



Research Paper

## Investigation of the Performance of Zeolitic Adsorbent Modified with Cu Nanoparticles for Desulfurization of Hydrocarbon Fuel

Bahareh Moradi<sup>1</sup>, Arezoo Ghadi<sup>2</sup>, Amir Heydarinasab<sup>3</sup> and Ehsan Binaeian<sup>4</sup>

<sup>1</sup>M.Sc. Student, Science & Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Assist. Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ayatollah Amoli Branch, Islamic Azad University, Amol, Iran

<sup>3</sup>Assoc. Professor, Faculty of Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>4</sup>Assist. professor, Faculty of Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran

### Article information

**Received:** May 29, 2021

**Revised:** August 22, 2021

**Accepted:** August 25, 2021

### Keywords:

Adsorption  
Cu Nanoparticles  
Desulfurization  
Zeolite Modification

\*Corresponding author:

[a.ghadi@auamol.ac.ir](mailto:a.ghadi@auamol.ac.ir)



### Abstract

Sulfur is one of the elements in fossil fuels that is converted to sulfur dioxide, which is one of the most important air pollutants, when burned in a car engine. In the present study, the adsorption capacity of an organic sulfurized compound from a diesel fuel model containing 300 ppm thiophene was evaluated using x13 zeolite modified with 3% by weight of copper metal. Moreover, the effect of three parameters of contact time (15, 30, 60, and 120 min), adsorbent value (0.5, 1, 2.5 and 3.5 g) and temperature (25, 40, 50 and 60 °C) was assessed in a discontinuous system. In order to activate the adsorbent surface cations, x13 zeolite was washed with deionized water and 0.1 M copper nitrate salt and then copper nanoparticles were loaded on it. The maximum adsorption capacity was 2.5 g of adsorbent at 60 min at room temperature, and the amount of thiophene for adsorption modified with copper nanoparticles increased from 300 to 138 ppm. The adsorption results showed that an increase of more than 2.5 g of adsorbent would not cause a significant change in the adsorption efficiency. In addition, FT-IR, SEM and N<sub>2</sub> physisorption studies showed that the adsorbent would maintain its regular structure after nanoparticle loading. Finally, the modified zeolite showed better performance for desulfurization of the diesel fuel model.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open access article distributed under the CC BY) license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.



## Introduction

Sulfur is one of the elements in fossil fuels converted to sulfur dioxide when burned in a car engine, which is one of the most important air pollutants. The release of sulfur in existence petroleum and oil products into the air will lead to a serious environmental crisis. In addition, it has many side effects on human health and other living organisms. Complications such as sore throat and eye irritation and its acidic properties for living organisms are obvious consequences. Air pollution, acid rain, greenhouse effects, and other global environmental crises are due to pollutants such as sulfur in petroleum products and petrochemical industries.

## Materials and Methods

In the present study, the adsorption capacity of an organic sulfurized compound from a diesel fuel model containing 300 ppm thiophene was evaluated on zeolite 13x modified with 3% by weight of copper metal. Moreover, the effect of three parameters of contact time (15, 30, 60, and 120 min), the amount of adsorbent (0.5, 1, 2.5, and 3.5 g), and temperature (25, 40, 50, and 60 °C) was evaluated in a batch system. First, in order to activate the adsorbent surface cations, zeolite x13 was washed with deionized water and 0.1 M copper nitrate salt and then copper nanoparticles were loaded on it.

## Results

Zeolite has a spherical, regular and crystalline structure, which is preserved after the loading of nanoparticles, which is a positive result. Because it proves that the nanoparticle loading is done correctly (Fig 1). In addition, FTIR and N<sub>2</sub> physisorption studies showed that the adsorbent had a spherical, regular structure that will maintain this structure after nanoparticle loading. The maximum adsorption capacity achieved in 60 minutes with 2.5 g of adsorbent at ambient temperature; based on which the amount of thiophene for adsorbents modified with copper nanoparticles decreased from 300 to 138 ppm. The adsorption results showed that an increase of more than 2.5 g of adsorbent would not cause a significant change in the adsorption efficiency. As a result, the optimal amount of adsorbent in this study considered as 2.5 g (Fig. 2). In other words, the adsorption efficiency in the test performed by zeolite modified with copper nanoparticles after increasing 1 g of adsorbent (from 2.5 to 3.5 g) was less than 1%.

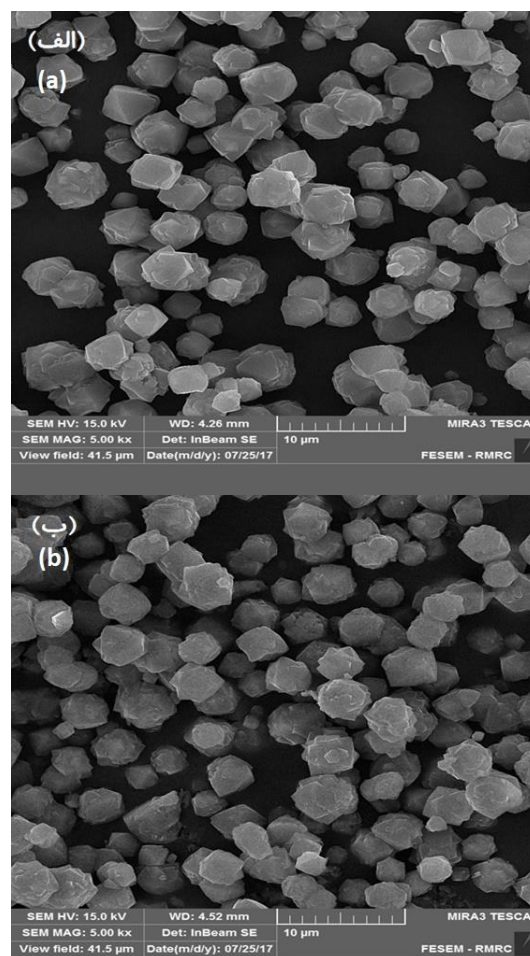


Fig. 1 FESEM images of X13 zeolite: a) before modification and b) after modification using Cu nanoparticles

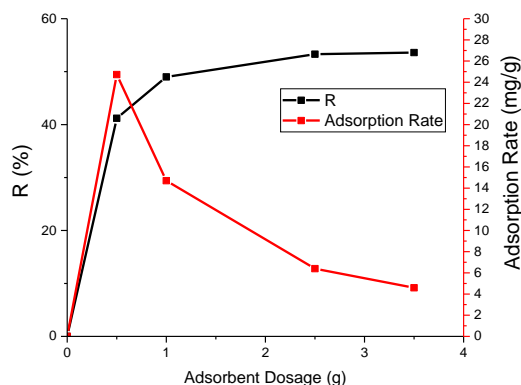


Fig. 2 The effect of adsorbent on removal efficiency and thiophene uptake

Studies have shown that the contact time is an equilibrium variable that this behavior was attributed to the exotherm of the process and its increase after reaching the equilibrium point will no longer have a significant effect on the adsorption capacity. Furthermore, adding 5% by weight of toluene or normal hexane to the cyclohexane and thiophene solution will reduce the removal of thiophene due to the formation of

thiophene alkyls on the active sites of the adsorbent and the blockage of the cavities.

### Conclusion

The process of adsorption of thiophene from thiophene solution in cyclohexane is physical and reversible, so the adsorbent can be retrievable, which is an extraordinary advantage. Adsorption isotherms were evaluated using common Langmuir, Freundlich, and Temkin models at ambient temperature with a mixing time of 1 hr and an adsorbent of 2.5 g with different amounts of solution. The results were highly consistent with the Freundlich isotherms and physical adsorption. Examination of the thermodynamics of adsorption showed that the reaction is exothermic, so according to Le Chatelier's principle, the progress of the reaction decreases with increasing temperature. Negative entropy also reflects the fact that the degree of

freedom at the solid-solution surface decreases during adsorption. Finally, it can be concluded that zeolite modified with copper nanoparticles will show better performance for desulfurization of diesel fuel model.

### Acknowledgement

The authors would like to thank the Islamic Azad University, Science and Research Branch of Tehran for the financial supports provided for this research work.

### Data Availability

The data can be sent on request by the corresponding author via email.

