گیری شده غیر خود به‌خودی است. همچنین، با افزایش دما از ۳۰۸ به ۳۲۳ درجه کلین انرژی آزاد گیبس کاهش ناچیزی نیز داشته است که ممکن است به دلیل تأثیر دهیدراسیون ماده جاذب باشد که واکنش بین جاذب و ترکیب گوگردی را تسهیل نموده و نهایتاً جذب را در دمای بالا مطلوب سازد.



جدول ۹ - نتیجه‌های پارامترهای مدل سینیتیک شبه مرتبه اول

| پارامترهای مدل سینیتیک شبه مرتبه اول |                |                        |                       |              |
|--------------------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|--------------|
| R <sup>2</sup>                       | k <sub>1</sub> | q <sub>e</sub> (calc.) | q <sub>e</sub> (exp.) | ترکیب گوگردی |
| ۰/۹۹۴۵                               | ۰/۰۳۲۱۷        | ۱۴/۱۳                  | ۱۸/۲۸                 | تیوفن        |
| ۰/۹۸۹۸                               | ۰/۰۴۴۹۴        | ۳۷/۷۱                  | ۲۱/۸۳                 | دی‌بنزوتیوفن |



جدول ۱۰ - نتیجه‌های پارامترهای مدل سینیتیک شبه مرتبه دوم

| پارامترهای مدل سینیتیک شبه مرتبه دوم |                |                        |                       |              |
|--------------------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|--------------|
| R <sup>2</sup>                       | K <sub>2</sub> | q <sub>e</sub> (calc.) | q <sub>e</sub> (exp.) | ترکیب گوگردی |
| ۰/۹۹۷                                | ۰/۰۰۳          | ۱۸/۵۸۷                 | ۱۸/۲۸                 | تیوفن        |
| ۰/۹۹۸                                | ۰/۰۰۲          | ۲۳/۴۷                  | ۲۱/۸۳                 | دی‌بنزوتیوفن |

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

و K<sub>1</sub> نمودار خطی ln(q<sub>e</sub> - q<sub>t</sub>) در مقابل t ارایه می‌شود (شکل ۱۶) که در آن از شیب خط مقدار K<sub>1</sub> و عرض از مبدأ مقدار q<sub>e</sub> محاسبه و در جدول ۹ گزارش می‌شود.

به طور کلی، با توجه به مقدار همبستگی و مقادیر تجربی ظرفیت جذب در جدول ۹، این مدل فرایند جذب را برای ترکیب گوگردی تیوفن به خوبی توصیف می‌کند و از آن جا که مقدار ظرفیت جذب تجربی و آزمایشگاهی در جذب دی‌بنزوتیوفن اختلاف زیادی دارند، این مدل برای ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن مناسب نیست و آن را به خوبی توصیف نمی‌کند.

فرم دیفرانسیلی و خطی‌سازی شده مدل سینیتیک شبه مرتبه دوم به ترتیب مطابق معادله (۹) و (۱۰) تعریف می‌شود:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

که در آن K<sub>2</sub> (1/min) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه دوم است. به منظور محاسبه مقادیر q<sub>e</sub> و K<sub>2</sub> در معادله نمودار خطی  $\frac{t}{q}$  مقابل t ارایه می‌شود (شکل ۱۷) که در آن از شیب خط مقدار q<sub>e</sub> و عرض از مبدأ مقدار K<sub>2</sub> محاسبه و در جدول ۱۰ گزارش می‌شود.

با توجه به مقدار همبستگی و مقادیر تجربی ظرفیت جذب تجربی و آزمایشگاهی، این مدل بهترین سازگاری برای جذب ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن دارد و هر دو ترکیب گوگردی را به خوبی توصیف می‌کند.

مدل سینیتیک الوویج برای سینیتیک جذب‌های شیمیایی و سامانه‌های دارای سطوح ناهمگن استفاده می‌شود که فرم خطی آن به صورت معادله (۱۱) تعریف می‌شود:

شکل ۱۷ - مدل سینیتیک شبه مرتبه دوم، در جذب ترکیب گوگردی (a) تیوفن، (b) دی‌بنزوتیوفن

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (11)$$

که در آن α ثابت سرعت اولیه جذب (mg/g.min) و β ثابت واجذب (g/mg) می‌باشد. با رسم نمودار خطی q<sub>t</sub> در مقابل ln(t) در شکل ۱۸ مقادیرهای α و β به کمک شیب خط و عرض از مبدأ محاسبه می‌شود. نتیجه‌ها نشان می‌دهد با توجه به مقدار همبستگی پایین، فرایند جذب ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن از این مدل سینیتیک پیروی نمی‌کند.

### هم‌دما جذب

هم‌دما جذب تعادل در طراحی فرایند جذب برای حذف گوگرد از بنزین از اهمیت اساسی برخوردار است. با رسم غلظت فاز جامد در برابر غلظت فاز مایع در شرایط تعادل، می‌توان هم‌دما جذب تعادل را به تصویر کشید. در این پژوهش، برای بررسی بیش‌تر آزمایش‌ها، ارزیابی تئوری داده‌های جذب و نتیجه‌گیری از آن‌ها

در نقطه تعادل، مقادیرهای  $\theta_{ads}$  و  $\theta_d$  برابر هستند و غلظت ماده جذب شده ( $C_t$ ) و مقدار جذب ( $q_t$ ) را می‌توان به صورت  $C_e$  و  $q_e$  نوشت. از این رو معادله لانگمویر به صورت معادله (۱۴) به دست می‌آید:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (14)$$

که در آن،  $K_L$  ثابت لانگمویر و به صورت  $K_L = \frac{K_{ads}}{K_d}$  می‌باشد. شکل خطی معادله لانگمویر به صورت معادله (۱۵) نشان داده می‌شود:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (15)$$

