



Adsorptive Denitrogenation of Fuel with the Help of Biological Adsorbent Prepared from Green Walnut Skin

Amin Alamdari, Sadra Rostami, Abbas Aghaeinejad-Meybodi

Department of Chemical Engineering, Urmia University, Urmia

a.alamdari@urmia.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5372.3391

Received: February/21/2024

Accepted: August/10/2024

Introduction

Fossil fuels make up about 90% of the world's energy source [1]. Considering that the world's population and fuel consumption is constantly increasing, removing fuel pollutants before using fuel is of particular importance. Nitrogenous and sulfurous compounds are one of the main pollutants in fuel [2], which after combustion turn into NO_x and SO_x, which, leads to global warming and very adverse effects on all kinds of animal and plant species, and acid rain [2, 3, 4]. Until now, efforts have been made to remove nitrogenous compounds and refine fuel using various methods [5], such as extractive denitrogenation [1, 5, 6], biological denitrogenation [1, 5], oxidative denitrogenation [1, 5] and adsorptive denitrogenation [1]. Hydrodenitrogenation process is used in the industry, which requires high temperature, high pressure, more active catalysts and larger reactors, in addition to expensive hydrogen, and hence it is considered a costly and energy-intensive process [2-4,7,8]. Among the studied methods, adsorptive denitrogenation may be considered an attractive and promising method [1, 9]. Today, activated carbon has become one of the most widely used adsorbent materials due to its unique features such as easy access, neutral impact on the environment, simple production method, and highly porous structure [10]. In spite of the fact that activated carbons (granular or powdered) are particularly capable of adsorbing organic pollutants, their use is limited due to their high cost.

As a result, from an economic point of view, the use of new precursors that are cheap and available in large quantities is an important challenge in the commercial production of activated carbon. Iran is the third largest producer of walnuts in the world with the production of 10% of walnuts in the market, so walnut shells can be used as an alternative source for the production of activated carbon. In this study, the adsorptive removal of indole and quinoline nitrogen compounds from a model fuel was investigated with the help of activated carbon prepared from green walnut skin as a biosorbent. The synthesized activated carbon were characterized by XRD, FT-IR and BET analyses. Various parameters including time, temperature, initial concentration of nitrogen compound and adsorbent dosage were investigated as process design parameters. Also, adsorption equilibrium isotherms and kinetic parameters in the process were determined.

Material and Methods

Activated Carbon Preparation

First, in order to remove dust and impurities, the green skin of walnut was washed once with distilled water, and then it was placed at laboratory temperature for 48 hours to dry. Then, the green skin of the walnut was powdered with a laboratory grinder and sieved with a 600 micron sieve. Next, the H₃PO₄ with a concentration of 85 wt.% was diluted to 70 wt.%, then 50 g of the prepared precursor was diluted in 100 ml of acid and soaked overnight at 80 °C. Then the wet masses were

poured into the porcelain crucible and placed in an electric furnace at a temperature of 600 °C for 2 hours for carbonization. The obtained materials were washed with hot distilled water and dried until constant weight was reached.

Characterization

To analyze the crystal structure of synthesized activated carbon, X-ray diffraction (XRD) patterns (XRD-6000, Shimadzu, Japan) with Cu-K α radiation were used. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Avatar, Thermo, USA) was performed to determine the groups and surfactants of the synthesized activated carbon. BET analysis (Bel, Sorp, Japan) was used to check the specific surface area of the studied adsorbents.

Catalytic Activity Test

The model fuel was prepared by dissolving 10,000 ppm nitrogenous compounds (indole or quinoline) in normal heptane. The concentration of the nitrogen-containing compound was reduced to 200 ppm. 0.05 g adsorbent was added to 10 mL of the prepared model fuel. The adsorption was carried out under atmospheric pressure and laboratory temperature (25°C) for 360 min. After the adsorption process, the solution was separated from the solid with a syringe filter (PTFE, hydrophobic, 0.5 μ m) and analyzed using a UV spectrometer (UV-1800, Shimadzu, Japan). UV absorptions at 313 and 287 nm wavelengths were used to determine quinoline and indole concentrations. Determination of the absorption capacity of nitrogenous compounds from fuel was done using Equation 1:

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

where C_i is the initial concentration, C_f is the final concentration, Q_t is the amount adsorbed (mg/g) at time t , V is the volume of the solution (mL) and m is the mass of the adsorbent (g).

Langmuir Isotherm

The Langmuir isothermal model is checked through Equation 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \quad (2)$$

In this equation, C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate (mg/L) and q_e is the adsorption capacity of adsorbent in the equilibrium (mg/g), Q_0 is the maximum adsorption capacity in (mg/g) and b is the Langmuir constant in (L/mg).

Freundlich Isothermal Model

Freundlich isothermal model is checked from Equation 3.

$$q_e = K_F C_e^n \quad (3)$$

In Equation 3, K_F is Freundlich's adsorption constant, which specifies the adsorbent's adsorption capacity, and n is Freundlich's exponent, which indicates the intensity of adsorption or the heterogeneity of the surface. Moreover, this model cannot be used for high

concentration of nitrogen-containing compounds

Kinetics of Surface Adsorption Process

First Order Pseudo Model

One of the most widely used kinetic relations is the pseudo-first-order kinetic model, and it is usually suitable for physical adsorption. The pseudo-first-order kinetic model is expressed based on Equation 4:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_t t}) \quad (4)$$

In the above relationships, q_t , q_e and k are respectively the adsorbent capacity at time t (mg/g), the adsorbent capacity at equilibrium time (mg/g) and the kinetic rate constant (lit/min)

Second Order Pseudo Kinetic Model

In the pseudo-second-order kinetic model, the absorption process is considered along with the chemical reaction, which Equation 5 represents the equation of this kinetic model.

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (5)$$

In Eq. 5, q_t is the adsorbent capacity at time t (mg.g-1), t is time (min) and q_e is the adsorbent capacity at equilibrium (mg.g-1). Moreover, K_2 is also the rate constant of the pseudo-second order model.

Results and Discussion

Catalyst Characterization

Fig. 1 shows the X-ray diffraction (XRD) patterns for activated carbon synthesized from green walnut skin. Indicator peaks are observed at 25, 45, 65 and 78 angles. A broad peak in the angle range of 5 to 25 degrees confirms the amorphous nature of the prepared carbon. These peaks confirm the amorphous and graphitic nature of activated carbon. FT-IR spectrum for activated carbon prepared from green walnut skin is shown in Fig. 2. For activated carbon, the wide and flat band at 3200-3600 cm^{-1} can be related to O-H stretching vibration and at 2923, 1933 and 841 cm^{-1} it is referred to C-H stretching. Peaks at 2338 and 2362 cm^{-2} indicate C=C groups due to symmetric or asymmetric stretching of the aliphatic band, which increased during carbonization. The peaks between 1750-1600 cm^{-1} refer to the C=O bond (carbonyl bond).

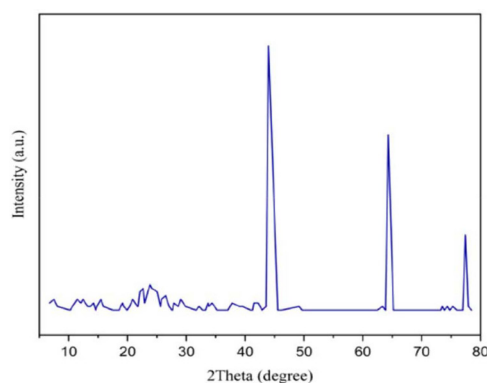


Fig. 1 XRD patterns of synthesized samples.

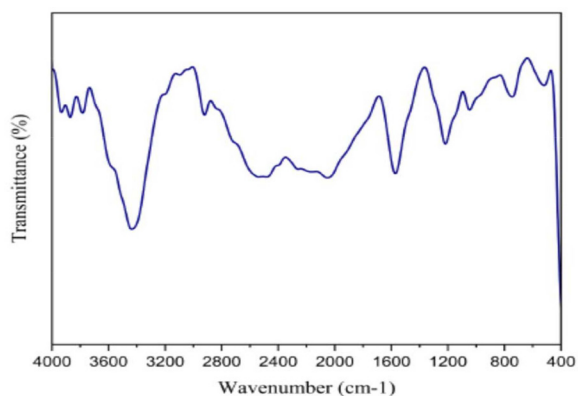


Fig. 2 FT-IR analyze.

The observed peaks at 1000-1380 cm^{-1} show CO vibration in phenol and alkoxy groups. The C-H bond

in alkenes is detected by peaks at 700-1000 cm^{-1} . The process of carbonization and activation has created an aromatic ring or C=C stretching vibration, which is observed at about 1400 cm^{-1} . An increase in the peak around 11,400 cm^{-1} leads to an increase in absorption capacity. The band located around 1458 cm^{-1} was attributed to the carboxylate ion group.

BET isotherm of activated carbon synthesized from green walnut skin is shown in Fig. 3. From the isothermal shape, according to the IUPAC classification, the isothermal profile can be classified as type I, which shows dense micropore structures and shows a single layer adsorption diagram. The surface properties of activated carbon synthesized from green walnut skin are shown in Table 1.

Table 1 Analysis of specific surface area for activated carbon synthesized from green walnut skin.

| Sample | BET surface area (m_2g^{-1}) | Pore size (nm) | Pore volume (cm_2g^{-1}) | Particle size (nm) | Total pore volume (cm_2g^{-1}) |
|-------------------------|--|----------------|--|--------------------|--|
| Walnut activated carbon | 502.27 | 4.4127 | 0.4086 | 1.26 | 0.5541 |

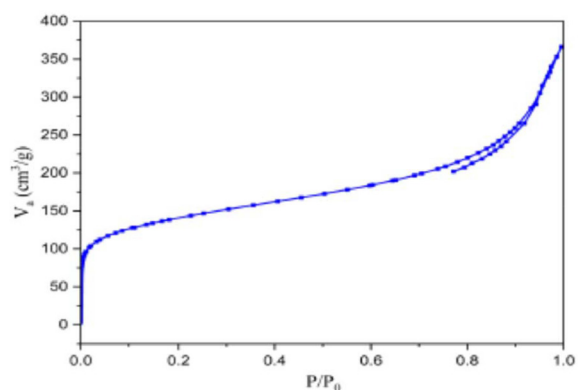


Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms for synthesized activated carbon.

Effect of Contact Time on Denitrogenation Reaction

In order to establish the absorption equilibrium conditions and to understand the effect of absorption duration on the absorbed quantity, absorption tests were performed in a six-hour period (Fig. 4). The rate of surface absorption for indole increased more strongly up to 60 minutes and quinoline up to 90 minutes, and after that it was almost constant, which is related to the high amount of adsorption sites in the outer layer of the adsorbents at the beginning of the process. As the adsorption time increases, the adsorption sites of the adsorbents are gradually occupied by indole and quinoline compounds, and the adsorption capacity reaches the saturation limit after 6 hours without significant change. The environment created by the active sites of activated carbon synthesized from green walnut skin led to the absorption capacity of 42.26 indole and 37.68 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ of quinoline in 360 minutes.

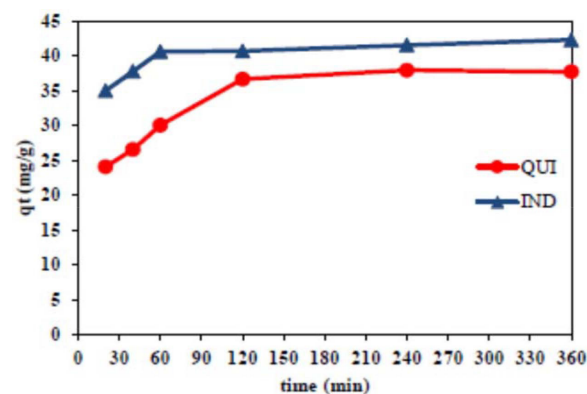


Fig. 4 The effect of reaction time on the removal of quinoline and indole. 0.05 g of catalyst, 10 ml of solution (ppm 200), and temperature of 25 °C.