### Conflicts of interest

The authors of this article declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir



مقاله پژوهشی

## بررسی عملکرد جاذب زئولیتی اصلاح شده با نانوذرات مس جهت سولفورزدایی از سوخت هیدروکربنی

بهاره مرادی<sup>۱</sup>، آرزو قادی<sup>۲\*</sup>، امیر حیدری نسب<sup>۳</sup> و احسان بینائیان<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
<sup>۲</sup> استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت الله آملی، آمل، ایران  
<sup>۳</sup> دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران  
<sup>۴</sup> استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران

### چکیده

### اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: [۱۴۰۰/۰۳/۰۸]

اریخ بازنگری: [۱۴۰۰/۰۵/۳۱]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۰/۰۶/۰۳]

### واژه‌های کلیدی:

اصلاح زئولیت

جذب

نانوذرات مس

سولفورزدایی

\*نویسنده مسئول:

a.ghadi@iauamol.ac.ir

سولفور یکی از عناصر موجود در سوخت های فسیلی است که در هنگام احتراق در موتور خودرو به سولفور دی اکسید، که یکی از مهم ترین آلاینده های هواست، تبدیل می شود. در پژوهش حاضر ظرفیت جذب یک ترکیب سولفوردار ارگانیک از یک مدل سوخت گازوئیل محتوی ۳۰۰ ppm تیوفن، روی زئولیت ۱۳X اصلاح شده با ۳٪ وزنی فلزات مس ارزیابی شد. همچنین تأثیر سه پارامتر زمان تماس (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ min)، مقدار جاذب (۰/۵، ۱، ۲/۵ و ۳/۵ g) و دما (۲۵، ۴۰، ۵۰ °C و ۶۰ °C) در یک سیستم ناپیوسته بررسی شد. به منظور فعال سازی کاتیون های سطح جاذب، زئولیت ۱۳X با آب دیونیزه و نمک ۰/۱ M مس نیترات شسته و پس از آن نانوذرات مس بر روی آن بارگزاری شد. بیشترین ظرفیت جذب در مدت زمان ۶۰ min، با مقدار ۲/۵ g جاذب و در دمای محیط صورت گرفت و بر اساس آن مقدار تیوفن برای جاذب اصلاح شده با نانوذرات مس از ۳۰۰ ppm به ۱۳۸ ppm رسید. نتایج جذب نشان داد که افزایش بیش از ۲/۵ g جاذب در راندمان جذب تغییر محسوسی ایجاد نخواهد کرد. علاوه بر این، مطالعات SEM، FT-IR و N<sub>2</sub> physisorption نشان داد که جاذب ساختار منظم خود را پس از بارگذاری نانوذرات حفظ خواهد کرد. در نهایت زئولیت اصلاح شده عملکرد بهتری جهت سولفورزدایی از مدل سوخت گازوئیل از خود نشان داد.

### ۱- مقدمه

هیدروکربنی با یک مشکل اساسی روبه رو است و آن وجود گوگرد و مشتقات آن در این نوع سوخت ها است. در واقع گوگرد موجود در سوخت های هیدروکربنی هنگام احتراق به SO<sub>x</sub> تبدیل می شود که یکی از مهم ترین منابع آلوده کننده

انرژی های فسیلی و سوخت های هیدروکربنی هنوز هم نقش مهم و قابل توجهی در تأمین انرژی مورد نیاز بشر ایفا می کنند از این رو پژوهشگران تلاش می کنند تا کیفیت این سوخت ها را تا حد ممکن افزایش دهند. استفاده از سوخت های

استفاده از فرآیند جذب در دمای اتاق تمرکز شده بود و از یک مدل سوخت که حاوی دیزل تجاری و تمام ترکیبات سولفوردار مقاوم مانند DBT، BT، ۴-دی-متیل-دی-بنزوتیوفن، ۶-دی-متیل-دی-بنزوتیوفن بود، استفاده شد. نتایج نشان داد که بیشترین ظرفیت جذب گوگرد در زئولیت‌های Ni-Y و Cu-Y اتفاق خواهد افتاد که طبق آن زئولیت Ni-Y حدود ۴۲ mg سولفور به ازای ۱ g جاذب و زئولیت Cu-Y حدود ۳۱ mg سولفور به ازای ۱ g جاذب خواهد کرد. همچنین نشان داده شد که زئولیت‌های تبادل یونی یافته با فلزات دیگر مانند Fe-Y و Zn-Y را نیز می‌توان جهت حذف سولفور از سوخت دیزل تجاری مورد مطالعه قرار داد. نتایج این پژوهش نشان داد که ظرفیت جذب زئولیت‌های Fe-Y و Zn-Y کم‌تر از زئولیت‌های Ni-Y و Cu-Y است (Park et al. 2006). در پژوهشی دیگر از جاذب Ag/TiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به منظور سولفورزدایی از سوخت‌های جت JP5، JP8 و سوخت‌های دیزل و ORD<sup>۱</sup> تحت شرایط محیطی استفاده شد. نتایج نشان داد جاذب مورد استفاده جهت سولفورزدایی از سوخت‌های هیدروکربنی مایع در محدوده سولفور بین ۷/۵ تا ۱۱۷۲ ppm بسیار مؤثر و کارآمد است. آزمون جذب در یک سیستم پیوسته و بستر ثابت انجام شد و طی آن به ازای ۰.۴٪ وزنی جاذب، ظرفیت جذب به ترتیب برای JP5 (حاوی ۱۱۷۲ ppm سولفور)، JP8 (حاوی ۶۳۰ ppm سولفور) و ORD (حاوی ۴۵۲ ppm سولفور)، به ترتیب ۱۰/۱۱، ۶/۱۱ و ۷/۴ mgS/g گزارش شد. همچنین نتایج نشان داد که جاذب Ag/TiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از لحاظ حرارتی در محدوده دمای ۱۱۰ تا ۴۵۰ °C قابل احیا و بازیابی می‌باشد (Shahadat Hussain and Tatarchuk 2013).

در پژوهشی دیگر بررسی جذب سولفور از سوخت دیزل به-وسیله جاذب قابل‌احیای نیکل مشخص شد که جاذب NiMCM-41 تحت شرایط بهینه (فشار ۴ بار مطلق و دمای ۳۵۰ °C) می‌تواند مقدار گوگرد در یک سوخت دیزل حاوی ۴۵۰ ppm سولفور را به ۵۰ ppm برساند (۸۸/۹ = %R (Dasgupta et al. 2013)). تاکنون فلزات زیادی به منظور افزایش ظرفیت جذب گوگرد در روش جذب به کار گرفته شده‌اند که از آن میان می‌توان به نیکل، مس، روی، پالادیم، طلا، و نقره اشاره کرد که بهترین عملکرد متعلق به

محیط زیست به‌شمار می‌رود. از جمله مشکلات متعدد وجود گوگرد در سوخت‌های هیدروکربنی می‌توان به از بین رفتن گونه‌های جانوری، ایجاد باران‌های اسیدی، از بین بردن و فرسایش سریع تجهیزات و غیره اشاره داشت (Hayyiratul et al. 2006). روش اکسیداسیون، زیستی، استخراجی و روش سولفورزدایی هیدروژنی از جمله روش‌های حذف سولفور از سوخت‌های هیدروکربنی مایع هستند (Ghorbani et al. 2013). از بین روش‌های فوق، روش سولفورزدایی هیدروژنی بیشترین کاربرد را در صنایع پالایشگاهی دارد اما یکی از مشکلات مهم در استفاده از این روش، عدم توانایی آن در حذف تمام ترکیبات گوگردی آروماتیک است (Zhang et al. 2017; López et al. 2017). یکی دیگر از مشکلات استفاده از روش هیدروژنی این است که برای حذف این ترکیبات به دما و فشار زیاد عملیاتی نیاز است که تأمین این شرایط از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه نیست (Sun et al. 2018; Sikarwar et al. 2018). روش جذب یکی از انواع روش‌های حذف ترکیبات سولفوردار است که با توجه به عملیاتی بودن آن در شرایط محیطی، توانایی حذف ترکیبات سولفوردار و آروماتیک با اضافه کردن فلزات به جاذب و افزایش گزینش‌پذیری سولفور با استفاده از کمپلکس امروزه بیش از پیش مورد توجه صنعت قرار گرفته است (Rui et al. 2017). در سال‌های اخیر مطالعات مهمی در زمینه سولفورزدایی از سوخت‌های هیدروکربنی انجام شده و به چاپ رسیده است (Al Zubaidy et al. 2013). به-عنوان مثال فرآیند جذب سولفور از یک سوخت دیزل حاوی ۴۱۰ ppm سولفور را در یک سیستم ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفته است. در این مطالعه به کمک کربن فعال، در دمای محیطی، زمان تماس بهینه ۲ hr و اضافه کردن ۵٪ وزنی جاذب درصد جذب به ۳۸/۸ رسید. در پژوهشی دیگر تبادل یونی زئولیت مزوپور نوع Y با فلزات سلنیم و مس به‌عنوان جاذب جهت سولفورزدایی از سوخت‌های مایع مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تیوفن، بنزوتیوفن و دی-بنزوتیوفن به‌عنوان ترکیب سولفوردار در مدل سوخت شبیه‌سازی شده مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج مشخص نمود که در شرایط یکسان دی-بنزوتیوفن بیش‌تر از بنزوتیوفن و بنزوتیوفن جذب می‌شوند (Lee and Valla 2017). در پژوهشی به بررسی سولفورزدایی از سوخت دیزل با استفاده از زئولیت تبادل یونی یافته پرداخته شد. در آن مطالعه بر روی حذف سولفور به با