نمودارهای  $C_e$  بر اساس  $C_e/q_e$  برای نمونه جذب  $Cu - 0.25R$  در جذب ترکیب گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن در شکل ۱۹ رسم شده است. مطابق معادله (۱۵)، می‌توان پارامتر  $q_m$  را از شیب خط و  $K_L$  را از عرض از مبدا معادله خط به دست آمده محاسبه کرد. همچنین ثابت بدون بعد  $R_L$  به عنوان فاکتور جداسازی توسط وبر و چاکراورتی طبق معادله (۱۶) تعریف می‌شود [۵۹]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (16)$$

که در آن،  $K_L$  ثابت لانگمویر ( $L/mg$ ) و  $C_0$  غلظت اولیه جذب ( $mg/L$ ) می‌باشد. مقدار  $R_L$  پایین نشان‌دهنده جذب مطلوب‌تر است. از طرف دیگر، چهار احتمال برای مقدار  $R_L$  وجود دارد [۶۰]:

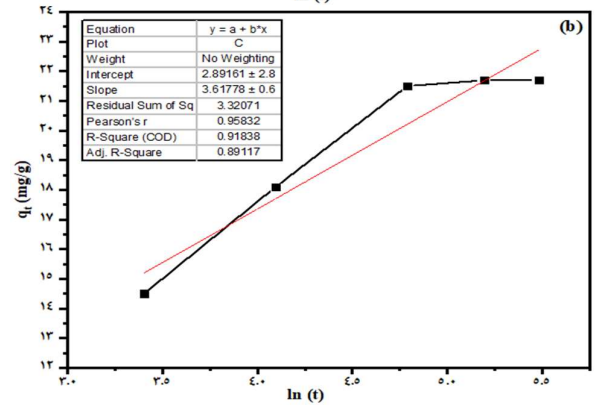
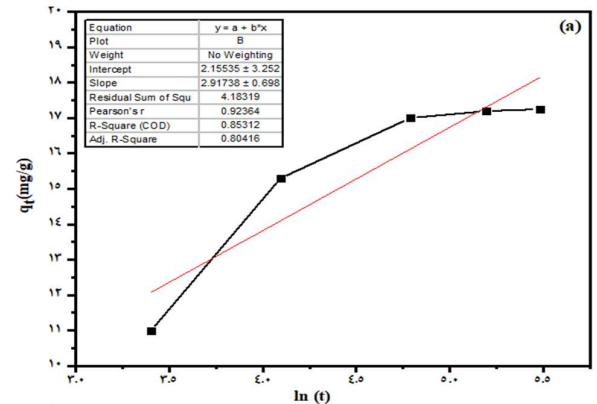
- $R_L = 1$ : جذب خطی
- $R_L = 0$ : جذب به صورت برگشت‌ناپذیر
- $R_L > 1$ : جذب به صورت نامطلوب
- $0 < R_L < 1$ : جذب به صورت مطلوب

نتیجه‌های به دست آمده از هم‌دمای خطی لانگمویر به روش برازش منحنی و ضریب برازش مربوطه در جدول ۱۲ گزارش شده است. مطابق نتیجه‌های جدول ۱۲ و مقادیرهای  $R_L$  نمونه جاذب‌ها جذب مطلوبی داشتند. همچنین جاذب  $Cu - 0.25R$  در جذب ترکیب گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن با مقدار همبستگی ۰٫۹۹۶ بالاترین تطابق با معادله جذب لانگمویر را داشته است که نشان می‌دهد جذب آن تک لایه است و ظرفیت جذب دی‌بنزوتیوفن برای این جاذب مقدار  $23/43$  ( $mg/g$ ) به دست آمده است.

هم‌دمای فرندلیچ با یک مدل تجربی بیان می‌شود که به دلیل تنوع سایت‌های جذب، جذب ناهمگن را تصور می‌کند و معادله اصلی و خطی آن به ترتیب در معادله‌های (۱۷) و (۱۸) نمایش داده می‌شوند که در آن  $k_f$  و  $n$  ثوابت فرندلیچ هستند که به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت جذب و شدت جذب می‌باشند.

جدول ۱۱ - نتیجه‌های پارامترهای مدل سینتیک الویج

| پارامترهای مدل سینتیک الویج |          |         |       |
|-----------------------------|----------|---------|-------|
| ترکیب گوگردی                | $\alpha$ | $\beta$ | $R^2$ |
| تیوفن                       | ۶/۰۳۴    | ۰/۳۴۲۷  | ۰/۸۵۳ |
| دی‌بنزوتیوفن                | ۸/۰۲۶    | ۰/۲۷۶۴  | ۰/۹۱۸ |



شکل ۱۸ - مدل سینتیکی الویج، در جذب ترکیب گوگردی (a) تیوفن، (b) دی‌بنزوتیوفن

از هم‌دماهای شناخته شده لانگمویر، فرندلیچ، دوپینین - رادوشکویچ و سیپس بهره گرفته شد.

مدل لانگمویر شاید بهترین و شناخته‌شده‌ترین مدل هم‌دمای جذب می‌باشد که به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. به طور کلی، تعامل بین ماده جذب شده و جاذب در محلول شامل دو فرایند جذب و دفع است که نرخ‌های جذب و دفع را می‌توان چنین توصیف کرد:

$$\theta_{ads} = K_{ads} C_t (1 - \theta) \quad (12)$$

$$\theta_d = K_d \theta \quad (13)$$

که در آن،  $K_d$  و  $K_{ads}$  ثوابت دفع و جذب،  $C_t$  غلظت ماده جذب شده در زمان  $t$ ،  $\theta$  نسبت بدون بعد از پوشش سطح جاذب است.