Effect of Reaction Temperature on Denitrogenation Reaction

Fig. 5 shows the effect of different temperatures on absorptive denitrification in the temperature range of 25 to 40 °C in a period of 360 minutes and 0.05 g of adsorbent. According to the figure, the increase in temperature leads to a decrease in the adsorption capacity for the combination of indole and quinoline, although this decrease in capacity was not associated with great intensity. As the temperature increased from 25 to 40 °C, the adsorption capacity of indole decreased from 42.26 to 39.09 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and for quinoline from 38.68 to 33.152 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

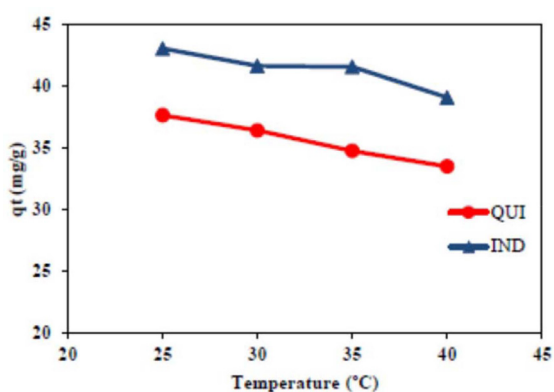


Fig. 5 The effect of reaction temperature on the conversion of quinoline and indole, 0.05 g of catalyst, 10 ml of solution (200 ppm), and 360 minutes of reaction time.

Effect of Catalyst Amount on Denitrogenation Reaction

Fig. 6 shows the effect of the amount of adsorbent in the range of adsorbent dose from 0.03 to 0.06 g per 10 ml of solution on the removal of indole and quinoline and it is found that increasing the amount of adsorbent improves the denitrogenation performance. 0.05 g of the synthesized activated carbon adsorbent led to the adsorption capacity of 43.08 and 41.79 mg.g⁻¹ for indole and quinoline, respectively. By increasing the adsorbent dosage from 0.03 to 0.05, the absorption capacity increased at first and then decreased. Also, the interaction between the indole compound and the synthesized active carb adsorbent was more effective compared to quinoline, and a lower adsorbent dose was needed to remove the indole compound compared to the quinoline compound.

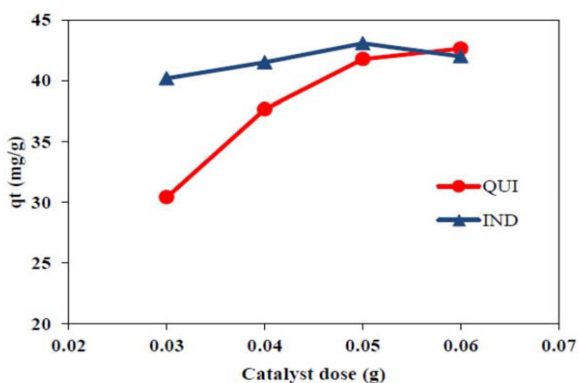


Fig. 6 Effect of catalyst amount on the conversion of quinoline and indole, 10 ml of solution (200 ppm), and 360 minutes of reaction time at 25°C.

Effect of initial concentration of quinoline on denitrogenation reaction

Fig. 7 shows the surface absorption of indole and quinoline for different initial concentrations of indole and quinoline in the concentration range of 100 to 250 ppm. As can be seen from **Fig. 7**, activated carbon synthesized at lower concentrations (less than 200

ppm for indole and quinoline) has a lower absorption rate. By increasing the concentration to 200 ppm, the absorption capacity improves and decreases at higher concentrations. The removal of both nitrogen compounds increased with increasing initial concentration. This increase is probably promoted as the concentration gradient is increased. However, at high initial concentrations of quinoline and indole (above 200 ppm), the catalytic performance decreased due to the association of indole and quinoline molecules on the adsorbent sites.

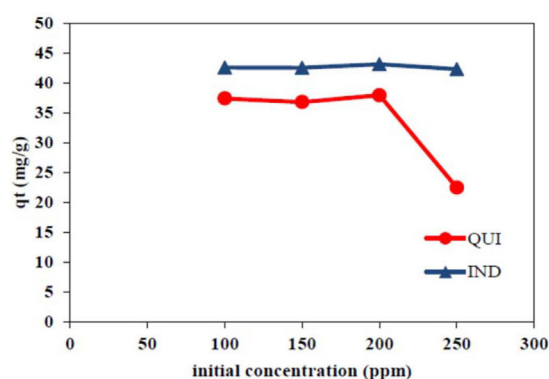


Fig. 7 The effect of the amount of quinoline and indole adsorbed on the catalyst at different concentrations of quinoline (0.05 g of catalyst, 10 ml of solution (ppm 200), and temperature of 25 degrees Celsius.)

Adsorption Isotherm

Fig. 8(a) shows surface adsorption isotherms for activated carbon synthesized from green walnut skin for both indole and quinoline nitrogen compounds. In order to find the value of R^2 , Q_0 and K_L for the Langmuir isotherm for the adsorption of indole and quinoline nitrogen compounds by the synthesized activated carbon, the graph of C/q_e was drawn against q . The maximum surface adsorption capacity (qm) was determined using the Langmuir isotherm in **Fig. 8(b)**. The maximum surface adsorption capacity of indole and quinoline on activated carbon synthesized from green walnut skin was 44.64 and 39.52 mg.g⁻¹, respectively. **Fig. 8(c)** and **8(d)** show the Freundlich isotherm and separation factor. Activated carbon synthesized from green walnut skin has absorbed indole to a greater extent. All constants and correlation coefficients are summarized in **Table 2**. The values of R^2 were obtained from two isothermal models applied for the adsorption of indole and quinoline nitrogen compounds by activated carbon synthesized from green walnut skin.

Based on the results in **Table 2**, for both indole and quinoline nitrogen compounds, according to the values of the squared errors (R^2), the degree of conformity of the experimental results with the Langmuir and Freundlich adsorption models is suitable. The order of squared errors is Langmuir < Freundlich.

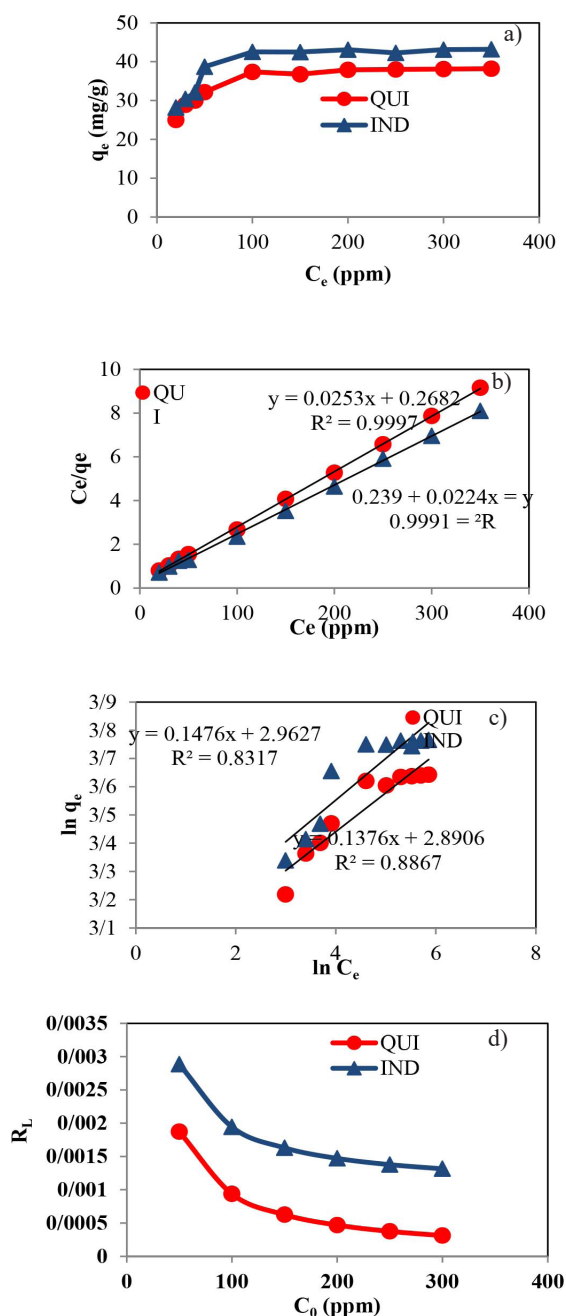


Fig. 8 a) surface adsorption isotherms, b) Langmuir diagram, c) Freundlich diagram, d) separation factor around synthesized activated carbon.

Table 2 Langmuir and Freundlich adsorption isothermal parameters for synthesized activated carbon.

| Model | Parameters | Indole | Quinoline |
|------------|-----------------------|---------------|---------------|
| Langmuir | KL (L/mg) | 10.5900 | 10.66 |
| | qm (mg/g) | 44.6400 | 39.52 |
| | RL | 0.0018-0.0003 | 0.0028-0.0013 |
| | R ² | 0.9991 | 0.9997 |
| Freundlich | K _F (mg/g) | 17.8460 | 19.176 |
| | N | 7.2600 | 6.77 |
| | R ² | 0.8867 | 0.8317 |

Therefore, it can be assumed that the surface of both adsorbents is homogeneous, and the absorption is a single layer, so that the absorbed molecules do not have any interaction with each other.

Investigating the Kinetics of Denitrogenation Reaction

From Fig. 4, during 6 hours, it can be seen that the absorption effect increases gradually with time. It can also be seen that between minutes 240 and 360, the absorption effect becomes stable. The explanation for this is that it has reached the maximum adsorption or equilibrium adsorption state, so the activated carbon synthesized from green walnut skin can no longer adsorb nitrogen, because the pores of the carbon are completely filled with molecules of indole and quinoline nitrogen compounds. qt (mg/g) versus (min) t is plotted in Fig. 9 for pseudo-first-order kinetics. For second-order kinetics, a plot of t/qt versus (min) t is plotted in Fig. 10. Comparing graphically, it can be concluded that the adsorption process of indole and quinoline nitrogenous compounds using activated carbon synthesized from green walnut skin as adsorbent follows the pseudo-second order model. Table 3 shows kinetic parameters for adsorption process over activated carbon synthesized for indole and quinoline.

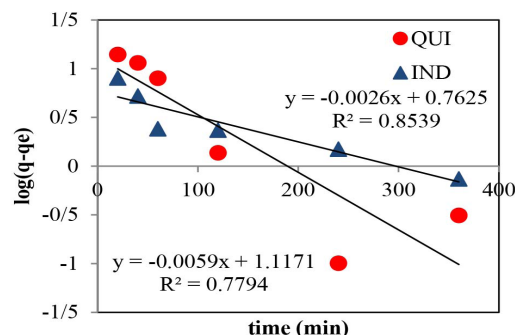


Fig. 9 Pseudo-first-order kinetic model for the adsorption of indole and quinoline on activated carbon synthesized from green walnut shell.

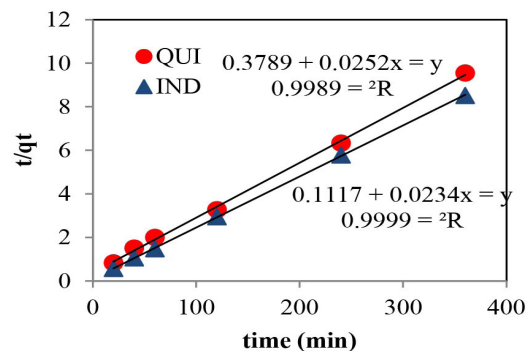


Fig. 10 Pseudo-second-order kinetic model for the adsorption of indole and quinoline on activated carbon synthesized from green walnut shell.

Table 3 Kinetic parameters for the surface adsorption process around the synthesized activated carbon for indole and quinoline

| pseudo-first-order | | | pseudo-second-order | | | NCCs |
|------------------------|-----------------------------------|--------|------------------------|-----------------------------------|--------|-----------|
| $K_1(\text{min}^{-1})$ | $q_e(\text{cal.})(\text{mg S/g})$ | R^2 | $K_2(\text{g/mg.min})$ | $q_e(\text{cal.})(\text{mg S/g})$ | R^2 | |
| 0.0059 | 3.045 | 0.7794 | 0.543 | 8.9525 | 0.9999 | Indole |
| 0.0026 | 2.13 | 0.8539 | 0.255 | 2.257 | 0.9989 | quinoline |

Conclusions

In this study, activated carbon was synthesized using green walnut skin waste. Different parameters of time, temperature, adsorbent dosage and initial concentration of nitrogen compounds of quinoline and indole were investigated in the adsorptive denitrogenation process of n-heptane model fuel. Moreover, the environment created by the active sites of activated carbon synthesized from green walnut skin led to the adsorption capacity of 42.26 indole and 37.68 mg.g⁻¹ of quinoline in 360 min. An increase in temperature led to a decrease in the adsorption capacity for indole and quinoline, although this decrease in capacity was not accompanied by a large intensity. In addition, as the temperature increased from 25 to 40 °C, the adsorption capacity of indole decreased from 42.26 to 39.09 mg.g⁻¹ and for quinoline from 38.68 to 33.152 mg.g⁻¹. 0.05 g of the synthesized activated carbon adsorbent led to the adsorption capacity of 43.08 and 41.79 mg.g⁻¹ for indole and quinoline. Moreover, by increasing the adsorbent dosage from 0.03 to 0.05 g, the adsorption capacity increased at first and then decreased. Also, the interaction between the indole compound and the synthesized activated carbon adsorbent was more effective compared to quinoline and a lower adsorbent dosage was needed to remove the indole compound compared to the quinoline compound. Furthermore, activated carbon synthesized at lower initial concentrations (less than 200 ppm for indole and quinoline) has a lower adsorption rate. By increasing the concentration to 200 ppm, the adsorption capacity improved and decreased at higher concentrations. However, at high initial concentrations of quinoline and indole (above 200 ppm), the catalytic performance decreased due to the association of indole and quinoline molecules on the adsorbent sites. According to the values of the square errors (R^2), the degree of conformity of the experimental results with the Langmuir adsorption model is suitable. Ultimately, it is found that the order of squared errors was Langmuir > Freundlich. Therefore, it is possible to consider the adsorbent surface as homogeneous and the adsorption as a single layer in such a way that the adsorbed molecules of indole and quinoline do not interact with each other. Also, the pseudo-second-order kinetic model described the kinetic behavior better.

