

عملکرد گوگردزدایی جذبی در حذف ترکیب‌های گوگردی تیوفنی از مدل سوخت بنزینی توسط جاذب زئولیتی اصلاح شده HZSM-5

امید امن زاده، جواد احمدپور*، سید رضا شعبانیان، مریم نیکزاد

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

چکیده: ظرفیت جذب و گزینش پذیری جاذب دو چالش اساسی هستند که گوگردزدایی جذبی با آن رو به رو است. یکی از راه‌های غلبه بر این چالش استفاده از زئولیت‌های مزوروزنه است. در این پژوهش، اثرهای مزوروزنه شدن بر عملکرد گوگردزدایی جذبی با جاذب‌های زئولیت HZSM-5 مزوروزنه که به روش عملیات سیلیس زدایی در محیط قلیایی با استفاده از محلول NaOH در غلظت‌های ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ M و همچنین مخلوطی از محلول بازی NaOH/TPAOH (غلظت ۰/۵ M) با نسبت‌های مولی ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، ۰، $R = \text{TPAOH}/(\text{NaOH} + \text{TPAOH})$ در دمای 75°C به مدت ۲/۵ h آماده‌سازی شده‌اند، مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها با زئولیت میکروروزره مادر مقایسه شد. مشخصه‌های جاذب‌های آماده‌سازی شده با آنالیزهای XRD، BET، FE-SEM و FT-IR تعیین شدند. نتیجه‌ها نشان داد نسبت‌های گوناگون محلول NaOH/TPAOH در عملیات سیلیس زدایی نقش مهمی در جذب ترکیب‌های گوگردی بازی می‌کنند. در مقایسه با زئولیت میکروروزره مادر، جاذب HZSM-5 مزوروزنه شده با غلظت ۰/۵ M و نسبت مولی $\text{TPAOH}/(\text{NaOH} + \text{TPAOH}) = ۰/۴$ تشکیل مزوروزنه‌های درون‌بلوری باریک و یکدست بدون تخریب شدید در ساختار بلور را تضمین می‌کند، که منجر به ارایه بهترین عملکرد گوگردزدایی جذبی، شامل بالاترین میزان ظرفیت جذب تیوفن و دی‌بتزوتیوفن به ترتیب با مقدارهای ۱۶/۶ و ۶/۷ mg/g شد. در همین راستا، تأثیر دما بر روی این جاذب در جذب ترکیب گوگردی تیوفن مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان داد با افزایش دما میزان جذب ترکیب گوگردی تیوفن افزایش می‌یابد و در دمای 65°C به بیش‌ترین میزان $18/4 \text{ mg/g}$ می‌رسد. مطالعه‌های ترمودینامیکی نشان داد فرایند جذب گرماگیر است. مدل‌های سینتیکی جذب ترکیب‌های گوگردی از معادله شبه مرتبه اول پیروی کرد ($R^2 = ۰/۹۹$).

واژگان کلیدی: زئولیت HZSM-5، سیلیس زدایی، گوگردزدایی جذبی، ترکیب‌های گوگردی، مدل‌های سینتیکی

KEYWORDS: HZSM-5 Zeolite, desilication, adsorption desulphurization, sulfur compounds, kinetic models

مقدمه

سوی دیگر، مصرف انرژی‌های تجدیدپذیر مانند انرژی بادی، خورشیدی، زمین گرمایی و زیست توده به ویژه از اوایل سال ۲۰۰۰ میلادی به طرز چشمگیری افزایش یافته است، که طی آن تلاش

با افزایش مصرف سوخت‌های فسیلی، نیاز به انرژی پاک همچنان رو به افزایش است. نفت، بزرگ‌ترین منبع انرژی از سال ۱۹۵۰ میلادی، حدود ۳۷٪ از تأمین انرژی را تشکیل می‌دهد. از

* عهده‌دار مکاتبات

+Email: j.ahmadpour@nit.ac.ir

تشکیل می‌دهند، ناکارآمد است [۸]. از سوی دیگر، این فرایند نیاز به مصرف شایان توجهی هیدروژن داشته و به دلیل اشباع الفین، با کاهش شایان توجه عدد اکتان همراه است. این شرایط سخت عملیاتی، افزایش هزینه و کاهش کیفیت سوخت را به همراه دارد [۱۰،۹].

از این رو با توجه به مشکل‌های بالا در زمینه گوگردزدایی هیدروژنی و قوانین موجود از جانب سازمان حفاظت از محیط‌زیست، پژوهشگران در تلاش هستند تا با توسعه روش‌های جایگزین نوین، نیاز مبرم به تولید سوخت‌های پاک را برآورده سازند. از جمله این روش‌ها می‌توان به گوگردزدایی جذبی^۴ [۸]، گوگردزدایی اکسایشی^۵ [۱۱]، گوگردزدایی استخراجی^۶ [۱۲] و گوگردزدایی زیستی^۷ [۱۳] اشاره کرد. از بین این روش‌ها، گوگردزدایی جذبی به دلیل شرایط عملیاتی محیطی، هزینه عملیاتی پایین، بازده مناسب گوگردزدایی، حفظ کیفیت سوخت و قابلیت استفاده از جاذب‌های تجدیدپذیر در آن، توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱۴].

تاکنون جاذب‌های گوناگونی مانند زئولیت‌ها [۱۵]، کربن فعال [۱۶]، آلومینای فعال [۱۷]، اکسیدهای فلزی [۱۸] و چارچوب‌های فلزی-آلی^۸ [۱۹] برای فرایند گوگردزدایی جذبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با هدف انتخاب جاذبی مناسب که دارای گزینش‌پذیری بالا، ظرفیت جذب بالا و قابلیت احیاءپذیری باشد، زئولیت‌ها برای حذف ترکیب‌های گوگردی بسیار مؤثر هستند [۲۰]. این مواد میکروروزره بنا بر ویژگی‌های خاص و فراوانی که دارند، به صورت جاذب و یا کاتالیست در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله زئولیت‌های پرکاربرد در صنعت می‌توان به ZSM-5، Y، X و ... اشاره کرد [۲۱]. زئولیت‌ها مواد معدنی هستند که از آلومینوسیلیکات‌های بلورین تشکیل شده‌اند. ساختمان شبکه زئولیت به صورتی است که اتم مرکزی آن Si و یا Al بوده و توسط چهار اتم اکسیژن از چهار طرف احاطه شده است [۲۲]. آن چه زئولیت‌ها را یگانه می‌کند این است که روزه‌های آن‌ها از نظر اندازه یکنواخت است و توزیع اندازه روزه‌های بزرگ در آن‌ها وجود ندارد. بنابراین، زئولیت‌ها می‌توانند جاذب‌های خوبی برای جدا کردن مولکول‌های گوناگون بر اساس تفاوت اندازه باشند. بنابراین، به زئولیت‌ها غربال مولکولی نیز گفته می‌شود و این خاصیت در استفاده از زئولیت‌ها به عنوان کاتالیست برای واکنش‌های انتخابی بر اساس اندازه و شکل بسیار مناسب است [۲۳،۲۱]. ساختمان بلوری ZSM-5 یک شبکه

جمعی برای کاهش آلودگی به علت احتراق سوخت‌های فسیلی آغاز شده‌است. با وجود رشد فناوری‌ها در زمینه انرژی تجدیدپذیر، هنوز این دسته انرژی‌ها نمی‌توانند در برآورده کردن افزایش تقاضای انرژی با سوخت‌های فسیلی رقابت کنند. ۸۰٪ از مصرف انرژی جهان هنوز به سوخت‌های فسیلی به عنوان منبع انرژی متکی است و تا دهه آینده به ویژه با کشف چاه‌های نفتی نوین و پیشرفت بیش‌تر فناوری‌های حفاری این وابستگی ادامه خواهد داشت [۱]. با این حال، افزایش تقاضای سوخت‌های فسیلی تبدیل به یک نگرانی جهانی شده است. طبق گزارش‌های آژانس حفاظت از محیط‌زیست، سوخت‌های حمل و نقل سالانه موجب انتشار حدود ۵۰٪ نیتروژن اکسید (NOx) و ۵٪ گوگرد اکسید (SOx) در هوا می‌شوند [۳،۲]. انتشار گازهای گوگردی یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی محیط‌زیست به شمار می‌آیند. به هنگام احتراق سوخت فسیلی، ترکیب‌های گوگردی به فرم SOx در آمده و با بخار آب موجود در جو واکنش می‌دهند. در نتیجه این واکنش، سولفوریک اسید تشکیل می‌شود که یکی از پیش‌سازهای اصلی باران اسیدی است که موجب آسیب رساندن به آثار باستانی سنگی، از بین بردن رنگ خودروها، اسیدی شدن خاک و سرانجام منجر به از بین رفتن جنگل‌ها و زیست‌بوم‌های گوناگون دیگر می‌شود [۴]. همچنین، گوگرد دی‌اکسید و سایر آلاینده‌های مربوط به احتراق گوگرد موجود در سوخت، منجر به مشکل‌های زیست محیطی مانند مه دود، گرمایش کره زمین و آلودگی آب می‌شوند [۵]. از این رو آژانس حفاظت از محیط‌زیست^۱ در اوایل سال ۲۰۱۷ میلادی، قوانینی را در مورد سیاست کیفیت هوا وضع کرده است که پیرو این مقررات، پالایشگاه‌ها ملزم هستند تا میزان گوگرد بنزین و گازوئیل را به ترتیب به زیر ۱۰ و ۱۵ ppm کاهش دهند [۶]. بنابراین، توسعه روش‌های مؤثر گوگردزدایی عمیق، برای رعایت مقررات زیست محیطی و نیاز به سوخت‌هایی با گوگرد بسیار کم^۲، به یک موضوع مهم در سراسر جهان تبدیل شده است [۷].

گوگردزدایی هیدروژنی^۳ روشی مرسوم برای کاهش میزان گوگرد سوخت می‌باشد که در حال حاضر در پالایشگاه‌های دنیا استفاده می‌شود. این روش در از بین بردن تیول‌ها و سولفیدها روشی مؤثر بوده، اما در از بین بردن ترکیب‌های گوگردی مقاومی همچون تیوفن، بنزوتیوفن و مشتق‌های آن‌ها، که ۸۰٪ از گوگرد موجود در سوخت را

(۱) Environmental Protection Agency

(۳) Hydrodesulfurization

(۵) Oxidative desulfurization

(۷) Biodesulfurization

(۲) Ultra low sulfur

(۴) Adsorptive desulfurization

(۶) Extractive desulfurization

(۸) Metal-Organic Frameworks (MOF)

و آلومینیوم به‌وسیله قالب CTAB مجدداً در یک شبکه نوین کنار هم قرار گرفتند. این کار موجب شد تا مساحت سطح بالا $831 \text{ m}^2/\text{g}$ و ساختار مزوروزنه به دست آید. همچنین پس از نشاندن فلز نیکل بر روی سطح جاذب‌ها، ظرفیت جذب گوگرد از $4/8$ به $14/1 \text{ mgS/g}$ افزایش پیدا کرد [۸].

ظرفیت جذب و گزینش پذیری گوگرد دو چالش کلیدی برای فناوری گوگردزدایی جذبی از سوخت‌های بنزینی است. بدین منظور، لی^۵ و همکاران نخست با روش اصلاح قلیایی توسط NaOH در زئولیت‌های ZSM-5، ساختار مزوروزنه را ایجاد کردند تا محدودیت‌های نفوذ کاهش یافته و ظرفیت جذب گوگرد افزایش یابد. در این پژوهش اثرهای غلظت محلول قلیایی، زمان عملیات سیلیس زدایی و دما، بر روی ویژگی‌های سازوکار زئولیت مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد گوگردزدایی در یک راکتور پیوسته با استفاده از سوخت مدل مورد آزمایش قرار گرفت. نتیجه‌های این گروه نشان داد که زمان سیلیس زدایی تأثیرگذارترین عامل بر ظرفیت جذب گوگرد بود. جاذب مزوروزنه ZSM-5 که در شرایط 150°C و 0.5 M NaOH بیش‌ترین ظرفیت گوگرد 14 mgS/g را نشان داد. همچنین توسط آنالیز FT-Pyridine نشان داده شد که پس از سیلیس زدایی، باندهای اسید لوئیس^۶ که عاملی مهم در جذب ترکیب‌های گوگردی می‌باشد، به طور چشمگیری افزایش داشته است [۲۸].