<sup>1</sup>Off-Road Diesel

جوش  $110/6^{\circ}\text{C}$ ،  $n$ -هگزان ( $M = 86/18\text{g/mol}$ )،  $0/66$  = چگالی، دمای جوش  $68-69^{\circ}\text{C}$  موجود در آزمایشگاه شیخ بهایی واقع در دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ساخت شرکت مرک، استفاده شد. در این پژوهش از تصاویر  $^1\text{FESEM}$  (Vega3 Tescan Model) و  $\text{Model Phenom - ProX}$  جهت تعیین ریخت‌شناسی استفاده گردید. به‌منظور تعیین ساختار بلوری زئولیت از  $\text{ray diffractometer}$  و جهت تعیین سطح ویژه و اندازه حفرات از دستگاه  $\text{N}_2$  Physorption استفاده شد. اسپکتروفتومتر (اشعه UV) مدل ۲۱۰۰ ساخت یونیکو آمریکا جهت به‌دست آوردن طول‌موج جذب و غلظت تیوفن و همچنین به‌دست آوردن درصد جذب مورد استفاده قرار گرفت. سانتیفریوژ مدل ROTANTA 460/460R ساخت شرکت HETTICH آلمان جهت جداکردن فاز جامد از مایع و آن مدل memmert-UNB40 ساخت آلمان نیز جهت خشک‌کردن جذب استفاده شد. شیکر حرارتی مدل KS 501 Control ساخت شرکت IKA آلمان جهت آزمایش دمایی و Hot plat مدل LABINCO L'71 و مگنت جهت بهم زدن محلول نمک و زئولی استفاده شد.

## ۲-۲- آماده‌سازی مدل سوخت

به‌منظور شبیه‌سازی مدل سوخت از ترکیب  $50\text{ ppm}$  تیوفن در سیکلو هگزان استفاده شد.  $50\text{ mg}$  تیوفن با سیکلو هگزان به حجم  $1000\text{ ml}$  رسانده شد. مشکل در استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر با محلول  $50\text{ ppm}$  وجود داشت که دستگاه قادر به تشخیص میزان تیوفن (به‌دلیل ناچیز بودن) نبود. بنابراین تصمیم گرفته شد که از محلول  $300\text{ ppm}$  برای تمامی آزمون‌ها استفاده شود. مقادیر بهینه زمان تماس، مقدار جاذب، و دما با کمک سوخت شبیه‌سازی شده که MF-1 نامیده شد، به‌دست آمدند (Al Zubaidy et al. 2013). سپس به‌منظور دستیابی به اطلاعات بیش‌تر در مورد ظرفیت جذب تیوفن،  $5\%$  وزنی تولوئن به محلول  $300\text{ ppm}$  تیوفن در سیکلو هگزان (MF-1) اضافه شد. محلول حاصله MF-2 نام‌گذاری شده و در مرحله بعد به محلول تیوفن و سیکلو هگزان مقدار  $5\%$  وزنی آن-هگزان اضافه

طلا، نقره و مس می باشد. در پژوهش حاضر به‌دلیل گران‌قیمت بودن طلا و نقره از نانوذرات فلزی مس استفاده شد. فلزاتی که در این روش مورد استفاده قرار می‌گیرند بهتر است در مقیاس نانو باشند چراکه مواد در مقیاس نانو به‌دلیل افزایش نسبت سطح به حجم و زیاد شدن تعداد اتم-های روی سطح، خاصیت کاتالیستی پیدا می‌کنند که در نتیجه آن فرآیند جذب بهبود می‌یابد. به‌دلیل بالا بودن انرژی سطحی نانوذرات و جلوگیری از پدیده کلوخه‌ای شدن (تجمع نانوذرات و خارج شدن از مقیاس نانو و از دست دادن خاصیت کاتالیستی) نانوذرات را روی یک بستر بارگذاری می‌کنند (Astruc 2020).

زئولیت به‌عنوان یک جاذب معدنی متخلخل جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌ها در صنایع پتروشیمی و پالایشگاهی به‌شمار می‌رود، همچنین این کانی در ایران به‌سهولت یافت می‌شود. بنابراین می‌توان آن را به‌عنوان یک جاذب مناسب در فرآیند سولفورزدایی و همچنین یک بستر مناسب جهت بارگذاری نانوذرات فلزی به‌کاربرد (Adelinasab et al. 2017). زئولیت  $13\text{X}$  از جمله زئولیت‌های فوجاسیت حفره بزرگ به‌شمار می‌رود و با توجه به اینکه ترکیبات تیوفن دار در سوخت‌ها بیش از یک حلقه دارند پس زئولیت  $13\text{X}$  می‌تواند جاذب مناسبی جهت جذب ترکیبات سولفوردار در فرآیند سولفورزدایی از سوخت‌های هیدروکربنی باشد (Dirar and Loughlin 2013). بنابراین، هدف از پژوهش حاضر تعیین عملکرد جاذب زئولیتی  $13\text{X}$  اصلاح‌شده با نانوذرات مس جهت سولفورزدایی از سوخت هیدروکربنی می باشد.

## ۲- مواد و روش کار

### ۲-۱- مواد و تجهیزات

از نانوذرات مس ( $FW = 63/55$  و قطر  $40-60\text{ nm}$ ) و تیوفن ( $FW = 84/14$ ) ساخت شرکت سیگما و زئولیت نوع  $13\text{X}$  با خلوص  $95\%$  (سایز حفرات  $9-10\text{ \AA}$ )،  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$  ساخت شرکت ایران زئولیت استفاده شد. همچنین از مس نیترات ( $M = 241/60\text{ g/mol}$ )،  $3\text{ g/cm}^3$ ،  $2/05$  = چگالی، سیکلو هگزان ( $M = 84/16\text{ g/mol}$ )،  $0/779$  = چگالی، دمای جوش  $80/74^{\circ}\text{C}$ ، تولوئن ( $M = 92/1381\text{ g/mol}$ )،  $0/867$  = چگالی، دمای

<sup>1</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope

## ۲-۵- آزمایش های جذب

به منظور استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر باید منحنی کالیبراسیون رسم شود تا بتوان غلظت تیوفن را در هر آزمایش به دست آورد. شکل (۱) منحنی کالیبراسیون در طول موج ۲۶۰ nm (طول موج جذب تیوفن در UV) را نشان می دهد که  $R^2 > 0.99$ ، حکایت از دقت بالای محاسبات دارد (Méndez et al. 2017).

برای تعیین مقدار مناسب نانوذرات و بررسی تأثیر آن ها در فرآیند جذب ابتدا محلول هایی با درصدهای متفاوت نانوذرات مس ساخته شد و در شرایط عملیاتی یکسان (۱ g جذب، ۱۰۰ ml محلول، دمای محیط و زمان تماس ۱ hr) میزان جذب در زئولیت خام و زئولیت های اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر  $q_t$  و درصد جذب (R) به ترتیب از روابط (۱) و (۲) محاسبه می شوند.

$$q_t = (C_i - C_f) \times V/m \quad (1)$$

$$\%R = (C_i - C_f)/C_i \quad (2)$$

که،  $q_t$  مقدار سولفور حذف شده بر حسب  $\text{mg/g}$   $C_i$  غلظت اولیه سولفور در مدل سوخت و  $C_f$  غلظت نهایی سولفور (پس از عمل جذب) در مدل سوخت بر حسب ppm می باشند. همچنین  $V$  بر حسب  $l$  حجم مدل سوخت و  $m$  جرم جاذب بر حسب  $g$  است. با مقایسه  $R$  زئولیت خام با زئولیت های بارگذاری شده می توان اثبات کرد که بارگذاری نانوذرات سبب بهبود عملیات جذب خواهد شد، همچنین می توان دریافت که بیشترین درصد جذب مربوط به زئولیت بارگذاری شده با ۳٪ وزنی نانوذرات مس می باشد. بنابراین تمام آزمایش ها با جاذب زئولیتی بارگذاری شده با ۳٪ نانوذرات انجام گرفت.