References

1. Bhadra, B.N., & Jhung, S.H., (2019). Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels

- using metal-organic framework-based/-derived catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 259, 118021. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.118021
2. Ahmed, I., & Jhung, S.H., (2014). Adsorptive denitrogenation of model fuel with CuCl loaded metal-organic frameworks (MOFs), *Chemical Engineering Journal*, 251, 35-42. DOI:10.1016/j.cej.2014.04.044
3. Shiraishi, Y., Tachibana, K., Hirai, T., & Komazawa, I., (2002). Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction, *Industrial & engineering chemistry research*, 41(17), 4362-4375. DOI:10.1021/ie010618x
4. Ahmed, I., Hasan, Z., Abedin Khan, N., & Hwa Jhung, S., (2013). Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic framework (MOF) MIL-101 impregnated with phosphotungstic acid: Effect of acid site inclusion, *Journal of hazardous materials*, 2013, 250, 37-44, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.024.
5. Chen, X., Abdeltawab, A.A., Al-Deyab, S.S., Zhang, J., Yu, L., & Yu, Guangren., (2014). Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using functional acidic ionic liquids, *Separation and Purification Technology*, 133, 187-193. DOI:10.1016/j.seppur.2014.06.031
6. Ahmed, I. & S.H. Jhung, (2016). Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks, *Journal of Hazardous materials*, 301, 259-276. DOI:10.1016/j.jhazmat.2015.08.045
7. Ahmed, I., Hasan, Z., Abedin Khan, N., & Hwa Jhung, S., (2013). Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic frameworks (MOFs): Effect of acidity and basicity of MOFs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 123-129. DOI:10.1016/j.apcatb.2012.09.020
8. Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Hiroshi Amano, F., Weihua Qian, E., Kabe, T., (2005). Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process, *Applied Catalysis A: General*, 279(1-2), p. 279-287. DOI:10.1016/j.apcata.2004.10.037
9. Kim, J.H., Hyung Kim, J., Ma, X., Zhou, A., & Song, C., (2006). Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A

- study on adsorptive selectivity and mechanism, *Catalysis Today*, 111(1-2), 74-83. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.10.017
10. Nowicki, P., J. Kazmierczak, & R. Pietrzak, (2015). Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones, *Powder technology*, 26, 312-319. DOI:10.1016/j.powtec.2014.09.023

نیتروزن‌زدایی جذبی از سوخت به‌کمک جاذب زیستی تهیه شده از پوست سبز گردو

امین علمداری*، صدرا رستمی و عباس آقای نژاد میبیدی
مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۰

چکیده

هدف از این پژوهش مطالعه اثر کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو بر فعالیت فرآیند جذب سطحی برای حذف ترکیبات نیتروزنی ایندول و کینولین از سوخت مدل است. جاذب سنتز شده به‌کمک روش‌های تعیین مشخصات XRD، FTIR، و BET تحلیل شد. پارامترهای فرآیندی از جمله زمان، دما، غلظت اولیه ترکیب نیتروزنی و دوز جاذب بر فرآیند نیتروزن‌زدایی جذبی بررسی شد. نتایج فرآیند جذب سطحی نشان داد که جاذب کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو، ۲۰۰ ppm ایندول و کینولین را در مدت زمان شش h، با مقدار جاذب ۰/۰۵ g بر ۱۰ mL سوخت نرمال-هپتان حاوی کینولین و ایندول در دمای ۲۵ °C به‌ترتیب به‌میزان ۴۲/۲۶ و ۳۷/۶۸ mg.g⁻¹ حذف می‌کند. برای بررسی سینتیک جذب از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد، درحالی‌که از همدماهای جذب برای ارزیابی داده‌های تعادلی استفاده شد. مشخص شد که جذب ترکیبات نیتروزنی توسط کربن فعال سنتز شده بهترین تناسب با همدمای لانگمویر برای کینولین و ایندول با حداکثر ظرفیت جذب ۳۹/۵۲ و ۴۴/۶۴ mg.g⁻¹ دارد. براساس داده‌های تجربی، مدل شبه مرتبه دوم بهترین برازش را برای کینولین و ایندول با رگرسیون خطی (R²) ۰/۹۹۸۹ و ۰/۹۹۹۹ نشان داد. از مطالعات همدمای سینتیک جذب ثابت شد که کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو پتانسیل زیادی در حذف ترکیبات نیتروزنی نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: نیتروزن‌زدایی، ایندول، کینولین، سوخت، کربن فعال، پوست سبز گردو

مقدمه

از آن پایداری محیط زیست می‌باشد [۲-۴]، زیرا سوخت‌های فسیلی به‌خودی خود به‌میزان قابل توجهی حاوی مواد آلاینده می‌باشند که در هنگام سوختن، ممکن است به‌سلامتی انسان و محیط زیست آسیب برسانند [۱]. در نتیجه حذف این آلاینده‌ها قبل از استفاده از سوخت، از اهمیت خاصی برخوردار است. ترکیبات نیتروزن‌دار و گوگرددار از اصلی‌ترین آلاینده‌های موجود در سوخت هستند [۲].

سوخت‌های فسیلی حدود ۰/۹۰٪ از منبع انرژی جهان را تشکیل می‌دهند [۱]. با توجه به اینکه جمعیت جهان و به‌تبع آن مصرف سوخت به‌طور پیوسته رو به افزایش است، امروزه یکی از چالش‌های بزرگ، بهینه‌سازی مصرف سوخت‌های فسیلی و مهم‌تر

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی

a.alamdari@urmia.ac.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5372.3391)

استفاده می‌شود که علاوه بر هیدروژن گران قیمت، نیازمند دمای بالا، فشار بالا، کاتالیست‌های فعال تر و راکتورهای بزرگ تر است و از این رو یک فرآیند پرهزینه و انرژی بر تلقی می‌شود [۲-۶، ۱۰]. بنابراین ارائه یک روش جایگزین، کارآمد و مقرون به صرفه برای حذف ترکیبات نیتروژن دار از سوخت بسیار حائز اهمیت است [۱۰]. از میان روش‌های مطالعه شده، نیتروژن زدایی جذبی را شاید بتوان یک روش امیدوار کننده، جذاب و نوید بخش تلقی نمود [۱ و ۱۱]. زئولیت‌های Cu(I)-Y، کربن‌های فعال، کربن‌های میکرو متخلخل، سیلیس-آلومیناهای حاوی HCl، آلومیناهای فعال، جذب‌های مبتنی بر Ni، رزین‌های تبادل یونی، مزوسیلیکا، NiMOs، Ti- HMS همگی جذب‌هایی هستند که تا به حال برای حذف ترکیبات نیتروژن دار از سوخت مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲، ۳، ۶ و ۹]. امروزه کربن فعال به یکی از پرکاربردترین مواد جذب به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فردی مانند دسترسی آسان، عدم آلودگی محیط زیستی، روش تولید ساده و ساختار بسیار متخلخل، تبدیل شده است [۱۲]. عوامل مختلفی مانند اندازه منافذ، مساحت سطح، قطبیت، pH محلول و حلالیت بر میزان ظرفیت جذب کربن فعال تأثیرگذار هستند [۱۳]. علی‌رغم اینکه کربن‌های فعال (دانه‌ای یا پودری) به طور ویژه دارای قابلیت جذب آلاینده‌های آلی هستند، اما به دلیل هزینه بالا استفاده از آن‌ها محدود شده است [۱۴]. در نتیجه از نظر اقتصادی، استفاده از پیش‌سازهای جدید که ارزان بوده و در مقادیر فراوان در دسترس باشند، یک چالش مهم در تولید تجاری کربن فعال است [۱۵]. از بین گزینه‌های مختلف، استفاده از ضایعات کشاورزی و تبدیل آن‌ها به محصولات با ارزش، روش مقرون به صرفه‌ای برای تولید کربن فعال می‌باشد. ایران با تولید ۱۰٪ گردو در بازار سومین تولیدکننده بزرگ گردو در جهان است [۱۶]. بنابراین پوست گردو می‌تواند به‌عنوان منبع جایگزین برای تولید کربن فعال

که پس از احتراق به NOx و SOx تبدیل می‌شوند که علاوه بر گرمایش کره زمین و اثرات بسیار نامطلوب بر انواع گونه‌های جانوری و گیاهی، منجر به بارش باران‌های اسیدی نیز می‌گردند [۲، ۵ و ۶]. همچنین، آلاینده‌های نیتروژنی و گوگردی موجود در سوخت خودروها، با مسموم کردن کاتالیست‌ها، باعث کاهش کارایی آن‌ها می‌شوند [۲] و در فرآیندهای پالایش سوخت نیز موجب زنگ‌زدگی و خوردگی تجهیزات پالایشگاهی و انسداد خطوط لوله می‌شوند [۱]. از این رو برای جلوگیری و مقابله با معضلات و اثرات نامطلوبی که به دلیل انتشار این ترکیبات رخ می‌دهند، روز به روز قوانین سخت‌گیرانه‌تری اعمال می‌شود [۶]. به دلیل واکنش‌پذیری بسیار پایین ترکیبات نیتروژن دار نسبت به ترکیبات گوگرددار، نیتروژن زدایی نسبت به گوگرد زدایی به مراتب دشوارتر است [۷]. ترکیبات نیتروژن دار در رقابت با ترکیبات گوگرددار مکان‌های فعال کاتالیست را اشغال کرده و کارکرد کاتالیست را مختل می‌کنند. به همین دلیل در فرآیندهای پالایش، حذف ترکیبات نیتروژن دار بایستی قبل از حذف ترکیبات گوگرددار انجام شود [۸ و ۹]. بنابراین، در گام اول در پالایش سوخت، حذف ترکیبات نیتروژن دار اهمیت بیشتری دارد [۱]. ترکیبات نیتروژن دار عمدتاً به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند؛ دسته اول (بازی) دارای حلقه‌های ۶ عضوی هستند مانند کینولین، تتراهیدروکینولین، آکریدین، آنیلین، پیریدین و مشتقات آن‌ها؛ دسته دوم (خنثی) نیز دارای حلقه‌های ۵ عضوی هستند مانند کاربازول، ایندول، پیروول و مشتقات آن‌ها [۱ و ۹]. تا به امروز تلاش برای حذف ترکیبات نیتروژن دار و پالایش سوخت با استفاده از روش‌های مختلفی مانند نیتروژن زدایی استخراجی (استخراج تبادل یونی اسیدی و استخراج مایع-مایع با کربوکسیلیک اسید) [۱، ۸، ۹]، نیتروژن زدایی زیستی [۱ و ۸]، نیتروژن زدایی اکسایشی [۱ و ۸] و نیتروژن زدایی جذبی [۱] صورت گرفته است. در صنعت روش نیتروژن زدایی هیدروژنی

H_3PO_4 موجود با غلظت ۰.۸۵wt٪، تا ۷۰ wt٪ رقیق شد، سپس ۵۰ g از پیش‌ساز آماده شده در ۱۰۰ mL از اسید رقیق شده و به مدت ۱۲ h در دمای $80^\circ C$ خیسانده شد (نسبت اشباع ۰/۶۸). سپس توده‌های مرطوب داخل بوتله چینی ریخته شد و به منظور کربنه شدن به مدت ۲ h در کوره الکتریکی با دمای $600^\circ C$ درجه قرار گرفت. محصولات فعال شده به طور مکرر با آب مقطر داغ شسته شدند تا H_3PO_4 حذف شود. این فرآیند تا زمانی ادامه یافت که pH محلول حاصل به مقدار ۶/۵ رسید و در نهایت نمونه با محلول NaOHwt ۰/۵ شسته شد تا خنثی‌سازی کامل انجام شود. هر گونه NaOH باقی‌مانده از طریق شستشوی بیشتر با آب مقطر شسته شد. نمونه‌های نهایی در دمای ۳۸۳ K به مدت ۲۴ h خشک و در خشک‌کن نگهداری شدند.