فوپینگ تیان^۷ و همکاران بر روی زئولیت Y با ساختار چند روزه‌ای که به‌وسیله عملیات سیلیس زدایی و آلومینیوم زدایی ایجاد شده بود، پژوهش‌هایی انجام دادند. زمانی که زئولیت Y با حفظ بلورینگی در معرض عملیات پی در پی سدیم تتراستاتیک اسید و NaOH قرار گرفت، مساحت سطح مزوروزنه تا $110 \text{ m}^2/\text{g}$ ، برای meso-Y به دست آمد. نتیجه‌های جذب سطحی گوگرد نشان داد که CeY مزوروزنه با ساختار سلسله مراتبی در حضور مقدار زیادی تولوئن یا سیکلوهگزن عملکرد گوگردزدایی بسیار بالاتری نسبت به CeY میکرو روزه دارد. مطالعه‌های FT-IR و مشخصه ساختار نشان می‌دهد که مزوروزنه جاذب برای جذب سطحی انتخابی گوگرد سودمند است، شاید به این دلیل که حجم سازوکار بزرگ شده موجب کاهش اثر نفوذ میکرو روزه در جاذب می‌شود، و بنابراین جذب غیر انتخابی تولوئن و سیکلوهگزن را کاهش می‌دهد [۹].

سه بعدی با مسیرهای عمودی و سینوسی است که این کانال‌ها با اتصال‌های درونی بهم متصل شده‌اند [۲۴]. از این رو زئولیت ZSM-5 به دلیل دارا بودن روزنه‌های مناسب و سطح مقطع بالا و سایت‌های اسیدی فراوان برای فرایند جذب ترکیب‌های گوگردی مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، ظرفیت جذب و گزینش پذیری، دو عامل مهم در گوگردزدایی توسط جاذب هستند که با تقویت آن‌ها می‌توان به گوگردزدایی عمیق دست یافت [۲۵]. به منظور افزایش ظرفیت جذب گوگرد و دسترسی بیش‌تر به سایت‌های درونی زئولیت، می‌توان با ایجاد روزنه‌های مزو^۱ در کنار روزنه‌های میکرو ذاتی زئولیت با استفاده از عملیات سیلیس زدایی^۲، بر محدودیت‌های نفوذ غلبه کرد [۲۶]. این روش به دلیل سادگی فرایند، اثر بخشی بالا و مقرون به صرفه بودن، به یک روش دلخواه برای ایجاد زئولیت مزوروزنه تبدیل شده است. این فرایند که در یک محیط قلیایی (باز آلی مانند TPAOH یا باز معدنی مانند NaOH) صورت می‌گیرد، با خارج کردن کنترل شده اتم‌های سیلیس، در عین حال که ساختار ذاتی MFI زئولیت ZSM-5 و اسیدیته آن را حفظ می‌کند، خلل و فرج نوینی در ساختمان بلوری زئولیت ایجاد می‌کند. در بیش‌تر این موارد از یک مرحله عملیات سیلیس زدایی زئولیت کلسینه شده با محلول قلیایی غلظت پایین (0.2 الی 0.5 M) در بازه دمایی $85-25^\circ\text{C}$ طی 30 min تا چندین ساعت برای ایجاد زئولیت‌های مزوروزنه استفاده شد. میزان سیلیس زدایی و حجم روزنه‌های مزو ایجاد شده به زمان و شدت عملیات بستگی دارد. در این شرایط، اتم‌های سیلیس از بلور زئولیت خارج شده و باعث کاهش نسبت Si/Al در زئولیت سیلیس زدایی شده می‌شود [۲۷]. در پژوهش‌های اخیر، پژوهشگران روش‌های گوناگونی را برای ایجاد روزنه‌های مزو در برای کاهش محدودیت نفوذ روزنه‌ای در فرایند گوگردزدایی جذبی ارایه دادند.

سبحان و همکاران اثر قالب CTAB^۳ را بر روی زئولیت ZSM-5 در فرایند گوگردزدایی جذبی مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش، زئولیت ZSM-5 سلسله مراتبی^۴، توانست بر محدودیت‌های نفوذ غلبه کند. ZSM-5 مزوروزنه طول مسیر نفوذ به سایت‌های درونی را کاهش داده و نه تنها با فلز نشانده شده (نیکل) تعامل قوی ایجاد کرده بلکه جذب را نیز تقویت کرده است. نتیجه‌ها نشان داد، هنگامی که ZSM-5 توسط محلول 1 M NaOH حل شد، اتم‌های سیلیس

(۱) Mesopores

(۳) Cetyltrimethylammonium bromide

(۵) Li

(۷) Fuping tian

(۲) Desillication

(۴) Hierarchical structure ZSM-5

(۶) Lewis

با این حال گزارش‌های اندکی در زمینه استفاده از زئولیت ZSM-5 مزوروزنه شده توسط محلول قلیایی (مخلوطی از TPAOH/NaOH) در فرایند گوگردزدایی جذبی موجود است. در این پژوهش، عملکرد زئولیت HZSM-5 مزوروزنه، در حذف ترکیب گوگردی موجود در مدل سوخت مورد بررسی قرار گرفت. روزنه‌های مزو تحت عملیات سیلیس‌زدایی با استفاده از بازهای NaOH و مخلوط TPAOH/NaOH در نسبت‌های مولی متفاوت، در ساختار زئولیت ایجاد شدند. عملیات گوگردزدایی جذبی در شرایط محیطی و در یک راکتور ناپیوسته، با استفاده از سوخت مایع ایزواکتان دارای ترکیب گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن، مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های آزمون‌های ساختاری همچون BET، XRD، FESEM و FTIR نشان داد که روزنه‌های مزو به خوبی در ساختار زئولیت ایجاد شدند و محدودیت نفوذ کاهش یافته‌است. مشاهده شد که با انجام عملیات سیلیس‌زدایی ظرفیت جذب همه نمونه‌های اصلاح شده نسبت به نمونه Parent، به بیش از ۲ برابر افزایش داشته است. همچنین، اثر زمان و دمای جذب و پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی نیز در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش، سدیم هیدروکسید (۹۹٪)، تترا پروپیل آمونیوم هیدروکسید (محلول ۴۰٪)، ایزواکتان (۹۹٪) و تیوفن (۹۹٪) از شرکت مرک خریداری شدند. همچنین زئولیت تجاری HZSM-5، با نسبت $SiO_2/Al_2O_3 = 40$ از شرکت Anten Chemical تهیه شد.

آماده‌سازی جاذب

در روش پیشنهادی اول که توسط رامیزر و همکاران ارائه شده است [۳۳]، ۳۰ g زئولیت Parent و ۱۰۰ ml محلول قلیایی NaOH ۰/۲ M به مدت ۳۰ min در دمای $85^\circ C$ در یک اتوکلاو تفلونی همراه با یک کندانسور بازگردانی مورد اختلاط قرار گرفتند. پس از پایان مدت زمان سیلیس‌زدایی برای متوقف کردن فرایند، با قرار گرفتن اتوکلاو در ظرف دارای آب یخ، به سرعت تا دمای محیط سرد شد. در ادامه با تصفیه دوغاب، رسوب جاذب به دست آمد و تا رسیدن pH به ۷، چندین بار با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد. یکک صافی شده در دمای $110^\circ C$ به مدت یک شبانه روز خشک شد.

به تازگی ژاوو^۱ و همکاران، پژوهش‌هایی در مورد ZSM-5 اصلاح شده به روش قلیایی انجام دادند و دریافتند که با ایجاد ساختار سلسله مراتبی، میزان جذب و روند جذب ماده جذب‌شونده در زئولیت ZSM-5 مزوروزنه، نسبت به زئولیت میکرووزنه افزایش چشمگیری داشته است [۲۹].

تجزیه و تحلیل نتیجه‌های آزمایشگاهی با استفاده از مدل‌های سینتیکی و ترمودینامیکی، یکی از روش‌های کارآمد برای شرح جزئیات فرایند می‌باشد که در کنار داده‌های آزمایشگاهی اطلاعات سودمندی را در اختیار می‌گذارد. از این رو بررسی جنبه‌های تجربی و نظری برای فرایند جذب بسیار دارای اهمیت می‌باشد. یانفی لو^۲ و همکاران، حذف تیوفن از مدل سوخت سیکلوهگزان با استفاده از زئولیت Y تبادل یونی شده را در یک سامانه ناپیوسته با انجام آزمایش‌های استاتیکی مورد بررسی قرار دادند. این گروه داده‌های تجربی فرایند جذب را با استفاده از مدل‌های سینتیکی سودو درجه اول، دوم و همچنین نفوذ درون ذره‌ای مورد بررسی قرار دادند. پارامترهای ترمودینامیکی که از مدل‌ها به دست آمد، نشان داد که جذب خود به خودی و گرمازا است. علاوه بر این، مشخص شد که CuAgY می‌تواند ۸۴/۵٪ از ظرفیت جذب گوگرد را پس از دو بار احیا حفظ کند [۳۰].

احیای جاذب نیز یک عامل مهم برای ارزیابی عملکرد و امکان‌سنجی فرایند گوگردزدایی جذبی می‌باشد. جاذب‌های زئولیتی با عملکرد احیا پذیری مناسب، به فرایند گوگردزدایی مقرون به صرفه و سازگار با محیط‌زیست کمک می‌کنند. در احیای گرمایی که مرسوم‌ترین روش بوده، جاذب‌های استفاده شده تحت جریان مداوم گاز قرار گرفته، به‌طور معمول هوا و یا نیتروژن، آرگون، هلیوم و هیدروژن، در دماهای به نسبت بالا احیا می‌شوند. مالدونادو^۳ و همکاران، زئولیت‌های CuY استفاده شده را تحت احیای گرمایی، تحت جریان هوا با دمای $350^\circ C$ و سپس تحت جریان هلیوم در دمای $450^\circ C$ قرار دادند، که حدود ۹۵٪ از ظرفیت جاذب‌ها بازیابی شدند. از طرف دیگر، همین گروه نشان داده است که فلزهایی که نیازی به مرحله کاهش ندارند (مانند نیکل) از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر می‌باشند [۳۱]. شایان ذکر است که دمای واجذب، نقش مهمی در روند احیا دارد. ژانگ^۴ و همکاران احیای زئولیت AgY را در هوای $350^\circ C$ و $450^\circ C$ انجام دادند و نشان دادند که دمای $450^\circ C$ منجر به احیای ۱۰۰٪ می‌شود، در حالی که دمای $350^\circ C$ منجر به تجزیه جزئی گوگرد جذب شده می‌شود [۳۲].

(۱) Zhao

(۳) Maldonado

(۲) Yanfei Lu

(۴) Zhang

جدول ۱ - شرایط اصلاح نمونه‌های زئولیت HZSM-5

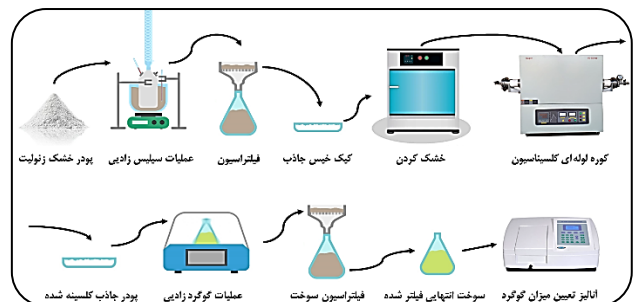
شرایط تبادل یون آمونیوم			شرایط آماده‌سازی جاذب مزوروزنه				نام
دما (°C)	زمان (h)	غلظت (M)	دما (°C)	زمان (h)	نسبت مولی (R)	غلظت (M)	
-	-	-	-	-	-	-	Parent
۸۰	۲	۱	۸۵	۰/۵	۰	۰/۲	DeH -0.2M
۸۰	۲	۱	۷۵	۲/۵	۰	۰/۵	DeH -0.5M
۸۰	۲	۱	۷۵	۲/۵	۰/۲	۰/۵	DeH -0.2R
۸۰	۲	۱	۷۵	۲/۵	۰/۴	۰/۵	DeH -0.4R
۸۰	۲	۱	۷۵	۲/۵	۰/۶	۰/۵	DeH -0.6R

در مرحله آخر نیز، نمونه‌های خشک شده با انجام سه مرحله متوالی عملیات تبادل یونی با محلول $1 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ ، در دمای 80°C و به مدت ۲ h، به فرم آمونیومی در آمدند. پس از آن، نمونه‌ها مجدداً صافی، شستشو و به مدت یک شبانه روز خشک شدند. سرانجام، نمونه‌های خشک شده به مدت ۵ h و در دمای 550°C ، در کوره با جریان هوای دینامیکی قرار گرفتند و به فرم پروتونی تبدیل شدند. اطلاعات کلی شرایط آماده‌سازی جاذب‌های زئولیتی در جدول ۱ شرح داده شده است.