همچنین کاهش درصد جذب در زئولیت های بارگذاری شده با ۴ و ۵٪ وزنی نانوذرات حاکی از بارگذاری بیش از حد نانوذرات است. در واقع جاذب از نانوذرات اشباع شده و پدیده کلوخه شدن رخ داده که به دلیل آن مواد از مقیاس نانو خارج شده اند و احتمالاً سبب فروپاشی ساختار جاذب و کاهش درصد جذب شده اند (Teymouri et al. 2013). در مرحله بعد تأثیر سه عامل مهم، زمان تماس، غلظت جاذب و دمای محلول روی فرآیند جذب تیوفن مورد بررسی قرار گرفت. زمان تماس به عنوان یک پارامتر تعادلی در فرآیند

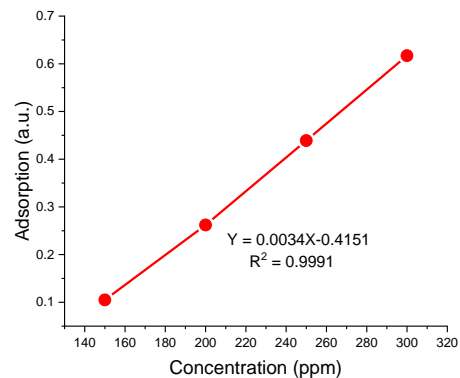
شد و این محلول نیز MF-3 نامیده شد (Oliveira et al. 2009).

## ۲-۳- آماده سازی زئولیت

ابتدا زئولیت با نمک  $M = 0.1$  مس نیترات شسته شد. بدین ترتیب که مخلوط زئولیت و نمک  $M = 0.1$  به مدت ۲۴ hr در دمای محیط هم زده شدند و بعد به مدت ۱۶ hr ساکن قرار داده شدند. سپس مایع روی محلول جدا شد و محلول باقی مانده در ته ظرف در سانتریفیوژ به مدت ۱۰ min در دمای محیط با سرعت ۷۵۰۰ rpm قرار داده شد. ماده خارج شده از سانتریفیوژ پس از فیلتر شدن با آب دیونیزه شسته شد و بعد اجازه داده شد تا در دمای محیط خشک شود (Sun et al. 2018).

## ۲-۴- بارگذاری نانوذرات روی زئولیت

به منظور بارگذاری نانوذرات، ابتدا مقدار  $0.1 g$  نانوذرات مس با  $10 ml$  آب مقطر مخلوط شد و به مدت ۱۵ در دمای محیط با سرعت  $400 rpm$  هم زده شد. سپس  $2 g$  زئولیت شسته شده با نمک (زئولیت به دست آمده از مرحله قبل) به آن اضافه شد و به مدت ۲ hr در دمای محیط با دور  $400 rpm$  هم زده شد. بدین ترتیب محلول ۴٪ وزنی نانوذرات مس به دست آمد. محلول حاصله به مدت ۲۴ hr در آن در دمای  $80^\circ C$  قرار داده شد. پودر خارج شده از آن در هاون کوبیده و با الک  $45 \mu m$  الک شد. لازم به ذکر است که محلول ۳٪ وزنی نانوذره با همین روش و فرمول به دست می آید با این تفاوت که مقدار نانوذره متفاوت خواهد بود ( $0.06 g$  نانوذرات) (Yu et al. 2013).



شکل (۱) منحنی کالیبراسیون در طول موج ۲۶۰ نانومتر

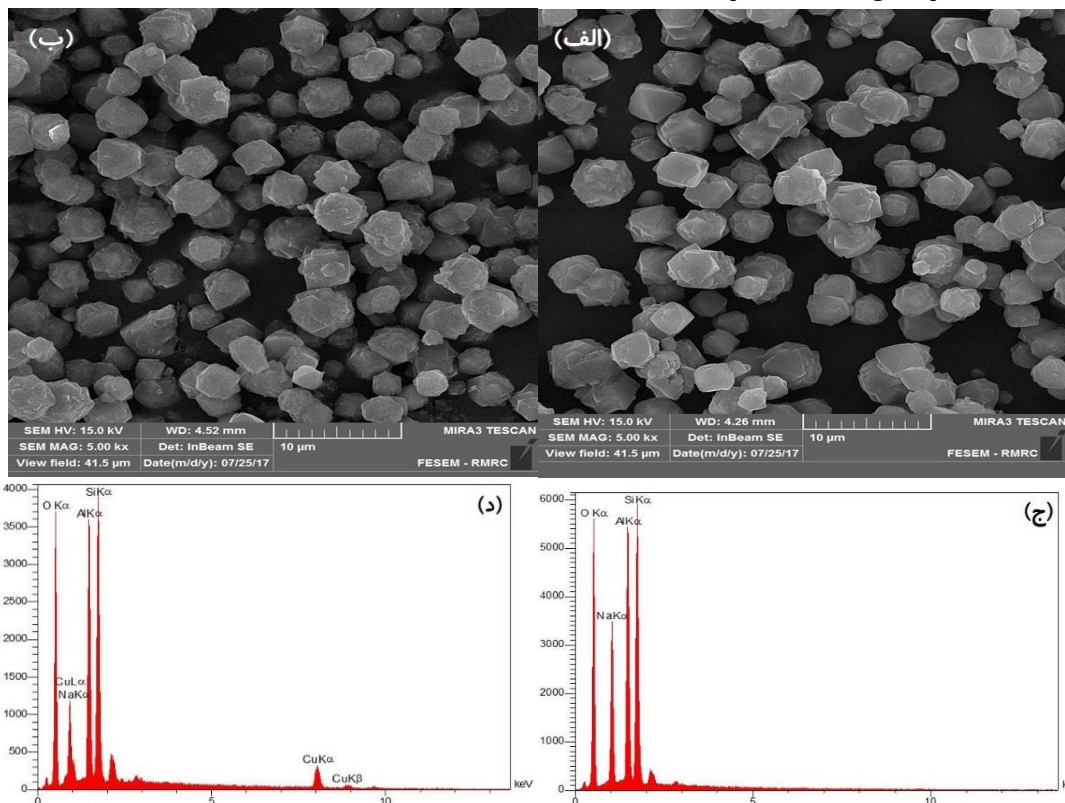
Fig.1 Calibration curve at 260 nm

### ۳- یافته‌ها و بحث

#### ۳-۱- بررسی ساختار جاذب

به منظور بررسی اندازه ذرات نمونه‌ها و تعیین ریخت‌شناسی آن‌ها، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) استفاده شد (Teymouri et al. 2013). شکل (۲) نمایشی از تصویر FESEM است که نشان‌دهنده دانه‌بندی کروی شکل زئولیت ۱۳X می‌باشد. همان‌طور که در شکل (۲-الف) و (۲-ب) نمایان است، زئولیت دارای ساختار کروی، منظم و بلوره‌ای است که این ساختار پس از بارگذاری نانوذرات حفظ شده که این خود یک نتیجه مثبت است. زیرا ثابت می‌کند بارگذاری نانوذره به درستی انجام شده است. آزمون EDS یا EDX که یک آنالیز در SEM جهت تعیین درصد وزنی و درصد اتمی اجزاء تشکیل‌دهنده یک ماده است انجام شد که نتایج حاصل مربوط به زئولیت خام را نشان می‌دهد که حاوی اکسیژن، سدیم، آلومینیم و سیلیسیم می‌باشد. این عناصر دقیقاً عناصری هستند که در زئولیت X ۱۳ وجود دارند.

جذب، اولین پارامتر مورد بررسی در این پژوهش بود. به منظور انجام این آزمون، در هر نمونه، از ۱ g جاذب و ۱۰۰ ml مدل سوخت (MF-1) استفاده شد و این آزمون در دمای محیط انجام گرفت. محدوده زمان تماس برای جذب سولفور بر روی زئولیت اصلاح‌شده بین ۱۵ min تا ۱۲۰ min بود. مرحله بعد بدست آوردن مقدار بهینه جاذب است. بدین ترتیب که در زمان تماس بهینه و در دمای محیط مقدار جاذب تغییر داده خواهد شد. یعنی مقادیر ۰/۵-۱-۲/۵ و ۳/۵ g جاذب در همان ۱۰۰ ml محلول آزمون شد تا مقدار بهینه جاذب به دست آید. در مرحله آخر می‌بایست دمای بهینه محاسبه شود. بدان معنی که وقتی زمان تماس و غلظت جاذب بهینه به دست آمد، ظرفیت جذب در دماهای ۲۵، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ °C محاسبه شود تا دمای بهینه تعیین گردد. مدت زمان ۶۰ min، مقدار ۲/۵ g جاذب و دمای ۲۵ °C به‌عنوان مقادیر بهینه حاصل شده از آزمون‌های فوق برای جاذب زئولیتی اصلاح‌شده به دست آمدند که طبق آن مقدار تیوفن برای جاذب اصلاح‌شده با ۰/۳٪ وزنی نانوذرات مس، از ۳۰۰ به ۱۳۸ ppm (راندمان جذب ۵۴٪) رسید.