مشخصه‌یابی مواد

برای تجزیه و تحلیل ساختار بلوری کربن فعال سنتز شده، الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) (Shimadzu، 6000-XRD، ژاپن) با تابش Cu-K α مورد استفاده قرار گرفت. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) (Avatar، Thermo، آمریکا) به منظور تعیین گروه عاملی‌های سطحی کربن فعال سنتز شده، انجام شد [۱۸]. به منظور بررسی مشخصات سطحی، تخلخل و سطح ویژه جاذب‌های مورد مطالعه از آنالیز BET (Sorp، Bel، ژاپن) استفاده شد.

مشخصه‌یابی مواد

برای تجزیه و تحلیل ساختار بلوری کربن فعال سنتز شده، الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) (Shimadzu، 6000-XRD، ژاپن) با تابش Cu-K α مورد استفاده قرار گرفت. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) (Avatar، Thermo، آمریکا) به منظور تعیین گروه عاملی‌های سطحی کربن فعال سنتز شده، انجام شد [۱۸]. به منظور بررسی مشخصات سطحی، تخلخل و سطح ویژه جاذب‌های مورد مطالعه از آنالیز BET (Sorp، Bel، ژاپن) استفاده شد.

مورد استفاده قرار گیرد. سالانه مقادیر زیادی پوست سبز گردو به‌عنوان زایدات دفع می‌شود و از آنجا که مطالعات دیگران نشان داده است که این دسته از زائدات دارای گروه‌های عاملی قوی از قبیل OH و CO هستند که این گروه‌های عاملی در جذب مواد آلی می‌توانند نقش داشته باشند [۱۷]. در این مطالعه حذف جذبی ترکیبات نیتروزنی ایندول و کینولین از یک سوخت مدل به کمک کربن فعال تهیه شده از پوست سبز گردو به‌عنوان یک جاذب زیستی، مورد بررسی قرار گرفت. مشخصات کربن فعال سنتز شده با آنالیزهای شناسایی FT-IR، BET و تعیین شد. پارامترهای مختلفی از جمله اثر زمان، دما، غلظت اولیه ترکیب نیتروزنی و دوز جاذب به‌عنوان پارامترهای طراحی فرآیند بررسی شد. همچنین، هم‌دماهای تعادل جذب و پارامترهای سینتیکی در فرآیند تعیین شد.

مواد و روش‌ها

مواد

نرمال هپتان ($n-C_7H_{16}$)، به‌عنوان سوخت مدل با خلوص ۹۹٪ ایندول (IND) و کینولین (QUI) به‌عنوان ترکیبات نیتروزنی و فسفریک اسید (H_3PO_4) برای پیش‌فرآوری با خلوص ۸۵٪ از شرکت سیگما آلدْرِیج خریداری شد. پوست سبز گردو از باغات کشاورزی در شهر ارومیه جمع‌آوری شد و به‌عنوان پیش‌ساز سنتز کربن فعال مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز کربن فعال

ابتدا به‌منظور حذف گرد و غبار و ناخالصی‌ها، پوست سبز گردو به‌صورت کامل با آب مقطر شست و شو داده شد و پس از آن به‌منظور خشک شدن، به مدت ۴۸ h در دمای آزمایشگاه قرار گرفت. سپس پوست سبز گردو با دستگاه آسیاب آزمایشگاهی پودر شده و با الک با اندازه (مش‌بندی) $600 \mu m$ الک شد، تا اندازه ذرات تقریباً یکنواخت به‌دست آید. فعال‌سازی پودرهای آماده شده به‌روش مشابهی با روش ارائه شده در مطالعه [۱۳] صورت گرفت، به گونه‌ای که

ارزیابی عملکرد جاذب

سوخت مدل، از انحلال ۱۰۰۰۰ ppm ترکیب نیتروژن دار (ایندول (IND) یا کینولین (QUI) در نرمال هپتان، تهیه شد. غلظت ترکیب نیترون دار تا ۲۰۰ ppm کاهش داده شد تا ظرفیت جذب سطحی در شرایط مختلف فرآیندی اندازه گیری شود. جاذب به میزان ۰/۰۵ g، به ۱۰ mL از سوخت مدل آماده شده افزوده شد. جذب سطحی تحت فشار اتمسفری و دمای آزمایشگاه (۲۵ °C)، به مدت ۳۶۰ min انجام شد. تنظیم دما به کمک گرمکن الکتریکی مجهز به همزن مغناطیسی، دماسنج و حمام روغن انجام شد. پس از پایان فرآیند جذب سطحی، محلول با فیلتر سرنگی (PTFE, hydrophobic, 0.5 μm) از جامد جدا شد و با استفاده از تحلیل طیف سنج UV (UV-1800, Shimadzu, Japan) تجزیه و تحلیل شد. از طول موج های ۳۱۳ و ۲۸۷ nm برای تعیین غلظت های کینولین و ایندول استفاده شد. تعیین ظرفیت جذب ترکیبات نیتروژن دار از سوخت، با استفاده از رابطه ۱ صورت گرفت:

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

که در آن C_i غلظت اولیه، C_f غلظت نهایی، Q_t مقدار جذب شده (mg/g) در زمان t ، V حجم محلول (mL) و m جرم جاذب (g) می باشد.

همدمای جذب سطحی

به منظور مقایسه کمی رفتار جاذب در فرآیند جذب سطحی نیاز است که رابطه مناسبی برای نشان دادن همبستگی تعادل جذب تعیین شود. از این رو همدمای جذب به عنوان روابط تعادلی که توزیع ماده جذب شونده بین دو فاز را برای یک فرآیند خاص جذب مشخص می کنند، بررسی می شوند [۱۹]. روابط همدمای که در دمای ثابت مورد استفاده قرار می گیرند با مشخص نمودن نتایجی از قبیل ثوابت همدمای و داده های همدمای، در طراحی و مدل های سینتیک و انتقال جرم، مفید

واقع می شوند [۲۰].

مدل همدمای لانگمویر

مدل همدمای لانگمویر از طریق رابطه ۲ بررسی می شود [۲۱ و ۲۲]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b} \quad (2)$$

که در این رابطه C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده (mg/L) و q_e مقدار جذب شده در حالت تعادل (mg/g) حداکثر میزان ظرفیت جذب با واحد (mg/g) و b ثابت لانگمویر با واحد (L/mg) می باشند. ثابت تعادل همدمای لانگمویر را می توان به صورت یک ثابت بدون بعد که تحت عنوان فاکتور جداسازی (R_L) مشهور است به صورت رابطه ۳ بیان نمود [۲۰ و ۲۳].

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

که در آن، R_L ضریب جداسازی و C_0 غلظت اولیه ماده جاذب (mg/L) است. در مدل همدمای لانگمویر، جذب به صورت تک لایه ای و سطح جاذب از نظر انرژی به صورت همگن در نظر گرفته می شود، به طوری که هر مولکول دارای آنتالپی ثابت بوده و فرآیند جذب در تعداد ثابتی از مکان های یکسان و معادل، بدون برهم کنش جانبی بین مولکول های جذب شده، حتی در مکان های مجاور، رخ می دهد و همه مکان ها میل ترکیبی یکسانی برای جذب دارند [۱۹ و ۲۴].

مدل همدمای فرنللیچ

مدل همدمای فرنللیچ از رابطه ۴ بررسی می شود [۲۰ و ۲۱].

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

که در رابطه K_F ۴ ثابت جذب فرنللیچ بر حسب

$\left(\left(\frac{mg}{g} \right) \left(\frac{L}{mg} \right)^{\frac{1}{n}} \right)$ است که ظرفیت جذب جاذب را مشخص می کند و n توان فرنللیچ است، که نشانگر شدت جذب یا ناهمگنی سطح می باشد که اگر در بازه مقادیری بین ۱ تا ۱۰ قرار گیرد، جذب مطلوب است. برای این مدل همدمای جذب صرفاً به یک

می‌شود، که رابطه ۸ بیانگر رابطه این مدل سینتیکی می‌باشد [۲۱].

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q)^2 \quad (۸)$$

با انتگرال گیری از رابطه فوق و اعمال شرایط مرزی در $q=0$ ، $t=0$ و در $q=q_t$ ، $t=t$ ، رابطه ۹ به دست می‌آید [۲۱].

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (۹)$$

در نهایت با ساده‌سازی رابطه ۹، رابطه نهایی ۱۰ که رابطه شبه مرتبه دوم است حاصل می‌شود [۲۱].

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (۱۰)$$

در رابطه نهایی، q_t ظرفیت جاذب در زمان t (mg.g^{-1})، t زمان (min) و q_e ظرفیت جاذب در زمان تعادل (mg.g^{-1}) می‌باشند. K_2 نیز ثابت سرعت مدل شبه مرتبه دوم است.

نتایج

تعیین مشخصات جاذب

پراش اشعه ایکس برای تأیید فاز و ساختار بلوری نمونه انجام شد و نتیجه در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو با پیک‌های غالب در 2θ برابر با $26/61^\circ$ ، $43/45^\circ$ و $46/32^\circ$ به ترتیب متناظر با صفحات کریستالی ارتورمبیک (۱۱۱)، (۱۰۰) و (۱۱۰) هستند.

لایه محدود نمی‌شود، سطح جاذب ناهمگن در نظر گرفته شده و معمولاً برای سیستم‌های آلی ناهمگن با توزیع غیریکنواخت گرمای جذب اعمال می‌شود [۲۰ و ۲۵] این مدل برای سیستم‌هایی با غلظت بالا قابل استفاده نمی‌باشد [۲۱].

سینتیک فرآیند جذب سطحی

به منظور بررسی ساز و کار فرآیند نیتروزن زدایی جذبی روابط سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم بررسی شد.

مدل شبه مرتبه اول

یکی از پرکاربردترین روابط سینتیکی، مدل سینتیکی شبه مرتبه اول است و معمولاً برای جذب فیزیکی مناسب است. مدل سینتیکی شبه مرتبه اول براساس رابطه ۵ بیان می‌شود:

$$\frac{dq}{dt} = k_L (q_e - q) \quad (۵)$$

با انتگرال گیری از رابطه ۵ و بررسی شرایط مرزی، رابطه ۶ و پس از ساده‌سازی رابطه ۷ به دست می‌آید:

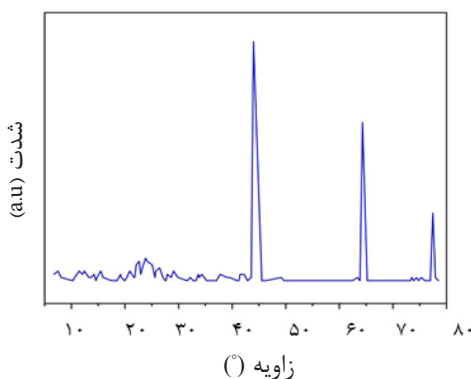
$$\ln \frac{(q_e - q)}{q_e} = -k_L t \quad (۶)$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_L t}) \quad (۷)$$

در روابط فوق، q_e ، q_t و k_L به ترتیب ظرفیت جاذب در زمان t (mg/g)، ظرفیت جاذب در زمان تعادل (mg/g) و ثابت سرعت سینتیکی (L/min) است [۲۵].