همچنین شکل ۱، ستاپ آزمایشگاهی مورد استفاده در عملیات سیلیس‌زدایی و همچنین ادامه روند کار تا مرحله گوگردزدایی را نشان می‌دهد.

شناسایی ساختار

الگوهای پراش اشعه ایکس^۱ نمونه‌های زئولیت، توسط پراش سنج X-pert PW3064/60، با استفاده از تابش $\text{Cu } \alpha\text{ka}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) در دمای اتاق به‌دست آمد. داده‌های این آزمون در بازه 5° الی 80° با گام 0.05° ثبت شد. بلورینگی نسبی نمونه‌های زئولیتی بر اساس مجموع سطح زیر پیک‌های بازه $25^\circ - 22.5^\circ$ در نمونه‌های سیلیس‌زدایی شده نسبت به نمونه Parent ZSM-5 به عنوان نمونه مرجع (که بلورینگی آن ۱۰۰٪ در نظر گرفته شده است) محاسبه شد [۳۴]. همچنین از معادله دبی-شرر $L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$ و داده‌های XRD در بازه $10^\circ - 20^\circ$ برای محاسبه اندازه متوسط بلورها استفاده شد. در این معادله L اندازه متوسط بلورها (بر حسب نانومتر)، K فاکتور شکل بلور (به طور معمول ~ 0.9)، λ طول موج اشعه ایکس دستگاه (نانومتر)، β پهنای کامل قله در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) در زاویه پراش (2θ) و θ نیز زاویه پراش (بر حسب درجه) می‌باشند [۲۵].

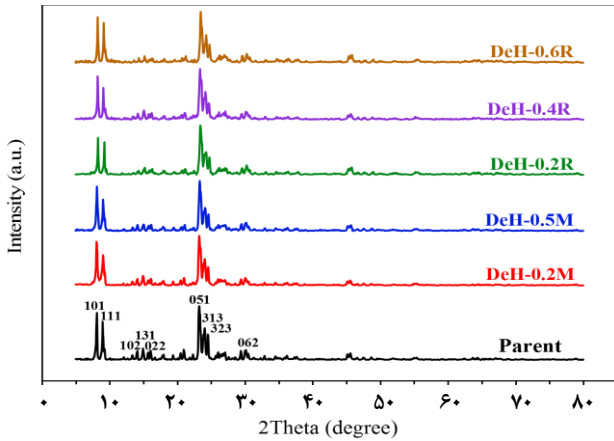


شکل ۱ - نمایی از ستاپ آزمایشگاهی عملیات سیلیس‌زدایی و گوگردزدایی

در روشی دیگر، نمونه Parent با محلول خالص 0.5 M NaOH سیلیس‌زدایی شد. در شروع عملیات نخست 10 g نمونه Parent و 100 ml محلول قلیایی با غلظت 0.5 M NaOH به یک اتوکلاو تفلونی همراه با یک کندانسور بازگردانی اضافه شد. دوغاب به دست آمده به مدت $2/5 \text{ h}$ تحت هم‌زدن مغناطیسی، در دمای 75°C به وسیله حمام روغن گرما داده شد [۲۸]. و ادامه روند تا رسیدن به فراورده نهایی مانند روش ذکر شده تکرار شد. با انجام آنالیزهای اولیه و آزمایش‌های عملکرد گوگردزایی که در قسمت نتیجه‌ها گنجانده شده، مشخص شد که نمونه 0.5 M NaOH عملکرد بسیار بالاتری نسبت به نمونه 0.2 M NaOH دارد. از این رو در ادامه آماده‌سازی نمونه‌های آتی، روش دوم به عنوان روش پایه انتخاب شد. در ادامه زئولیت Parent با مخلوطی از TPAOH/NaOH، تحت اصلاح قلیایی قرار گرفت که در این روش غلظت هر یک از محلول‌ها 0.5 M در نظر گرفته شد. نمونه‌های سیلیس‌زدایی شده در این روش، به عنوان DeH-xR نامگذاری شدند که در این نام گذاری، x به نسبت مولی $\text{TPAOH}/(\text{NaOH}+\text{TPAOH})$ (با عنوان R) اشاره دارد. برای یک محلول خالص NaOH، $x=0.0$ و برای مخلوط TPAOH/NaOH، x بین 0.2 تا 0.6 متغیر است.

(۱) X-ray diffraction (XRD)

(۲) Debye-Scherrer equation



شکل ۲ - الگوهای پراش نمونه‌های Parent و اصلاح شده

گوگردی در زمان‌های گوناگون: ۰/۵، ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت تا رسیدن به حالت تعادل، اندازه‌گیری شد و مدل‌های ریاضی موجود بر روی این نمودارها منطبق شدند. همچنین ترمودینامیک جذب نمونه پهنه، در دماهای ۲۵، ۳۵، ۵۰، ۶۵ و ۸۰ °C محاسبه شد و مورد بررسی قرار گرفت.

در بحث گوگردزدایی جذبی، برای مقایسه‌ای جامع از عملکرد جذب‌ها با شرایط آزمایشی متفاوت، شاخصی با نام ظرفیت جذب گوگرد (q (mgS/g)) تعریف شده است. هرچقدر این شاخص بالاتر باشد، عملکرد آن جذب نسبت به جذب‌های دیگر بهتر خواهد بود. با استفاده از معادله (۱) ظرفیت جذب گوگرد قابل محاسبه است:

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

که در این معادله V حجم سوخت مدل (L)، $m_{\text{adsorbent}}$ جرم جذب مصرفی (g) بوده و C_i و C_e به غلظت اولیه و تعادلی گوگرد در سوخت (mg/L) اشاره دارند. همچنین درصد حذف ترکیب‌های گوگردی نیز از معادله (۲) محاسبه شدند:

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

نتیجه‌ها و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس

آزمون XRD، برای ارزیابی تغییر در بلورینگی نسبی نمونه‌های اصلاح شده استفاده می‌شود. شکل ۲ نتیجه‌های آزمون XRD نمونه‌های اصلاح شده با محلول‌های قلیایی را نشان می‌دهد.

ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ k با استفاده از دستگاه ASAP 2020 ساخت شرکت Micromeritics در بازه فشار نسبی $p/p_0=0/0.5-0/0.99$ اندازه‌گیری شد. مساحت سطح کل (S_{BET}) با استفاده از روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) در بازه فشار نسبی $p/p_0=0/0.5-0/0.25$ محاسبه شد، و حجم کل سازوکار از مقدار نیتروژن جذب شده در فشار نسبی $p/p_0=0/0.99$ محاسبه شد. برای ارزیابی سطح روزه‌های مزو (S_{meso}) و حجم روزه‌های میکرو (V_{Micro})، در بازه فشار نسبی $p/p_0=0/0.1-0/0.4$ روش t-plot استفاده شد.

بررسی ریخت‌شناسی و اندازه ذره‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی FE-SEM Model: MIRA3 TESCAN, USA انجام گرفت. به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها برای عکس برداری، همه نمونه‌ها با یک لایه نازک از طلا پوشانده شدند تا اثرهای شارژ را کاهش دهد.

طیف سنجی فروسرخ یک روش معمول برای مطالعه و شناسایی پیوندهای ارتعاشی زئولیت حین فرایند جذب و عملیات کاتالیستی است. در این آزمون پودرهای زئولیتی به روش دیسک فشرده KBr در بازه طول موج $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری شدند. میزان تیوفن^۱ و دی‌بنزوتیوفن^۲ موجود در سوخت، در پیش و پس از انجام آزمایش گوگردزدایی، با استفاده از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش^۳ مدل UNICO SQ-2800 UV-Visible Spectrophotometer به ترتیب در ۲۳۰ و ۳۲۵ nm اندازه‌گیری شد.

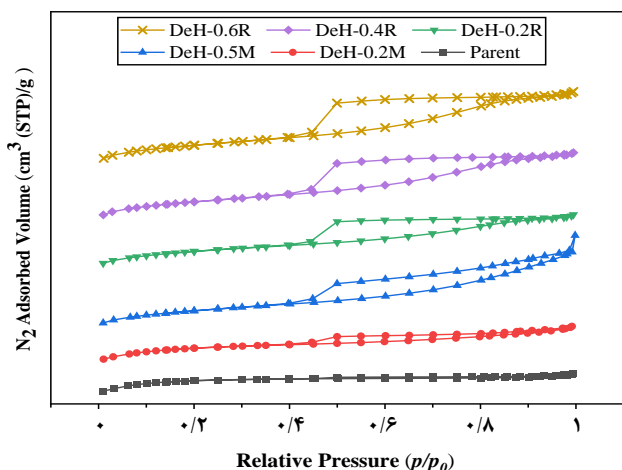
آزمایش جذب

عملکرد گوگردزدایی جذبی توسط سوخت‌های مدل مورد بررسی قرار گرفت. سوخت‌های مدل با افزودن ۱۰۰۰ mg/L از تیوفن و دی‌بنزوتیوفن به حلال ایزواکتان، به دست آمدند و به صورت MF1 و MF2 نام‌گذاری شدند. آزمایش جذب در یک سامانه ناپیوسته در دمای اتاق (۲۵ °C) و فشار اتمسفر (۱ atm) انجام شد. در هر آزمون، ۰/۲ g جذب خشک و ۱۰ ml سوخت مدل در یک بطری شیشه‌ای در بسته، به مدت ۴ h تحت همزن مداوم قرار گرفتند. پس از گذشت ۴ h، مدل سوخت گوگردزدایی شده و جذب با تصفیه از هم جدا شدند، و غلظت ترکیب گوگردی در سوخت مدل پیش و پس از جذب، با استفاده از یک دستگاه طیف‌سنج فرابنفش مشخص شد. به منظور بررسی سینتیک جذب، جذب ترکیب‌های

(۱) Thiophene

(۳) UV-Visible Spectrophotometer

(۲) Dibenzothiophene



شکل ۳ - ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن نمونه‌های Parent و اصلاح شده

می‌شود [۳۶]. ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن نمونه Parent، تنها ایزوترم نوع I را نشان می‌دهد که این مشخصه مواد میکروپوروزنه بدون داشتن مزوروزنه است (شکل ۳). همان‌گونه که در جدول ۳ نیز ذکر شده‌است، مساحت سطح کل و حجم کل سازوکار نمونه Parent به ترتیب $355/1 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0/174 \text{ cm}^3/\text{g}$ بوده که نسبت به نمونه‌های اصلاح شده بسیار پایین هستند. همچنین نمودار BJH نمونه Parent نیز، عدم وجود روزنه‌های مزو را تأیید می‌کند.

از طرف دیگر، نمونه‌های DeH-xR ایزوترم نوع IV همراه با یک حلقه پسماند در فشار نسبی بالاتر از $p/p_0 = 0/4$ را از خود نشان دادند، که شکل‌گیری یک سامانه متخلخل سلسله مراتبی مرکب از روزنه‌های میکرو و مزو را تأیید می‌کند [۳۶]. با توجه به شکل ۳، نمونه‌های اصلاح شده با مخلوط TPAOH/NaOH نسبت نمونه اصلاح شده با NaOH خالص، سیر تغییر حالت حلقه پسماند کم‌تری مشاهده می‌شود که می‌تواند گواهی بر سیلیس‌زدایی ملایم‌تر مخلوط TPAOH/NaOH نسبت به NaOH خالص باشد. این گفته تفاوت بین توزیع اندازه روزنه‌ها^۲ مزو نمونه‌های سیلیس‌زدایی شده، با مخلوط TPAOH/NaOH و NaOH خالص را که در شکل ۴ نشان داده شده، را تأیید می‌کند. این امر ممکن است به دلیل وجود کاتیون‌های TPA^+ باشد که به سطح زئولیت متصل می‌شوند و از بلورهای زئولیت در برابر حمله یون‌های OH^- و تخریب گسترده طی فرایند سیلیس‌زدایی محافظت می‌کنند. در نتیجه اثر حفاظتی کاتیون‌های TPA^+ ، روزنه‌های مزو باریک و یکدست‌تری در بلورهای زئولیت در مقایسه با سیلیس‌زدایی با NaOH خالص،

جدول ۲ - بلورینگی و اندازه متوسط بلور نمونه‌های Parent و اصلاح شده

نام نمونه	بلورینگی نسبی (%) ^a	اندازه متوسط بلور (nm) ^b
Parent	۱۰۰	۵۳/۹۵
DeH-0.2M	۹۲/۳۷	۵۱/۴۵
DeH-0.5M	۸۶/۰۲	۴۰/۴۶
DeH-0.2R	۸۸/۹۰	۴۰/۴۷
DeH-0.4R	۹۰/۵۳	۴۴/۲۴
DeH-0.6R	۸۶/۱۲	۴۰/۴۷

^a محاسبه شده به صورت: مجموع سطح زیر پیک‌های بازه $25^\circ - 22/5^\circ = 2\theta$ نمونه‌های اصلاح شده نسبت به نمونه Parent، ^b محاسبه شده از معادله دی‌بی-شرر در بازه $10^\circ - 2\theta$

با مقایسه الگوهای پراش نمونه‌ها با یکدیگر، می‌توان مشاهده کرد که ساختار ذاتی MFI زئولیت ZSM-5 طی فرایند سیلیس‌زدایی حفظ شده و هیچ فاز نوینی در آن‌ها شکل نگرفته است.

نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون XRD نشان می‌دهد که ساختار ذاتی MFI زئولیت پس از سیلیس‌زدایی با NaOH خالص و یا مخلوط TPAOH/NaOH ثابت مانده و نمونه‌های اصلاح شده بلورینگی خود را حفظ کرده‌اند و کاهش اندکی داشته‌اند. از این رو الگوهای XRD نمونه Parent و نمونه‌های اصلاح شده شبیه به هم هستند [۳۵]. نتیجه‌های بلورینگی نسبی و اندازه بلور نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است.

همان‌گونه که از جدول ۲ مشخص است، بلورینگی نمونه‌های سیلیس‌زدایی شده به ترتیب: $\text{DeH-0.4R} < \text{DeH-0.2M} < \text{Parent} < \text{DeH-0.2R} < \text{DeH-0.5M} < \text{DeH-0.6R}$ ، کاهش داشته است. با افزایش نسبت مولی TPAOH در محلول قلیایی، میزان تخریب ساختار بلوری زئولیت ZSM-5 به مرور کاهش پیدا کرده است. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که تخریب باز معدنی NaOH نسبت به باز آلی TPAOH شدیدتر بوده و ساختار بلوری را بیش‌تر تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۵].

ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن

ایزوترم‌های جذب و واجذب نیتروژن و منحنی توزیع اندازه روزنه‌های BJH نمونه‌ها به ترتیب در شکل ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است و ویژگی‌های بافتی نمونه‌ها نیز در جدول ۳ خلاصه شده است. با انجام اصلاح‌های قلیایی، اتم‌های سیلیس از سطح و یا درون زئولیت ZSM-5 زدوده می‌شوند. حذف این اتم‌ها از زئولیت، منجر به تغییر در سطح کل، حجم سازوکار و توزیع اندازه سازوکار

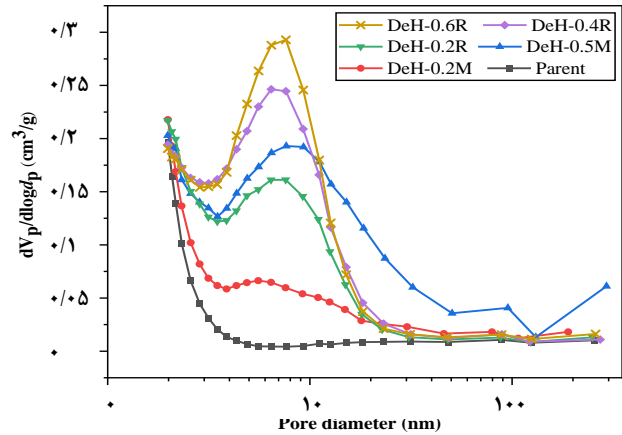
(۱) hysteresis loop

(۲) Pore size distribution

خالص تخریب شده است. همچنین ساختار و شکل بلوری زئولیت حین عملیات سیلیس زدایی حفظ شده است که نشان می‌دهد، اتم‌های سیلیس به درستی زودوده شده‌اند. تصویرهای FESEM توضیحات پیشین را در اثر حافظی کاتیون‌های TPA^+ از تخریب گسترده سطح زئولیت حین عملیات سیلیس زدایی را تأیید می‌کند.

تبدیل فوریه طیف فروسرخ

طیف تبدیل فوریه فروسرخ برای نمونه Parent و نمونه‌های سیلیس زدایی شده در بازه طول موج $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ دریافت شده است. نتیجه‌ها این طیف اطلاعات سودمندی در معادله با ارتعاش‌ها چارچوب زئولیت می‌دهد. به طور کلی ارتعاش‌ها باندهای زئولیت به دو دسته تقسیم می‌شوند: ارتعاش‌ها شبکه‌ای غیر حساس به ساختار و ارتعاش‌ها شبکه‌ای حساس به ساختار. دسته اول یعنی ارتعاش‌ها شبکه‌ای غیر حساس خود به سه دسته ارتعاش‌ها کششی نامتقارن در بازه $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش‌ها کششی متقارن در بازه $600-400 \text{ cm}^{-1}$ و ارتعاش‌ها خمشی در محدوده $750-850 \text{ cm}^{-1}$ تقسیم می‌شوند. همچنین ارتعاش‌ها شبکه حساس نیز شامل ارتعاش‌ها کششی نامتقارن، ارتعاش‌ها کششی متقارن، ارتعاش‌ها حلقه‌ای دوتایی و ارتعاش‌ها در حال باز شدن روزنه‌ها به ترتیب در بازه‌های $1150-1050 \text{ cm}^{-1}$ ، $820-750 \text{ cm}^{-1}$ ، $500-650 \text{ cm}^{-1}$ و $420-300 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. با توجه به شکل ۶، در همه نمونه‌ها ارتعاش‌ها مشخصی در اطراف طول موج های 440 ، 540 ، 790 ، 1050 و 1215 cm^{-1} قابل دیدن است. همان‌گونه که پیش‌تر گفته شد این ارتعاش‌ها مشخصه‌های ساختاری زئولیت ZSM-5 می‌باشند. باند جذب در طول موج 450 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌ها خمشی پیوندهای TO_4 ($T=Si, Al$) در حلقه‌های پنج عضوی می‌باشد. در ادامه باندهای جذب در طول موج 540 و 1215 cm^{-1} به ترتیب به مربوط به اتصال‌ها کششی حلقه‌های پنج عضوی و ارتعاش‌ها کششی نامتقارن بیرونی به علت حضور ساختارهای چهار شاخه‌ای حلقه‌های پنج عضوی می‌باشد. باندهای طول موج 796 و 1056 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌ها کششی متقارن بیرونی و ارتعاش‌ها نامتقارن درونی می‌باشند. مطابق شکل ۷، باندهای پهن گسترش یافته در طول موج‌های کم‌تر از 3500 cm^{-1} برهمکنش بین گروه‌های سیلانول در نتیجه نقص درونی را نشان می‌دهد. همچنین پیک‌های موجود در بازه $3800-3500 \text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده وجود گروه‌های هیدروکسیلی در نمونه‌های زئولیتی می‌باشند [۳۷].



شکل ۴ - منحنی توزیع اندازه روزنه‌های نمونه‌های Parent و اصلاح شده

به دست آمده می‌شود [۳۴]. همان‌گونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، نمونه Parent به طور کامل دارای روزنه‌های میکرو در بازه 2 nm می‌باشد و روزنه‌های دیگری برای این نمونه مشاهده نشده است. در همه نمونه‌ها در بازه 2 nm پیک روزنه میکرو دیده می‌شود که بر حفظ ساختار زئولیت و روزنه‌های ذاتی آن دلالت دارد. برای نمونه‌های اصلاح شده با مخلوط $TPAOH/NaOH$ ، پیک‌هایی مربوط به روزنه‌های مزو درون بلوری^۱ یکدست، در بازه 10 nm مشاهده شده که در همه سطح بلور پخش شده است. در مقابل، سیلیس زدایی به وسیله $NaOH$ خالص موجب تشکیل روزنه‌های مزو درون بلوری و بین بلوری^۲ در بازه‌های $10 \sim 90 \text{ nm}$ شده است.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

همان‌گونه که به روشنی در شکل ۵A قابل دیدن است، نمونه Parent ریخت‌شناسی مستطیلی یا شش ضلعی متداول ZSM-5 را نشان می‌دهد. بلور نمونه HZSM-5 Parent سطحی صاف دارد که عدم وجود روزنه‌های مزو در ساختار را تأیید می‌کند. اما اصلاح قلیایی باعث ایجاد تغییری چشمگیر در سطح زئولیت Parent می‌شود. علاوه بر این، تفاوت مشهودی بین ریخت‌شناسی نمونه‌های سیلیس زدایی شده با $NaOH$ خالص و با مخلوط $TPAOH/NaOH$ دیده می‌شود، که نشان می‌دهد سازوکار این دو روش با یکدیگر تفاوت دارد. در نمونه DeH-0.5M که در شکل ۵C قابل دیدن است، سطح زئولیت تغییر شکل محسوس داشته و برخی از قسمت‌های بلور زئولیت حین عملیات سیلیس زدایی با $NaOH$

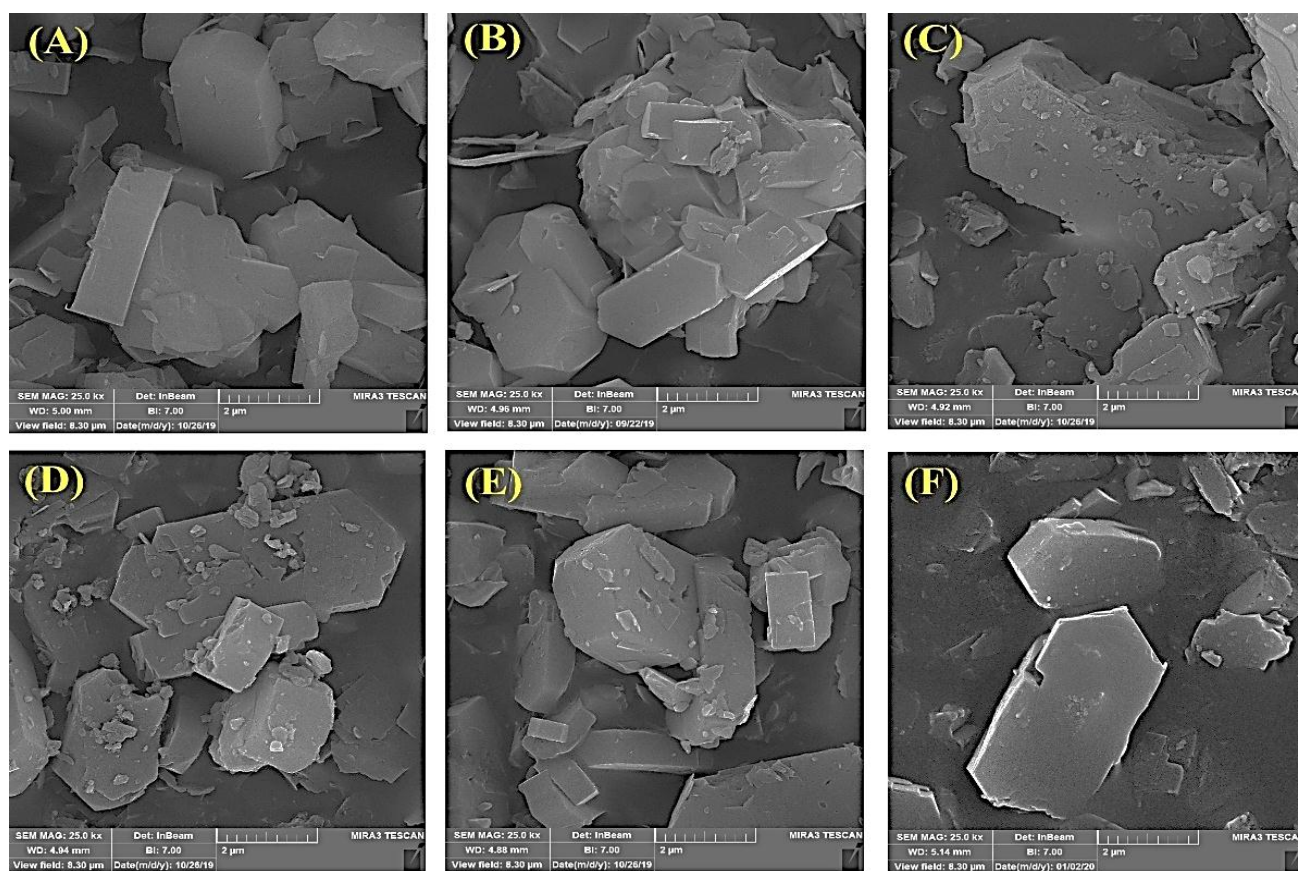
(۱) Intracrystalline

(۲) Intercrystalline

جدول ۳ - ویژگی‌ها بافتی نمونه‌های Parent و اصلاح شده

میانگین قطر روزنه‌ها (nm)	حجم روزنه‌ها (cm ³ /g)			مساحت سطح (m ² /g)			نام نمونه
	V _{Meso} ^f	V _{Micro} ^c	V _{Total} ^d	S _{Meso} ^c	S _{Micro} ^b	S _{BET} ^a	
۱/۹۶	۰/۰۵۵	۰/۱۱۹	۰/۱۷۴	۹۶/۱	۲۵۸/۹	۳۵۵/۱	Parent
۲/۳۲	۰/۱۰۱	۰/۱۱۲	۰/۲۱۳	۱۲۲/۸	۲۴۴/۶	۳۶۷/۵	DeH-0.2M
۳/۲۳	۰/۲۰۵	۰/۱۰۴	۰/۳۱۰	۱۵۷/۶	۲۲۶/۱	۳۸۳/۷	DeH-0.5M
۲/۶۸	۰/۱۵۰	۰/۱۰۹	۰/۲۵۹	۱۵۰/۸	۲۳۶/۲	۳۸۶/۹	DeH-0.2R
۲/۹۶	۰/۱۸۶	۰/۱۱۰	۰/۲۹۶	۱۶۱/۷	۲۳۸/۶	۴۰۰/۳	DeH-0.4R
۳/۲۱	۰/۱۹۷	۰/۱۱۱	۰/۳۰۸	۱۶۵/۵	۲۴۰/۴	۴۰۵/۹	DeH-0.6R