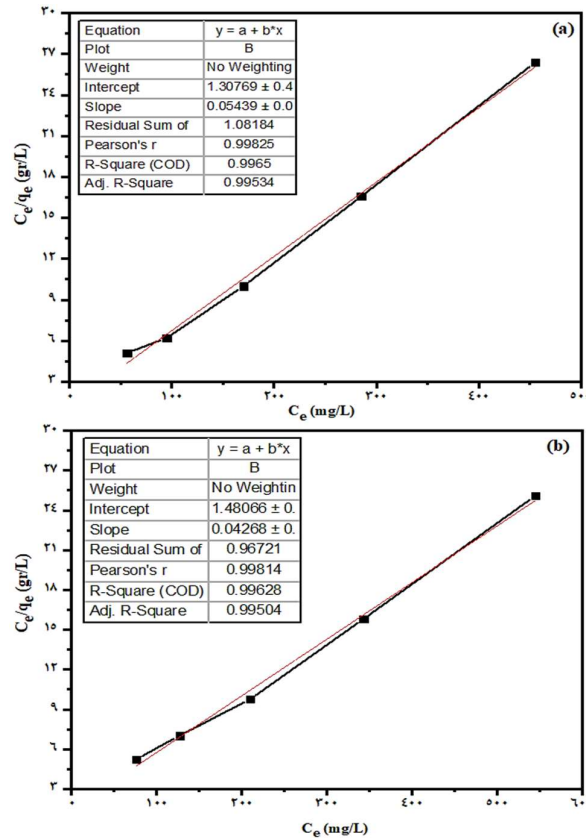
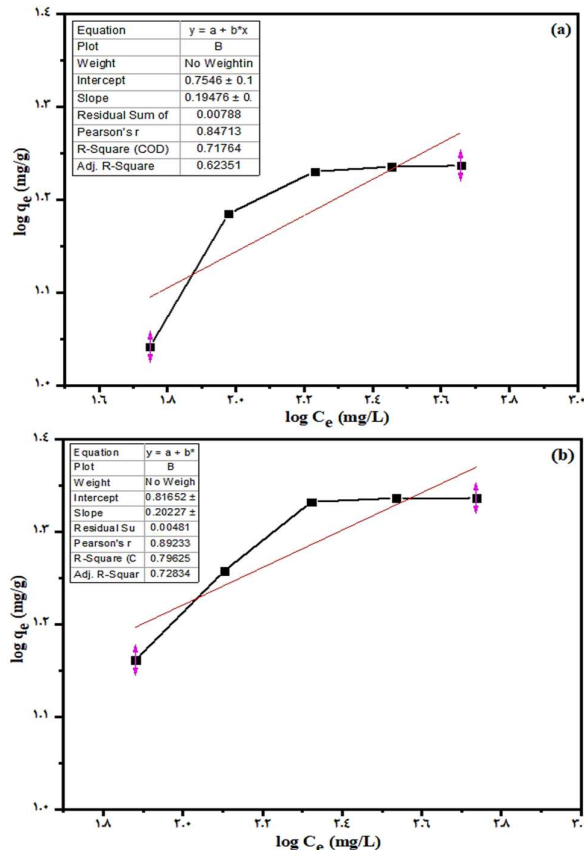


جدول ۱۳ - نتیجه‌های پارامترهای هم‌دما جذب فرندلیچ

| ترکیب گوگردی | $k_f$ | $\frac{1}{n}$ | $R^2$ |
|--------------|-------|---------------|-------|
| تیوفن        | ۵/۶۸  | ۰/۱۹۴۷        | ۰/۷۱۷ |
| دی‌بنزوتیوفن | ۶/۵۵  | ۰/۲۰۲۲        | ۰/۷۹۶ |

جدول ۱۲ - پارامترهای هم‌دما جذب لانگمویر

| جاذب                      | $K_L$ | $q_m$ | $R_L$ | $R^2$ |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Cu - 0.25R (تیوفن)        | ۰/۰۴۱ | ۱۸/۳۸ | ۰/۰۲۳ | ۰/۹۹۶ |
| Cu - 0.25R (دی‌بنزوتیوفن) | ۰/۰۲۸ | ۲۳/۴۳ | ۰/۰۳۴ | ۰/۹۹۶ |



شکل ۱۹ - هم‌دما خطی مدل لانگمویر در جذب ترکیب گوگردی (a) تیوفن، (b) دی‌بنزوتیوفن بر روی جاذب CuY - 0.25R

شکل ۲۰ - هم‌دما جذب فرندلیچ، در جذب ترکیب گوگردی (a) تیوفن، (b) دی‌بنزوتیوفن بر روی جاذب CuY - 0.25R

از آن جا که در هم‌دماهای لانگمویر و فرندلیچ نمی‌توان نوع جذب را از نظر جذب فیزیکی یا شیمیایی بودن تعیین کرد، از هم‌دما جذب دوپنین - رادوشکوویچ استفاده می‌شود. شکل خطی این هم‌دما به فرم معادله (۱۹) بیان شده است:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (19)$$

$q_m$  ظرفیت اشباع تئوری،  $\beta$  ثابت هم‌دما مربوط به انرژی آزاد متوسط جذب  $\left(\frac{\text{mol}^2}{\text{kJ}^2}\right)$   $\varepsilon$  پتانسیل جذب  $\left(\frac{\text{kJ}^2}{\text{mol}^2}\right)$ ، مقدار انرژی لازم برای جدا کردن یک مولکول جذب شده از سطح جذب‌کننده است و از معادله (۲۰) محاسبه می‌شود:

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (17)$$

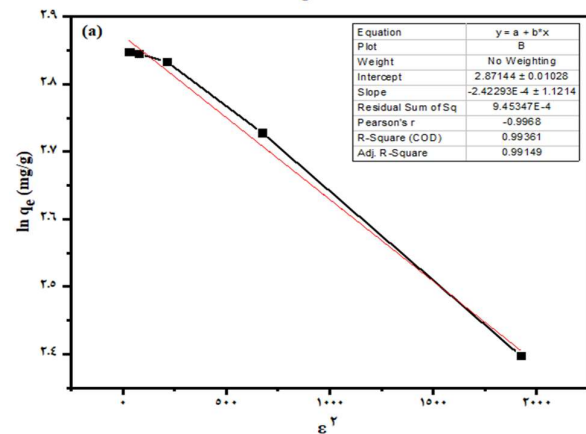
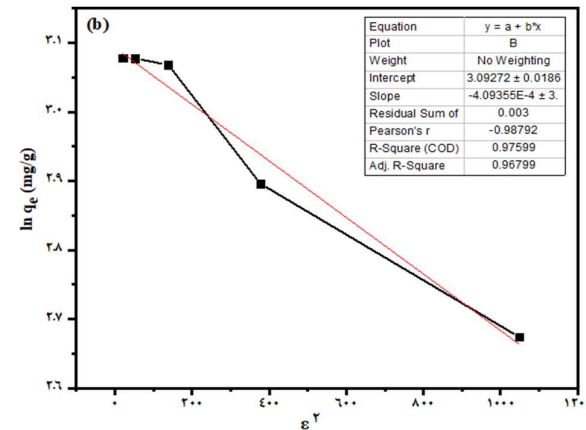
$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k_f \quad (18)$$

هم‌دما فرندلیچ هیچ اطلاعاتی در مورد بیشینه ظرفیت جذب نمی‌دهد. با تغییر درجه ناهمگنی، ثابت فرندلیچ  $n$  نیز تغییر می‌کند. با رسم نمودار  $\log C_e$  در مقابل  $\log q_e$  (شکل ۲۰) می‌توان ثوابت فرندلیچ را از شیب خط و عرض از مبدأ محاسبه کرد که نتیجه‌های هم‌دما فرندلیچ در جدول ۱۳ ارائه می‌شود:

مطابق ضریب همبستگی به‌دست آمده در جدول ۱۳، این هم‌دما فرایند جذب را برای جذب ترکیب گوگرد تیوفن و دی‌بنزوتیوفن به خوبی توصیف نمی‌کند.

جدول ۱۴ - اطلاعات هم‌دما جذب دوپینین - رادوشکویج ترکیب‌های گوگردی بر روی جاذب

| پارامترهای هم‌دما جذب دوپینین - رادوشکویج |         |       |        |       |
|-------------------------------------------|---------|-------|--------|-------|
| ترکیب گوگردی                              | $\beta$ | $E_a$ | $q_m$  | $R^2$ |
| تیوفن                                     | ۰/۰۰۰۲  | ۵۰    | ۱۶/۸۱۹ | ۰/۹۹۳ |
| دی‌بنزوتیوفن                              | ۰/۰۰۰۴  | ۳۵/۳۵ | ۲۱/۵۸۱ | ۰/۹۷۶ |



شکل ۲۱ - هم‌دما جذب دوپینین - رادوشکویج، در جذب ترکیب گوگردی (a) تیوفن، (b) دی‌بنزوتیوفن بر روی جاذب CuY - 0.25R

$$\varepsilon = RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (20)$$

که در آن R ثابت جهانی گاز (۸/۳۱۴  $\frac{J}{mol.K}$ )، T دما بر حسب کلونین و  $C_e$  غلظت تعادلی گونه مورد نظر بر حسب (mg/L) می‌باشد. با رسم نمودار  $\ln q_e$  در مقابل  $\varepsilon^2$  با کمک شیب خط و عرض از مبدأ مقادیرهای  $q_m$  و  $\beta$  محاسبه می‌شود. مقدار انرژی آزاد متوسط جذب  $E_a$  نیز از معادله (۲۱) محاسبه می‌شود.

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2} \beta} \quad (21)$$

در صورتی که مقدار  $E_a$  کمتر از ۸ kJ/mol باشد جذب از نوع فیزیکی به علت نیروهای ضعیف واندروالس و اگر در بازه ۸ تا ۱۶ باشد جذب توسط جاذب با مکانیسم تبادل یون صورت می‌گیرد و زمانی که این مقدار بین ۲۰ تا ۵۰ باشد، جذب مورد نظر شیمیایی می‌باشد [۶۱]. نمودار هم‌دما دوپینین - رادوشکویج در شکل ۲۱ نشان داده شده است. مطابق ضریب همبستگی به‌دست آمده، این هم‌دما فرایند جذب تیوفن را تقریباً به‌خوبی توصیف می‌کند. مقدار انرژی لازم برای جدا کردن یک مولکول جذب شده از سطح جذب‌کننده و مقدار انرژی آزاد متوسط نمونه‌ها محاسبه شده و در جدول ۱۴ ارایه می‌شود. مطابق جدول ۱۴ و مقدار انرژی متوسط به‌دست آمده حاکی از آن است که فرایند جذب ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن در دمای ۲۵ درجه سلسیوس رفتار جذبی شیمیایی از خود نشان می‌دهند.

هم‌دما سیس ادغامی از معادله‌های مربوط به هم‌دماهای فرندلیچ و لانگمویر می‌باشد که برای پیش‌بینی فرایندهای جذب ناهمگن به‌کار گرفته می‌شود و محدودیت افزایش غلظت جذب‌شونده در مدل فرندلیچ را ندارد. این مدل در غلظت‌های پایین جذب‌شونده مدل فرندلیچ و در غلظت‌های بالا، ظرفیت جذب تک لایه مدل هم‌دما لانگمویر را پیش‌بینی می‌کند. پارامترهای این مدل به کمک تغییر شرایط آزمایش مانند تغییر غلظت اولیه به‌دست می‌آید. معادله (۲۲) معادله به‌دست آمده برای این هم‌دما می‌باشد [۶۲]:

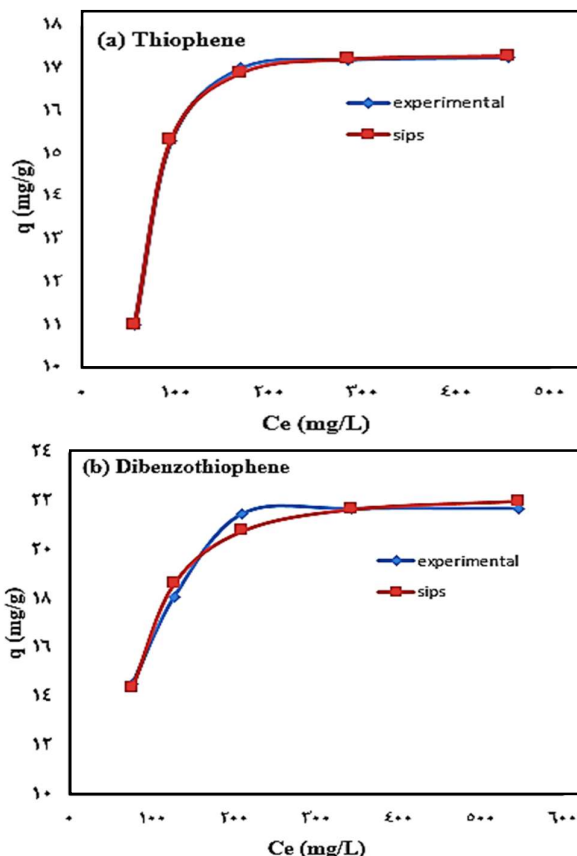
$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{1 + \alpha_s C_e^{\beta_s}} \quad (22)$$

در این معادله،  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی بر حسب (mg/g) و  $C_e$  غلظت تعادلی بر حسب (mg/L) است.  $K_s$  بر حسب  $(mg/g) \cdot (mL/mg)^{\beta_s}$ ،  $\alpha_s$  بر حسب  $(mL/mg)^{\beta_s}$  و  $\beta_s$  نیز ثابت سیس است. این پارامترها، به روش بهینه‌سازی مبتنی بر سعی و خطا تعیین می‌شوند. نتیجه‌های پارامترهای هم‌دما جذب سیس در شکل ۲۱ و جدول ۱۵ گزارش می‌شود.

مطابق ضریب همبستگی به‌دست آمده برای ترکیب‌های گوگردی، این مدل نیز فرایند جذب را به خوبی توصیف می‌کند. همچنین تطابق بهتر داده‌ها با دو مدل سیس و لانگمویر با توجه به بیش‌تر بودن ضریب برازش ( $R^2$ ) بیانگر همگن بودن ساختار جاذب و تک لایه‌ای بودن فرایند جذب سطحی ترکیب‌های گوگردی می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

ژئولیت NaY با ساختار میکروحفره و مزوحفره تحت عملیات سیلیس‌زدایی با محلول NaOH و NaOH/TPAOH در دمای محیط



شکل ۲۲ - هم‌دمای جذب سیپس، در جذب ترکیب گوگردی (a) تیوفن، (b) دی‌بنزوتیوفن بر روی جاذب  $\text{CuY} - 0.25\text{R}$

بیش‌تر به صورت تک لایه اتفاق می‌افتد و قرارگیری فاکتور جداسازی به‌دست آمده از مدل لانگمویر بین صفر و یک نیز نشان‌دهنده سامانه جذبی مطلوب این مدل می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۲۵

جدول ۱۵ - نتیجه‌های پارامترهای هم‌دمای جذب سیپس

| پارامترهای هم‌دمای جذب سیپس |           |            |           |              |
|-----------------------------|-----------|------------|-----------|--------------|
| $R^2$                       | $K_s$     | $\alpha_s$ | $\beta_s$ | ترکیب گوگردی |
| ۰/۹۹۹۵                      | ۰/۰۰۰۳۳۷۱ | ۰/۰۰۰۰۱۹۴۶ | ۲/۸۳۲     | تیوفن        |
| ۰/۹۷۷۸                      | ۰/۰۰۰۵۹۸۳ | ۰/۰۰۰۰۲۶۹  | ۲/۰۳۶     | دی‌بنزوتیوفن |

با نسبت‌های  $0.075$ ،  $0.025$ ،  $0$  با موفقیت به‌دست آمد. نمونه جاذب  $0.25\text{R} - \text{ATY}$  از بین نمونه‌های مزوحفره شده با مقدار  $54.03 \text{ m}^2/\text{g}$  بالاترین مقدار سطح مزوحفره را داشت. عملکرد گوگردزدایی نشان داده است که جاذب مزوحفره شده  $0.25\text{R} - \text{ATY}$  با مقدار  $12.2$  و  $13.55 \text{ mg/g}$  به ترتیب بیش‌ترین ظرفیت جذب ترکیب گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن را از بین نمونه‌های سیلیس‌زدایی شده داشت که عامل آن داشتن مساحت سطح و حجم مزوحفره بالا و داشتن ساختار سلسله مراتبی بیش‌تر نسبت به سایر جاذب‌ها است. همچنین با تلقیح یون فلزی مس روی جاذب بهینه  $0.25\text{R} - \text{ATY}$  مشخص شده است که ظرفیت جذب جاذب و در نتیجه درصد حذف گوگرد افزایش می‌یابد که دلیل آن افزایش سایت‌های اسید لوئیس و کاهش سایت‌های اسید برونشستد می‌باشد که جاذب  $0.25\text{R} - \text{Cu}$  با مقدار  $18.28$  و  $21.83 \text{ mg/g}$  به ترتیب بیش‌ترین ظرفیت جذب ترکیب گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن را داشت. همچنین با افزایش دما میزان انتشار جاذب تا حدی افزایش یافته و در دمای  $50$  درجه سلسیوس، میزان جذب تیوفن به بیش‌ترین مقدار  $21.25 \text{ mg/g}$  رسیده است. سینتیک جذب به خوبی با معادله شبه مرتبه دوم توصیف می‌شود. مقدار انرژی آزاد متوسط جذب ( $E_a$ ) نشان داد که فرایند جذب از نوع جذب شیمیایی است. همچنین طبق مطالعه‌های ترمودینامیکی انجام شده فرایند جذب گرماگیر و غیر خود به‌خودی می‌باشد. مطالعه‌های هم‌دمایی نیز نشان داد داده‌های آزمایشگاهی به خوبی بر معادله هم‌دمای لانگمویر منطبق است و جذب ترکیب‌های گوگرد بر روی سطوح جاذب