مدل سینتیک شبه مرتبه دوم

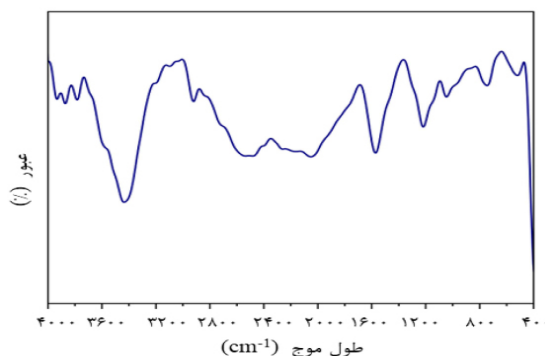
در مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم، فرآیند جذب همراه با انجام واکنش شیمیایی در نظر گرفته



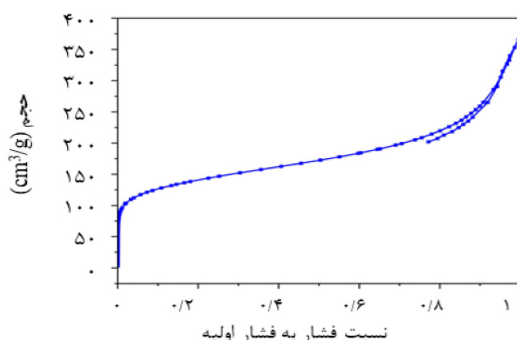
شکل ۱ طیف XRD کربن فعال سنتز شده

است [۲۹]. فرآیند کربن‌سازی و فعال‌سازی یک حلقه آروماتیک یا ارتعاش کششی C=C ایجاد کرده است که در حدود 1400 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۳۱]. افزایش شدت پیک در حدود 1400 cm^{-1} منجر به افزایش ظرفیت جذب می‌شود. هنگامی که کربن فعال به‌عنوان یک جاذب عمل می‌کند، برخی از تعاملات جذب از جمله پیوند هیدروژنی و جاذبه الکترواستاتیکی بین این گروه‌های عاملی و جاذب وجود دارد که به معنی جذب گسترده‌تر و ظرفیت جذب بیشتر است [۳۱]. نوار واقع در حدود cm^{-1} ۱۴۵۸ به گروه یون کربوکسیلات نسبت داده شد [۲۸]. ظرفیت جذب کربن فعال به مساحت سطح و حجم منافذ آن مربوط می‌شود. سطح و حجم منافذ در طول فرآیندهای فعال‌سازی افزایش می‌یابد. شکل ایزوترم جذب می‌تواند اطلاعات کیفی در مورد فرآیند جذب و وسعت سطح در دسترس برای جاذب ارائه دهد. همدمای BET کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو در شکل ۳ نشان داده شده است. از شکل همدمای، با توجه به طبقه‌بندی IUPAC، مشخصات همدمای را می‌توان به‌عنوان نوع I طبقه‌بندی کرد که نشان‌دهنده ساختارهای ریز منافذ متراکم است و نمودار جذب تک لایه را نشان می‌دهد. در فشارهای نسبی کم، یک افزایش سریع در همدمای جذب-واجذب مشاهده می‌شود که به‌دنبال آن یک فلات تقریباً افقی در فشارهای نسبی بالاتر، نشان‌دهنده مواد جامد بسیار ریز متخلخل است.

علاوه‌بر این پیک‌ها، تعدادی پیک در 2θ برابر با $15/13^\circ$ ، $23/186^\circ$ ، $24/16^\circ$ و $31/64^\circ$ متناظر با صفحات (۲۰۲)، (۱۱۳)، (۲۱۳) و (۰۲۱) وجود دارد که به صفحات کریستالی مونوکلینیک استیلن دی فنیل مربوط می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که در مراحل کربونیزاسیون و آماده‌سازی کربن فعال آماده‌سازی شده از پوست سبز گردو، مقداری از سلولز پوست سبز گردو به کربن تبدیل نشده است [۲۶ و ۲۷]. ظرفیت جذب کربن فعال به وجود بسیاری از گروه‌های عاملی شیمیایی در سطح نیز بستگی دارد. طیف FT-IR برای کربن فعال تهیه شده از پوست سبز گردو در شکل ۲ نشان داده شده است. برای کربن فعال، نوار پهن و مسطح در 3200 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاش کششی O-H مربوط باشد [۲۸] و در 2923 ، 1933 و 841 cm^{-1} به کشش C-H اشاره می‌شود [۲۹ و ۳۰]. قله‌های 2338 cm^{-1} و 2362 ، گروه‌های C=C را به‌دلیل کشش متقارن یا نامتقارن نوار آلیفاتیک نشان می‌دهند که در طول کربن‌سازی افزایش یافته است [۲۸]. پیک‌های بین 1600 cm^{-1} - 1750 به پیوند C=O (پیوند کربونیل) در کربوکسیلیک اسید، کتون‌ها و آلدئید اشاره می‌کنند. پیک‌های مشاهده‌شده در 1000 cm^{-1} - 1380 ، ارتعاش CO را در گروه‌های فنل و آلکوکسی نشان می‌دهند [۲۹]. پیوند C-H در آلکن‌ها توسط پیک‌هایی در 700 cm^{-1} - 1000 تشخیص داده می‌شود. این یافته‌ها نشان می‌دهد که کربن فعال تهیه شده غنی از گروه‌های عاملی اسیدی



شکل ۲ طیف FT-IR برای کربن فعال سنتز شده



شکل ۳ هم دماهای جذب سطحی-دفع سطحی نیتروزن برای کربن فعال سنتز شده

سطحی برای ایندول تا زمان ۶۰ min و کینولین تا زمان ۱۲۰ min با شدت بیشتری افزایش یافت و پس از آن تقریباً ثابت شد، که این امر به میزان بالای محل‌های جذب در لایه بیرونی جاذب‌ها در زمان‌های ابتدایی فرآیند مربوط می‌شود. همچنین، با افزایش زمان جذب، مکان‌های جذب جاذب‌ها به تدریج توسط ترکیبات ایندول و کینولین اشغال می‌شود و ظرفیت جذب پس از ۶ h بدون تغییر قابل توجه به حد اشباع می‌رسد [۳۴]. محیط ایجاد شده توسط مکان‌های فعال کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو منجر به ظرفیت جذب $37/68 \text{ mg.g}^{-1}$ کینولین در ۳۶۰ min شد. با گذشت زمان در مرحله اولیه، تعداد زیادی مکان جاذب خالی است که در آن مولکول‌های حل شونده می‌توانند جذب شوند و پس از گذشت مدتی نیروهای دافعه بین فاز توده‌ای و مولکول‌های حل شونده و سطح جامد ایجاد می‌شوند که در نتیجه جذب مشکل می‌شود. همچنین، در ابتدای فرآیند جذب سطحی منافذ جاذب با مولکول‌های حل شونده اشباع می‌شود و در مرحله بعد مولکول‌های جذب شونده باید به داخل ریز منافذ نفوذ کنند و با مقاومت بالایی مواجه می‌شوند [۳۵]. شکل ۴ اثر زمان را بر جذب سطحی نشان می‌دهد.

اثر دمای جذب سطحی بر روی نیتروزن زدایی جذبی

شکل ۵ اثر دماهای مختلف را بر روی نیتروزن زدایی جذبی در محدوده دمای ۲۵ تا 40°C در مدت زمان ۳۶۰ min و $0/05 \text{ g}$ جاذب نشان می‌دهد.

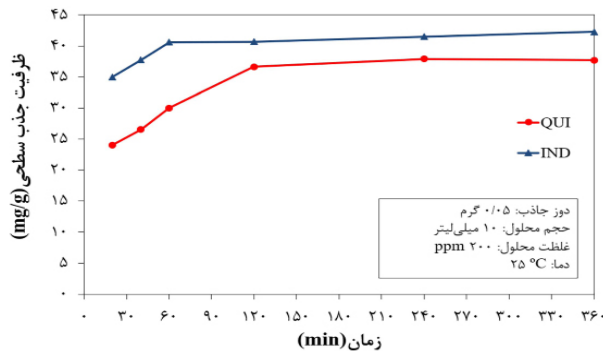
عدم وجود حلقه پسماند نشان‌دهنده عدم وجود مزوحفره است و نشان می‌دهد که کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو عمدتاً حاوی ریز منافذ با سهم کوچکی از مزوحفره است [۳۱]. خواص سطحی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو در جدول ۱ نشان داده شده است. مشخص شد که مساحت سطح، حجم منافذ کل و اندازه منافذ کربن فعال به دست آمده به ترتیب $502/27 \text{ m}^2/\text{g}$ ، $0/5541 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $4/41 \text{ \AA}$ بود. تکامل ساختار منافذ با فعال سازی با اسید فسفریک به دلیل ماده شیمیایی باقی مانده در نمونه‌های کربنی شده است که بعداً شسته شده و منجر به تشکیل تخلخل در کربن‌ها می‌شود [۳۲]. مقدار خاکستر براساس استاندارد ASTM ۲۸۶۶-D تعیین شد و میزان آن $0/53\%$ محاسبه شد. مقدار پایین خاکستر تولید شده بیانگر پتانسیل بالا برای تولید کربن فعال با کیفیت بالا است.

اثر زمان تماس بر روی نیتروزن زدایی جذبی

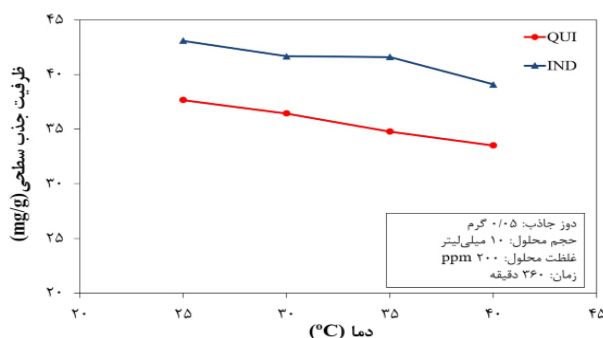
به منظور ایجاد شرایط تعادل جذب و درک اثر مدت زمان جذب بر کمیت جذب شده، آزمایشات جذب در یک بازه زمانی ۶ h انجام شد. زمان جذب سطحی یکی از مهم‌ترین عوامل در تعیین ماهیت و میزان جذب سطحی بر روی جاذب کربن فعال سنتز شده است، زیرا زمان تماس طولانی‌تر برای جذب سطحی به رفع انسداد ترکیبات ایندول و کینولین کمک می‌کند. گزارش شده است که زمان‌های تماس طولانی باعث افزایش دانسیته الکترونی و واکنش بیشتر $\pi-\pi$ می‌شود [۳۳]. سرعت جذب

جدول ۱ تحلیل سطح ویژه برای کربن سنتز شده از پوست سبز گردو

| نمونه | سطح ویژه (m ² /g) | اندازه حفره (nm) | حجم حفره (cm ³ /g) | اندازه ذره (nm) | حجم کلی حفره (cm ³ /g) |
|----------------------------|------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| کربن فعال از پوست سبز گردو | ۵۰۲/۲۷ | ۴/۴۱۲۷ | ۰/۴۰۸۶ | ۱/۲۶ | ۰/۵۵۴۱ |



شکل ۴ اثر زمان جذب سطحی بر روی حذف کینولین و ایندول



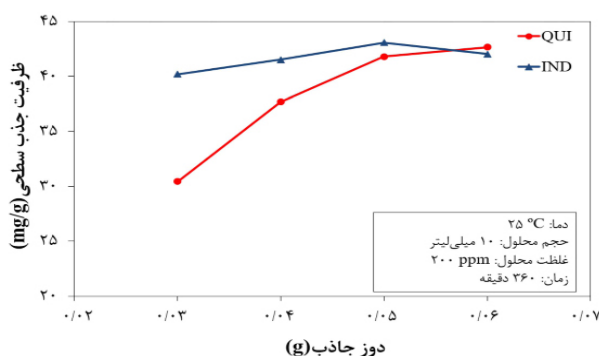
شکل ۵ اثر دمای جذب سطحی بر روی تبدیل کینولین و ایندول

باعث کاهش هزینه‌ها و ایمنی فرآیند می‌شود.

اثر مقدار جاذب بر روی نیتروژن زدایی جذبی

معمولاً، جذب سطحی با افزایش مقدار جاذب افزایش می‌یابد، که این امر به دلیل افزایش تعداد مکان‌های فعال ایجاد شده برای جذب سطحی است [۳۶]. شکل ۶، اثر مقدار جاذب را در محدوده دوز جاذب ۰/۰۳ تا ۰/۰۶ g به ازای ۱۰ mL محلول بر روی حذف ایندول و کینولین نشان می‌دهد و دریافت می‌شود که افزایش مقدار جاذب، فعالیت نیتروژن زدایی را ارتقا می‌دهد. ۰/۰۵ g جاذب کربن فعال سنتز شده منجر به ظرفیت جذب ۴۳/۰۸ و دوز جاذب از ۰/۰۳ تا ۰/۰۵ در ابتدا ظرفیت جذب افزایش یافت و پس از آن کاهش یافت.