^a مساحت سطح کل BET، ^b مساحت سطح روزنه‌های میکرو محاسبه شده از روش t-plot، ^c مساحت سطح روزنه‌های مزو محاسبه شده به صورت S_{BET}-S_{Micro}، ^d حجم کل روزنه‌ها در p/p₀=۰/۹۹، ^e حجم روزنه‌های میکرو محاسبه شده از روش t-plot، ^f حجم روزنه‌های مزو محاسبه شده به صورت V_{Total}-V_{Micro}

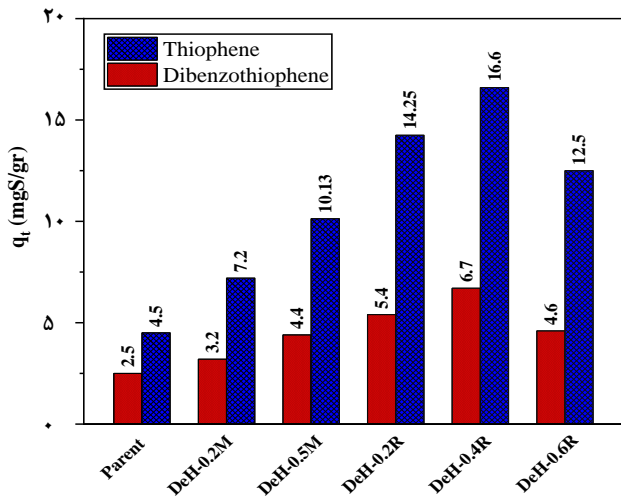


شکل ۵ - تصاویرهای FESEM نمونه‌های: (A) Parent، (B) DeH-0.2M، (C) DeH-0.5M، (D) DeH-0.2R، (E) DeH-0.4R، (F) DeH-0.6R

عملکرد گوگردزادایی جذبی

در این پژوهش به منظور سنجش قدرت و عملکرد جاذب‌ها، سوخت‌های مدل به وسیله ترکیب‌های گوگردی گوناگونی تهیه شد که بدین منظور استفاده شده‌است. علت استفاده از تیوفن و دی‌بنزوتیوفن در این پژوهش استفاده از ترکیب‌های گوگردی است که به وفور در سوخت بنزین و گازوئیل یافت می‌شوند و حذف آن‌ها

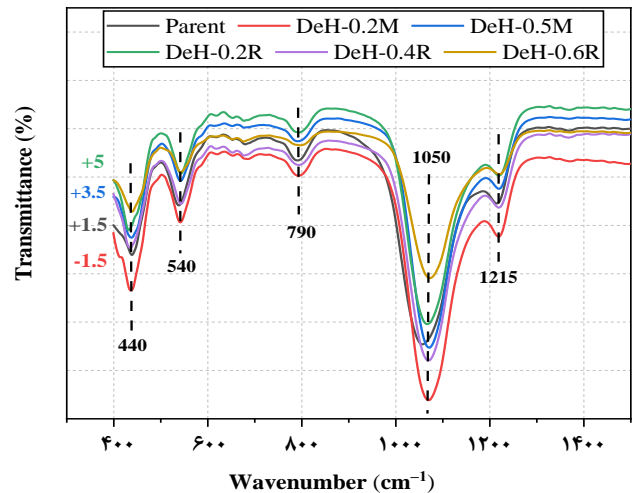
به روش گوگردزادایی هیدروژنی بسیار دشوار و پرهزینه می‌باشد. در شکل ۸ نتیجه‌های به‌دست آمده از گوگردزادایی جذبی بر مبنای ظرفیت جذب برای همه نمونه‌ها ارائه شده‌است. ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن، طبق سازوکارهای جذب کمپلکس- π و برهمکنش مستقیم S-M با سایت‌های اسیدی فعال زئولیت تشکیل پیوند می‌دهند و بر روی آن جذب می‌شوند. از مهم‌ترین سایت‌های



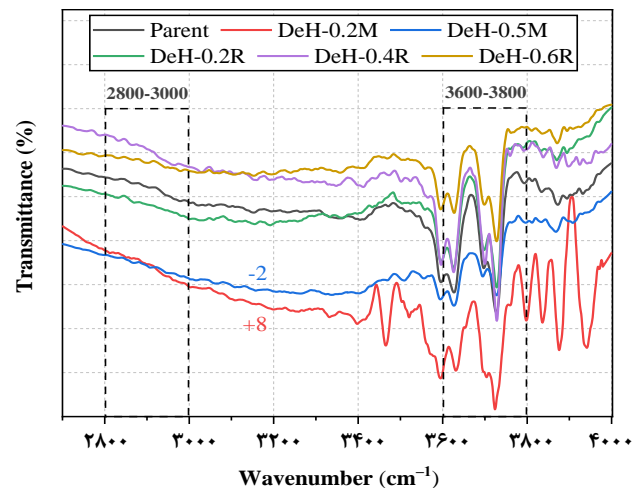
شکل ۸ - ظرفیت جذب تیوفن و دی‌بنزوتیوفن برای نمونه‌های Parent و اصلاح شده

شدن باعث می‌شود تا احتمال به دام افتادن ترکیب‌های تیوفن در درون روزنه‌ها کاهش یافته و موجب بسته شدن روزنه‌ها و کاهش سطح مؤثر برای فرایند جذب شود. همچنین، ترکیب‌های گوگردی که با سایت اسیدی برونشستد وارد واکنش می‌شوند، پیوند مقاوم‌تری ایجاد می‌کنند و احیا کردن زئولیت را دشوارتر می‌کنند [۳۹، ۴۰].

مطابق نتیجه‌های ارایه شده در شکل ۸، در بین نمونه‌های آزمایش شده نمونه Parent کم‌ترین ظرفیت جذب تیوفن را با مقدار سطح کم (۳۵۵/۱ m²/g)، عدم دسترسی به سطوح درونی و ساختار میکروروزنه یکدست در زئولیت باشد. همچنین به روشنی مشخص است که نمونه DeH-0.2M نسبت به نمونه DeH-0.5M ۶٪ جذب پایین‌تری دارد و علت آن، شکل‌گیری کم‌تر روزنه‌های مزو به مقدار ۱۲۲/۸ m²/g در مقایسه با ۱۵۷/۶ m²/g برای نمونه DeH-0.5M، حین عملیات سیلیس‌زدایی در روش پیشنهادی یاد شده بوده است. نمونه DeH-0.2R به دلیل استفاده از مخلوط TPAOH/NaOH تحت تخریب ملایم‌تری قرار گرفته و با داشتن روزنه‌های مزو باریک‌تر و ساختاری سلسه مراتبی مسنجم‌تر نسبت به نمونه DeH-0.5M، جذب تیوفن در آن با ۵٪ افزایش، به مقدار ۱۴/۲۵ mgS/g رسیده است. نمونه DeH-0.4R با داشتن روزنه‌های مزو بالا و حفظ روزنه‌های میکرو بیش‌ترین میزان ظرفیت جذب تیوفن ۱۶/۶ mgS/g را از خود نشان داده است. با افزایش نسبت TPAOH/NaOH به مقدار ۰/۶، اثر حفاظتی کاتیون‌های TPA⁺ بیش‌تر شد و ظرفیت جذب تیوفن



شکل ۶ - طیف FT-IR نمونه‌های Parent و اصلاح شده در بازه ۴۰۰-۱۴۰۰ cm⁻¹



شکل ۷ - طیف FT-IR نمونه‌های Parent و اصلاح شده در بازه ۲۸۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹

اسیدی که در گوگردزدایی جذبی اهمیت بالایی دارد، سایت اسیدی لوئیس می‌باشد که نقش مهمی در جذب ایفا می‌کند [۳۸]. با وجود این که در ساختار زئولیت سایت‌های اسیدی برونشستد^۱ نیز موجود می‌باشد، دلخواه است که ترکیب‌های گوگردی با سایت‌های اسیدی لوئیس تشکیل پیوند دهند. ترکیب‌های گوگردی مخصوصاً تیوفن بر روی این باندها (برونشستد) دستخوش تغییر شده و اولیگومره می‌شوند. این امر سبب شده تا مولکول‌های کوچک تیوفن به جای جذب شدن و تشکیل کمپلکس، وارد واکنش شده و به ملکول‌های بزرگ‌تری تبدیل شوند و عملیات جذب را مختل کنند. همچنین این اولیگومره

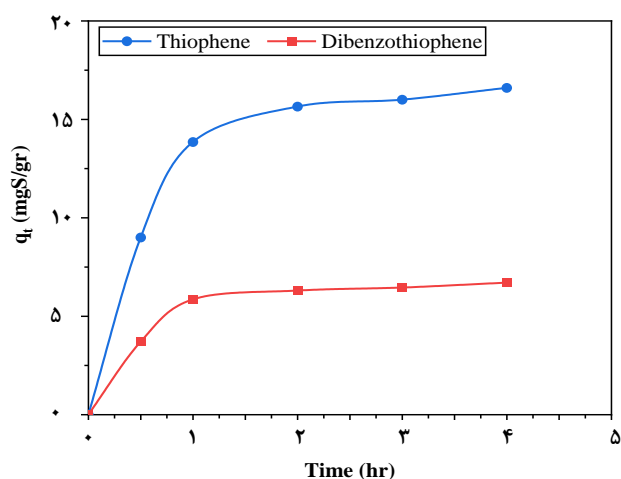
(۱) Brønsted

جدول ۴ - نتیجه‌های گوگردزادایی از سوخت مدل دارای تیوفن (MF1)

درصد حذف	غلظت اولیه گوگرد بر حسب (mg/L)		نام نمونه
	غلظت نهایی گوگرد	غلظت اولیه گوگرد	
۹	۹۱۰	۱۰۰۰	Parent
۱۴/۴	۸۵۶	۱۰۰۰	DeH-0.2M
۲۰/۲۶	۷۹۷	۱۰۰۰	DeH-0.5M
۲۸/۵	۷۱۵	۱۰۰۰	DeH-0.2R
۳۳/۲	۶۶۸	۱۰۰۰	DeH-0.4R
۲۳/۸	۷۶۲	۱۰۰۰	DeH-0.6R

جدول ۵ - نتیجه‌های گوگردزادایی از سوخت مدل دارای دی‌بنزوتیوفن (MF2)

درصد حذف	غلظت اولیه گوگرد بر حسب (mg/L)		نام نمونه
	غلظت نهایی گوگرد	غلظت اولیه گوگرد	
۵	۹۵۰	۱۰۰۰	Parent
۶/۴	۹۳۶	۱۰۰۰	DeH-0.2M
۸/۸	۹۱۲	۱۰۰۰	DeH-0.5M
۱۰/۸	۸۹۲	۱۰۰۰	DeH-0.2R
۱۳/۴	۸۶۶	۱۰۰۰	DeH-0.4R
۹/۲	۹۰۸	۱۰۰۰	DeH-0.6R



شکل ۹ - روند جذب تیوفن و دی‌بنزوتیوفن بر اساس زمان توسط جاذب DeH-0.4R

همچنین، مطابق نتیجه‌های به دست آمده در قسمت سینتیک جذب، جذب ترکیب‌های گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن به دو بخش کلی تقسیم می‌شود. بخش اول، که جذب ترکیب‌های گوگردی به سرعت رخ می‌دهد که به علت جذب در ساعت‌های اولیه، همه سایت‌های فعال و روزنه‌های زئولیت خالی هستند و ظرفیت جذب به سرعت افزایش یافته و به مقدار $15/65 \text{ mgS/g}$ می‌رسد. در ادامه در بخش دوم، ترکیب‌های گوگردی به تدریج جذب شده و با یک نرخ کنترل شده ادامه پیدا می‌کند تا سرانجام زئولیت به حالت اشباع رسیده و ظرفیت جذب با افزایش ناچیز به مقدار $16/6 \text{ mgS/g}$ می‌رسد. ادامه دادن فرایند جذب پس از این زمان توجیه علمی و اقتصادی نداشته و عملیات جذب در این نقطه متوقف شده و جاذب به بخش احیا منتقل می‌شود. همان‌گونه که مشخص است ترکیب گوگردی دی‌بنزوتیوفن به علت اندازه بزرگ‌تر و بار الکترونی بیش‌تر، به سرعت بر روی سطح جذب شده و به تعادل رسیده است.