## مراجع

- [1] Chandak N., George A., Hamadi A., Dakhan M., Chaudhry A., Singaravel G., Morin S., [Impact of Processing Different Blends of Heavy Gas Oil and Light Cycle Oil in a Mild Hydrocracker Unit](#), *Catalysis Today*, **329**: 116-124 (2019).
- [2] Sengupta A., Kamble P., Basu J., Sengupta S., Kinetic Study and Optimization of Oxidative Desulfurization of Benzothiophene using Mesoporous Titanium Silicate-1 Catalyst, *Industrial & engineering chemistry research*, **51(1)**: 147-157 (2012).

- [3] Rezvani M.A., Afshari P., Aghmasheh M., [Deep Catalytic Oxidative Desulfurization Process Catalyzed by TBA-PWFe@ NiO@ BNT Composite Material as an Efficient and Recyclable Phase-Transfer Nanocatalyst](#), *Materials Chemistry and Physics*, **267**: 124662 (2021).
- [4] Rezvani M.A., Imani A., [Ultra-Deep Oxidative Desulfurization of Real Fuels by Sandwich-Type Polyoxometalate Immobilized on Copper Ferrite Nanoparticles, Fe6W18O70@ CuFe2O4, as an Efficient Heterogeneous Nanocatalyst](#), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9(1)**: 105009 (2021).
- [5] Gao Y., Cheng L., Gao R., Hu G., Zhou J., [Deep Desulfurization of Fuels using Supported Ionic Liquid-Polyoxometalate Hybrid as Catalyst: A Comparison of Different Types of Ionic Liquids](#), *Journal of Hazardous Materials*, **401**: 123267 (2021).
- [6] Ahmadpour J., Ahmadi M., Javdani A., [Hydrodesulfurization Unit for Natural Gas Condensate](#), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **135(3)**: 1943-1949 (2019).
- [7] Rezvani M.A., Asli M.A.N., Oveisi M., Babaei R., Qasemi K., Khandan S., [An Organic-Inorganic Hybrid based on an Anderson-Type Polyoxometalate Immobilized on PVA as a Reusable and Efficient Nanocatalyst for Oxidative Desulphurization of Gasoline](#), *RSC advances*, **6(58)**: 53069-53079 (2016).
- [۸] موسوی س.ف.، بازیاری ا.، علوی املشی س.م.، [بررسی کاتالیست‌های دارای اکسید وانادیم در فرایند گوگردزدایی اکسایشی برای حذف دی‌بنزوتیوفن، نشریه شیمی مهندسی شیمی ایران، \(۴\) ۴۰: ۱۰۱ تا ۱۰۹ \(۱۴۰۰\)](#).
- [۹] حقیقی م.، گونه فراهانی س.، سنتز و بهبود مشخصه‌های زئولیت ZSM-11 با فلزهای واسطه برای کاربرد کاتالیستی آن در گوگردزدایی به روش اکسایش، [نشریه شیمی مهندسی شیمی ایران، \(۳\) ۴۰: ۸۹ تا ۱۰۲ \(۱۴۰۰\)](#).
- [10] Rezvani M.A., Hadi M., Rezvani H., [Synthesis of New Nanocomposite based on Ceramic and Heteropolymolybdate using Leaf Extract of Aloe Vera as a High-Performance Nanocatalyst to Desulfurization of Real Fuel](#), *Applied Organometallic Chemistry*, **35(5)**: 61-76 (2021).
- [11] Rezvani M.A., Miri O.F., [Synthesis and Characterization of PWMn/NiO/PAN Nanosphere Composite with Superior Catalytic Activity for Oxidative Desulfurization of Real Fuel](#), *Chemical Engineering Journal*, **369**: 775-783 (2019).
- [12] Dadashi M., Mazloom G., Akbari A., Banisharif F., [The Performance of Micro-Meso-Pore HY Zeolite for Supporting Mo Toward Oxidation of Dibenzothiophene](#), *Environmental Science and Pollution Research*, **27**: 30600-30614 (2020).
- [13] Wang Q., Zhang T., Zhang S., Fan Y., Chen B., [Extractive Desulfurization of Fuels using Trialkylamine-Based Protic Ionic Liquids](#), *Separation and Purification Technology*, **231**: 115923 (2020).
- [14] Boniek D., Figueiredo D., dos Santos A.F.B., de Resende M.A., [Biodesulfurization: A Mini Review About the Immediate Search for the Future Technology](#), *Clean Technologies and Environmental Policy*, **17(1)**: 29-37 (2015).