با توجه به شکل، افزایش دما منجر به کاهش ظرفیت جذب برای ترکیب ایندول و کینولین می‌شود، هر چند این کاهش ظرفیت با شدت زیادی همراه نبود. با افزایش دما از ۲۵ به ۴۰ °C ظرفیت جذب ایندول از ۴۲/۲۶ به ۳۹/۰۹ mg.g⁻¹ جاذب و برای کینولین از ۳۸/۶۸ به ۳۳/۵۲ mg.g⁻¹ کاهش یافت. پیرامون کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو در دمای ۲۵ °C ظرفیت جذب برای ترکیب ایندول و کینولین به ترتیب ۴۲/۲۶ و ۳۷/۶۸ mg.g⁻¹ بود. افزایش دما تغییر قابل ملاحظه‌ای در مقدار ظرفیت جذب سطحی ایجاد نکرد. از آنجایی که فرآیند جذب سطحی فرآیندی گرمازا می‌باشد، افزایش دما جذب سطحی را ارتقا نمی‌دهد [۳۴]. دمای پایین در فرآیندهای صنعتی



شکل ۶ اثر مقدار جاذب بر روی تبدیل کینولین و ایندول

بهترین ترین مدل برای جذب ترکیبات نیتروزنی ایندول و کینولین با استفاده از کربن فعال سنتز شده مهم است. برای مطالعه عملکرد تعادلی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو، همدماهای لانگمویر و فروندلیچ بررسی شدند. جدول ۲ نیز ثوابت همدمای لانگمویر و فروندلیچ را ارائه می دهد. براساس شکل ۸، ظرفیت جذب تعادلی با افزایش غلظت تعادلی ایندول و کینولین افزایش می یابد. شکل ۸-الف همدماهای جذب سطحی را برای کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو برای هر دو ترکیب نیتروزنی ایندول و کینولین را نشان می دهد. به منظور یافتن مقدار R^2 ، Q_0 و K_L برای همدمای لانگمویر برای جذب ترکیب نیتروزنی ایندول و کینولین توسط کربن فعال سنتز شده، نمودار C/q_e در برابر q رسم شد. حداکثر ظرفیت جذب سطحی (q_m) با استفاده از همدمای لانگمویر موجود در شکل ۸-ب تعیین شد. حداکثر ظرفیت جذب سطحی ایندول و کینولین بر روی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو به ترتیب ۴۴/۶۴ و $39/52 \text{ mg.g}^{-1}$ بود. کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو، ایندول را به میزان بیشتری جذب کرده است. با این حال، نموداری از $\log Q_e$ در برابر $\log C_e$ برای همدمای فروندلیچ رسم شد. نموداری از $\log Q_e$ در برابر $\log C_e$ برای همدمای فروندلیچ رسم شد. تمام ثابت‌ها و ضرایب همبستگی در جدول ۲ خلاصه شده است.

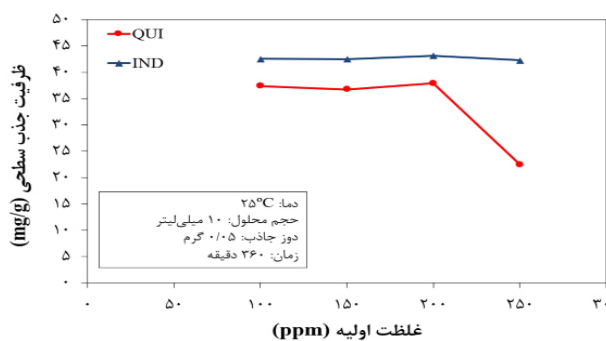
همچنین، برهم کنش بین ترکیب ایندول و جاذب کربن فعال سنتز شده در مقایسه با کینولین مؤثرتر بود و برای حذف ترکیب ایندول در مقایسه با ترکیب کینولین به دوز جاذب پایین تری نیاز بود. افزایش فعالیت با افزایش مقدار جاذب به علت فراهم شدن مقادیر بیشتری مکان‌های فعال برای برهم کنش و جذب سطحی اجزای فعال است [۳۶].

اثر غلظت اولیه کینولین بر روی نیتروزن زدایی جذبی

شکل ۷، جذب سطحی ایندول و کینولین را برای غلظت‌های اولیه متفاوت ایندول و کینولین در محدوده غلظت ۱۰۰ تا ۲۵۰ ppm نشان می دهد. همچنان که از شکل ۷ مشاهده می شود، کربن فعال سنتز شده در غلظت‌های پایین تر (کمتر از ۲۰۰ ppm برای ایندول و کینولین) سرعت جذب کمتری دارد. با افزایش غلظت به ۲۰۰ ppm ظرفیت جذب مقدار کمی ارتقا یافته و در غلظت‌های بالاتر کاهش می یابد. این افزایش احتمالاً از آنجایی که گرادیان غلظت افزایش یافته است، ارتقا یافته است. با این حال، در غلظت‌های اولیه بالای کینولین و ایندول (بالاتر از ۲۰۰ ppm)، عملکرد جذب به دلیل ارتباط مولکول‌های ایندول و کینولین در مورد مکان‌های جاذب کاهش یافت [۳۷]. این روند معکوس را می توان به مانع فضایی یا تعامل دافعه بین ترکیبات نیتروزنی به دلیل کاهش فضای منافذ نسبت داد [۳۸].

همدمای جذب سطحی

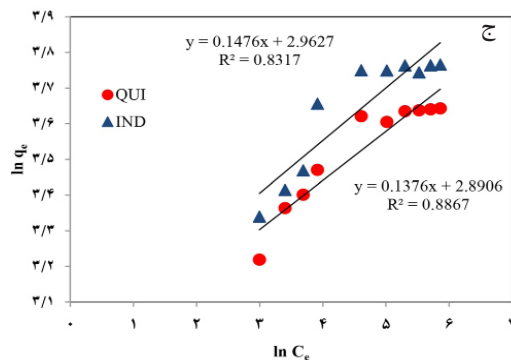
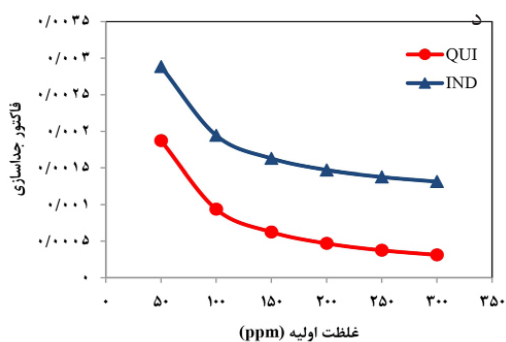
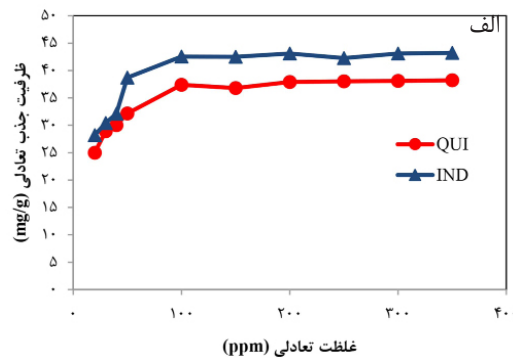
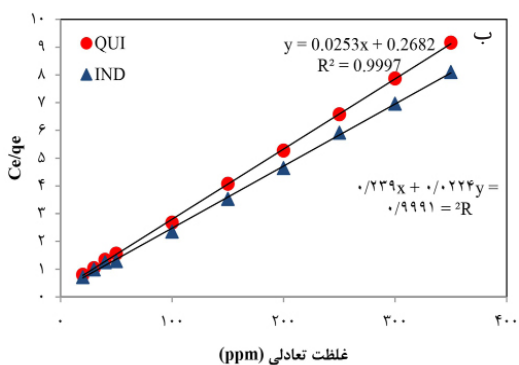
تجزیه و تحلیل داده‌های همدما برای یافتن



شکل ۷ اثر مقدار کینولین و ایندول جذب شده بر روی جاذب در غلظت‌های مختلف

جدول ۲ پارامترهای همدمای جذب لانگمویر و فرنللیچ برای کربن فعال سنتز شده

| مدل | پارامترهای مدل | ایندول | کینولین |
|----------|----------------|---------------|---------------|
| لانگمویر | K_L (L/mg) | ۱۰/۵۹ | ۱۰/۶۶ |
| | q_m (mg/g) | ۴۴/۶۴ | ۳۹/۵۲ |
| | R_L | ۰/۰۰۱۳-۰/۰۰۲۸ | ۰/۰۰۱۸-۰/۰۰۰۳ |
| | R^2 | ۰/۹۹۹۱ | ۰/۹۹۹۷ |
| فرنللیچ | K_F (mg/g) | ۱۷/۸۴۶ | ۱۹/۱۷۶ |
| | N | ۷/۲۶ | ۶/۷۷ |
| | R^2 | ۰/۸۸۶۷ | ۰/۸۳۱۷ |



شکل ۸ الف) همدمای جذب سطحی، ب) نمودار لانگمویر، ج) نمودار فرنللیچ، د) فاکتور جداسازی پیرامون کربن فعال سنتز شده

پژوهش‌های پیشین مقایسه شد. **جدول ۳** مقایسه‌ای از بیشترین ظرفیت جذب سطحی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو با سایر کربن فعال‌های سنتز شده را ارائه می‌دهد.

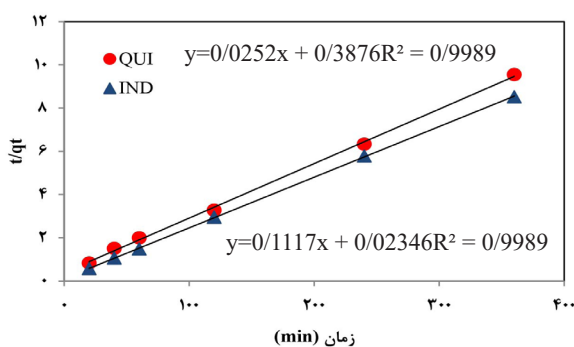
بررسی سینتیک نیتروزن زدایی جذبی

مطالعه سینتیک جذب برای توصیف نرخ جذب ترکیبات نیتروزنی ایندول و کینولین است که زمان ماند جذب در سطح مشترک جامد/محلول را کنترل می‌کند. برای تعیین سینتیک جذب ترکیبات نیتروزنی ایندول و کینولین بر روی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو، از دو مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی استفاده شد. اثر ظرفیت جذب در یک دوره زمانی در بخش بررسی اثر پارامتر زمان بر جذب سطحی ارائه شده است. از **شکل ۴**، در مدت h ۶، می‌توان مشاهده کرد که اثر جذب به تدریج با توجه به زمان افزایش می‌یابد. همچنین می‌توان مشاهده کرد که بین 240 min تا 360 min اثر جذب پایدار می‌شود. توضیح این امر این است که به حداکثر جذب یا حالت جذب تعادل رسیده است، به این ترتیب کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو دیگر نمی‌تواند نیتروزن را جذب کند، زیرا منافذ کربن کاملاً با مولکول‌های ترکیبات نیتروزنی ایندول و کینولین پر شده است. نموداری از شبه مرتبه اول ترسیم شده است. برای سینتیک مرتبه دوم، نمودار t/q_t در برابر t (min) در **شکل ۱۰** رسم شده است. با مقایسه گرافیکی دو نمودار، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب ترکیبات نیتروزنی ایندول و کینولین با استفاده از کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو به‌عنوان جاذب از مدل شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. پارامترهای سینتیکی با برازش منحنی غیرخطی تعیین شدند و نتایج در **شکل‌های ۹ و ۱۰** ارائه شده است. دریافت شد که داده‌های سینتیکی جذب سطحی به‌خوبی با مدل شبه مرتبه دوم مطابقت دارند.