نمونه DeH-0.6R، با ۱۰٪ کاهش به مقدار $12/5 \text{ mgS/g}$ رسیده است. از این رو می‌توان نتیجه گرفت ایجاد روزنه‌های مزو با حفظ روزنه‌های میکرو، ساختار سلسله مراتبی، مساحت سطح بالا و افزایش دسترسی به سایت‌های فعال درونی علل اصلی جذب بالای تیوفن هستند [۴۱]. همچنین ظرفیت جذب دی‌بنزوتیوفن نسبت به تیوفن برای همه جاذب‌ها کاهش شدیدی داشته است. علت این کاهش، اندازه بزرگ این ترکیب گوگردی بوده که با جذب شدن بر روی سطح و درون روزنه‌های جاذب، به ترتیب موجب کاهش دسترسی به مکان‌های فعال و پر شدن روزنه‌ها می‌شود.

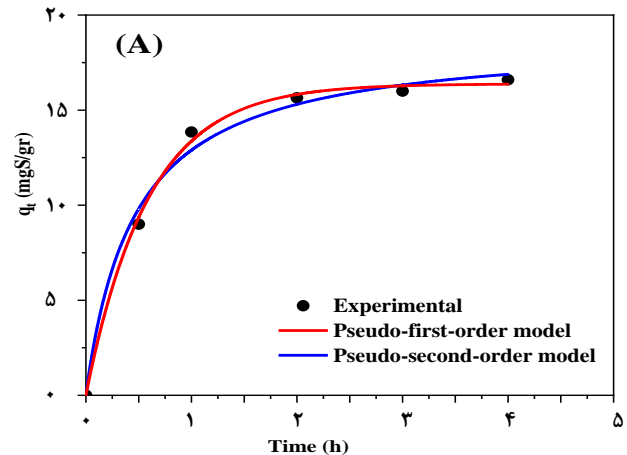
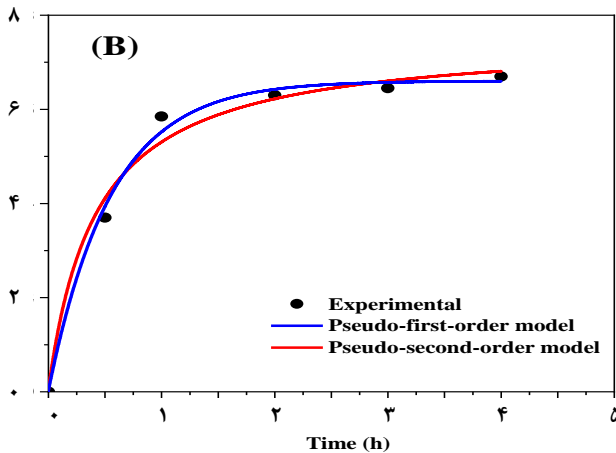
با مقایسه‌ای که در جدول ۶ بین جاذب بهینه (DeH-0.4R) و دیگر جاذب‌های غربال مولکولی مراجع انجام شده، مشاهده می‌شود که جاذب بهینه‌ای که در این پژوهش به دست آمده، به دلیل اصلاح‌های قلبیایی صورت گرفته بر روی آن از ظرفیت جذب بالایی برخوردار می‌باشد. با توجه به نتیجه‌های خوبی که برای این زئولیت در این پژوهش به دست آمده شد، برای پژوهش‌های آتی می‌توان به بررسی عملیات آلومینیوم‌زدایی با محلول‌های گوناگون اسیدی، بررسی عملیات آلومینیوم‌زدایی و سیلیس‌زدایی به صورت مکمل و گوگردزادایی در یک سامانه پیوسته پرداخت.

بررسی اثر زمان در جذب

در مبحث جذب، زمان تماس بین جاذب و جذب شونده یکی از فاکتورهای تعیین‌کننده برای قدرت جاذب می‌باشد. دانستن زمان بهینه برای تعیین بیش‌ترین بازده جاذب امری ضروری می‌باشد. روند جذب ترکیب گوگردی تیوفن و دی‌بنزوتیوفن برای نمونه بهینه (DeH-0.4R) در شکل ۹ نشان داده شده است. این روند نشان می‌دهد که در ساعت‌های اولیه میزان جذب با سرعت بیش‌تری افزایش داشته و پس از مدت زمان به تقریب ۲ ساعت، سایت‌های فعال زئولیت اشغال شده، سرعت جذب به تدریج کاهش یافته و سرانجام به تعادل رسیده است [۴۲].

جدول ۶ - مقایسه جاذب‌های غربال مولکولی گوناگون در گوگردزایی جذبی از مدل سوخت دارای تیوفن

نوع جاذب	نوع اصلاح	ترکیب گوگردی	ظرفیت جذب (mgS/g)	مرجع
ZSM-5	اصلاح شده با مخلوط ۰/۵ M TPAOH/NaOH	تیوفن	۱۶/۶	پژوهش فعلی
ZSM-5	اصلاح شده با محلول ۱ M NaOH و CTAB	تیوفن	۱۴/۱	[۸]
ZSM-5	اصلاح شده با محلول ۰/۵ M NaOH	تیوفن	۱۴	[۲۸]
meso-Y	اصلاح شده با مخلوط ۰/۵ M TPAOH/NaOH	تیوفن	۱۲/۲	[۲۵]
meso-Y	اصلاح شده با محلول ۰/۸ M NaOH و EDTA	تیوفن	۱/۸۶۲	[۹]
meso-Y	اصلاح شده با محلول ۰/۰۹ M NaOH	تیوفن	۱/۶۵	[۴۱]



شکل ۱۰ - مدل‌های سودو درجه اول و دوم در جذب (A) تیوفن و (B) دی‌بنزوتیوفن برای جاذب DeH-0.4R

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad (۳)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (۴)$$

که در این معادله‌ها، q_t و q_e به ترتیب میزان جذب ترکیب گوگردی در حالت تعادل و زمان (mgS/g) را نشان می‌دهد. همچنین k ($\text{min}^{-1} \cdot (\text{mgS/g})^{1-n}$) ثابت سودو درجه اول و دوم را بیان می‌کند [۴۴].

همان‌گونه که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، مدل‌های سینتیک جذب سودو درجه اول و دوم، به خوبی با داده‌های تجربی منطبق شده‌اند. ضریب همبستگی R^2 (جدول ۷) مدل سودو درجه اول با مقدار ۰/۹۹۷، بیش‌تر از ضریب همبستگی سودو درجه دوم با مقدار ۰/۹۸۹ است، که نشان می‌دهد این مدل برای توصیف سینتیک جذب گوگردزایی مناسب‌تر می‌باشد. همچنین مقدار q_e محاسبه شده (۱۶/۳۸ mgS/g) از مدل سودو درجه اول و بسیار نزدیک به مقدار q_e (۱۶/۶ mgS/g) آزمایشی بوده که بهترین سازگاری را نشان می‌دهد. پارامترهای محاسبه شده از تحلیل سینتیک جذب در جدول ۷ گنجانده شده است.

سینتیک جذب

فرایند جذب برای یک جاذب متخلخل به طور کلی می‌تواند در چهار مرحله شناسایی شود: (۱) انتقال ماده حل شده از لایه حجیم اطراف جاذب به لایه مرزی، (۲) نفوذ فیلمی از ماده حل شده به سطح بیرونی جاذب، (۳) انتقال ماده حل شده از سطح جاذب به مکان‌های فعال درون ذره‌ای، (۴) جذب مولکول‌های ماده مورد نظر روی سطح جاذب. یک یا چند مرحله از این مرحله‌ها میزان جذب را کنترل می‌کند. مرحله‌های (۱) و (۴) به سرعت رخ می‌دهند به طوری که تنها دو مقاومت ارایه شده در مرحله‌های (۲) و (۳) هستند [۴۳]. در ادامه، چهار مدل سینتیک جذب شامل مدل‌های سودو درجه اول، سودو درجه دوم، مدل نفوذ درون ذره‌ای^۳ و الوویچ^۴، برای ارزیابی سینتیک فرایند جذب و همچنین تعیین سازوکار آن مورد ارزیابی قرار گرفت.

مدل‌های سینتیک سودو درجه اول و دوم

معادله‌های سودو درجه اول و دوم به صورت زیر می‌باشند:

(۱) Pseudo-First-Order

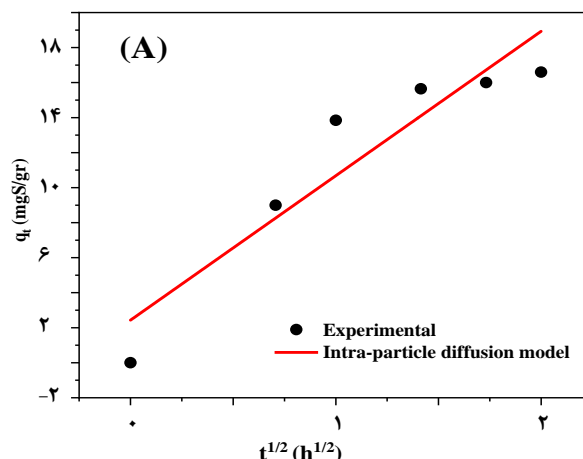
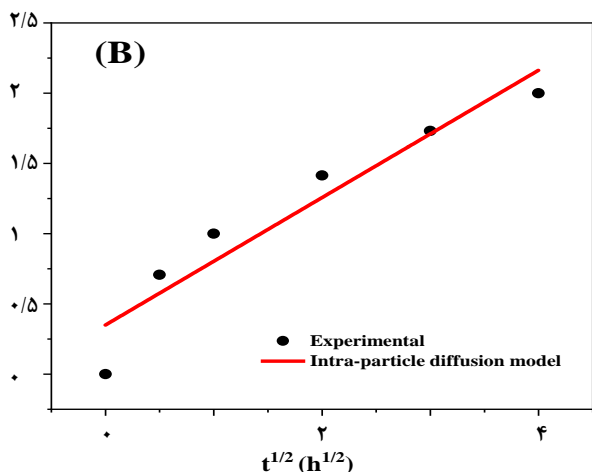
(۳) Intra-Particle Diffusion

(۲) Pseudo-Second-Order

(۴) Elovich Kinetic Model

جدول ۷ - نتیجه‌های پارامترهای مدل‌های سینتیکی سودو درجه اول و دوم

نام ترکیب	مدل سینتیکی							
	سودو درجه اول				سودو درجه دوم			
	q_t (exp.)	q_e (equ.)	k_1	R^2	q_t (exp.)	q_e (equ.)	K_2	R^2
تیوفن	۱۶/۶	۱۶/۳۸	۱/۷	۰/۹۹۷	۱۶/۶	۱۸/۸	۰/۱۱۵	۰/۹۸۹
دی‌بنزوتیوفن	۶/۷	۶/۶	۱/۸	۰/۹۹۲	۶/۷	۷/۵۲	۰/۳۲	۰/۹۸۱



شکل ۱۱ - مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی به‌دست آمده با مدل نفوذ درون ذره‌ای در جذب (A تیوفن و B) دی‌بنزوتیوفن برای جذب DeH-0.4R

جدول ۹ - نتیجه‌های پارامترهای مدل سینتیکی الویج

نام ترکیب	مدل سینتیکی الویج		
	R^2	β	α
تیوفن	۰/۸۵	۰/۲۹	۲/۱۴۵
دی‌بنزوتیوفن	۰/۸۵	۰/۷۶	۱/۰۹

جدول ۸ - نتیجه‌های پارامترهای مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای

نام ترکیب	مدل سینتیکی نفوذ درون ذره‌ای		
	R^2	C	k_d
تیوفن	۰/۸۵	۲/۴۲	۸/۲۵
دی‌بنزوتیوفن	۰/۸۹	۰/۳۵	۰/۴۵

جذب آلاینده‌های گوناگون از محلول‌ها استفاده شده است [۴۶].