- [15] WANG S.H., Yun Z., Qin Y.C., Zhang X.T., Song L.J., [Fabrication of Effective Desulfurization Species Active Sites in the CeY Zeolites and the Adsorption Desulfurization Mechanisms](#), *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **48(1)**: 52-62 (2020).
- [16] Zhu L., Lv X., Tong S., Zhang T., Song Y., Wang Y., Hao Z., Huang C., Xia D., [Modification of Zeolite by Metal and Adsorption Desulfurization of Organic Sulfide in Natural Gas](#), *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **69**: 102941 (2019).
- [17] Hessou E.P., Jabraoui H., Khalil I., Dziurla M.A., Badawi M., [Ab Initio Screening of Zeolite Y Formulations for Efficient Adsorption of Thiophene in Presence of Benzene](#), *Applied Surface Science*, **541**: 148515 (2021).
- [18] Song H., Wan X., Dai M., Zhang J., Li F., Song H., [Deep Desulfurization of Model Gasoline by Selective Adsorption over Cu-Ce Bimetal Ion-Exchanged Y Zeolite](#), *Fuel processing technology*, **116**: 52-62 (2013).
- [19] Lu Y., Wang R., Nan Y., Liu F., Yang X., [Removal of Sulphur from Model Gasoline by CuAgY Zeolite: Equilibrium, Thermodynamics and Kinetics](#), *RSC advances*, **7(81)**: 51528-51537 (2017).
- [۲۰] عباسی ار، قاسم پور ح، ابراهیم زاده م، بابایی ف، خانپور متی کلایی م، مرسلی ع، [اهمیت و کاربرد نانو چارچوب‌های فلز-آلی در جذب، ذخیره و آزادسازی متان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۷\(۳\): ۱ تا ۱۱ \(۱۳۹۷\)](#)
- [21] Neves C.V., Modenes A.N., Scheufele F.B., Rocha R.P., Pereira M.F.R., Figueiredo J.L., Borba C.E., [Dibenzothiophene Adsorption onto Carbon-based Adsorbent Produced from the Coconut Shell: Effect of the Functional Groups Density and Textural Properties on Kinetics and Equilibrium](#), *Fuel*, **292**: 120354 (2021).
- [22] Khosravi-Nikou M.R., Safari M.H., Rad A.A., Hassani P., Mohammadian M., Ahmadi M., Ghafari N., Naseri M., [Desulfurization of Liquid Fuels using Aluminum Modified Mesoporous Adsorbent: Towards Experimental and Kinetic Investigations](#), *Scientific Reports*, **11(1)**: 1-11 (2021).
- [23] Rezvani M.A., Shaterian M., Aghbolagh Z.S., Akbarzadeh F., [Synthesis and Characterization of New Inorganic-Organic Hybrid Nanocomposite PMo11Cu@ MgCu2O4@ CS as an Efficient Heterogeneous Nanocatalyst for ODS of Real Fuel](#), *ChemistrySelect*, **4(20)**: 6370-6376 (2019).
- [24] Rezvani M.A., Aghbolagh Z.S., Monfared H.H., [Green and Efficient Organic-Inorganic Hybrid Nanocatalyst for Oxidative Desulfurization of Gasoline](#), *Applied Organometallic Chemistry*, **32(12)**: 4592 (2018).
- [25] Wei F., Guo X., Liao J., Bao W., Chang L., [Ultra-Deep Removal of Thiophene in Coke oven Gas over Y Zeolite: Effect of Acid Modification on Adsorption Desulfurization](#), *Fuel Processing Technology*, **213**: 106632 (2021).
- [26] Jiang B.L., Jiang N., Chang Y.X., [Synthesis of Highly Active Cu \(I\)-Y \(III\)-Y Zeolite and its Selective Adsorption Desulfurization Performance in Presence of Xylene Isomers](#), *Petroleum Science*, **18(1)**: 295-306 (2021).

- [27] Duan L., Gao X., Meng X., Zhang H., Wang Q., [Adsorption, Co-Adsorption, and Reactions of Sulfur Compounds, Aromatics, Olefins over Ce-Exchanged Y Zeolite](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **116(49)**: 25748-25756 (2012).
- [28] Rezvani M.A., Asli M.A., Khandan S., Mousavi H., Aghbolagh Z.S., [Synthesis and Characterization of New Nanocomposite CTAB-PTA@ CS as an Efficient Heterogeneous Catalyst for Oxidative Desulphurization of Gasoline](#), *Chemical Engineering Journal*, **312**: 243-251 (2017).
- [29] Rezvani M.A., Shaterian M., Aghmasheh M., [Catalytic Oxidative Desulphurization of Gasoline using Amphiphilic Polyoxometalate@ Polymer Nanocomposite as an Efficient, Reusable, and Green Organic-Inorganic Hybrid Catalyst](#), *Environmental technology*, **41(10)**: 1219-1231 (2020).
- [30] Zhang Z.Y., Shi T.B., Jia C.Z., Ji W.J., Chen Y., He M.Y., [Adsorptive Removal of Aromatic Organosulfur Compounds over the Modified Na-Y Zeolites](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **82(1-2)**: 1-10 (2008).
- [31] Weitkamp J., [Zeolites and Catalysis](#), *Solid state ionics*, **131(1-2)**: 175-188 (2000).
- [32] Gackowski M., Jerzy D., [Acid Properties of Hierarchical Zeolites Y](#), *Molecules*, **25(5)**: 1044 (2020).
- [33] Tian F., Shen Q., Fu Z., Wu Y., Jia C., [Enhanced Adsorption Desulfurization Performance over Hierarchically Structured Zeolite Y](#), *Fuel processing technology*, **128**: 176-182 (2014).
- [34] Serrano D.P., Pizarro P., [Synthesis Strategies in the Search for Hierarchical Zeolites](#), *Chemical Society Reviews*, **42(9)**: 4004-4035 (2013).
- [35] Möller K., Bein T., [Mesoporosity—A New Dimension for Zeolites](#), *Chemical Society Reviews*, **42(9)**: 3689-3707 (2013).
- [36] Verboekend D., Vilé G., Pérez-Ramírez J., [Hierarchical Y and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies](#), *Advanced Functional Materials*, **22(5)**: 916-928 (2012).
- [37] Hernández-Maldonado A.J., Yang R.T., [Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via  \$\pi\$  Complexation with Cu \(I\)- Y and Ag- Y Zeolites](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42(1)**: 123-129 (2003).
- [38] Hernández-Maldonado A.J., Yang F.H., Qi G., Yang R.T., [Desulfurization of Transportation Fuels by  \$\pi\$ -Complexation Sorbents: Cu \(I\)-, Ni \(II\)-, and Zn \(II\)-Zeolites](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **56(1-2)**: 111-126 (2005).
- [39] Wang L., Sun B., Yang F.H., Yang R.T., [Effects of Aromatics on Desulfurization of Liquid Fuel by  \$\pi\$ -Complexation and Carbon Adsorbents](#), *Chemical engineering science*, **73**: 208-217 (2012).
- [40] Li X., Zhang X., Lei L., [Preparation of CuNaY Zeolites with Microwave Irradiation and their Application for Removing Thiophene from Model Fuel](#), *Separation and purification technology*, **64(3)**: 326-331 (2009).
- [41] Lee K.X., Valla J.A., [Investigation of Metal-Exchanged Mesoporous Y Zeolites for the Adsorptive Desulfurization of Liquid Fuels](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **201**: 359-369 (2017).