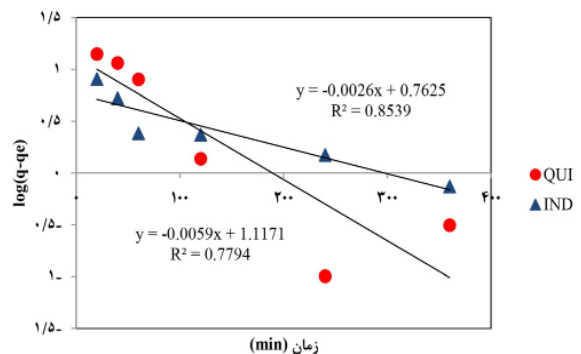
مقادیر R^2 از دو مدل هم‌دمای اعمال شده برای جذب ترکیب نیتروزنی ایندول و کینولین توسط کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو به‌دست آمده است. مدل فرندلیچ بر پایه دو فرضیه استوار است. براساس فرض اول، ماده جذب شونده در چند لایه بر روی سطح جاذب جذب می‌شود و براساس فرض دوم، جاذب اشباع نشده و پیوند همیشگی بین ماده جذب شونده و جاذب وجود دارد [۳۹]. براساس مدل فرندلیچ، مقدار ثابت n در همدمای فرندلیچ برای ترکیب ایندول و کینولین به ترتیب $7/26$ و $6/77$ می‌باشد، از آنجاییکه این مقدار بین 2 تا 10 می‌باشد فرآیند جذب سطحی به‌خوبی انجام پذیرفته است. براساس نتایج موجود در **جدول ۲**، برای هر دو ترکیب نیتروزنی ایندول و کینولین، طبق مقادیر مربع خطاها (R^2) میزان انطباق نتایج تجربی با مدل‌های جذب لانگمویر و فرندلیچ مناسب می‌باشد. ترتیب مربع خطاها به‌صورت لانگمویر < فرندلیچ می‌باشد. بنابراین، می‌توان سطح هر دو جاذب را همگن و جذب را به‌صورت تک لایه فرض کرد به‌گونه‌ای که مولکول‌های جذب شده هیچ برهم‌کنشی با یکدیگر ندارند. از **جدول ۲** نیز می‌توان مشاهده کرد که همدمایی که می‌تواند برای نشان دادن و تناسب بهتر جذب نیتروزن توسط کربن فعال سنتز شده با پوست سبز گردو استفاده شود، همدمای لانگمویر برای کینولین و ایندول است. این به این دلیل است که محدوده مربوط به مقادیر R^2 همدمای لانگمویر و فرندلیچ برای کینولین به ترتیب $0/9997$ و $0/8317$ است. با این حال، محدوده مربوط به مقادیر R^2 همدمای لانگمویر و فرندلیچ برای ایندول به ترتیب $0/9991$ و $0/8867$ است. برای بررسی مطلوبیت مدل لانگمویر از فاکتور جداسازی (R_L) استفاده شد، با توجه به اینکه فاکتور جداسازی بین صفر تا یک می‌باشد، فرآیند جذب مطلوب خواهد بود. بیشترین ظرفیت جذب سطحی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو با جاذب‌های کربن فعال گزارش شده در

جدول ۳ مقایسه بیشترین ظرفیت جذب سطحی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو برای حذف ترکیبات نیتروژنی مختلف پژوهش‌های پیشین

| مرجع | بیشترین ظرفیت جذب سطحی (mg/g) | ترکیب نیتروژنی | سطح ویژه (m ² /g) | جاذب |
|-------------|-------------------------------|----------------|------------------------------|--|
| [۴۰] | ۰/۱۶ | ایندول | | کربن فعال اصلاح شده با اسید سولفوریک (MAC) |
| | ۰/۱۳ | کینولین | | |
| [۴۱] | ۰/۶۹۸ | پیرول | ۳۵۴/۷۶ | کربن فعال گرانولی |
| | ۰/۳۶۴ | ایندول | | |
| [۴۲] | ۲/۸۵۷ | ایندول | ۱۰۴۸/۷ | کربن فعال اصلاح شده با اکسیداسیون (OAC) |
| | | کینولین | | |
| [۴۳] | ۴۴/۳۷ | ایندول | ۳۵۵ | کربن فعال گرانولی |
| [۴۴] | ۲/۲۱ | کینولین | ۵۳۹ | کربن فعال گرانولی اصلاح شده با روی (Zn-GAC) |
| [۴۵] | ۱/۴۱ | کینولین | ۵۵۳/۲ | کربن فعال گرانولی اشباع شده با نیکل (1%Ni-GAC) |
| [۴۶] | ۱/۵۷۶۸ | کینولین | ۱۸۲۹ | کربن فعال اکسید شده با پرسولفات آمونیوم AC-(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ |
| | ۱/۳۴۶۴ | ایندول | | |
| | ۱/۰۶۵۹ | کاربازول | | |
| [۴۷] | ۱۱/۵ | کینولین | ۹۹۵ | کربن فعال اصلاح شده با نانوذرات آهن |
| [۴۸] | ۱۶۹/۴ | کینولین | ۱۷۴ | کربن فعال گرانولی |
| | ۲۰/۳۷ | پیریدین | | |
| [۴۹] | ۰/۸۰۹۴ | ایندول | | کربن فعال اصلاح شده با هیدروکلریک اسید |
| | ۰/۴۷۰۸ | کینولین | | |
| مطالعه حاضر | ۳۹/۵۲ | کینولین | ۵۰۲/۲۷ | کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو |
| | ۴۴/۶۴ | ایندول | | |



شکل ۱۰ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب سطحی ایندول و کینولین بر روی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو



شکل ۹ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب سطحی ایندول و کینولین بر روی کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو

نتیجه گیری

در این مطالعه با استفاده از ضایعات پوست سبز گردو کربن فعال سنتز شد. پارامترهای مختلف زمان، دما، دوز جاذب و غلظت اولیه ترکیب نیتروزنی کینولین و ایندول در فرآیند نیتروزن زدایی جذبی از سوخت مدل نرمال - هپتان بررسی شد. زمان یکی از پارامترهای مهم در حذف ترکیبات نیتروزنی بود. محیط ایجاد شده توسط مکان‌های فعال کربن فعال سنتز شده از پوست سبز گردو منجر به ظرفیت جذب $42/26$ ایندول و $mg.g^{-1}$ $37/68$ کینولین در 360 min شد. افزایش دما منجر به کاهش ظرفیت جذب برای ترکیب ایندول و کینولین شد، هر چند این کاهش ظرفیت با شدت زیادی همراه نبود. با افزایش دما از 25 به $40^{\circ}C$ ظرفیت جذب ایندول از $42/26$ به $39/09$ $mg.g^{-1}$ جاذب و برای کینولین از $38/68$ به $33/52$ $mg.g^{-1}$ کاهش یافت. $0/05$ g جاذب کربن فعال سنتز شده منجر به ظرفیت جذب $43/08$ و $41/79$ $mg.g^{-1}$ برای ایندول و کینولین شد. با افزایش دوز جاذب از $0/03$ تا $0/05$ در ابتدا ظرفیت جذب افزایش یافت و پس از آن کاهش یافت. همچنین، برهم‌کنش بین ترکیب ایندول و جاذب کربن فعال سنتز شده در مقایسه با کینولین مؤثرتر بود و برای حذف ترکیب ایندول در مقایسه با ترکیب کینولین به دوز جاذب پایین تری نیاز بود. کربن فعال سنتز شده در غلظت‌های پایین‌تر (کمتر از 200 ppm برای ایندول و کینولین) سرعت جذب کمتری دارد. با افزایش غلظت به 200 ppm ظرفیت جذب ارتقا یافته و در غلظت‌های بالاتر کاهش می‌یابد. با این حال، در غلظت‌های اولیه بالای کینولین و ایندول (بالاتر از 200 ppm)، عملکرد کاتالیزوری به دلیل ارتباط مولکول‌های ایندول و کینولین در مورد مکان‌های جاذب کاهش یافت. طبق مقادیر مربع خطاها (R^2) میزان انطباق نتایج تجربی با مدل جذب لانگمویر مناسب می‌باشد. ترتیب مربع خطاها به صورت لانگمویر < فرندلیچ بود.

این بدین معناست که جذب سطحی ایندول و کینولین عمدتاً توسط برهم‌کنش‌های شیمیایی بین واکنش‌گرها انجام می‌شود [۵۰]. همچنین، ثابت سرعت برای جذب سطحی ایندول مقادیر بیشتری نسبت به کینولین داشت و سرعت جذب سطحی ایندول نسبت به کینولین بیشتر بود این امر نشان می‌دهد که نیروهای چسبندگی بیشتری بین ایندول و مکان‌های فعال جاذب کربن فعال نسبت به کینولین وجود دارد [۵۱]. بنابراین، کربن فعال جاذب بهتری برای ایندول نسبت به کینولین بود. مقادیر R^2 برای مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم $0/9999$ برای ایندول و $0/9989$ برای کینولین بود. مقادیر R^2 برای مدل سینتیکی شبه مرتبه اول $0/7794$ برای ایندول و $0/8539$ برای کینولین بود. بنابراین، رفتار جذب عمدتاً از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم تبعیت می‌کند. جدول ۳ پارامترهای سینتیکی برای فرآیند جذب سطحی پیرامون کربن فعال سنتز شده برای ایندول و کینولین را نشان می‌دهد. مکانیزم‌های مختلفی برای تشریح فرآیند جذب سطحی ایندول و کینولین نظیر تشکیل پیوند هیدروژنی، نیروهای واندروالس، برهم‌کنش اسید-باز، π -کمپلکس شدن و برهم‌کنش π - π پیشنهاد شده است [۵۲]. گزارش شده است که در کربن فعال، نیتروزن الکترون‌گاتیو می‌تواند با هر گروه قطبی بر روی سطح کربن یا با برهم‌کنش π - π بین حلقه آروماتیک کینولین و لایه‌های گرافیتی در کربن احاطه شود. همچنین، سطح گروه‌های اکسیژنی ماده کربنی همانند کربوکسیلیک و هیدروکسیل می‌توانند تشکیل پیوند هیدروژنی با نیتروزن را ارتقا دهند. Xiao و همکارانش [۵۳] گزارش کرده‌اند که جذب سطحی کینولین بر روی کربن فعال احتمالاً به علت برهم‌کنش‌های π - π و پیوند هیدروژنی نسبت به برهم‌کنش‌های قطبی با نیتروزن الکترون‌گاتیو بیشتر رخ دهد. علاوه بر این، پیوند هیدروژنی یکی از مکانیزم‌های اصلی برای جذب سطحی ترکیبات نیتروزنی خنثی مانند ایندول است [۵۴].

بنابراین، می‌توان سطح جاذب را همگن و جذب را به‌صورت تک لایه در نظر گرفت به‌صورتی که مولکول‌های جذب شده ایندول و کینولین هیچ تعاملی با هم ندارند. همچنین، مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم رفتار سینتیکی را بهتر توصیف کرد.

مراجع

- [1]. Bhadra, B.N., & Jung, S.H., (2019). Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organic framework-based/-derived catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 259, 118021. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.118021
- [2]. Ahmed, I., & Jung, S.H., (2014). Adsorptive denitrogenation of model fuel with CuCl loaded metal-organic frameworks (MOFs), *Chemical Engineering Journal*, 251, 35-42. DOI:10.1016/j.ccej.2014.04.044
- [3]. Ahmed, I., Hasan, Z., Abedin Khan, N., & Hwa Jung, S., (2013). Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic frameworks (MOFs): Effect of acidity and basicity of MOFs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 123-129. DOI:10.1016/j.apcatb.2012.09.020
- [۴]. اکبری، ر.، رحمانی، ف.، مرادی، غ. و شریف‌نیا، ش.، (۱۳۹۹). تثبیت نانوذرات TiO_2 بر روی آلومیناسیلیکات طبیعی فراوری شده جهت تولید هیدروژن: ارزیابی اثر فراوری شیمیایی پایه و شرایط عملیاتی فرآیند، *پژوهش نفت*، 30 (111)، 14-30. doi.org/10.22078/pr.2020.3827.2743.
- [5]. Shiraiishi, Y., Tachibana, K., Hirai, T., & Komasaawa, I., (2002). Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(17), 4362-4375. doi:10.1021/ie010618x
- [6]. Ahmed, I., Hasan, Z., Abedin Khan, N., & Hwa Jung, S., (2013). Adsorptive denitrogenation of model fuels with porous metal-organic framework (MOF) MIL-101 impregnated with phosphotungstic acid: Effect of acid site inclusion, *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 250, 37-44, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.024.
- [7]. Hernández-Maldonado, A.J. & R.T. Yang, (2004). Denitrogenation of transportation fuels by zeolites at ambient temperature and pressure, *Angewandte Chemie*, 116(8), 1022-1024. DOI:10.1002/anie.200353162
- [8]. Chen, X., Abdeltawab, A.A., Al-Deyab, S.S., Zhang, J., Yu, L., & Yu, Guangren., (2014). Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using functional acidic ionic liquids, *Separation and Purification Technology*, 133, 187-193. DOI:10.1016/j.seppur.2014.06.031
- [9]. Ahmed, I. & S.H. Jung, (2016). Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks, *Journal of Hazardous Materials*, 301, 259-276. DOI:10.1016/j.jhazmat.2015.08.045
- [10]. Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Hiroshi Amano, F., Weihua Qian, E., Kabe, T., (2005). Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process, *Applied Catalysis A: General*, 279(1-2), p. 279-287. DOI:10.1016/j.apcata.2004.10.037
- [11]. Kim, J.H., Hyung Kim, J., Ma, X., Zhou, A., & Song, C., (2006). Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism, *Catalysis Today*, 111(1-2), 74-83. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.10.017
- [12]. Nowicki, P., J. Kazmierczak, & R. Pietrzak, (2015). Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones, *Powder Technology*, 26, 312-319. DOI:10.1016/j.powtec.2014.09.023
- [13]. Attia, A.A., B.S. Girgis, & N.A. Fathy, (2008). Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H_3PO_4 activation: batch and column studies, *Dyes and Pigments*, 76(1), 282-289. DOI:10.1016/j.dyepig.2006.08.039
- [14]. Wu, F.-C., R.-L. Tseng, & R.-S. Juang, (1999). Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels, *Journal of Hazardous Materials*, 69(3), 287-302. DOI:10.1016/j.jcis.2005.02.033
- [15]. Angin, D., (2014). Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride, *Fuel*, 115, 804-811. DOI:10.1016/j.fuel.2013.04.060
- [16]. Jahangiri, M., Shahtaheri, S.J., Adl, J., Rashidi, A., Kakooei, H., Forushani, A.R., Nasiri, G., Ghorbanali, A., Ganjali, M.R., (2012). Preparation of activated carbon from walnut shell and its utilization for manufacturing organic-vapour respirator cartridge, *Fresenius Environmental Bulletin*, 21(6), 1508-1514.
- [17]. Liu, J., Meng, M., Li, C., Huang, X., & Di, D. (2008). Simultaneous determination of three diarylheptanoids and an α -tetralone derivative in the green walnut husks (*Juglans regia* L.) by high-performance liquid chromatography with photodiode array detector. *Journal of Chromatography A*, 1190(1-2), 80-85.