شکل (۲) تصویرهای FESEM زئولیت X13: الف- قبل از اصلاح و ب- بعد از اصلاح با نانوذرات مس؛ تحلیل EDX: ج- قبل از اصلاح و د- بعد از اصلاح با نانوذرات مس

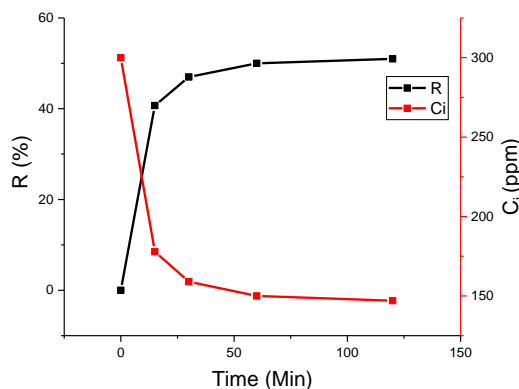
Fig. 2 FESEM images of X13 zeolite: a) before modification and b) after modification using Cu nanoparticles; EDX analysis: c) before modification and d) after modification using Cu nanoparticles



مواد سنتزی مورد استفاده قرار می گیرد. هر بلوره‌ای طرح اشعه ایکس منحصربه‌فرد خود را دارا می‌باشد (Gholami et al. 2016)، همچنین به منظور بررسی ساختار جاذب و صحت کار از جهت بارگذاری مقدار مناسب نانوذرات، نتایج نشان از خلوص بالا و ساختار بلوره‌ای ژئولیت ۱۳X خام داشته و ژئولیت پس از بارگذاری نانوذرات مس ساختار بلوره‌ای و منظم خود را حفظ کرده است (شکل ۳). این بدین معنی است که ساختار ژئولیت به دلیل ازدیاد مقدار نانوذرات از هم پاشیده نشده است.

### ۳-۲- بررسی عوامل مؤثر بر فرآیند جذب ۳-۲-۱- زمان تماس

زمان تماس در فرآیند جذب پارامتری تعادلی است. حتی ممکن است بعد از زمان تعادل به دلیل اشباع شدن جاذب از ماده جذب شونده، راندمان جذب کاهش پیدا کند. دلیل دیگر جهت کاهش ظرفیت جذب بعد از رسیدن به زمان تعادل این است که افزایش زمان تبادل پس از رسیدن به نقطه تعادل، سبب تجمع  $Cu^{2+}$  روی سطح خارجی  $NaX$  (ژئولیت ۱۳X) خواهد شد و این امر به تدریج سبب کاهش ظرفیت جذب می‌شود (Rui et al. 2017). شکل (۴) تأثیر متغیر زمان تماس بر غلظت تیوفن و راندمان جذب را با جاذب ۳٪ وزنی نانوذرات نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۴) بعد از گذشت زمان ۱۵ min جاذب توانست حدود ۴۱٪ تیوفن را جذب کند. این رفتار را می‌توان به گسترده بودن سطح تماس در زمان‌های اولیه جذب نسبت داد.



شکل ۴- تأثیر زمان تماس روی جذب تیوفن  
Fig. 4 The effect of contact time on thiophene adsorption

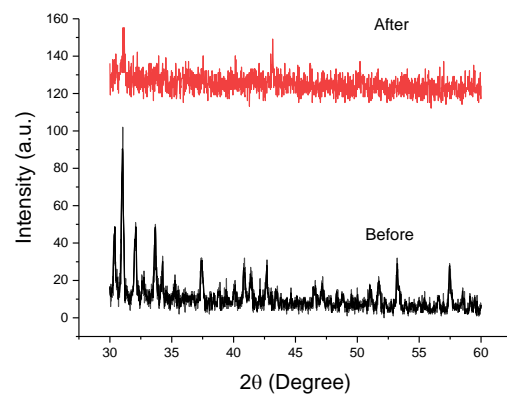
به عبارت بهتر در زمان‌های اولیه جذب، مکان‌های فعال با فراوانی بالا برای جذب تیوفن در دسترس هستند. به طوری که پس از گذشت زمان، فضاهای باقی مانده به راحتی در دسترس

روش جذب - و جاذب نیتروژن روش بسیار ارزشمندی برای تعیین خواص فیزیکی مولکول‌های نانو پروس است. این تکنیک به طور وسیعی برای تعیین سطح، حجم و قطر حفره مواد نانو پروس به کار می‌رود (Ghasemian et al. 2013). جدول (۱) خصوصیات به دست آمده از آزمایش‌های جذب و جاذب نیتروژن را برای ژئولیت خام و ژئولیت پس از بارگذاری ۳٪ وزنی نانوذرات مس نشان می‌دهد. با توجه به نتایج جدول (۱)، مساحت سطح ویژه ترکیب و همچنین حجم ویژه حفرات پس از اصلاح شدن با نانوذرات مس کاهش یافته است. در حقیقت اصلاح ژئولیت منجر به کاهش فضای حفره‌ها می‌شود که این امر باعث تغییر در حجم ویژه و مساحت سطح ویژه گردیده است (Teymouri et al. 2013). ایزوترم جذب گاز دقیقاً از نوع IV می‌باشد که با طبقه‌بندی اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی (IUPAC) مبنی بر مزوپروس بودن ژئولیت ۱۳X (اندازه حفرات ۰/۹ nm) همخوانی دارد.

جدول (۱) خصوصیات به دست آمده از آزمایش‌های جذب و جاذب نیتروژن

Table 1 Characteristics obtained from nitrogen adsorption and desorption tests

| sample           | S <sub>bet</sub> (m <sup>2</sup> /g) | V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | W <sub>d</sub> (nm) |
|------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Raw 13X Zeolite  | 759.7                                | 0.6896                              | 3.631               |
| Modified Zeolite | 188.9                                | 0.3195                              | 6.765               |



شکل ۳- آزمون XRD جاذب قبل و بعد از بارگذاری نانوذرات مس

Fig. 3 XRD pattern of adsorbent before and after loading of copper nanoparticles

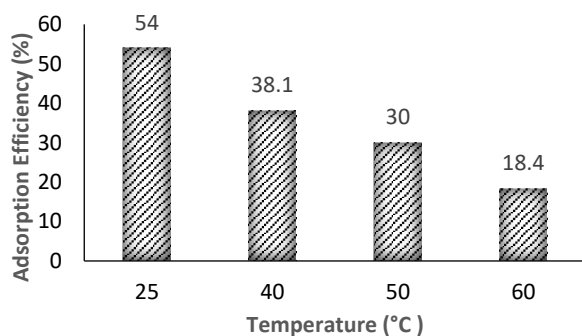
طیف‌سنجی پرتو ایکس جهت شناسایی ترکیب شیمیایی و تعیین خواص بلوری مواد معدنی، سرامیک‌ها، فلزات، آلیاژها و

<sup>1</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry

هزینه‌های آزمایش، مقدار  $2/5$  g جاذب به‌عنوان مقدار بهینه برای انجام فرآیندهای جذب انتخاب می‌شود.

### ۳-۲-۳- بررسی اثر دما

با توجه به اینکه محدوده نقطه جوش خوراک بین  $70^{\circ}\text{C}$  تا  $80^{\circ}\text{C}$  است؛ دمای جذب حداکثر  $60^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد تا از اتلاف خوراک (محلول) در فرآیند تبخیر جلوگیری شود. نتایج به‌دست‌آمده از این آزمون در شکل (۶) نشان داده شده است. طبق شکل (۶)، با افزایش دما بازده حذف تیوفن کاهش می‌یابد. به طوری که در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  بیش‌ترین درصد جذب اتفاق می‌افتد. این پدیده ممکن است به این دلیل باشد که افزایش دمای سیستم سرعت انتشار تیوفن را به‌شدت افزایش می‌دهد درحالی‌که سبب کاهش ویسکوزیته در محلول می‌شود و در نتیجه موجب انسداد حفره‌ها خواهد شد. وقتی دما به بیش از  $25^{\circ}\text{C}$  می‌رسد، آهنگ دفع به‌طور ناگهانی افزایش پیدا می‌کند که سبب کاهش ظرفیت جذب سولفور خواهد شد (Caro et al. 2000). دلیل دیگر جهت کاهش ظرفیت جذب با افزایش دما را می‌توان به گرمای بودن واکنش نسبت داد (Abdolkhani et al. 2013).