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (۶)$$

در معادله (۶) (الویج)، α ثابت سرعت اولیه جذب (mg/g.min) و β ثابت واجذب (g/mg) می‌باشد.

نتیجه‌های پارامترهای الویج در جدول ۹ ارائه شده است. از شکل ۱۲ و نتیجه‌های جدول ۹ می‌توان دریافت که این مدل تطابق قابل قبولی با داده‌های آزمایشگاهی دارد.

اثر دما در فرایند گوگردزایی

اثر دما در این پژوهش برای جذب DeH-0.4R مورد مطالعه قرار گرفته است. دما به عنوان یکی دیگر از فاکتورهای مهم در فرایند جذب شناخته شده است که در شکل ۱۳ اثر آن در جذب ترکیب گوگردی تیوفن نشان داده شده است. همان‌گونه که از شکل

مدل نفوذ درون ذره‌ای

مدل نفوذ درون ذره‌ای (IPD) که توسط توسط وبر و موریس ارائه شده، به طور گسترده‌ای برای آنالیز سینتیک جذب استفاده شده است. که در این معادله به صورت زیر است:

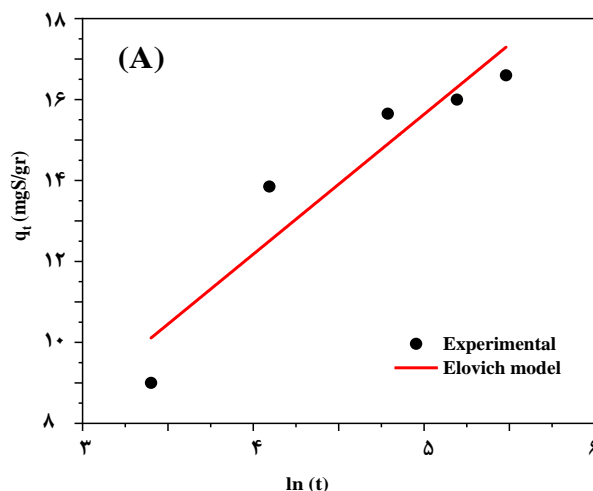
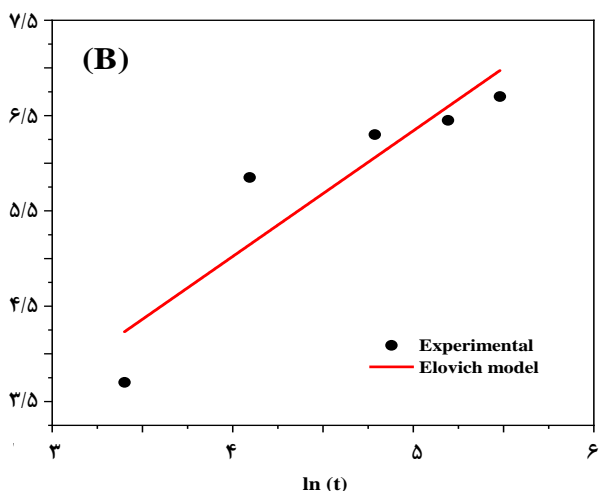
$$q_t = k_d \cdot t^{0.5} + C \quad (۴)$$

t نشانگر زمان (h)، C مقدار جدایش (mgS/g) و k (mg.min^{0.5}/g) شیب قسمت اولیه نمودار می‌باشند [۴۵].

نتیجه‌های به‌دست آمده از منطبق‌سازی این مدل بر داده‌های آزمایشگاهی در جدول ۸ ارائه شده است. همان‌گونه که از شکل ۱۱ نیز دیده می‌شود این مدل خطی تطابق به نسبت خوبی دارد.

مدل سینتیکی الویج

مدل الویج برای تعیین سینتیک در بحث جذب بر روی جامدهای ناهمگن استفاده می‌شود. همچنین مدل الویج برای توصیف فرایند



شکل ۱۲ - مقایسه نتیجه‌های آزمایشگاهی به دست آمده با مدل الوویچ در جذب (A) تیوفن و (B) دی‌بنزوتیوفن برای جاذب DeH-0.4R

ترمودینامیک جذب

مطالعه‌های ترمودینامیکی می‌تواند به ما در شناخت هر چه بیش‌تر فرایند جذب و انرژی پیوندها کمک کند. پارامترهای ترمودینامیکی، منعکس‌کننده امکان پذیری و خود به خودی بودن فرایندها، گرماگیر و گرمازا بودن واکنش و تغییرهای آنتروپی در طی عمل جذب می‌باشند. پارامترهای ترمودینامیکی مانند تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG) از معادله (۷) محاسبه می‌شود:

$$\Delta G = R.T. \ln k_d \quad (7)$$

که در این معادله k_d ، ثابت ترمودینامیک فرایند جذب (L/mg)، از معادله (۸) محاسبه می‌شود:

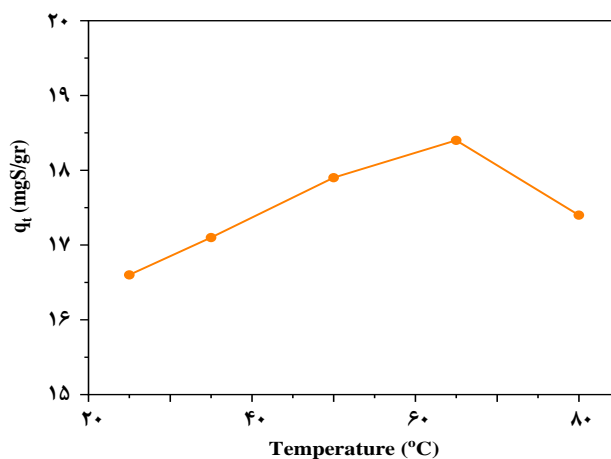
$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

به منظور تعیین پارامترهای تغییرهای آنتالپی و آنتروپی، نمودار خطی $\ln k_d$ بر حسب $\frac{1}{T}$ از معادله (۷) رسم شده و تغییرهای آنتالپی و آنتروپی از شیب خط و عرض از مبدا طبق معادله (۹) محاسبه شده است:

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R.T} \quad (9)$$

نتیجه‌های پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۱۰ خلاصه شده است. همچنین شکل ۱۴ منطبق‌سازی معادله‌های ترمودینامیکی بر داده‌های آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.

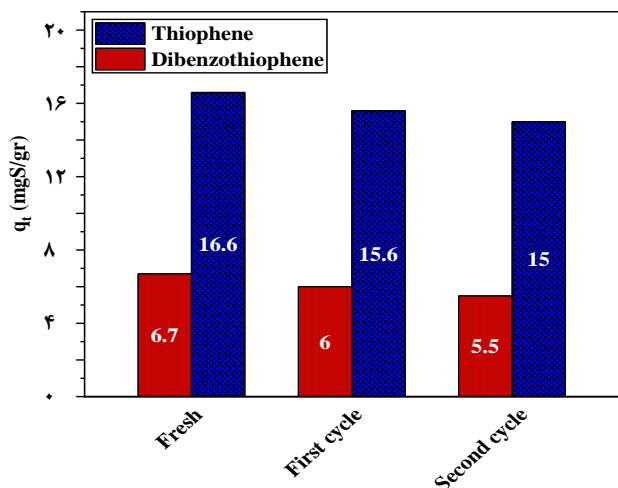
مطابق جدول ۹، مقدارهای مثبت تغییر انرژی آزاد گیبس ($\Delta G > 0$) نشان داد که جذب تیوفن بر روی DeH-0.4R یک فرایند غیر خود به خودی بوده و نیاز به انرژی برای غلبه بر انرژی فعال‌سازی و یا تشکیل کمپلکس فعال در ادامه فرایند جذب دارد [۴۸]. به عنوان یک قاعده کلی، اگر ΔG با افزایش دما مثبت‌تر



شکل ۱۳ - روند اثر دما بر روی جذب تیوفن توسط جاذب DeH-0.4R

مشخص است، با افزایش دما تا 65°C ، میزان جذب تیوفن به مقدار $1/10.8\%$ افزایش یافته و به ظرفیت جذب $18/4 \text{ mgS/g}$ رسیده است. در ادامه، با افزایش دما نمودار ظرفیت جذب سیر نزولی را طی کرده و با $1/0.5\%$ کاهش به ظرفیت جذب $17/4 \text{ mgS/g}$ است.

این ماهیت را می‌توان این‌طور توصیف کرد که افزایش دما، موجب باز شدن سازوکار جاذب (دسترسی بیش‌تر به سایت‌های فعال درونی) و تشکیل سایت‌های فعال روی سطح جاذب به دلیل شکسته شدن باند در دماهای بالا شود. علاوه بر این، سرعت نفوذ در سازوکار جاذب نیز با افزایش دما افزایش می‌یابد. سرانجام، در دمای بالاتر از 65°C رفته رفته گرما اعمال شده موجب شکسته شدن پیوندهای فیزیکی تیوفن با سطح جاذب شده و جذب کلی کاهش می‌یابد [۴۷].



شکل ۱۵ - ظرفیت جذب ترکیب‌ها گوگردی در چرخه‌های گوگردزدایی

نتیجه‌گیری

جاذب‌های زئولیتی HZSM-5 با ساختار سلسله مراتبی، تحت عملیات سیلیس‌زدایی با محلول NaOH و مخلوط TPAOH/NaOH در شرایط گوناگون با موفقیت آماده‌سازی شدند. جاذب سیلیس‌زدایی شده، در شرایط ۲/۵ h و ۷۵ °C (DeH-0.4R) بهترین عملکرد گوگردزدایی را از خود نشان داد. این جاذب قادر به حذف ۳۳۲ و ۱۳۴ mg/L تیوفن و دی‌بنزوتیوفن از سوخت مدل و دستیابی به ظرفیت جذب ۱۶/۶ و ۶/۷ mgS/g بود. بهبود در حذف گوگرد توسط این جاذب را می‌توان به مساحت سطح بالای آن تا ۴۰۰/۳ m²/g، وجود ساختار سلسله مراتبی و ایجاد هرچه بیش‌تر روزنه‌های مزو با حفظ میزان روزنه‌های میکرو در زئولیت HZSM-5 مرتبط دانست. همچنین پس از عملیات سیلیس‌زدایی، ساختار زئولیت‌ها نسبت به نمونه Parent تا مقدار بالایی حفظ شد و بلورینگی نمونه بهینه به میزان ۹۰/۵۳٪ به‌دست آمد. علاوه بر این، نتیجه‌ها نشان داد که حضور کاتیون‌های TPA⁺ منجر به شکل‌گیری روزنه‌ها باریک‌تر و توزیع یکنواخت روزنه‌های مزو نسبت به نمونه اصلاح شده با NaOH خالص می‌شود و از بلورهای زئولیت در برابر تخریب‌های شدید محافظت می‌کند. مدل‌های سینتیکی به خصوص سودو درجه اول به خوبی بر روی داده‌های آزمایشگاهی منطبق شدند. همچنین احیای گرمای جاذب به خوبی صورت گرفت و ظرفیت جذب پس از دو چرخه احیا، برای تیوفن و دی‌بنزوتیوفن به ترتیب به میزان ۱۰٪ و ۱۸٪ کاهش یافت.

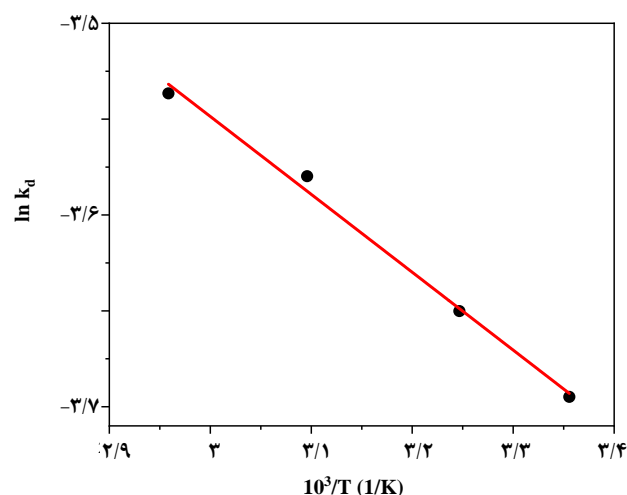
قدردانی

این مقاله از پایان‌نامه مورد حمایت شرکت ملی مهندسی و

جدول ۱۰ - پارامترهای ترمودینامیکی جذب تیوفن بر روی جاذب

DeH-0.4R

ΔG (kJ/mol)	ΔS (j/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	دما (K)
۲/۴۵	-۱۹/۳۷	-۳/۳۲	۲۹۸
۲/۶۴			۳۰۸
۲/۹۳			۳۲۳
۳/۲۲			۳۳۸



شکل ۱۴ - نمودار ln k_d بر حسب ۱/T برای برآورد پارامترهای ترمودینامیکی جذب تیوفن توسط جاذب DeH-0.4R

شود، مانند نتیجه‌های نمونه DeH-0.4R، در این صورت دمای پایین‌تر جذب را آسان‌تر خواهد کرد [۴۹].