- [۱۸]. زندی، ا.، اکبری سنه، ر. و رحمانی، ف.، (۱۴۰۳)، ارزیابی خواص ساختاری-نوری و عملکرد کاتالیستی فتوکامپوزیت اتصال ناهمگون BiOI-CuO تعبیه شده در خمیره ژئولیتی، نشریه مهندسی منابع معدنی، 9 (4)، DOI: 10.30479/jmre.2024.18720.1642 .113-99
- [19]. Misra, P., Badoga, S., Chenna, A., Dalai, A.K., & Adjaye, J., (2017). Denitrogenation and desulfurization of model diesel fuel using functionalized polymer: charge transfer complex formation and adsorption isotherm study. *Chemical Engineering Journal*, 325, 176-187. doi:10.1016/j.cej.2017.05.033.
- [20]. Beryhi, M., Zare-dorabi, R., & Mosavi, S.H., (2020). Microwave-assisted synthesis of CuCl-MIL-47 and application to adsorptive denitrogenation of model fuel: response surface methodology, *Chemistry Select*, 5, 14583-14591. doi.org/10.1002/slct.202003873.
- [21]. Seo, P.W., Ahmed, I., & Jung, S.H., (2016). Adsorptive removal of nitrogen-containing compounds from a model fuel using a metal-organic framework having a free carboxylic acid group, *Chemical Engineering Journal*, 299, 236-243. DOI:10.1016/j.cej.2016.04.060.
- [22]. Kariminejad, F., Ghadimi, S. B., Rahmani, F., Haghighi, M., Sene, R. A., Zazouli, M. A., & Heydari, E. S. (2021). Kinetic and isotherm study of Cr (VI) biosorption from industrial effluents by biomass of dried sludge. *Desalination and Water Treatment*, 209, 91-104. doi: 10.5004/dwt.2021.26477.
- [23]. Ahmed, I., & Jung, S.H., (2015). Effective adsorptive removal of indole from model fuel using a metal-organic framework functionalized with amino groups, *Journal of Hazardous Materials*, 283, 544-550. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.10.002.
- [24]. Igwegbe, C.A., Ighalo, J.O., Ghosh, S., Ahmadi, S., Ugonabo, V.I., (2023). Pistachio (*Pistacia vera*) waste as adsorbent for wastewater treatment: a review, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13, 8793–8811. doi:10.1007/s13399-021-01739-9.
- [25]. Ho, Y.S., & McKay, G., (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-465. doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [26]. Uzosike, A.O., Ofudje, E.A., Akiode, O.K., Ikenna, C.V., Adeogun, A.I., Akinyele, J.O., & Idowu, M.A., (2022). Magnetic supported activated carbon obtained from walnut shells for bisphenol-a uptake from aqueous solution, *Applied Water Science*, 12(8), 1-16. doi:10.1007/s13201-022-01724-1.
- [27]. Sofyan, N., Alfaruq, S., Zulfia, A., & Subhan, A. (2018). Characteristics of vanadium doped and bamboo activated carbon coated LiFePO₄ and its performance for lithium ion battery cathode. *Jurnal Kimia dan Kemasan*, 40(1), 9-16.
- [28]. Ghasemi M., Ghoreyshi, A.A., Younesi, H., & Khoshhal, S., (2015). Synthesis of a high characteristics activated carbon from walnut shell for the removal of Cr (VI) and Fe (II) from aqueous solution: single and binary solutes adsorption, *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 12(4), 28-51.
- [29]. Davidi, S., Lashanizadegan, A., Shariffard, H., (2019). Walnut shell activated carbon: optimization of synthesis process, characterization and application for Zn (II) removal in batch and continuous process, *Materials Research Express*, 6, 085621 DOI 10.1088/2053-1591/ab213e.
- [30]. Li, X., Qiu, J., Hu, Y., Ren, X., He, L., Zhao, N., Ye, T., & Zhao, X., (2020). Characterization and comparison of walnut shells-based activated carbons and their adsorptive properties, *Adsorption Science & Technology*, 38(9-10), 450-463. https://doi.org/10.1177/0263617420946524
- [31]. Yaman, M., & Demirel, H.M., (2020). Synthesis and characterization of activated carbon from bio-waste-walnut shell and application to removal of uranium from waste, *Pollution*, 6(4), 935-944. DOI: 10.22059/POLL.2020.303546.828.
- [32]. Xie, R., Wang, H., Chen, Y., & Jiang, W., (2013). Walnut Shell-Based Activated Carbon with Excellent Copper (II) Adsorption and Lower Chromium (VI) Removal Prepared by Acid-Base Modification, 32 (3), 688-696. doi.org/10.1002/ep.11686
- [33]. Yu, L., Zhang, Y., Hudak, B.M., Wallace, D.K., Kim, D.Y., Guiton, B.S., (2016). Simple synthetic route to manganese-containing nanowires with the spinel crystal structure, *J. Solid State Chem*, 240, 23–29. doi:10.1016/j.jssc.2016.05.012
- [34]. Wang, X., Fan, H., Shen, P., Yao, Y., Chen, Y., Lu, S., Teng, B., Liao, X., (2021). Utilizing Ti-MOF crystals' defects to promote their adsorption and the mechanism investigation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 327, 111402. doi:10.1016/j.micromeso.2021.111402
- [35]. Thaligari, S. K., Gupta, S., Srivastava, V. C., & Prasad, B. (2016). Simultaneous desulfurization and denitrogenation of liquid fuel by nickel-modified granular activated carbon. *Energy & Fuels*, 30(7), 6161-6168. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00579
- [36]. Ahmed, I., Khan, N.B., Yoon, J.W., Chang, J.S., & Jung, S.H., (2017). Protonated MIL-125-NH₂: remarkable adsorbent for the removal of quinoline and indole from liquid fuel, *ACS applied materials & interfaces*, 9(24), 20938-20946. doi: 10.1021/acsami.7b01899.

- [37]. Mirzaie, A., Musabeygi, T., & Afzalnia, A., (2017). Sonochemical synthesis of magnetic responsive $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{TMU-17-NH}_2$ composite as sorbent for highly efficient ultrasonic-assisted denitrogenation of fossil fuel, *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 664-671. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.08.013.
- [38]. Tong, M., Jun, J. W., Zhong, C., Jhung, S. H., (2016). Adsorption of nitrogen-containing compounds from model fuel over sulfonated metal-organic framework: contribution of hydrogen-bonding and acid-base interactions in adsorption, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(1), 407-415. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10578.
- [39]. Foo, K. Y., Lee, L. K., & Hameed, B. H. (2013). Preparation of banana frond activated carbon by microwave induced activation for the removal of boron and total iron from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, 223, 604-610. doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.009.
- [40]. Anisuzzaman, S. M., Krishnaiah, D., & Alfred, D. (2018, February). Adsorption potential of a modified activated carbon for the removal of nitrogen containing compounds from model fuel. In *AIP Conference Proceedings* 1930, 1. AIP Publishing. doi.org/10.1063/1.5022907.
- [41]. Hiwarkar, A. D., Srivastava, V. C., & Mall, I. D. (2014). Simultaneous adsorption of nitrogenous heterocyclic compounds by granular activated carbon: parameter optimization and multicomponent isotherm modeling. *Rsc Advances*, 4(75), 39732-39742. doi.org/10.1039/C4RA06395C.
- [42]. Qu, D., Feng, X., Li, N., Ma, X., Shang, C., & Chen, X. D. (2016). Adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds in liquid hydrocarbons on activated carbons modified by oxidation: capacity, Selectivity and Mechanism. *RSC advances*, 6(48), 41982-41990. doi.org/10.1039/C6RA06108G.
- [43]. Hiwarkar, A. D., Srivastava, V. C., & Mall, I. D. (2015). Comparative studies on adsorptive removal of indole by granular activated carbon and bagasse fly ash. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(2), 492-503. doi.org/10.1002/ep.12025.
- [44]. Thaligari, S. K., Srivastava, V. C., & Prasad, B. (2017). Binary isotherm modeling for simultaneous desulfurization and denitrogenation of model fuel by zinc loaded activated carbon. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 15(3), 20150216. doi.org/10.1515/ijcre-2015-0216.
- [45]. Thaligari, S. K., Gupta, S., Srivastava, V. C., & Prasad, B. (2016). Simultaneous desulfurization and denitrogenation of liquid fuel by nickel-modified granular activated carbon. *Energy & Fuels*, 30(7), 6161-6168. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00579.
- [46]. Han, X., Lin, H., & Zheng, Y. (2015). Adsorptive denitrogenation and desulfurization of diesel using activated carbons oxidized by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ under mild conditions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93(3), 538-548. doi.org/10.1002/cjce.22132.
- [47]. Arcibar-Orozco, J. A., & Rangel-Mendez, J. R. (2013). Model diesel denitrogenation by modified activated carbon with iron nanoparticles: Sulfur compounds effect. *Chemical Engineering Journal*, 230, 439-446. doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.102.
- [48]. Rameshraj, D., Srivastava, V. C., Kushwaha, J. P., & Mall, I. D. (2018). Competitive adsorption isotherm modelling of heterocyclic nitrogenous compounds, pyridine and quinoline, onto granular activated carbon and bagasse fly ash. *Chemical Papers*, 72, 617-628. doi.org/10.1007/s11696-017-0321-6.
- [49]. Anisuzzaman, S. M., & Kamarulzaman, M. S. (2021). Removal of Nitrogen Containing Compounds From Fuel Using Modified Activated Carbon. *Transactions on Science and Technology*, 8(1), 38-44.
- [50]. Abdelhameed, R. M., el-deib, H. R., El-Dars, F. M., Ahmed, H. B., & Emam, H. E. (2018). Applicable strategy for removing liquid fuel nitrogenated contaminants using MIL-53-NH₂@ natural fabric composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(44), 15054-15065. doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03936.
- [51]. Khan, N. A., Shin, S., & Jhung, S. H. (2020). Cu₂O-incorporated MAF-6-derived highly porous carbons for the adsorptive denitrogenation of liquid fuel. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122675. doi.org/10.1016/j.cej.2019.122675.
- [52]. Ahmed, I., Khan, N. A., & Jhung, S. H. (2017). Adsorptive denitrogenation of model fuel by functionalized UiO-66 with acidic and basic moieties. *Chemical Engineering Journal*, 321, 40-47. doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.093.
- [53]. Xiao, J., Song, C., Ma, X., & Li, Z. (2012). Effects of aromatics, diesel additives, nitrogen compounds, and moisture on adsorptive desulfurization of diesel fuel over activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(8), 3436-3443. doi.org/10.1021/ie202440t.
- [54]. Ahmed, I., Tong, M., Jun, J. W., Zhong, C., & Jhung, S. H. (2016). Adsorption of nitrogen-containing compounds from model fuel over sulfonated metal-organic framework: contribution of hydrogen-bonding and acid-base interactions in adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(1), 407-415. doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10578.