شکل ۶- تأثیر دما روی بازده جذب

Fig. 6 The effect of temperature on adsorption efficiency

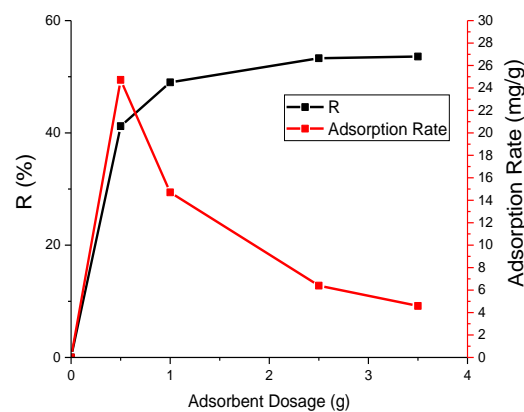
### ۳-۳- تأثیر مواد آروماتیک و آلیفاتیک روی ظرفیت جذب تیوفن

به‌منظور اینکه سوخت شبیه‌سازی‌شده شباهت بیشتری به سوخت واقعی (گازوئیل) داشته باشد و همچنین سنجش‌پذیری تیوفن،  $5\%$  وزنی تولوئن به‌عنوان یک ترکیب آروماتیک و  $5\%$  وزنی ان-هگزان به‌عنوان یک ترکیب آلیفاتیک به مدل سوخت MF-1 اضافه شد و سوخت‌های حاصله به‌ترتیب MF-2 و MF-3 نام‌گذاری شد. نتایج حاصله از  $100$  ml مدل سوخت،  $2/5$  g جاذب، زمان تماس  $60$  min و انجام جذب در دمای محیط در شکل (۷) نشان داده شده است.

نخواهند بود که توسط ماده جذب‌شونده اشغال شوند. با توجه به شکل (۴)، غلظت تیوفن با گذشت زمان کاهش می‌یابد. نکته دیگری که در مورد این شکل باید به آن اشاره کرد این است که در زمان‌های بعد از  $60$  min درصد حذف (راندمان جذب) تقریباً ثابت شده و پس‌از آن تغییرات محسوسی مشاهده نمی‌شود؛ در نتیجه حداکثر زمان رسیدن به تعادل  $60$  min در نظر گرفته شد (Abdolkhani et al. 2013).

### ۳-۲-۳- بررسی میزان جاذب

مقدار ماده جاذب شاید یکی از مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده در انتخاب یا عدم انتخاب یک ماده در یک سیستم مبتنی بر فرآیند جذب باشد. شکل (۵) نشان‌دهنده تأثیر افزایش مقدار ماده جاذب بر روی راندمان حذف تیوفن با استفاده از زئولیت اصلاح‌شده با  $3\%$  وزنی نانوذرات مس است.



شکل ۵- تأثیر میزان جاذب بر بازده حذف و میزان جذب تیوفن  
Fig. 5 The effect of adsorbent on removal efficiency and thiophene uptake

با توجه به شکل (۵)، افزایش مقدار ماده جاذب راندمان جذب را بالا برده که این پدیده به‌دلیل افزایش سطح تماس و قابلیت دسترسی مکان‌های جذب بیش‌تر رخ می‌دهد. اما در مقادیر بالاتر ( $3/5$  g جاذب) که فرآیند جذب به تعادل خود می‌رسد درصد حذف با افزایش مقدار جاذب، روند افزایشی کندتری را طی می‌کند (کم‌تر از  $1\%$ ). این پدیده می‌تواند در اثر اشباع نشدن مکان‌های فعال در واکنش‌های جذبی روی دهد (Shahbazi et al. 2016). با توجه به اینکه راندمان جذب پس از افزایش  $1$  g جاذب (از  $2/5$  به  $3/5$  g کم‌تر از  $1\%$  تغییر می‌کند به‌منظور کاهش یافتن

لانگمویر است.  $q_m$  و  $k_L$  از طریق شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی  $1/q_e$  در مقابل  $1/C_e$ ، به دست می آیند.

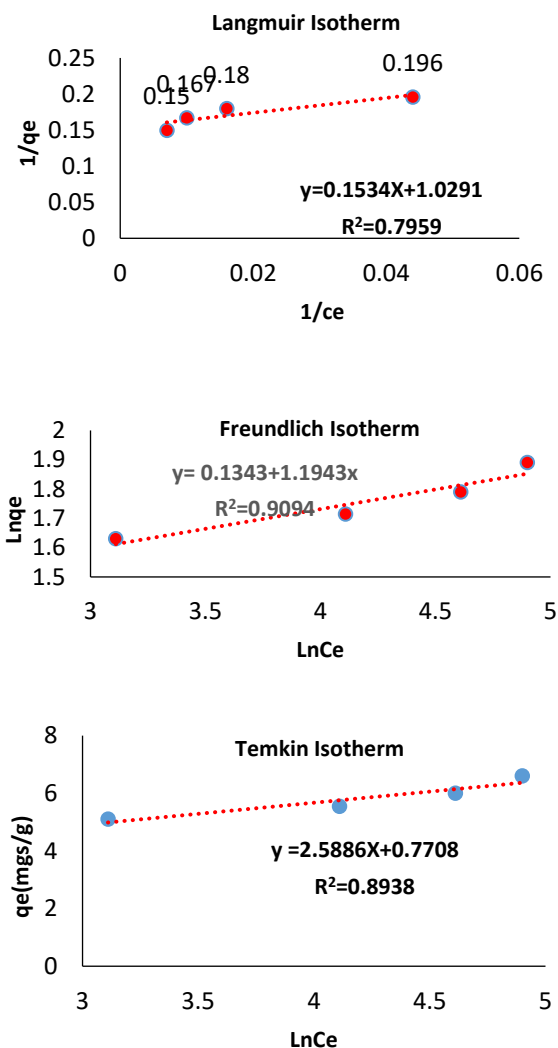
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

رابطه (۴) فرم خطی شده ایزوترم فرنرلیچ است. از رسم نمودار  $\ln q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  مقدار عرض از مبدأ  $K_F$  و شیب  $1/n$  به دست می آید.

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

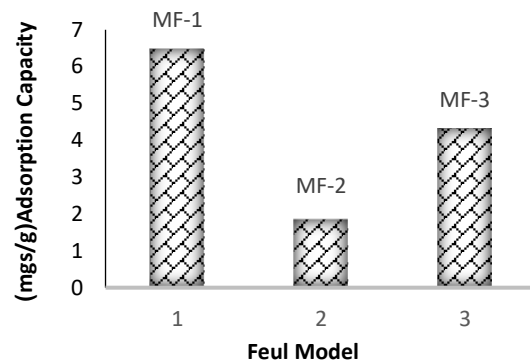
رابطه (۵) فرم خطی ایزوترم تمکین است. با رسم نمودار  $q_e$  در مقابل  $\ln C_e$  خط راستی با شیب  $B$  و عرض از مبدأ  $A$  به دست می آید (Khaled et al. 2009).

$$q_e = A + B \ln(C_e) \quad (5)$$



شکل ۸- ایزوترم های جذب تیوفن با جاذب زئولیتی اصلاح شده با نانوذرات مس

Fig. 8 Thiophene adsorption isotherms with zeolite adsorbent modified with copper nanoparticles



شکل ۷- تأثیر تولوئن و نرمال هگزان روی ظرفیت جذب تیوفن

Fig. 7 Effect of toluene and normal hexane on thiophene adsorption capacity

با توجه به شکل (۷)، ظرفیت جذب، زمانی که ۵٪ وزنی تولوئن وجود دارد کاهش می یابد. می توان بدین نتیجه رسید که چون تولوئن و تیوفن از یک گونه هستند و باهم تعامل دارند در نتیجه رقابت شدیدی در جذب، بین تیوفن و تولوئن اتفاق می افتد. همچنین اضافه کردن ۵٪ وزنی نرمال-هگزان نیز اثر منفی در ظرفیت جذب دارد. در واقع وجود نرمال-هگزان در مدل سوخت مانع جذب تیوفن می شود که این امر ممکن است به دلیل واکنش آلکیلزسیون بین نرمال-هگزان و تیوفن باشد که منجر به تولید یک کمپلکس حجیم از آلکیل تیوفن می شود و در نتیجه، این کمپلکس سبب اشغال شدن سایت های فعال جاذب می شود (انسداد حفره های جاذب را در پی دارد) (Rui et al. 2017). طی پژوهشی گزارش شد که جاذب ها در محلول های جداگانه تولوئن و تیوفن مقدار تیوفن بیش-تری جذب می کنند اما زمانی که تولوئن و تیوفن به صورت مخلوط وجود دارند، جاذب ها تمایل بیش تری به جذب تولوئن نسبت به تیوفن دارند زیرا تولوئن گزینه پذیرتری تیوفن را کاهش می دهد (Oliveira et al. 2009).