- [42] Lee K.X., Tsilomelekis G., Valla J.A., [Removal of Benzothiophene and Dibenzothiophene from Hydrocarbon Fuels using CuCe Mesoporous Y Zeolites in the Presence of Aromatics](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **234**: 130-142 (2018).
- [43] Sikarwar P., Gosu V., Subbaramaiah V., [An Overview of Conventional and Alternative Technologies for the Production of Ultra-Low-Sulfur Fuels](#), *Reviews in Chemical Engineering*, **35(6)**: 669-705 (2019).
- [44] Babich IV., Moulijn JA., [Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: A Review](#), *Fuel*, **82(6)**: 607-631 (2003).
- [45] Yi D., Huang H., Meng X., Shi L., [Adsorption-Desorption Behavior and Mechanism of dimethyl Disulfide in Liquid Hydrocarbon Streams on Modified Y Zeolites](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **148**: 377-386 (2014).
- [46] Hernández-Maldonado A.J., Yang R.T., [Desulfurization of Commercial Liquid Fuels by Selective Adsorption via  \$\pi\$ -Complexation with Cu \(I\)- Y Zeolite](#), *Industrial & engineering chemistry research*, **42(13)**: 3103-3110 (2003).
- [47] Song H., Chang Y., Wan X., Dai M., Song H., Jin Z., [Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies on Adsorptive Desulfurization onto CuCeIVY Zeolite](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53(14)**: 5701-5708 (2014).
- [48] Fei L., Rui J., Wang R., Lu Y., Yang X., [Equilibrium and Kinetic Studies on the Adsorption of Thiophene and Benzothiophene onto NiCeY Zeolites](#), *RSC advances*, **7(37)**: 23011-23020 (2017).
- [49] Shen B., Qin Z., Gao X., Lin F., Zhou S., Shen W., Wang B., Zhao H., Liu H., [Desilication by Alkaline Treatment and Increasing the Silica to Alumina Ratio of Zeolite Y](#), *Chinese Journal of Catalysis*, **33(1)**: 152-163 (2012).
- [50] Qin Z., Shen B., Yu Z., Deng F., Zhao L., Zhou S., Yuan D., Gao X., Wang B., Zhao H., Liu H., [A Defect-based Strategy for the Preparation of Mesoporous Zeolite Y for High-Performance Catalytic Cracking](#), *Journal of Catalysis*, **298**: 102-111 (2013).
- [51] Nuntang S., Prasassarakich P., Ngamcharussrivichai C., [Comparative Study on Adsorptive Removal of Thiophenic Sulfurs over Y and USY Zeolites](#), *Industrial & engineering chemistry research*, **47(19)**: 7405-7413 (2008).
- [52] García J.R., Falco M., Sedran U., [Impact of the Desilication Treatment of Y Zeolite on the Catalytic Cracking of Bulky Hydrocarbon Molecules](#), *Topics in Catalysis*, **59(2-4)**: 268-277 (2016).
- [53] Groen J.C., Peffer L.A., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J., [Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent](#), *Chemistry-A European Journal*, **11(17)**: 4983-4994 (2005).
- [54] Qin Z., Shen B., Gao X., Lin F., Wang B., Xu C., [Mesoporous Y Zeolite with Homogeneous Aluminum Distribution Obtained by Sequential Desilication-Dealumination and its Performance in the Catalytic Cracking of Cumene and 1, 3, 5-Triisopropylbenzene](#), *Journal of Catalysis*, **278(2)**: 266-275 (2011).

- [55] Verboekend D., Keller T.C., Mitchell S., Pérez-Ramírez J., [Hierarchical FAU-and LTA-Type Zeolites by Post-Synthetic Design: A New Generation of Highly Efficient Base Catalysts](#), *Advanced Functional Materials*, **23(15)**: 1923-1934 (2013).
- [56] Pérez-Ramírez J., Verboekend D., Bonilla A., Abelló S., [Zeolite Catalysts with Tunable Hierarchy Factor by Pore-Growth Moderators](#), *Advanced Functional Materials*, **19(24)**: 3972-3979 (2009).
- [57] Jentys A., Lercher J.A., [Techniques of Zeolite Characterization](#), *Studies in Surface Science and Catalysis*, **137**: 345-386 (2001).
- [58] Velu S., Ma X., Song C., [Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-based Adsorbents](#), *Industrial & engineering chemistry research*, **42(21)**: 5293-5304 (2003).
- [59] Armbruster T., [Dehydration Mechanism of Clinoptilolite and Heulandite: Single-Crystal X-Ray Study of Na-Poor, Ca-, K-, Mg-Rich Clinoptilolite at 100 K](#), *American Mineralogist*, **78(3-4)**: 260-264 (1993).
- [60] Zheng H., Liu D., Zheng Y., Liang S., Liu Z., [Sorption Isotherm and Kinetic Modeling of Aniline on Cr-Bentonite](#), *Journal of hazardous materials*, **167(1-3)**: 141-147 (2009).
- [61] Tahir S.S., Rauf N., [Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Bentonite Clay](#), *Chemosphere*, **63(11)**: 1842-1848 (2006).
- [62] Foo K.Y., Hameed B.H., [Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems](#), *Chemical engineering journal*, **156(1)**: 2-10 (2010).