عملیات احیای جاذب‌ها

در این قسمت عملیات احیا مورد بررسی قرار گرفته و جاذب بهینه در دو مرحله مورد احیای گرمای قرار گرفت. نمونه DeH-0.4R، پس از عملیات جذب، با روش تصفیه از محلول جدا شد و در دمای ۸۰ °C خشک شد. سپس نمونه خشک شده درون کوره قرار داده شد و طی ۴ ساعت در دمای ۴۵۰ °C تحت جریان هوا، مورد احیای گرمایی قرار گرفت. در پایان کار به‌طور مجدد نمونه کلسینه شده مورد آزمایش قرار گرفت و میزان جذب اندازه‌گیری شد. مطابق شکل ۱۵، مشاهده می‌شود که ظرفیت جذب پس از دو مرحله احیا، برای تیوفن و دی‌بنزوتیوفن به ترتیب به میزان ۱۰٪ و ۱۸٪ کاهش داشته و مقدار ۱۵/۵ و ۵/۵ mgS/g به‌دست آمده است. مشاهده می‌شود که جاذب بهینه پس از دو مرحله احیا همچنان ظرفیت بالای جذب خود را حفظ کرده و می‌توان از آن در چندین مرحله متوالی گوگردزدایی استفاده کرد.

ساختمان نفت ایران استخراج شده است و نویسندگان از شرکت نامبرده کمال قدردانی و سپاس را دارند. همچنین این پژوهش تحت حمایت مالی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل به شماره BNUT/393070/98 قرار گرفته است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵

مراجع

- [1] Mohr S., Wang J., Ellem G., Ward J., Giurco D., [Projection of World Fossil Fuels by Country](#), *Fuel*, **141**: 120-135 (2015).
- [2] U.S. Environmental Protection Agency, [Integrated Science Assessment for Sulfur Oxides](#), Health Criteria, (2009).
- [3] U.S. Environmental Protection Agency, [Integrated Science Assessment for Oxides of Nitrogen](#), Health Criteria, (2016).
- [4] Fang W., [Inventory of US Greenhouse Gas Emissions and Sinks, 1990–2003](#), *Clean Air Markets Division*, **12**: 759-783 (2004).
- [5] Shiraishi Y., Hirai T., Komasaawa I., [A Deep Desulfurization Process for Light Oil by Photochemical Reaction in an Organic Two-Phase Liquid–Liquid Extraction System](#), *Industrial & engineering chemistry research*, **37(1)**: 203-211 (1998).
- [6] Paucar N.E., Kiggins P., Blad B., De Jesus K., Afrin F., Pashikanti S., Sharma K., [Ionic Liquids for the Removal of Sulfur and Nitrogen Compounds in Fuels: A Review](#), *Environmental Chemistry Letters*, **19**: 1205-1228 (2021).
- [7] Babich I.V., Moulijn J.A., [Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: A Review](#)☆, *Fuel*, **82(6)**: 607-631 (2003).
- [8] Subhan F., Aslam S., Yan Z., Liu Z., Etim U.J., Wadood A., Ullah R., [Confinement of Mesopores within Zsm-5 and Functionalization with Ni Nps for Deep Desulfurization](#), *Chemical Engineering Journal*, **354**: 706-715 (2018).
- [9] 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).
- [10] Ahmadpour J., Ahmadi M., Javdani A., [Hydrodesulfurization Unit for Natural Gas Condensate](#), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **135(3)**: 1943-1949 (2018).
- [11] Li S.-W., Gao R.-M., Zhang W., Zhang Y., Zhao J.-S., [Heteropolyacids Supported on Macroporous Materials Pom@Mof-199@Lzsm-5: Highly Catalytic Performance in Oxidative Desulfurization of Fuel Oil with Oxygen](#), *Fuel*, **221**: 1-11 (2018).
- [12] Chen X., Yuan S., Abdeltawab A.A., Al-Deyab S.S., Zhang J., Yu L., Yu G., [Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels using Functional Acidic Ionic Liquids](#), *Separation and Purification Technology*, **133**: 187-193 (2014).

- [13] Martinez I., El-Said Mohamed M., Santos V.E., Garcia J.L., Garcia-Ochoa F., Diaz E., [Metabolic and Process Engineering for Biodesulfurization in Gram-Negative Bacteria](#), *J Biotechnol*, **262**: 47-55 (2017).
- [14] 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).
- [15] Sarda K.K., Bhandari A., Pant K.K., Jain S., [Deep Desulfurization of Diesel Fuel by Selective Adsorption over Ni/Al₂O₃ and Ni/ZSM-5 Extrudates](#), *Fuel*, **93**: 86-91 (2012).
- [16] Saleh T.A., [Simultaneous Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel over Bimetallic Nanoparticles Loaded on Activated Carbon](#), *Journal of Cleaner Production*, **172**: 2123-2132 (2018).
- [17] Srivastav A., Srivastava V.C., [Adsorptive Desulfurization by Activated Alumina](#), *J. Hazard. Mater.*, **170(2-3)**: 1133-1140 (2009).
- [18] Subhan F., Aslam S., Yan Z., Ahmad A., Etim U.J., Naeem M., Zhen L., Ikram M., Yaseen M., [Highly Dispersive Lanthanum Oxide Fabricated in Confined Space of Sba-15 for Adsorptive Desulfurization](#), *Chemical Engineering Journal*, **384**: 123271 (2020).
- [19] Tian F., Fu Z., Zhang H., Zhang J., Chen Y., Jia C., [Thiophene Adsorption onto Metal-Organic Framework Hkust-1 in the Presence of Toluene and Cyclohexene](#), *Fuel*, **158**: 200-206 (2015).
- [20] Takahashi A., Yang F.H., Yang R.T., [New Sorbents for Desulfurization by \$\Pi\$ -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41(10)**: 2487-2496 (2002).
- [21] Weitkamp J., [Zeolites and Catalysis](#), *Solid state ionics*, **131(1-2)**: 175-188 (2000).
- [۲۲] رحمانی، نیلوفر؛ باقری گرمارودی، امیر؛ خانمحمدی خرمی، محمدرضا؛ بهینه سازی شرایط سنتز نانوزئولیت ZSM-5 بدون قالب با استفاده از طراحی آزمایش، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۷(۳)**: ۲۷-۳۶ (۱۳۹۷).
- [23] Kanyi C., [Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications](#), *Johnson Matthey Technology Review*, **60(1)**: 25-28 (2016).
- [24] Hemelsoet K., Van der Mynsbrugge J., De Wispelaere K., Waroquier M., Van Speybroeck V., [Unraveling the Reaction Mechanisms Governing Methanol-to-Olefins Catalysis by Theory and Experiment](#), *Chem. Phys. Chem*, **14(8)**: 1526-1545 (2013).
- [۲۵] دشت پیما، قاسم؛ شعبانیان، سید رضا؛ احمدپور، جواد؛ نیک زاد، مریم؛ بررسی آزمایشگاهی جذب سطحی ترکیب‌های گوگردی از نمونه سوخت بنزینی ساختگی توسط جاذب زئولیتی NaY اصلاح شده، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۱(۴)**: ۱۳۱-۱۵۴ (۱۴۰۱).
- [26] 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).
- [27] Möller K., Bein T., [Mesoporosity—a New Dimension for Zeolites](#), *Chemical Society Reviews*, **42(9)**: 3689-3707 (2013).

- [28] Li H., Dong L., Zhao L., Cao L., Gao J., Xu C., [Enhanced Adsorption Desulfurization Performance over Mesoporous ZSM-5 by Alkali Treatment](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **56(14)**: 3813-3821 (2017).
- [29] Zhao L., Gao J., Xu C., Shen B., [Alkali-Treatment of ZSM-5 Zeolites with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratios and Light Olefin Production by Heavy Oil Cracking](#), *Fuel Processing Technology*, **92(3)**: 414-420 (2011).
- [30] 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).
- [31] 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).
- [32] 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).
- [33] Groen J.C., Jansen J.C., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J., [Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in Mfi Zeolites by Desilication](#), *The Journal of Physical Chemistry B*, **108(35)**: 13062-13065 (2004).
- [34] Ahmadpour J., Taghizadeh M., [Selective Production of Propylene from Methanol over High-Silica Mesoporous ZSM-5 Zeolites Treated with Naoh and Naoh/Tetrapropylammonium Hydroxide](#), *Comptes Rendus Chimie*, **18(8)**: 834-847 (2015).
- [35] Sadowska K., Góra-Marek K., Drozdek M., Kuśtrowski P., Datka J., Martínez Triguero J., Rey F., [Desilication of Highly Siliceous Zeolite ZSM-5 with Naoh and Naoh/Tetrabutylamine Hydroxide](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **168**: 195-205 (2013).
- [36] Groen J.C., Peffer L.A., Moulijn J.A., Perez-Ramirez J., [Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent](#), *Chemistry*, **11(17)**: 4983-4994 (2005).
- [37] Wu G., Wu W., Wang X., Zan W., Wang W., Li C., [Nanosized ZSM-5 Zeolites: Seed-Induced Synthesis and the Relation between the Physicochemical Properties and the Catalytic Performance in the Alkylation of Naphthalene](#), *Microporous and mesoporous materials*, **180**: 187-195 (2013).
- [38] 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).
- [39] Mo Z., Wang S., Hui Y., Kong W., Zhai P., Wang H., Zu Y., Qin Y., Song L., [Enhanced Adsorption Desulfurization Performance over Cucey Zeolites Prepared by Low-Temperature Calcination under H₂ Atmosphere](#), *ChemistrySelect*, **5(41)**: 12711-12720 (2020).

- [40] Liao J., Zhang Y., Fan L., Chang L., Bao W., [Insight into the Acid Sites over Modified Nay Zeolite and Their Adsorption Mechanisms for Thiophene and Benzene](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58(11)**: 4572-4580 (2019).
- [41] Sun H.-Y., Sun L.-P., Li F., Zhang L., [Adsorption of Benzothiophene from Fuels on Modified Nay Zeolites](#), *Fuel Processing Technology*, **134**: 284-289 (2015).
- [42] Wang J., Xu F., Xie W.J., Mei Z.J., Zhang Q.Z., Cai J., Cai W.M., [The Enhanced Adsorption of Dibenzothiophene onto Cerium/Nickel-Exchanged Zeolite Y](#), *J. Hazard Mater.*, **163(2-3)**: 538-543 (2009).
- [43] Montazerolghaem M., Rahimi A., Seyedeyn-Azad F., [Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorptive Sulfur Removal from Gasoline by Synthesized Ce-Y Zeolite](#), *Applied Surface Science*, **257(2)**: 603-609 (2010).
- [44] Simonin J.-P., [On the Comparison of Pseudo-First Order and Pseudo-Second Order Rate Laws in the Modeling of Adsorption Kinetics](#), *Chemical Engineering Journal*, **300**: 254-263 (2016).
- [45] Huang Y., Ma X., Liang G., Yan Y., Wang S., [Adsorption Behavior of Cr \(VI\) on Organic-Modified Rectorite](#), *Chemical Engineering Journal*, **138(1-3)**: 187-193 (2008).
- [46] Ho Y.-S., [Review of Second-Order Models for Adsorption Systems](#), *Journal of hazardous materials*, **136(3)**: 681-689 (2006).
- [47] Ishaq M., Sultan S., Ahmad I., Ullah H., Yaseen M., Amir A., [Adsorptive Desulfurization of Model Oil Using Untreated, Acid Activated and Magnetite Nanoparticle Loaded Bentonite as Adsorbent](#), *Journal of Saudi Chemical Society*, **21(2)**: 143-151 (2017).
- [48] Kan C.-C., Ibe A.H., Rivera K.K.P., Arazo R.O., de Luna M.D.G., [Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution by Adsorbents Synthesized from Groundwater Treatment Residuals](#), *Sustainable Environment Research*, **27(4)**: 163-171 (2017).
- [49] Saha P., Chowdhury S., [Insight into Adsorption Thermodynamics](#), *Thermodynamics*, **16**: 349-364 (2011).