### ۳-۱-۳- بررسی ایزوترم جذب

در این بخش، ۳ مدل ایزوترم متداول شامل لانگمویر، فرنرلیچ و تمکین در دمای محیط، زمان اختلاط ۱ hr، مقدار جاذب ۲/۵ g و با مقادیر مختلف غلظت محلول مدل شد. ایزوترم فرنرلیچ با ضریب همبستگی بالاتر ( $R^2$ ) نسبت به دو مدل دیگر به عنوان ایزوترم جذب انتخاب شد. با توجه به اینکه  $1/n$  در معادله فرنرلیچ تقریباً برابر واحد به دست آمد در نتیجه فرآیند جذب تحت شرایط آزمایش مناسب و ناهمگن بودن سطح کم اهمیت تر خواهد شد (Asad Sangabi et al. 2016). رابطه (۳) رابطه خطی شده ایزوترم

جاذب زئولیتی اصلاح شده از سینتیک جذب شبه مرتبه اول پیروی می کند (شکل ۹). یعنی فرآیند جذب به وسیله جذب شیمیایی (مرحله چهارم جذب) قابل کنترل است. با توجه به اینکه مدل موریس و وبر دارای ضریب رگرسیون پایین تر ( $R^2=0.889$ ) نسبت به مدل شبه مرتبه اول می باشند در نتیجه این مدل قادر به توصیف فرآیند جذب نخواهد بود و در نتیجه فاکتور کنترلی در تعیین سینتیک فرآیند، نفوذ درون ذره ای نمی باشد (Shahbazi et al. 2016).

رابطه (۶) فرم خطی معادله سینتیک شبه مرتبه اول می باشد. پارامترهای  $K_1$  و  $q_e$  با استفاده از رسم نمودار خطی  $\ln(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  از روی شیب و عرض از مبدأ به دست می آیند.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

رابطه (۷) فرم خطی سینتیک شبیه مرتبه دوم می باشد. پارامترهای  $k_2$  و  $q_e$  با استفاده از رسم نمودار خطی  $\frac{t}{q_t}$  بر حسب  $t$  به دست می آیند.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

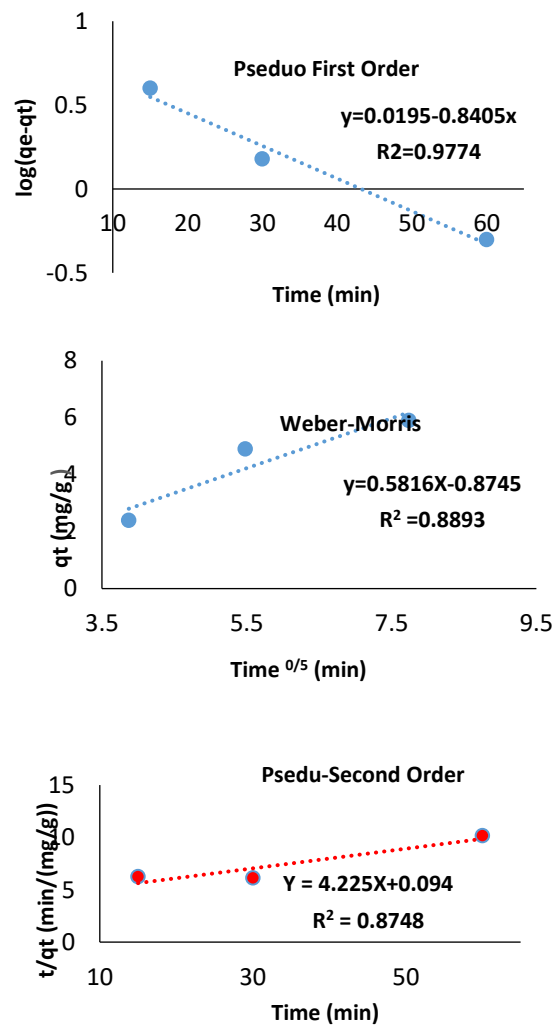
رابطه (۸) معادله موریس و وبر می باشد. مقدار ثابت  $C$  و  $K_{id}$  توسط شیب و عرض از مبدأ نمودار خطی  $q_t$  بر حسب  $t^{0.5}$  به دست می آید (Khaled et al. 2009).

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (8)$$

### ۳-۴- بررسی ترمودینامیک جذب

ترمودینامیک جذب اطلاعات ارزشمندی در خصوص انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ )، آنتالپی ( $\Delta H$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ ) در اختیار پژوهشگر قرار می دهد. نتایج به دست آمده از پارامترهای ترمودینامیکی آزمایش در شکل (۱۰) ارائه شده است. منفی بودن علامت آنتالپی نشان دهنده گرمازا بودن فرآیند است. در نتیجه طبق اصل لوشاتلیه با افزایش دما پیشرفت واکنش کاهش می یابد. منفی بودن آنتروپی نشان دهنده این واقعیت است که درجه آزادی در سطح جامد - محلول طی عمل جذب کاهش خواهد یافت. همچنین منفی بودن آنتالپی و آنتروپی همزمان نشان از این دارد که فرآیند در دماهای پایین خود به خودی است که این حقیقت با توجه به علامت انرژی آزاد گیبس اثبات می شود. با توجه به علامت انرژی آزاد گیبس، واکنش در دمای  $25^\circ C$  خود به خودی بوده و در دماهای بالاتر غیر خود به خودی است که عامل دما خود

مطابق با ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) در ایزوترمها (شکل ۸) می توان دریافت که جاذب پس از ایزوترم جذب فرندلیچ با ایزوترم جذب تمکین نسبت به ایزوترم لانگمویر مطابقت بیش تری دارد که نشان از جذب چندلایه دارد. جذب چندلایه نشان دهنده جذب فیزیکی است زیرا جذب شیمیایی تنها به صورت تک لایه انجام می شود اما جذب فیزیکی هم می تواند تک لایه و هم چندلایه باشد. به عبارت بهتر، جذب تک لایه از شروط لازم برای جذب شیمیایی است که در اینجا وجود ندارد. بنابراین فرآیند جذب از نوع فیزیکی است (Gholami et al. 2016).



شکل ۹- سینتیک های جذب تیوفن با جاذب زئولیتی اصلاح شده با نانوذرات مس

Fig. 9 Kinetics of thiophene adsorption with zeolite adsorbent modified with copper nanoparticles

### ۳-۳-۳- بررسی سینتیک جذب

برای بررسی سینتیک فرآیند جذب از معادلات شبه مرتبه اول (لاگ رگن)، شبه مرتبه دوم (معادله هو) و موریس و وبر استفاده شد. نتایج نشان داد که فرآیند جذب تیوفن توسط

تعیین نمود. از رابطه (۱۱) برای تعیین  $\Delta G$  استفاده شد (Khaled et al. 2009).

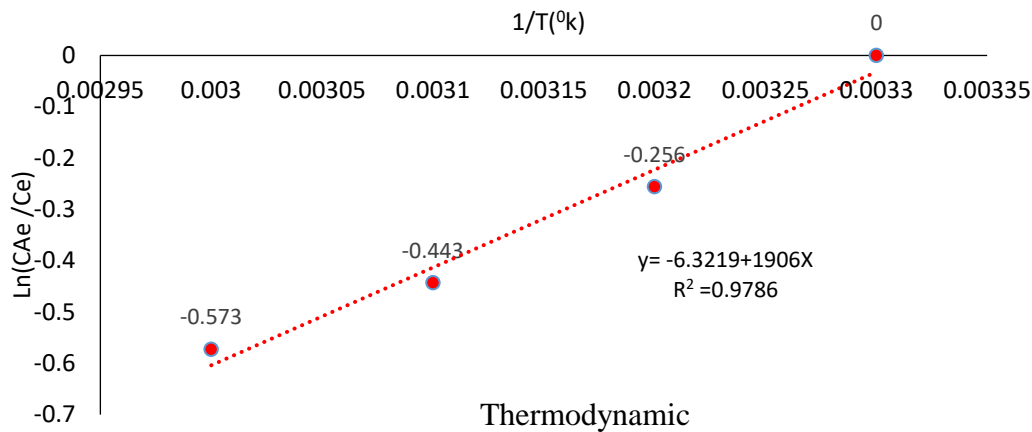
$$K_c = \frac{CAe}{C_e} \quad (9)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (11)$$

می تواند به عنوان یک نیروی محرکه جهت انجام واکنش در نظر گرفته شود. از طرفی با توجه به اینکه مقدار آنتالپی مقدار نسبتاً کمی به دست آمده است (کمتر از ۱۶ KJ/mol) می توان نتیجه گرفت فرآیند جذب از نوع فیزیکی است (Asad Sangabi et al. 2016).

مقادیر آنتالپی و آنترپی را می توان بر اساس رابطه های (۹) و (۱۰) و با رسم نمودار  $\ln K_c$  بر حسب  $1/T$  (شکل ۱۰)



شکل ۱۰- شکل خطی جهت به دست آوردن داده های ترمودینامیکی  
Fig. 10 Linear figure for obtaining thermodynamic data

مهم در اثر اشباع نشدن مکان های فعال در واکنش های جذبی است.

۴- ظرفیت جذب تیوفن به دلیل گزینش پذیری بین تولوئن و تیوفن از طریق کمپلکس روی سایت های فعال جاذب کاهش یافت. در ترکیب تیوفن و نرمال هگزان یک آلکیل تیوفن حجیم روی سایت های فعال جاذب تشکیل خواهد شد و در نتیجه حفره ها مسدود شده و ظرفیت جذب کاهش می یابد.

۵- اصلاح زئولیت منجر به کاهش فضای حفره ها خواهد شد. ثابت شد که فرآیند جذب تیوفن از محلول ۳۰۰ ppm تیوفن در سیکلو هگزان از نوع فیزیکی و برگشت پذیر بوده که در نتیجه آن جاذب قابل احیا است. همچنین نشان داده شد فرآیند گرمازا بوده و در دماهای پایین خود به خودی است.

### سپاسگزاری

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران بابت حمایت مالی از این پژوهش صمیمانه تشکر می کنیم.

### دسترسی به داده ها

داده های استفاده شده (یا تولید شده) در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

### ۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، جذب تیوفن با استفاده از جاذب زئولیتی اصلاح شده با ۳٪ وزنی نانوذرات مس در یک سیستم ناپیوسته به صورت تجربی مورد مطالعه قرار گرفت. عوامل تاثیر گذار در فرآیند جذب از جمله زمان تماس، میزان جاذب و دما مورد بررسی قرار گرفته که نتایج به شرح زیر به دست آمد.

۱- نتایج مطابقت زیادی با ایزوترم فرندلیچ و جذب فیزیکی داشت. پارامترهای زمان تماس، میزان جاذب و دمای جذب بر میزان جذب تیوفن بررسی شد که زمان ۶۰ min به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب شد.

۲- دمای محلول نقش مؤثری در فرآیند جذب تیوفن از محلول را داراست. بررسی ها نشان داد که زمان تماس یک متغیر تعادلی است که این رفتار به گرمازا بودن فرآیند نسبت داده شد و افزایش آن پس از رسیدن به نقطه تعادل دیگر تأثیر معناداری در ظرفیت جذب نخواهد داشت.

۳- با افزایش مقدار ماده جاذب، راندمان جذب افزایش یافت اما میزان جذب (مقدار گونه جذب شده به ازای واحد جرم جاذب) با افزایش مقدار جاذب روند کاهشی داشته که این

## تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می دارند که هیچ تضاد منافی

در رابطه با نوشتن و یا انتشار این مقاله ندارند.

## References

- Abdulkhani, A. Rasoulzadeh, H. Maraunian, H. and Changlouai, A. (2013). Removal of sulfur compounds from oil fields. The first conference on knowledge development of oil, gas and petrochemical industries, Tehran [In Persian].
- AdeliNasab, M. Ranjbar, M. MousavianS, M. Azizipour, H. and Vahabzadeh, B. (2017). Review of structure, application, classification, different methods of synthesis and methods of identification of zeolite nanocrystals, Fujasite nano zeolites (Y, X) and MFI. 4<sup>th</sup> National Research Conference New in Chemistry and Chemical Engineering, Tehran, Iran [In Persian].
- Al Zubaidy, I. A. H., Noora, N. D. Balsam, S., Sana, A. M., Aysha, A. S. and Lamis, A. C. (2013). Adsorption process of sulfur removal from diesel oil using sorbent materials. *J. Clean Ener. Technol.*, 1(1), 66-68, DOI:[10.7763/JOCET.2013.V1.16](https://doi.org/10.7763/JOCET.2013.V1.16)
- Asad Sangabi, F., Sangi, M. R. and Bagheri, B. (2016). Study of thermodynamic parameters in adsorption of lead, copper and cadmium metal ions by plant sorbents. *Amir Kabir J. Civil Eng.*, 47(3), 11-18.
- Astruc, D. (2020). Introduction: nanoparticles in catalysis. *Chem. Rev.*, 120, 2, 461-463. DOI: [10.1021/acs.chemrev.8b00696](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00696)
- Caro, J., Noack, M., Kölsch, P. and Schäfer, R. (2000) Zeolite membranes and state of their development and perspective. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 38(1), 3-24.
- Dasgupta, S., Gupta, P., Aarti, Amar, A. N., Goswami, N., Garg, M. O., Tangstad, E., Vistad, Ø, B., Karlsson, A. and Stöcker, M. (2013). Adsorptive desulfurization of diesel by regenerable nickel based adsorbents. *Fuel*, 108, 184-189.
- Dirar Q. H. and Loughlin K. F. (2013). Intrinsic adsorption properties of CO<sub>2</sub> on 5A and 13X zeolite. *Adsorpt.*, 19, 1149-1163.
- Ghasemian, M., Prophets, M. and Shariati, S. (2013). Synthesis and identification of new nanoporous adsorbent CMK-1 / SDS-Fe for measurement and removal of PANH compounds with SPE-UV technique in oil, gas, petrochemical industry. *Petrol. Res.*, 23(73), 81-94.
- Gholami, R., Ghaemi, D. and Sadeghi, M. (2016). Experimental study of carbon dioxide adsorption on 13X zeolite in a fixed bed reactor. *J. Water Separat. Eng.*, 8(1), 17-24.
- Ghorbani, Y. (2013). Sulfur Compounds Removal Methods from Crude Oil. *Farayandono*, 8(43), 19-39 [In Persian].
- Hayyiratul, F., Chong, F. and Mohamed, I. A. (2006). Extractive deep desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 2599 – 2608.
- Khaled, A. E., Ahmed, E., Amany, O. and Abdelwahab, O. (2009). Removal of direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: adsorption isotherm and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* 165, 100-110.
- Lee, K. X. and Valla, J. A. (2017). Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels. *Appl. Catal. B: Environ.*, 201, 359-369.
- López, B. A., Berhault, G. and Guevara, L. A. (2017). NiMo catalysts supported on Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for dibenzothiophene hydrodesulfurization application. *Appl. Catal. B.*, 213, 28-41.
- Méndez, F. J., Franco, L. O. E., Bokhimi, X., Solís, C. D. A. and Escobar, A. K. T. E. (2017). Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41. *Appl. Catal. B.*, 219, 479-491.
- Oliveira, M., Miranda, A., Barbosa, C., Cavalcante, J., Azevedo, D. and Rodriguez, C. E. (2009). Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II). *Fuel*, 88, 1885.
- Park, J. G., Bhandari, V. M., Hyun Ko, C., Han, S. S., Cho, S. H. and Kim, J. N. (2006). Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 2599 – 2608.

- Rui, J., Liu, F., Wang, R., Lu, Y. and Yang, X. (2017). Adsorptive desulfurization of model gasoline by using different Zn sources exchanged NaY zeolites. *Molecule.*, 22(2), 305. doi: [10.3390/molecules22020305](https://doi.org/10.3390/molecules22020305)
- Shahadat Hussain, A. H. M. and Tatarchuk, B. J. (2013). Adsorptive desulfurization of jet and diesel fuels using Ag/TiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag/TiO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> adsorbents. *Fuel*, 107, 465-473.
- Shahbazi, A., Zahedinia, S. and Hashemi, S. H. (2016). Evaluate the performance of *Populus nigra* sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solutions: isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *Modarres Civil Eng. J.*, 16(2), 161-172.
- Sikarwar, P., Kumar, U. K. A., Gosu, V. and Subbaramaiah, V. (2018). Catalytic oxidative desulfurization of DBT using green catalyst (Mo/MCM-41) derived from coal fly ash. *J. Environ. Chem. Eng.*, 6(2), 1736-1744.
- Sun, M., Chen, W. C., Zhao, L. Wang, X. L., Su, Z. M. (2018). A PTA@ MIL. 101 (Cr)-diatomite composite as catalyst for efficient oxidative desulfurization. *Inorg. Chem. Commun.*, 87, 30-35.
- Teymouri, M., Samadi, M. A. R., Vahida, A. and Miranbeigi, A. (2013). Adsorptive desulfurization of low sulfur diesel fuel using palladium containing mesoporous silica synthesized via a novel in-situ approach. *Fuel Process. Technol.*, 116, 257-264.
- Yu, Q., Cui, C., Zhang, Q., Chen, J., Li, Y., Sun, J., Li, C., Cui, Q., Yang, C. and Shan, H. (2013). Hierarchical ZSM-11 with intergrowth structures: Synthesis, characterization and catalytic properties. *J. Ener. Chem.*, 22(5), 761-768.
- Zhang, D. Liu, W. Q., Liu, Y. A., Etim, U. J., Liu, X. M. and Yan, Z. F. (2017). Pore confinement effect of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for deep hydrodesulfurization. *Chem. Eng. J.*, 330, 706-717.